



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

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Synteza oraz analiza procesów kinetycznych w pojedynczych
koloidalnych kwazi-molekułach budowanych w oparciu o dwie
kropki kwantowe sprzężone w bliskim polu**

Rafał Krzysztof Kosman

Promotor

dr hab. inż. Bartłomiej Cichy

WROCŁAW 2025

*Pragnę serdecznie podziękować mojemu promotorowi
Dr hab. inż. Bartłomiejowi Cichemu
Za nieocenione wsparcie merytoryczne, inspirujące rozmowy oraz za cierpliwość i
wrozumiałość okazywane na każdym etapie realizacji niniejszej rozprawy,*

*Moim kolegą z wydziału Spektroskopii Optycznej
za wzajemne wsparcie, otwartość i nieocenione dyskusje,*

*Szczególne podziękowanie chciałbym złożyć mojej żonie Magdalenie
a także moim Rodzicom
za cierpliwość i wszelkie okazane wsparcie podczas pisania pracy. Ich obecność, zrozumienie i
wiara w sens moich działań były dla mnie bezcenne.*

Badania zostały zrealizowane w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu
SONATA BIS 8 pt: „Transfer ładunku/energii pomiędzy kropkami kwantowymi sprzężonymi w bliskim
polu - wstęp do kwantowych sieci neuronowych i obliczeń opartych o konfiguracje”
nr 2018/30/E/ST3/00580

Streszczenie

Półprzewodnikowe kropki kwantowe (KK) ze względu na swój mały rozmiar oraz kwantowy efekt rozmiarowy, który odpowiada za dyskretyzację poziomów energetycznych, mogą w pierwszym przybliżeniu być postrzegane jako sztuczne atomy. W ostatnich latach przedstawiono w literaturze pierwsze protokoły intencjonalnego łączenia pojedynczych KK w oddziałujące nano-struktury. Ze względu na analogię typu atom – cząstka oraz obecność wzajemnego oddziaływania między KK, nanostruktury te przyjęło się określać jako kwazi-molekuły (QDM, ang. Quantum Dots Molecules). W swojej najprostszej formie, która jest reprezentowana przez dwie oddziałujące KK, stanowią one analogię dla cząsteczki wodoru lub chlorku sodu zależnie od rozmiaru zastosowanych KK.

Pomimo podjęcia pierwszych prób syntezy oraz ich charakteryzacji od strony eksperymentalnej i teoretycznej, układy te pozostają wciąż mało poznane. Jedną z wyraźniejszych różnic obserwowanych w QDM w odniesieniu do izolowanych KK jest bardzo wyraźna zmiana w statystyce procesów relaksacyjnych, która jest bezpośrednią konsekwencją możliwości przeniesienia ładunku między oddziałującymi KK. Lepsze poznanie wpływu sprzężenia pomiędzy KK budującymi QDM na zmiany w statystyce procesów relaksacyjnych, czy też możliwość kierunkowego transferu ładunku w ramach QDM jest zatem istotnym problemem do rozwiązania. Problem ten nabiera szerszego znaczenia biorąc pod uwagę złożoność procesów kinetycznych w pojedynczych KK prowadzących do różnych typów migotania. Badania wykonane w ramach tej pracy mają na celu odpowiedzieć na te pytania.

Wykonane badania miały charakter zarówno eksperymentalny jak i teoretyczny. Część eksperymentalna skupiała się na otrzymaniu koloidalnych układów QDM budowanych w oparciu o dwie KK o różnym rozmiarze. W pracy ograniczono się do zastosowania KK z selenku kadmu w postaci bezpowłokowej, jak i o strukturze rdzeń-powłoka CdSe/ZnS. Opracowano własną procedurę selektywnego łączenia koloidalnych KK w roztworze z wykorzystaniem modyfikowanych powierzchniowo nano-cząstek SiO₂. Opracowana metoda umożliwia syntezować QDM ze stosunkowo wysokim uzyskiem na poziomie 30-50%. Otrzymane QDM analizowano z wykorzystaniem szeregu metod umożliwiających obrazowanie struktury rzeczywistej (TEM, AFM), charakteryzacji spektralnej obejmującej spektroskopię absorpcyjną, emisyjną (fotoluminescencji oraz czasowo-rozdzielczą spektroskopię luminescencyjną), jak również charakteryzację z wykorzystaniem spektroskopii emisyjnej z pojedynczych cząstek. Część teoretyczna obejmuje symulacje numeryczne ewolucji czasowej procesów kinetycznych w QDM, które wykonano w ramach metody kinetycznego Monte Carlo (KMC). Ze względu na możliwość symulacji wszystkich procesów relaksacyjnych (nie tylko relaksacji promienistej), metody te są bardzo pomocne przy interpretacji danych uzyskiwanych eksperymentalnie.

Uzyskane wyniki wskazują na szereg efektów, które nie są obserwowane dla pojedynczych KK tj. kaskadowa relaksacja ekscytonów odbywająca się w sposób łańcuchowy, która prowadzi do emisji paczek fotonowych o bardzo wysokiej intensywności, czy też emisji fotonów skorelowanych w czasie, choć efekt ten miał charakter losowy. W pracy udało się również potwierdzić możliwość uzyskania kierunkowego transferu ładunku/ekscytonu między oddziałującymi KK. Wynik ten może mieć istotne znaczenie, jeśli rozpatrywać QDM jako nano-systemy do przetwarzania informacji, w których ekscyton może pełnić rolę podstawowej jednostki informacji.

Sprawą niedomkniętą pozostaje jednak skorelowanie siły sprzężenia z odległością pomiędzy oddziałującymi KK. W przypadku badania układów koloidalnych, które kotwiczone są ze sobą z wykorzystaniem molekuł organicznych, kwestia ta jest trudna do jednoznacznego rozstrzygnięcia.

Abstract

Semiconductor quantum dots (QDs), due to their small size and the quantum size effect responsible for the discretization of energy levels can, to a first approximation, be viewed as artificial atoms. In recent years, the first protocols for the intentional assembly of single QDs into interacting nanostructures have been presented in the literature. Because of the atom-particle analogy and the presence of interactions between the QDs, these nanostructures have come to be known as artificial molecules (QDM, or QDs Molecules). In their simplest form, which is represented by two interacting QDs, they are an analogy for a molecule of hydrogen or sodium chloride depending on the size of the used QDs.

Despite the first attempts to synthesize and characterize them from the experimental and theoretical side, these systems are still little understood. One of the more pronounced differences observed in QDM with respect to isolated QDs is a very pronounced change in the statistics of relaxation processes, which is a direct consequence of the possibility of charge transfer between interacting QDs. A better understanding of the effect of coupling on changes in the statistics of relaxation processes, or the possibility of directional charge transfer within the QDM, is therefore an important problem to solve. This problem takes on broader significance given the complexity of kinetic processes in individual QDs leading to different types of blinking. The research performed in this work aims to answer these questions.

The research performed was both experimental and theoretical. The experimental part focused on obtaining colloidal QDM systems built based on two QDs of different sizes. The work was limited to the use of cadmium selenide QDs in both uncoated and core-shell CdSe/ZnS structures. A proprietary procedure was developed for selective coupling of colloidal QD in solution using surface-modified SiO₂ nanoparticles. The developed method makes it possible to synthesize QDMs with a relatively high 30% - 50% yield. The obtained QDMs were analyzed using a range of methods allowing imaging of the real structure (TEM, AFM), spectral characterization including absorption spectroscopy, emission spectroscopy (photoluminescence and time-resolved luminescence spectroscopy), as well as characterization using single particle emission spectroscopy. The theoretical part includes numerical simulations of the time evolution of kinetic processes in QDM, which were performed using the kinetic Monte Carlo (KMC) method. Due to the possibility of simulating all relaxation processes (not only radiative relaxation), but these methods are also very helpful in interpreting experimentally obtained data.

The results show a number of effects that are not observed for single QDs, i.e., cascade relaxation of excitons taking place in a chain-like manner, which leads to the emission of photon packets with very high intensity, or the emission of photons correlated in time, although the effect was random. The work also succeeded in confirming the possibility of obtaining directional charge/exciton transfer between interacting QDs. This result may be important if one considers QDMs as nano-systems for information processing, in which the exciton may act as the basic unit of information.

However, the correlation of the strength of coupling with the distance between interacting QDs remains an unresolved issue. When studying colloidal systems that are anchored to each other using organic molecules, this issue is difficult to resolve conclusively.

1.	Spis treści	
2.	Wstęp	6
2.1.	Kropki kwantowe – podstawowe definicje	6
2.1.1.	Kropki kwantowe o strukturze rdzeń/powłoka	9
2.1.2.	Synteza koloidalnych kropek kwantowych	12
2.2.	Charakteryzacja spektroskopowa pojedynczych kropek kwantowych	16
2.2.1.	Obraz spektroskopowy pojedynczej KK	16
2.2.2.	Metody pomiaru emisji z pojedynczych KK	20
2.2.3.	Koncepcja kwazi-molekuł z KK	21
2.3.	Synteza układów bi-molekularnych	26
2.4.	Teza oraz cele pracy	29
3.	Opracowane protokoły syntezy dimerów KK-KK	30
3.1.	Materiały	30
3.2.	Opis próbek zastosowanych w pracy	30
3.3.	Synteza kropek kwantowych CdSe	31
3.4.	Synteza KK o strukturze rdzeń/płaszcz	32
3.5.	Synteza najprostszych kwazi-molekuł w postaci dimerów KK-KK	32
3.6.	Stosowane metody pomiarowe	34
4.	Wyniki	37
4.1.	Obrazowanie TEM i AFM	37
4.2.	Charakteryzacja spektroskopowa koloidalnych układów dimerowych	45
4.2.1.	Obraz dimerów KK-KK w widmach absorpcyjno-emisyjnych	45
4.2.2.	Uśrednione oddziaływanie między KK w dimerach w obrazie czasowo-rozdzielczej spektroskopii luminescencji	52
4.3.	Symulacje Monte Carlo	61
4.3.1.	Jednokierunkowy transfer ekscytynu w układzie $KK_1 - KK_2$	64
4.3.2.	Dwukierunkowy transfer ekscytynu	68
4.4.	Pomiary emisji z pojedynczych kwazi-cząstek	73
4.4.1.	Pomiary pojedynczych cząstek z wykorzystaniem obrazowania mikroskopowego w szerokim polu	73
4.4.2.	Analiza oddziaływania w ramach dimerów KK-KK z wykorzystaniem technik zliczania i korelacji pojedynczych fotonów	88
5.	Podsumowanie i wnioski	108
6.	Dorobek naukowy Autora	112
7.	Spis skrótów	114
8.	Wykaz ilustracji	117
9.	Literatura	123

2. Wstęp

2.1. Kropki kwantowe – podstawowe definicje

Kropkę kwantową (KK) można postrzegać jako mikroskopijny element materii (zwykle poniżej 10 nm), zaliczany do nanomateriałów zero-wymiarowych (0D), w którym efekty kwantowe związane z dyskretyzacją poziomów energetycznych ujawniają się w wyniku silnego ograniczenia wymiaru, tzw. ograniczenia kwantowego. Kontrola nad rozmiarem oraz kształtem jest zatem kluczowym elementem wykorzystywanym do sterowania właściwościami KK. Jakkolwiek, w przypadku KK głównym obszarem zainteresowań są przede wszystkim modyfikacje właściwości optycznych, należy pamiętać o tym, że na skutek redukcji rozmiaru zmianom podlegają wszystkie właściwości materii, w tym właściwości elektryczne, magnetyczne oraz cieplne.

Rozwój technik epitaksjalnych obserwowany w latach 70 ubiegłego wieku przyczynił się do szerszego zainteresowania wytwarzaniem oraz badaniem nanostruktur wykazujących efekty rozmiarowe.¹ Badania prowadzono począwszy od najprostszych nanostruktur tj. studni kwantowych (obiekty 2D), dla których ruch ładunku (dotyczy zarówno elektronu i dziury) ograniczano w jednym z wymiarów geometrycznych. Dalszy postęp technologiczny umożliwił również wytwarzanie nanostruktur wykazujących uwięzienie w dwóch wymiarach, tzw. nano-drutach (obiekty 1D). Całkowitą kwantyzację uzyskano dla nanostruktur ograniczonych w każdym wymiarze geometrycznym, tzw. kropkach kwantowych (struktury 0D). Graniczną wartość wymiaru cząstki, poniżej której daje się zaobserwować kwantyzację poziomów i podniesienie ich energii definiuje się zwykle w oparciu o wartość efektywnego promienia Bohra dla wolnego ekscytonu (Wanniera-Motta). Dla KK z selenku kadmu (CdSe) promień ten wynosi 5,4 nm,² co oznacza, że cząstki posiadające średnicę poniżej 10 nm będą odczuwały efekty uwięzienia. Redukcja wymiaru cząstki poniżej tej wartości będzie skutkowałą wzrostem oddziaływań między parą elektron-dziura (zmiana energii wiązania ekscytonu) oraz zmianą energii dla dyskretnych poziomów zlokalizowanych przy granicy pasm. Efekt ten został schematycznie przedstawiony na rys. 1.³ Wykorzystanie efektu rozmiarowego w półprzewodnikach otworzyło drogę do badania materiałów o regulowanych właściwościach optycznych. Pomimo swego rozmiaru, KK wyróżniają się wysoką wartością przekroju czynnego na absorpcję, stosunkowo wąskimi pasmami emisji oraz wysoką wydajnością kwantową.⁴⁻⁶ Silna kwantyzacja będąca wynikiem „zerowej wymiarowości” otworzyła również drogę do prowadzenia badań nad emiterami pojedynczych fotonów. Cechą charakterystyczną pojedynczych KK jest emisja pojedynczych fotonów w wyniku rekombinacji promienistej pojedynczych ekscytonów.⁷ Fakt ten jest również wykorzystywany w przypadku prowadzenia pomiarów spektroskopowych z pojedynczych KK, gdzie silna anty-korelacja detekowanych fotonów jest uznawana za wystarczający dowód na potwierdzenie realizacji pomiaru na pojedynczej cząstce.⁸ Te unikalne właściwości KK otworzyły wiele możliwości ich potencjalnego zastosowania.

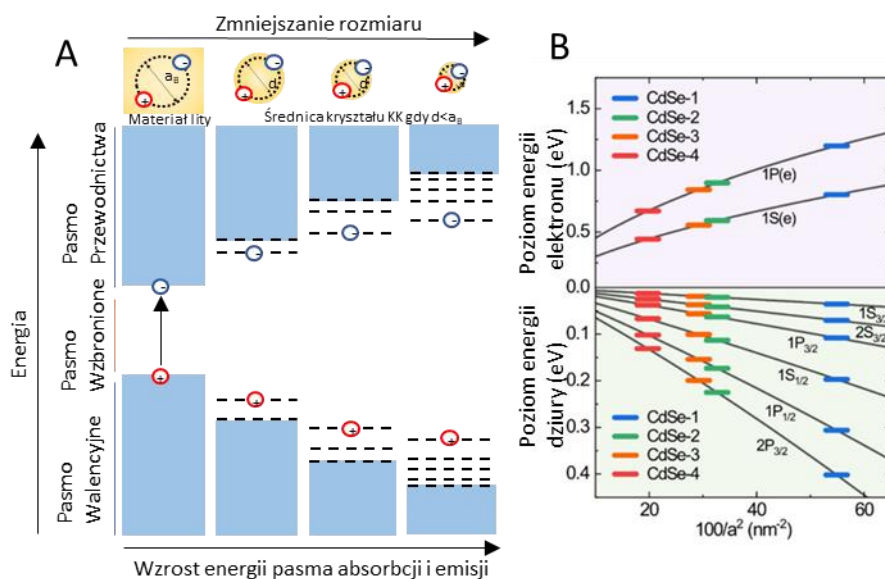
KK znajdują obecnie zastosowanie w wielu dziedzinach nauki takich jak wyświetlacze, żarówki LED, matryce CCD, lasery, bio-obrazowanie, czujniki, fotokataliza, czy też w analizie chemicznej pozwalająca na precyzyjną kontrolę i detekcję jonów metali.⁹⁻¹⁴ Jednym z bardziej interesujących zastosowań jest próba zastosowania KK w fotowoltaice, gdzie KK wykorzystywane są w roli przestrajalnego absorbera dla światła słonecznego.¹⁵ Wiadomo, że sprawność konwersji ogniw bazujących na krzemie jest zależna od długości fali padającego światła. Przykładowo fotony o energii niższej niż szerokość przerwy wzbronionej dla krzemu (1,1 eV) nie będą absorbowane. Natomiast efektywność absorpcji fotonów dla zakresu niebieskiego i ultrafioletowego może być dostosowywana poprzez dobór odpowiednich KK. Rolę KK można zatem upatrywać w poszerzeniu spektrum aktywnie

oddziałujących fotonów dzięki dopasowaniu pasm absorpcji i emisji. Pewnym szczególnym obszarem zastosowań KK jest ich zastosowanie w technikach bio-obrazowania fluorescencyjnego.¹⁶ W tym przypadku KK postrzegane są w roli optycznie przestrajalnej alternatywy dla stosowanych powszechnie organicznych fluoroforów. Dotyczy to również technik bazujących na mikroskopii dwufotonowej, gdzie KK mogą konkurować z molekułami organicznymi pod względem wartości dla przekroju czynnego na absorpcję dwufotonową.¹⁷

Niedługo po rozpoczęciu prac nad epitaksjalnymi nanostrukturami kwantowymi, zaczęto badania nad efektem rozmiarowym w nanocząstkach koloidalnych. Pierwsze badania w tym obszarze były prowadzone już od lat 80-tych XX wieku. Efekt rozmiarowy dla półprzewodnikowych kropek kwantowych grupy I-VII i II-VI jako pierwszy zaobserwował Alexei Ekimov. Jego prace skupiały się na korelacji przesunięć pasm absorpcyjnych z wielkością nanocząstek zatopionych w matrycy szklanej.¹⁸ Równolegle, prace nad efektem rozmiarowym dla nanocząstek koloidalnych prowadzone były przez Luice'a Bruce'a,¹⁹ który otrzymywał koloidalne KK CdS w roztworze wodnym. Jest on również autorem modelu opisującego oddziaływanie pomiędzy parą elektron-dziura zlokalizowaną w sferycznej przestrzeni otoczonej nieskończoną barierą potencjału.^{20,21} Próba modelowego opisanie zależności pomiędzy położeniem skwantowanych poziomów energetycznych w funkcji rozmiaru cząstki została również podjęta przez Efrosa i Rosena. Przyjęty model zakłada, że przybliżona wartość energii dla poziomów elektronowych i dziurowych parametryzowanych przez l (poboczną liczbę kwantową) może być opisana równaniem (1):²²

$$E_{l,n}^{e,h} = \frac{\hbar^2 \phi_{l,n}^2}{2m_{e,h} a^2} \quad (1)$$

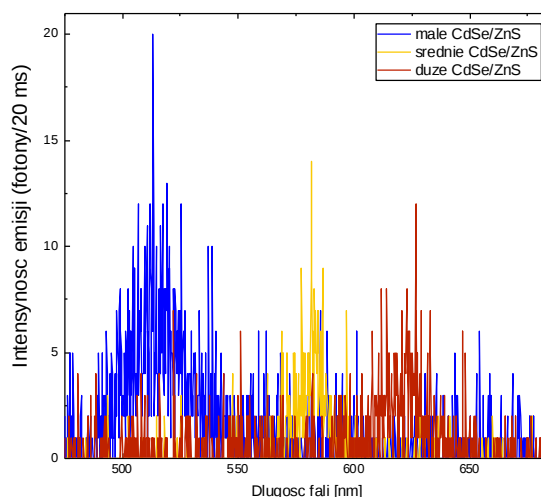
gdzie $m_{e,h}$ jest masą efektywną dla elektronu i dziury, parametr a określa promień cząsteczki, natomiast $\phi_{n,l}$ jest wartością dla n -tego punktu zerowego sferycznej funkcji Bessela rzędu l ($\phi_{0,0} = \pi$). Na podstawie równania (1) daje się zauważyć, że energia skwantowanych poziomów elektronowych i dziurowych wzrasta wraz ze zmniejszaniem promienia cząstki jak $1/a^2$. Wraz z redukcją promienia cząstki zmiana ulega również energia oddziaływania kulombowskiego między elektronem i dziurą, którą można opisać jako $E = e^2/\kappa a$, gdzie κ odpowiada stałej dielektrycznej półprzewodnika, natomiast e to elementarny ładunek elektryczny. Warto zauważyć, że energia kwantyzacji rośnie z odwrotnością kwadratu promienia cząstki a energia oddziaływania kulombowskiego z odwrotnością rozmiaru $1/a$. W konsekwencji, zmiana energii wiązania dla ekscytonu nie jest czynnikiem dominującym co do wartości energii skwantowanych poziomów energetycznych. Odnośnie do analizy widm optycznych nanocząstek można jednak ograniczyć się do uwzględnienia stosunku promienia nanocząstki do efektywnego promienia Bohra ekscytonu, który jest określony dla materiału stałego. Opisany jest on równaniem $a_B = \hbar^2 \kappa / \mu e^2$, gdzie μ to masa zredukowana pary dla elektron-dziura. Uwzględniając ten stosunek bierze się pod uwagę trzy poziomy uwięzienia, tj. brak lub zakres słabego uwięzienia kwantowego, gdzie $a \gg a_B$, zakres średniego uwięzienia kwantowego $a \sim a_B$ oraz zakres silnego uwięzienia kwantowego $a \ll a_B$,²² wynikiem którego jest pojawienie się skwantowanych, dyskretnych poziomów energetycznych o charakterze atomowym. Z tego powodu nanocząstki kwantowe (KK) są często nazywane sztucznymi atomami.



Rys. 1. (A) Schematyczne przedstawienie zmiany przerwy energetycznej wywołanej efektem rozmiarowym oraz skutkiem oddziaływania kulombowskiego pary elektron-dziura w zależności od rozmiaru półprzewodnikowej KK (a_B - ekscytonowy promień Bohra). (B) Zależność rozmiarowa odnośnie położenia kolejnych poziomów energetycznych przedstawiona dla KK CdSe o rozmiarze CdSe-1 = 2,7 nm; CdSe-2 = 3,5 nm; CdSe-3 = 3,7 nm; CdSe-4 = 4,5 nm.⁴

Od strony spektroskopowej, KK charakteryzuje szereg nietypowych właściwości. Jakkolwiek, KK cechują się zwykle wysoką wartością przekroju czynnego na absorpcję, jest on zależny od ich wielkości i dla KK CdSe zwykle mieści się w przedziale $\sigma = 0,7 \cdot 10^{-16} - 3,4 \cdot 10^{-14}$.^{15,23} Biorąc pod uwagę stochastyczny charakter wzrostu oraz rozkład normalny odnośnie uzyskiwanych rozmiarów koloidalnych KK, określenie stężenia KK wyłącznie na podstawie absorpcji jest zwykle niemiernodajne. Niewątpliwą zaletą dyskretnego charakteru przejść absorpcyjnych w KK jest zwiększenie elastyczności co do wyboru energii wzbudzenia. Może być to dowolna długość fali, dla której energia fotonów przekracza wartość energii dla przerwy wzbronionej. Dodatkowo, odpowiednio dobrana długości fali wzbudzenia może posłużyć do równoczesnego wzbudzenia KK należących do więcej niż jednej linii spektralnej. O ile w pewnych przypadkach rozwiązanie to może być użyteczne, ma ono swoje wady odnośnie ograniczenia selektywności co do wzbudzenia KK należących wyłącznie do jednej linii spektralnej.

Widma emisyjne mierzone z pojedynczych KK charakteryzują się stosunkowo wąskim pasmem, dla którego FWHM = 20 – 30 nm (rys. 2). Szerokość pasma emisyjnego dla pojedynczej KK jest zwykle zdeterminowana przez dyfuzję spektralną wywołaną foto-ładowaniem powierzchni KK oraz przesunięciem ku czerwieni energii ekscytonu, jest to tzw. ekscytonowy efekt Starka.²⁴ W przypadku koloidalnych KK szerokości połówkowe są dodatkowo poszerzane w wyniku dystrybucji rozmiarów w próbce. Na poszerzenie pasm emisyjnych ma również wpływ struktura poziomów energetycznych pochodzących od defektów struktury krystalicznej. Ze względu na rozmiar KK, główny udział ma tu powierzchnia oraz związane z nią defekty powierzchniowe. Płytke poziomy defektowe mają często charakter centrów pułapkowych dając wkład do niepromienistych kanałów relaksacji. Zdarza się jednak, że raportowana jest emisja z poziomów defektowych, będąca rezultatem płytkich pułapek powierzchniowych.^{25,26}



Rys. 2. Widmo emisji z pojedynczych KK CdSe/ZnS. Niebieskim kolorem zaznaczono widmo najmniejszej KK, pomarańczowym KK średniej wielkości i czerwonym KK o dużej wielkości.

Udział głębokich poziomów defektowych również ma wpływ na luminescencję KK. Podczas pomiaru z pojedynczej KK, rekombinacja promienista z udziałem głębokich poziomów defektowych będzie widoczna w postaci odseparowanych spektralnie pasm emisyjnych (wąskiego pasma ekscytonowego oraz przesuniętego ku czerwieni szerokiego pasma defektowego). W przypadku widm emisyjnych mierzonych z populacji koloidalnych KK, efekt ten będzie widoczny jako asymetryzacja i poszerzenie pasma emisji. Bardzo dobrym przykładem tego typu emisji są KK syntezowane z półprzewodników grupy I-III-VI₂ (AgInS₂, CuInS₂ itd.), które charakteryzują się bogatą fizyką natywnych defektów punktowych. Dla tej grupy materiałów, udział procesów radiacyjnych z udziałem poziomów defektowych jest dominujący w stosunku do relaksacji ekscytonowej.^{27,28}

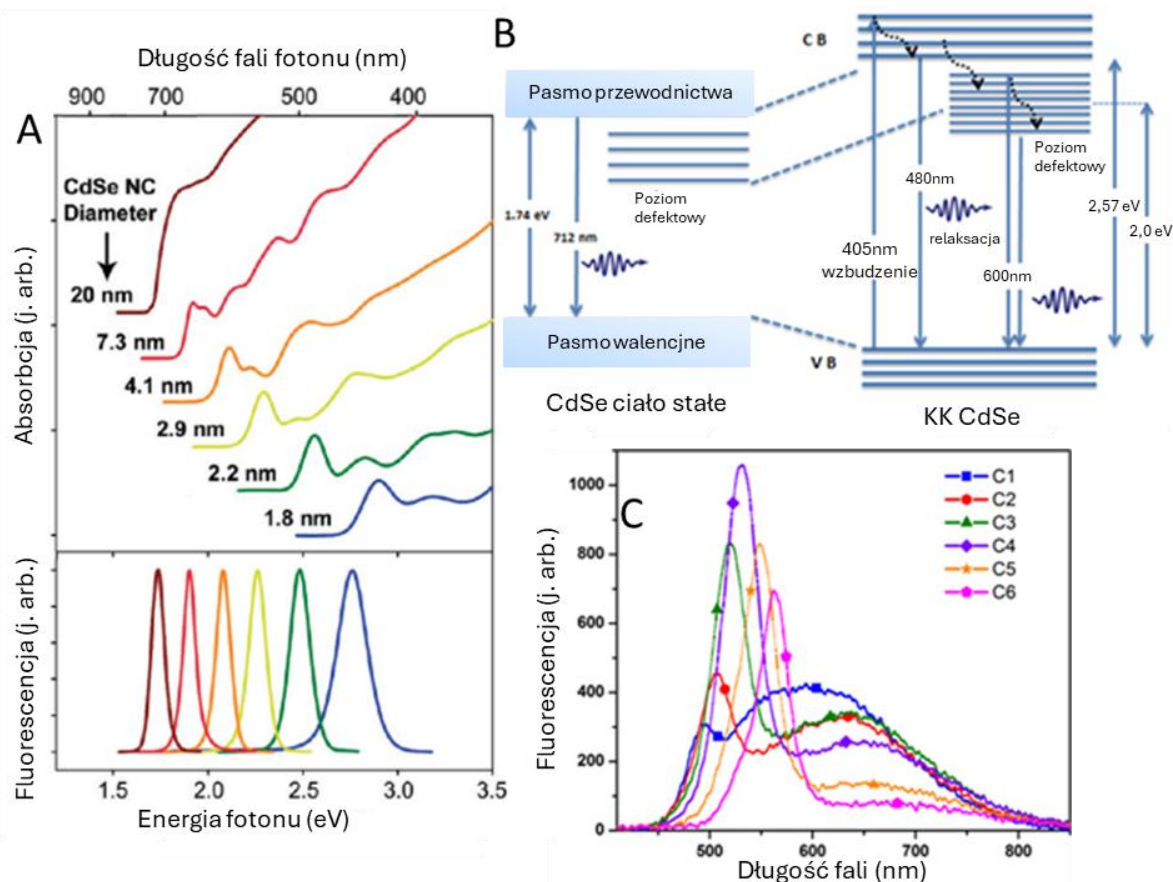
2.1.1. Kropki kwantowe o strukturze rdzeń/powłoka

W półprzewodnikowych KK procesy relaksacji promienistej mogą zachodzić z większym lub mniejszym udziałem poziomów defektowych. Jak wspomniano w poprzednim rozdziale, niektóre typy defektów, jak np. defekty powierzchniowe są „wpasowane” w naturę KK. Ich obecność jest nieunikniona, a struktura poziomów powierzchniowych jest silnie zależna od wybranego związku chemicznego oraz możliwych pod względem fizyko-chemicznym procesów relaksacyjnych. Dobrym przykładem jest tu różnica pomiędzy chemią selenu oraz siarki w związkach typu CdSe oraz CdS. Ze względu na możliwość tworzenia mostków disiarczkowych, rekonstrukcja powierzchni w przypadku związków siarkowych wprowadza inne defekty niż ma to miejsce dla selenu. Obecność defektów punktowych, takich jak luki, podstawienia, czy też położenie międzywęzłowe atomów jest w pewnym stopniu kontrolowane i zależy w dużym stopniu od typu półprzewodnika. W zależności od umiejscowienia energetycznego poziomów defektowych względem krawędzi pasm dzielimy je na poziomy płytkie lub głębokie, wskazując na wartość energii wiązania. Zależnie od aktywności związanej z oddawaniem elektronu do pasma przewodnictwa (CB, ang. conductive band) lub pułapkowaniem elektronu z pasma walencyjnego (VB, ang. valence band) dzielimy je na poziomy donorowe (D⁰) oraz akceptorowe (A⁰). W przypadku KK CdSe najczęściej obserwowane są defekty związane z powierzchnią oraz lukami selenowymi (V_{Se}), lukami kadmowymi (V_{Cd}) lub sparowanymi centrami typu $V_{Cd} - V_{Se}$.²⁹ Przejścia radiacyjne zachodzące z ich udziałem manifestowane są zwykle w postaci szerokiego pasma satelitarnego o niższej energii w stosunku do pasma ekscytonowego. Stosunek intensywności pasma defektowego do pasma ekscytonowego jest zwykle zależny od rozmiaru KK (rys. 3). Charakter tego pasma jest zwykle złożony i obejmuje co najmniej kilka procesów relaksacyjnych z udziałem defektów

(rys. 3c). Identyfikacja dokładnych ścieżek relaksacji jest dodatkowo utrudniona przez koloidalny charakter samej próbki, w której każda z KK może wykazywać nieco inny schemat relaksacji. W pierwszym przybliżeniu można jednak przyjąć, że płytkie defekty mają zwykle charakter poziomów pułapkowych i prowadzą do wygaszania luminescencji obserwowanej jako spadek wydajności kwantowej (QY) lub do rekombinacji promienistej o niższej energii od pasma ekscytonowego. Warto również wspomnieć, że ze względu na stosunkowo niską energię wiązania, płytkie poziomy defektowe są również wrażliwe na ograniczenie przestrzenne KK.^{26,28,30} Podobnie jak dla ekscytonowego promienia Bohra, definiuje się odpowiednio efektywny promień Bohra dla donora oraz akceptora, zgodnie z równaniem (2):³¹

$$a_{D^0} = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}, a_{A^0} = \frac{4\pi\epsilon_r\epsilon_0\hbar^2}{m_h e^2} \quad (2)$$

Zmniejszenie promienia cząstki poniżej a_{D^0} lub a_{A^0} będzie skutkowało podniesieniem energii dla danego poziomu związanego z płytkim defektem. W przypadku silnego uwięzienia może dojść do sytuacji, w której poziomy pochodzące od płytkich donorów mogą zostać przesunięte w głąb pasma przewodnictwa.

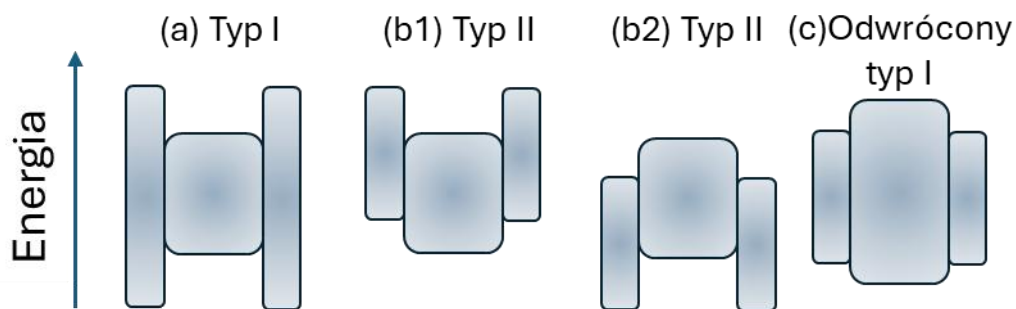


Rys 3. (A) Efekt rozmiarowy na przykładzie serii KK CdSe w obrazie widm absorpcyjnych i emisyjnych. KK o średnicy 20 nm można postrzegać jako materiał lity ze względu na większe rozmiary od ekscytonowego promienia Bohra.³² (B) Schematyczne przedstawienie struktury elektronicznej obejmującej poziomy defektowe w materiale litym oraz dla KK podlegających efektowi rozmiarowemu. Poziomy defektowe również podlegają efektowi uwięzienia kwantowego. (C) Widma emisji KK CdSe wykazujących silne uwięzienie, na których widoczny jest udział procesów relaksacyjnych z udziałem defektów. C1 oznacza KK o najmniejszym rozmiarze, natomiast C6 to największe KK o najmniejszym udziale poziomów defektowych.³³

Powierzchniowe stany ładunkowe można w pewnym stopniu neutralizować stosując odpowiednie ligandy powierzchniowe.^{34,35} Należy jednak pamiętać, że tiolowe ligandy powierzchniowe mogą wprowadzać defekty dziurowe na powierzchni KK.³⁶ Wymiana ligandów powierzchniowych może być również wykorzystywana do częściowej eliminacji płytkich defektów. W literaturze wskazano również na to, że zastosowanie ligandów aminowych lub fosfinowych może prowadzić do eliminacji defektowych poziomów energetycznych z pasma wzbronionego,³⁷ co prowadzi do wzrostu QY tych KK.

Konieczność minimalizacji wpływu defektów powierzchniowych na właściwości emisyjne KK doprowadziła do opracowania bardziej zaawansowanych nanostruktur, w których powierzchnia KK pasywowana jest za pomocą półprzewodnika o innej wartości dla przerwy wzbronionej, tzw. struktur typu rdzeń/powłoka (R/P, ang. core/shell). Na drodze badań eksperymentalnych zaobserwowano, że pokrycie rdzenia KK innym półprzewodnikiem różniącym się od materiału właściwego rdzenia (szerokością przerwy energetycznej lub wzajemnym położeniem pasm), w zdecydowanie lepszym stopniu eliminuje wpływ defektów powierzchniowych w stosunku do zastosowania samych ligandów organicznych. Klasyfikacja struktur typu rdzeń/powłoka prowadzona jest w oparciu o różnice szerokości przerwy energetycznej oraz wzajemne położenie energetyczne krawędzi pasm dla materiału stanowiącego rdzeń (właściwa KK emitująca fotony), a materiałem zastosowanym w roli powłoki (rys. 4). Najbardziej rozpowszechnionym typem KK o strukturze rdzeń/powłoka, którego reprezentantem są stosowane KK CdSe/ZnS jest typ I. Cechą charakterystyczną struktur rdzeń/powłoka typu I jest zastosowanie w roli płaszcza półprzewodnika o zdecydowanie szerszej przerwie wzbronionej. Dodatkowo, krawędzie pasma walencyjnego (VB) raz przewodnictwa (CB) dla rdzenia wyrównane są w taki sposób, aby znajdowały się wewnątrz przerwy wzbronionej materiału płaszcza (rys. 4a). Struktura ta pozwala na wprowadzenie silniejszej lokalizacji w rdzeniu zarówno dla elektronów jak i dziur. Dodatkową zaletą struktur typu I jest lepsze odizolowanie funkcji falowej elektronu i dziury od wpływu otoczenia zewnętrznego, co prowadzi do wyraźnego wzrostu wydajności kwantowej (rys. 4a).³⁸ Struktury rdzeń/płaszcz typu II wyróżniają się zmianą we wzajemnym wyrównaniu krawędzi pasm między materiałem rdzenia i materiałem płaszcza. Do typu II możemy zaklasyfikować trzy różne konfiguracje. Pierwszą z nich jest przypadek, dla którego krawędź pasma CB rdzenia ulokowana jest wyżej od krawędzi pasma CB dla materiału płaszcza, natomiast pasmo walencyjne zlokalizowane jest dla dużo niższych energii niż dla materiału płaszcza (rys. 4b1). Takie wyrównanie pasm prowadzi do delokalizacji elektronowej funkcji falowej do materiału płaszcza przy zachowaniu silnej lokalizacji dziur w obrębie rdzenia. Energia emitowanych fotonów będzie w tym przypadku determinowana przez najniższą energię separacji elektronu i dziury. Kolejna konfiguracja jest zasadniczo odwróconą konfiguracją, w której występuje silna lokalizacja elektronu w obszarze rdzenia, natomiast delokalizacji do obszaru płaszcza ulegają dziury (rys. 4b2). W przyjętej klasyfikacji definiuje się jeszcze tzw. układ odwrócony w stosunku do typu I (rys. 4c). W tym przypadku materiał rdzenia charakteryzuje się zdecydowanie większą szerokością przerwy wzbronionej w stosunku do materiału płaszcza. Najniższa możliwa energia fotonu emitowanego z tego typu struktur zdeterminowana jest przez szerokość przerwy wzbronionej powłoki. Przypadek ten jest interesujący ze względu na możliwość „strojenia” energii emitowanych fotonów za pośrednictwem zmian przerwy wzbronionej materiału płaszcza. Obecnie najczęściej spotykanym typem dla koloidalnych KK jest Typ I,^{39,40} ma to swoje uzasadnienie w silnej redukcji rekombinacji przez kanały defektowe, zwiększeniu QY, zawężeniu pasmami emisji, wydłużeniu czasu zaniku luminescencji i zwiększeniu stabilności na foto-wybielanie.⁴¹ Należy również podkreślić, że efekty te są bardzo silnie uzależnione od grubości powłoki.⁴² Ze względu na niedopasowania sieciowe pomiędzy materiałem rdzenia i powłoki, efekty opłaszczania nie zawsze są idealne. Jest to związane z obecnością defektów w obszarze interfejsowym. Sposobem na lepsze dopasowanie sieciowe między rdzeniem i materiałem płaszcza jest wprowadzenie warstw buforowych. Rozwiązanie to prowadzi do tworzenia układów wielopowłokowych,

tj. CdSe/CdS/ZnS, dla których eliminacja procesów nieradiacyjnych jest jeszcze skuteczniejsza, a wydajność kwantowa dla tych struktur osiąga wartości powyżej 90%.⁴³



Rys. 4. Graficzny schemat wzajemnego położenia krawędzi pasma walencyjnego i krawędzi pasma przewodnictwa w KK typu rdzeń/powłoka z podziałem na typ I (a), typ II (b1 i b2) oraz odwrócony typ I (c).

2.1.2. Synteza koloidalnych kropek kwantowych

Do zastosowań luminescencyjnych i optoelektronicznych niezbędne są dalsze postępy w wytwarzaniu nowych KK o coraz lepszych właściwościach optycznych, powtarzalności, optymalizacji skali i wydajności otrzymywania KK, aby spełnić oczekiwania przemysłu. W tym celu niezbędne jest głębokie zrozumienie mechanizmu ich wytwarzania. Wieloletnie prace nad syntezą i charakteryzacją koloidalnych kropek kwantowych (KK) pokazują, że metody te są dobrze ugruntowane, zwłaszcza dla znanych materiałów, jak np. selenek kadmu (CdSe), który był szeroko badany zarówno pod względem syntezy kształtu, rozmiaru jak i modyfikacji hydrofilowości jego powierzchni. Mimo to wciąż uczymy się syntezować bardziej złożone związki, stopy półprzewodnikowe i układy heterostrukuralne.

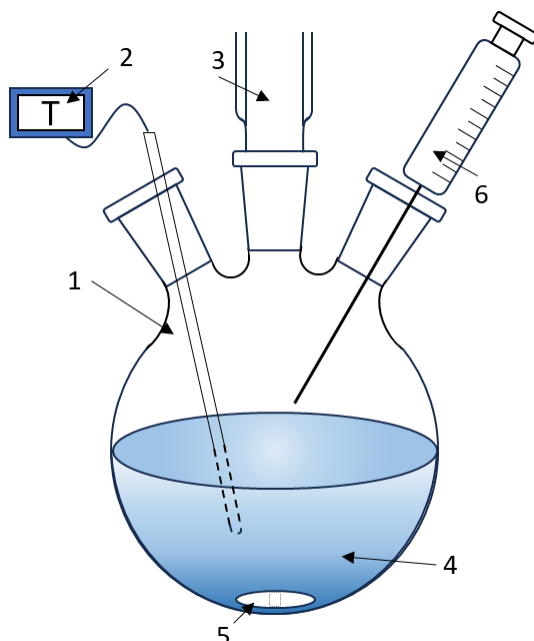
Jak już zostało wspomniane, pierwsze KK były wytwarzane metodami fizycznymi, a w szczególności metodami epitaksjalnymi. Wysokiej jakości epitaksjalne KK uzyskiwano metodą Straskiego-Krasnowa poprzez wzrost nanokrystalitów na powierzchni podłoża stałego.⁴⁴ Koloidalne KK syntezowane metodami mokrej chemii pojawiły się jako kolejny etap rozwoju technologicznego. Początki otrzymywania koloidalnych KK obejmują metody oparte o pirolizę odczynników metalo- lub niemetalo-organicznych.⁴⁵ Warto odnotować również metody syntezy w mikroreaktorach, jak i w mikroemulsjach lub micelach.^{46,47} Dalsze metody ewoluowały w kierunku syntezy w roztworach przy wykorzystaniu prekursorów metalo-organicznych zapewniających dużą powtarzalność i monodispersyjność próbki, co przyczyniło się do szerokiego rozpowszechnienia i uznania tych metod za powszechnie obowiązujący standard. W zależności od środowiska reakcji syntezy w roztworach, klasyfikuje się je na wodne i organiczne. Rodzaj zastosowanych ligandów powierzchniowych, odgrywających kluczową rolę we wzroście KK, będzie miał wpływ na szybkość reakcji oraz kontrolę rozmiaru i kształtu KK. Przykładowo, zastosowanie reszt kwasów organicznych jak kwas octowy lub mirystynowy doprowadziły do otrzymywania kwazi-2D nanocząstek wykazujących jednokierunkowe uwięzienie kwantowe (koloidalne studnie kwantowe).⁴⁸ Rodzaj zastosowanych warunków reakcji będzie miał natomiast wpływ na strukturę krystaliczną KK oraz strukturę defektów. Dla przykładu, dobór różnych warunków dla syntezy KK CdSe będzie miał wpływ na to czy wzrosną w strukturze blendy cynkowej, czy też heksagonalnej strukturze wurcytu. To z kolei będzie miało wpływ na właściwości luminescencyjne wytworzonych KK, tj. wydajność kwantową czy też położenie energetyczne poziomów HOMO i LUMO.⁴⁹

Syntezy koloidalnych KK w roztworach opierają się głównie na reakcji metatezy pomiędzy metalo-organicznymi prekursorami.⁵⁰ Reakcja ta bierze udział zarówno w zarodkowaniu jak i wzroście kryształu. Zastosowanie mają tutaj dwa warianty wytwarzania, tzw. metoda wstrzykiwania na gorąco oraz metoda termicznej dekompozycji prekursorów. W obu tych wariantach zapoczątkowanie

zarodkowania i wzrostu KK zachodzi poprzez zaburzenie stabilności prekursorów. W pierwszym ze wspomnianych wariantów jest to gwałtowne wprowadzenie jednego z prekursorów, najczęściej niemetalooorganicznego, natomiast w drugim przypadku wzrost KK zachodzi poprzez termiczny rozpad prekursorów po przekroczeniu temperatury granicznej. Synteza prowadzona jest zazwyczaj w kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i termometr. Reakcja prowadzona jest w atmosferze obojętnej z wykorzystaniem przepływu gazu szlachetnego (Ar lub N₂) w celu wyeliminowania tlenu i formowania się faz pobocznych, w szczególności tlenku kadmu. Reakcja musi być również prowadzona w roztworze ligandu organicznego, pełniącego rolę rozpuszczalnika i reagenta lub w organicznych rozpuszczalnikach obojętnych, jak np. oktadekan. Jako rozpuszczalnik najczęściej stosowane są takie substancje jak kwasy organiczne (kwas stearynowy, kwas octowy, kwas merkaptopropionowy itp.), fosfiny (trioktylofosfina), tiole (np. dodekanotiol) lub aminy (np. oktyloamina).³⁴ Te substancje pozostają zakotwiczone na powierzchni KK po syntezie jako ligandy powierzchniowe, wpływając na jej właściwości hydrofobowe oraz ładunek powierzchniowy. Tiolany oprócz funkcji ligandów, mogą również pełnić funkcje źródła siarki (S) w wyniku ich termicznej dekompozycji w wysokich temperaturach.³⁶ Odnośnie roli ligandów w syntezie KK można powiedzieć, że jest ona zwykle wielofunkcyjna. Ich podstawową funkcją jest stabilizacja wzrostu KK w roztworze. Mają one jednak również wpływ na zapobieganie lub blokowanie reakcji niepożądanych, w szczególności utleniania. Rodzaj wykorzystanego reagenta organicznego, jak również jego stężenie będzie miał wpływ na szybkość zachodzenia reakcji metatezy. Kluczowy wpływ ma również temperatura reakcji która dla KK CdSe oscyluje w przedziale 150°C – 300°C.^{51–53} Z termodynamicznego punktu widzenia, temperatura syntezy będzie miała istotny wpływ na szybkość zarodkowania i wzrostu KK, a także relaksacji struktury i mniejszej obecności stanów defektowych. Poza reakcją metatezy zauważono, że istotne znaczenie ma również mechanizm dojrzewania Ostwalda, gdzie większe kryształy rosną kosztem mniejszych KK. Wzrost Ostwalda nie zachodzi jednak w temperaturze pokojowej, w której KK wykazują dużą stabilność.^{54,55} Zastosowanie ligandów powierzchniowych może podnieść wydajność kwantową KK CdSe do 20-35%.³² Dalsze polepszenie wydajności kwantowej może zostać osiągnięte dzięki wytworzeniu struktury typu rdzeń-powłoka, które mogą uzyskiwać wydajność kwantowa powyżej 80%, lecz zazwyczaj klasyfikują się w granicach 40-50%. Najczęściej wykorzystywanymi strukturami tego typu są układy CdSe/ZnS i CdSe/CdS. KK CdSe/ZnS zapewniają najlepszą lokalizację ekscytynu w rdzeniu tworząc strukturę typu I.³² W przypadku syntezy KK o strukturze typu rdzeń/płaszcz protokoły syntezy są nieco bardziej złożone. Synteza klasycznych struktur typu rdzeń-powłoka, tj. CdSe/ZnS czy też CdSe/CdS realizowane są zazwyczaj dwuetapowo.

W pierwszej kolejności syntezowany jest rdzeń KK, a w następnej kolejności wytwarzana jest powłoka półprzewodnika o innej charakterystyce przerwy energetycznej. Za przykład może posłużyć synteza nanokryształów CdSe/ZnS. W pierwszym etapie prowadzona jest synteza rdzenia CdSe w oparciu o reakcję metatezy pomiędzy prekursorem octanu kadmu ((CH₃COO)₂Cd) a prekursorem selenu (np. Se w postaci zredukowanej, np. trioktylofosfinoselenkiem - TOP-Se). W tej reakcji następuje wymiana ligandów organicznych na jony Cd²⁺ i Se²⁻, które łącząc się z sobą powodują wzrost kryształu CdSe. Produktem ubocznym będą reszty ligandów organicznych. Protokoły syntezy typu rdzeń/płaszcz mogą zakładać oczyszczanie KK z tych reszt organicznych lub bezpośrednie przejście do następnego etapu. W drugim etapie syntezy do mieszaniny zawierającej KK rdzenia wkraplane są w odpowiednim tempie prekursor powłoki, np. Zn i S. Wzrost powłoki następuje w wyniku zarodkowania materiału powłoki na powierzchni KK rdzenia. Zastosowanie ZnS gwarantuje duże dopasowanie parametrów sieci krystalicznej do rdzenia CdSe. Wzrost powłoki ZnS nie wywołuje więc naprężeń i defektów krawędziowych na granicy płaszcza i powłoki.⁵⁶ Ważne czynniki wzrostu płaszcza obejmują kontrolę ilości prekursorów, temperaturę oraz czas reakcji. Poprzez staranne dostosowywanie tych parametrów, można uzyskać kropki kwantowe CdSe/ZnS o pożądanych właściwościach. Wzrost grubości płaszcza prowadzi do większego zlokalizowania ekscytynu w rdzeniu.^{42,43,57} Na rys. 5

przedstawiono układ do syntezy metodą wstrzykiwania na gorąco, która jest stosowana powszechnie do otrzymywanych KK CdSe. Na schemacie zaznaczono kolbę trójszyjną, w której prowadzona jest reakcja. Poprzez chłodnicę zwrotną wprowadzana jest mieszanina gazów szlachetnych, natomiast strzykawka służy do wprowadzania prekursora Se, S lub Zn. W kolbie wytwarzany jest prekursor metaloorganiczny Cd lub Zn, w zależności od etapu lub typu stosowanej syntezy. Mieszanina reakcyjna jest podgrzewana do wysokich temperatur w zakresie 100-300 °C. Reakcja rozpoczyna się poprzez wstrzyknięcie prekursora selenu do mieszaniny reakcyjnej. Po trwającej od kilku do kilkunastu minut reakcji, jest ona zatrzymywana poprzez zlanie mieszaniny reakcyjnej do chłodnych rozpuszczalników organicznych.



Rys. 5. Schemat układu do syntezy koloidalnych KK metodą wstrzykiwania na gorąco, gdzie 1- to kolba trójszyjna, 2- termopara, 3 chłodnica powietrzna, 4- mieszanina reakcyjna, 5- mieszadło magnetyczne, 6- strzykawka.

Koloidalne KK otrzymywane są w postaci stabilnych dyspersji nanocząstek w rozpuszczalnikach organicznych lub wodzie. Za stabilizację odpowiedzialny jest nadmiar ligandów powierzchniowych blokujących możliwość agregacji uzyskanych nanocząstek. Analiza spektroskopowa czy też obrazowanie rzeczywistej struktury atomowej wymaga jednak dokładnego oczyszczenia wytworzonych KK z pozostałości organicznych. Metody oczyszczania KK polegają na wielokrotnym rozpuszczaniu KK w mieszaninie rozpuszczalników organicznych o różnej polarności, co zapewnia efektywne rozpuszczenie frakcji organicznej i destabilizację KK, które w dalszej kolejności separuje się poprzez odwirowanie. Procesy te prowadzą do zminimalizowania zanieczyszczeń organicznych w próbce. Należy zawsze mieć jednak na uwadze, że niewielkie pozostałości substancji wykorzystywanych do syntezy mogą pozostawać w próbce pokrywając KK cienką warstwą.

W przypadku szczególnych zastosowań KK, które wymagają stabilizacji w rozpuszczalnikach polarnych, tj. woda, stosuje się specjalne procedury wymiany ligandów powierzchniowych. W wielu przypadkach, podejście dwuetapowe polegające na syntezie KK w rozpuszczalnikach organicznych oraz wymianie ligandów i transferze do środowiska wodnego jest dużo bardziej korzystne pod względem właściwości optycznych, tj. podtrzymania wysokiej wartości QY. Przyjmuje się, że wymiana ligandów zachodzi według zasady reakcji twardych i miękkich kwasów i zasad Lewisa (HSAB) zaproponowanej przez Persons.⁵⁸ W myśl tej zasady, ligandy powierzchniowe łączą się z kationami na powierzchni, z

tego powodu w omawianych KK ligandy przyłączane są do kationów Cd lub Zn. Kadm (Cd) należący do słabych kwasów będzie reagował ze słabymi zasadami w bardziej efektywny sposób niż z twardymi. Cynk (Zn) natomiast klasyfikowany jest pomiędzy słabymi a mocnymi kwasami. Ligandy należące do miękkich zasad, takich jak kwasy karboksylowe lub tiolany będą mocniej reagowały z Cd od amin lub fosfin. Ligandy tiolowe mają szczególne powinowactwo do powierzchni KK ze względu na możliwość powstawania wiązania S-S lub S-Se, z tego względu mogą być wykorzystywane jako ostateczny ligand wymiany. Te właściwości można również wykorzystać do łączenia KK i budowy nanostruktur wyższego rzędu.⁵⁹ Na podstawie tych właściwości sklasyfikowano ligandy powierzchniowe na trzy typy. Typ L zawiera grupę wolnych par elektronowych jak R-NH₂ lub P-R₃. Ta grupa może być wymieniona przez grupę akceptorów wolnych par elektronowych, takich jak kwasy karboksylowe lub fosfoniany o długich łańcuchach. Ostatnią grupą jest typ X, którą stanowią tiolany RS⁻ lub halogenki, np. Cl⁻.⁶⁰ Mechanizm wymiany ligandów będzie wykorzystany w syntezie dimerów KK w następnych rozdziałach.

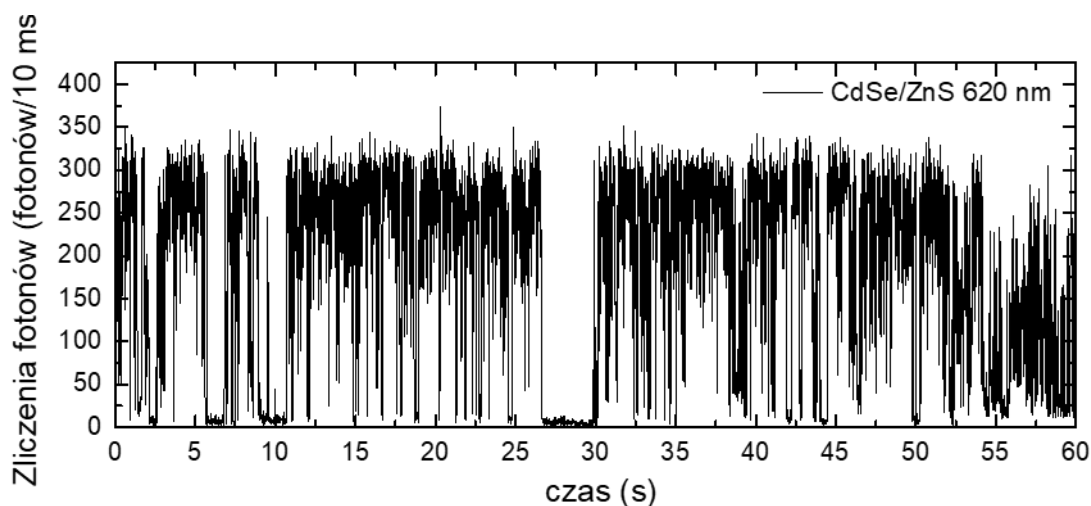
2.2. Charakteryzacja spektroskopowa pojedynczych kropek kwantowych

2.2.1. Obraz spektroskopowy pojedynczej KK

Charakter emisji światła przez pojedynczą KK różni się w sposób zasadniczy od odpowiedzi spektralnej oraz czasowej uzyskiwanej dla układów koloidalnych. W przypadku klasycznej spektroskopii układów koloidalnych z wykorzystaniem pobudzenia ciągłego (CW), rejestrujemy ciągłą wartość intensywności światła emitowanego z próbki. Zastosowanie siatki dyfrakcyjnej na ścieżce optycznej emisji z KK pozwala na zmierzenie widma emisji. Pomiar z wykorzystaniem lasera pikosekundowego pozwala natomiast na rejestrację czasowej zmiany zaniku intensywności luminescencji. Klasycznie pomiary KK dają uśrednione wartości z danej populacji KK biorących udział w procesie emisji światła.

Potrzeba lepszego zrozumienia procesów kinetycznych prowadzących do emisji światła z KK wymaga zmiany podejścia i próby charakteryzacji emisji światła z pojedynczych KK. Ze względu na bardzo słabą intensywność emisji światła przez pojedyncze KK, zadanie to nie jest trywialne i wymaga zmiany wykorzystywanych technik pomiarowych, które muszą uwzględniać techniki mikroskopowe oraz metody detekcji i korelacji pojedynczych fotonów. Pierwsze prace związane z pomiarami optycznymi pojedynczych KK były realizowane przez Efrosa i Rosena w latach 90-tych ubiegłego wieku.⁶¹ W pracach tych po raz pierwszy wskazano na nieciągły charakter emisji z pojedynczych KK, który został określony jako losowy sygnał telegrafisty, tzw. migotanie. Okazuje się, że nieciągłość emisji światła z nanocząstek ma charakter bardziej uniwersalny i nie jest ograniczona wyłącznie do KK⁶².

W przypadku pomiarów prowadzonych z pojedynczych KK obserwuje się zwykle losowe przełączanie się KK między stanami o bardzo niskiej i wysokiej emisji fotonów, tzw. stanem ciemnym (OFF) oraz stanem o bardzo intensywnej emisji fotonów, który nazywany jest stanem jasnym (ON).⁶³ Reprezentatywny przykład czasowej ewolucji intensywności emitowanych fotonów z pojedynczej KK, tzw. ślady intensywności pokazano na rys. 6.



Rys. 6. Reprezentatywny obraz czasowej fluktuacji intensywności fotonów emitowanych z pojedynczej KK typu CdSe/ZnS (emisja dla 620 nm). Obraz uzyskany w ramach zliczania pojedynczych fotonów, które zostały zsumowane dla dyskretnych interwałów czasowych o długości 20 ms, na które została podzielona oś czasu.

Choć przełączanie między stanem jasnym a ciemnym wydaje się losowe, w rzeczywistości odzwierciedla procesy relaksacyjne w KK. Mierząc pojedyncze emitowane fotony, można wnioskować o możliwych ścieżkach relaksacji. Jest to obraz zmian prawdopodobieństwa dla różnych procesów optycznych w czasie. Ważnym aspektem odnośnie śladów intensywności jest to, że są one prezentacją

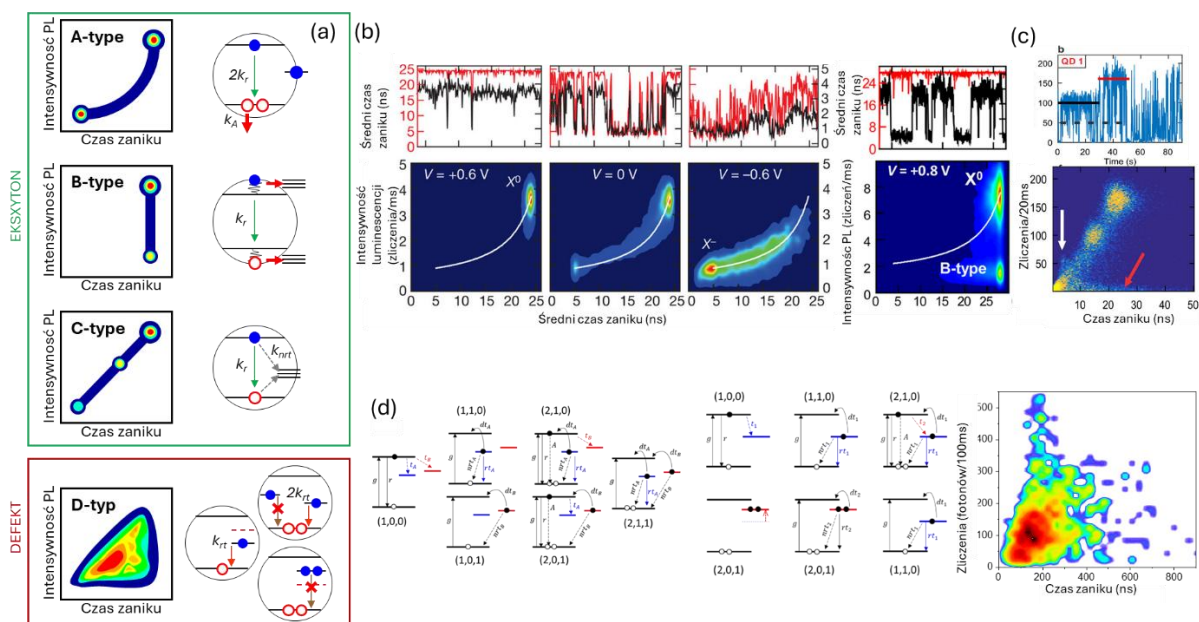
dyskretnych zdarzeń związanych z detekcją pojedynczego fotonu. Sam pomiar wiąże się z rejestracją tzw. czasowo oznaczonych zdarzeń (ang. time-tagged events) dotyczących rejestracji fotonu na detektorze. Każde zdarzenie jest zatem znacznikiem czasowym określającym liczbę pikosekund jakie upłynęły od ostatniego impulsu synchronizacji, tj. ostatniego impulsu lasera wzbudzającego cząstkę. Informacja ta jest zupełnie wystarczająca do przeprowadzenia analizy kinetyki relaksacji w pojedynczej KK. Ślad zmiany intensywności emitowanych fotonów jest jedną z możliwych prezentacji rejestrowanych zdarzeń. Od strony technicznej, jest to liczba fotonów przypadających na wybrany interwał czasowy (ang. binning time, bin). Zbiór kolejno następujących po sobie interwałów tworzy oś czasu, na której widoczne jest migotanie. Jest zatem całkiem zrozumiałe, że pomiar dwóch KK należących do tej samej populacji może w efekcie dać różniące się od siebie ślady intensywności. Ważne jest jednak, że jeśli obie KK posiadają wspólny zbiór możliwych do zajścia procesów optycznych oba rejestrowane ślady, które pozornie wydają się być różne, co do statystyki będą stanowiły obraz tej samej kinetyki. Jest to zatem jeden z głównych powodów, dla którego analiza w oparciu o ślady luminescencji jest niewystarczająca.

Zmiana prezentacji danych z detekcji pojedynczych fotonów może pomóc w lepszym zrozumieniu procesów kinetycznych w pojedynczych KK. Obecnie stosowanym w literaturze sposobem prezentacji jest rozpinanie czasowo oznakowanych zdarzeń w przestrzeni dwuwymiarowej zdefiniowanej przez średni czas życia oraz liczbę zliczeń zdarzeń przypadających na arbitralnie dobrany interwał grupujący (bin), są to tzw. histogramy FLID (ang. Fluorescence Lifetime - Intensity Distribution).⁶⁴ Przykłady takich histogramów zostały pokazane na rys. 7. Zaletą tego typu prezentacji jest łatwość identyfikacji różnic, jakie mogą występować między pomiarami dwóch kolejnych KK. Łatwość ta związana jest z tym, że pewna statystyka procesów relaksacyjnych opisana określonym zestawem stałych procesu będzie charakteryzowała się unikalnym wzorem intensywności na histogramach FLID (rys. 7a). Ze względu na swoją unikalność pod kątem określonych procesów kinetycznych, dystrybucje FLID stanowią bardzo cenne narzędzie do klasyfikacji procesów kinetycznych w KK.

Obecne znane są cztery schematy kinetyczne, które daje się zaobserwować w pojedynczych KK. Pierwsze trzy zakładają możliwość emisji fotonu wyłącznie na drodze radiacyjnej relaksacji ekscytynu i będą dalej łączone w jedną grupę, tzw. schematów ekscytynowych (rys. 7a). Czwarty z modeli kinetycznych stanowi osobną grupę, obejmującą poza kanałem ekscytynowym również procesy radiacyjne zachodzące z udziałem jasnych defektów. Model ten został zaklasyfikowany do osobnej grupy, którą nazwana jest tu jako modele wielokanałowe.

Historycznie pierwszym i zarazem najprostszym modelem kinetyki w pojedynczej KK jest model przedstawiony przez Efrosa i Rosena,⁶⁵ który w dalszej części będzie nazywany migotaniem typu-A. Eksperymentalne dystrybucje FLID dla tego typu migotania zostały pokazane na rys. 7b.⁶⁴ Model ten bazuje zasadniczo na kilku procesach relaksacyjnych, przy czym proces foto-ładowania (ang. photo-charging) jest uznawany za determinujący zaburzenie ładunku i przejście KK do stanu ciemnego.⁶¹ Jedynym kanałem relaksacji promienistej w ramach kinetyki typu-A jest promienista relaksacja ekscytynowa. Szybkość rekombinacji ekscytynu jest opisana jako $k_X = \frac{1}{\tau_X}$. Stan jasny w KK jest zatem wynikiem następujących po sobie procesów generacji oraz rekombinacji. Istotne zmiany w migotaniu wprowadza proces pułapkowania elektronu lub dziury, który dany jest pewną stałą procesu k_t . Zakłada się tu, że proces foto-ładowania KK jest procesem odpowiedzialnym za długotrwałe pułapkowanie ładunku. Zakładając, że spułpkowany został elektron, kolejny proces generacji doprowadzi do sytuacji, w której utworzony zostanie naładowany ekscyton X^+ (lub inaczej trion dodatni T^+) wiążący jeden elektron i dwie dziury. Jego powstanie jest konsekwencją braku bilansu ładunkowego między pozostałą dziurą i elektronem przetrzymywanym w stanie pułpkowym. W tym stanie relaksacja promienista jest silnie tłumiona przez procesy Augera. Dzieje się tak ze względu

na kwadratową zależność prędkości relaksacji od liczby wygenerowanych dziur, tj. $r_A = k_A np^2$ oraz przynajmniej o rząd wyższą wartością k_A w stosunku do k_X . Silna aktywacja procesów Augera jest zatem odpowiedzialna za przejście KK do stanu ciemnego, charakteryzującego się bardzo niską intensywnością luminescencji. Na histogramach FLID stan jasny widoczny jest jako jasne maksimum zlokalizowane dla wysokich wartości liczby zliczeń fotonów oraz czasów zaniku, charakterystycznych dla k_X (rys. 7b). Stan ciemny natomiast widoczny jest jako maksimum zlokalizowane dla bardzo krótkich wartości czasu zaniku oraz bardzo niskiej liczby zliczeń fotonów (rys. 7b). Oba te maksima determinują wartości graniczne, tj. kolejno maksymalną i minimalną liczbę zliczeń dla poziomu jasnego i ciemnego jaka będzie widoczna na śladach migotania luminescencji. Stany pośrednie będą znajdowały się w granicach wartości brzegowych opisanych maksimami X^0 i X^+ (lub X^- gdy pułapkowane są dziury a nie elektrony). Potęgowa zależność łącząca maksima X^0 i X^+ jest związana z potęgową zależnością przejść Augera, która będzie dominować liniową zależność dla relaksacji ekscytonowej $r_X = k_X np$. Stan równowagi uzyskiwany jest poprzez nieradiacyjny powrót pułapkowanego elektronu do stanu podstawowego i zbilansowanie stanu ładunkowego w KK.



Rys. 7. (a) Ideogramy przedstawiające charakterystyczne wzorce map FLID jakie obserwuje się dla znanych obecnie typów migotania. Przedstawiono również eksperymentalne mapy FLID kolejno dla (b) migotania typu-A i typu-B,⁶⁴ (c) typu-C⁶⁶ oraz (d) typu-D opisującego możliwość rekombinacji promienistej w ramach dwóch kanałów relaksacji, tj. relaksacji ekscytonowej oraz relaksacji z udziałem jasnych defektów.²⁷

Jak zostało to pokazane przez Gallanda i in.,⁶⁷ oddziałując na powierzchnię za pośrednictwem metod elektrochemicznych istnieje możliwość przeładowania powierzchni tak, aby zminimalizować lub wzmocnić procesy foto-ładowania (rys. 7b). Migotanie typu-A jest jednym z częściej obserwowanych typów migotania w KK CdSe. W szczególności, dotyczy to KK typu rdzeń-powłoka, dla których silne relaksacje Augera można minimalizować za pośrednictwem grubości naniesionej powłoki.^{67,68} KK świecące tym mechanizmem mają zwykle wysokie wartości QY oraz stosunkowo długie czasy zaniku luminescencji. W przypadku śladów luminescencji daje się zaobserwować dość wyraźną izolację dwóch poziomów intensywności, które odpowiadają stanom ON i OFF.

Drugim z ekscytonowych typów migotania jest migotanie typu-B. Typ ten bywa również określany jako migotanie HC (ang. hot carrier blinking). Mechanizm ten został po raz pierwszy przedstawiony eksperymentalnie przez Gallanda i in.⁶⁴ Cechą charakterystyczną dla tego typu

migotania jest widoczny na dystrybucjach FLID spadek liczby detekowanych fotonów, który nie jest powiązany ze zmianą w wartości średniego czasu zaniku (rys. 7b). Podobnie jak w przypadku migotania typu-A tak i w tym przypadku migotanie związane jest z procesami kinetycznymi z udziałem poziomów defektowych. W przeciwieństwie jednak do powierzchniowego pułapkowania dochodzi tu do wychwytywania gorących ekscytonów.⁶⁴ Uwolnienie gorących ekscytonów z pułapek prowadzi natomiast do ich nieradiacyjnej relaksacji do pierwszych stanów wzbudzonych oraz relaksacji promienistej zachodzącej z czasem charakterystycznym τ_X . Ze względu na to, że uwolniony ekscyton ma możliwość relaksować promieniście ze swoim czasem charakterystycznym na dyspersjach FLID, widoczny jest jedynie spadek intensywności emitowanych fotonów, jak pokazano na rys. 7.

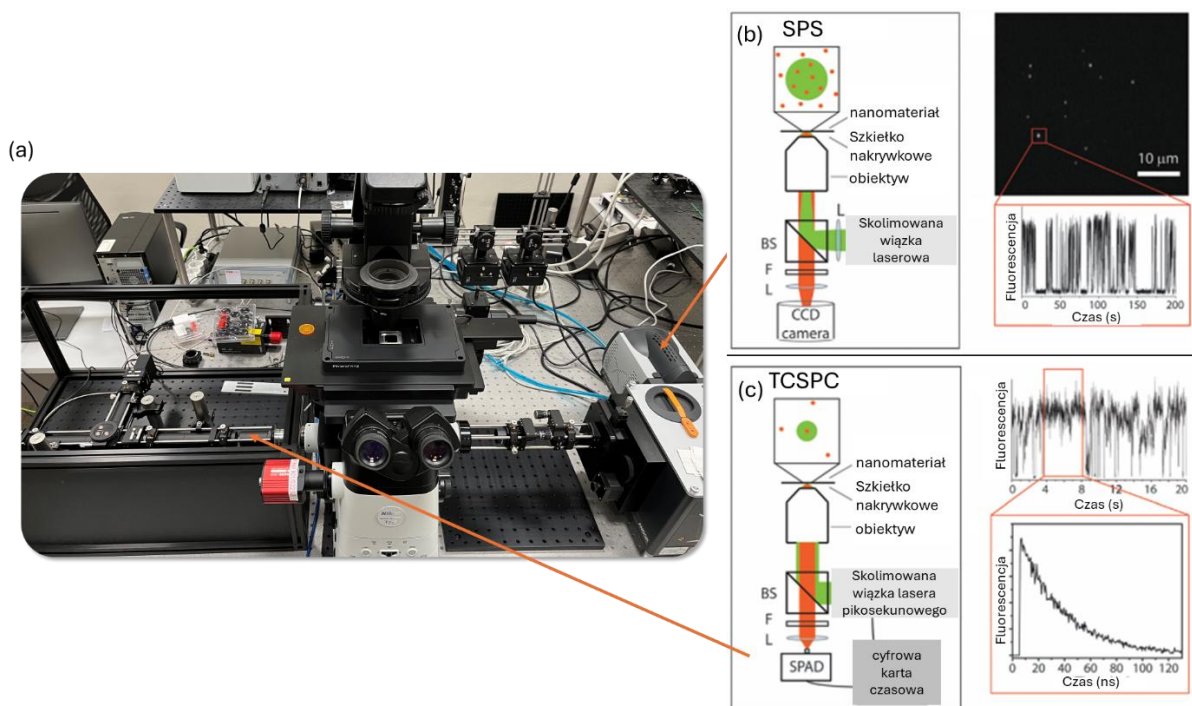
Ostatnim z grupy modeli ściśle ekscytonowych jest migotanie typu-C.⁶⁶ Model ten znany jest również jako BC-blinking i jest tożsamy z modelem MRC (ang. multiple recombination centers) przedstawionym przez Francuzova.⁶⁹ W przeciwieństwie do pozostałych typów migotania, ten znany jest z liniowej dyspersji widocznej na dystrybucjach FLID (rys. 7). Podobnie jak w przypadku poprzednich modeli, tak i tutaj szczególna kinetyka z udziałem defektów jest swego rodzaju modulatorem dla procesów radiacyjnych. W tym przypadku jednak kanały relaksacji niepromienistej włączane są w sposób losowy i zależny od czasu. Liniowa zależność widziana na dyspersjach FLID stanie się jaśniejsza, jeśli spojrzymy na następujące równanie. Jak wiadomo intensywność luminescencji (I) jest proporcjonalna do wydajności kwantowej QY , a zatem wprost proporcjonalna do stałej procesów radiacyjnych k_r i odwrotnie proporcjonalny do sumy procesów radiacyjnych i nieradiacyjnych k_{nr} . Jeśli uwzględnimy losową w czasie aktywację i dezaktywację kanałów relaksacji niepromienistej otrzymamy następującą zależność $I \propto QY = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}(t)} = \tau(t)k_r = \frac{\tau(t)}{\tau_r}$.⁶⁶ Procesy radiacyjne będą ulegać zmianom w zależności od tego, jak zmieniają się dostępne, losowe ścieżki nieradiacyjne w czasie.⁶⁶ Można zaobserwować również wzrost intensywności pasma z powodu emisji ekscytonów z poziomów gorących ekscytonów w relaksacji KK.^{70,71}

Trzeba też wspomnieć, że opisane modele migotania nie muszą się wykluczać. Oznacza to, że jest czymś zupełnie normalnym, że pojedyncza KK może charakteryzować się migotaniem typu mieszanego, np. A + C lub B + C. Podobne wzorce były już obserwowane w literaturze.^{17,18}

Nieco innym typem migotania, który wykracza poza wcześniejsze modele i zaliczany jest do zupełnie innej kategorii oznaczony jest jako typ-D (ang. defects blinking). Powodem, dla którego został on wydzielony do osobnej kategorii jest to, że zakłada on więcej niż jeden kanał dla relaksacji promienistej.²⁷ W najprostszej postaci model zakłada emisję fotonów w efekcie relaksacji ekscytonowej oraz dodatkowy kanał, który związany jest z promienistą relaksacją z udziałem jasnych defektów. W modelu tym defekty nie są już jedynie typem modulatora dla ekscytonu, ale mogą tworzyć swój własny wzór migotania. Warto zaznaczyć, że ślady migotania dla ekscytonu i ślady emisji defektowej będą miały różne cechy. Wynika to z podstawowych warunków jakie są wymagane dla utworzenia stanu ciemnego w KK. Z poprzednich rozważań wiadomo, że ekscyton jest wrażliwy na zaburzenia ładunkowe i relaksacje Augera. Relaksacje defektowe nie będą wrażliwe na tego typu procesy. Mamy zatem sytuację, w której relaksacja ekscytonowa jest zależna od kinetyki na defektach, jednak kinetyka na defektach nie zależy od kinetyki ekscytonowej. Z tego powodu, konieczne było określenie warunków dla utworzenia stanu ciemnego w przypadku relaksacji z udziałem jasnych defektów. Stosowne schematy zostały pokazane na rys. 7d. Jak do tej pory zidentyfikowano dwa schematy utworzenia stanu ciemnego w przypadku emisji z udziałem defektów. Schematy te obejmują zmianę stanu ładunkowego na defekcie, co wiąże się z przełączeniem defektu ze stanu radiacyjnego w nieradiacyjny oraz konkurencję między defektami dwóch typów. Przykładowa dyspersja FLID jaką uzyskuje się dla migotania typu-D została pokazana na rys. 7a.

2.2.2. Metody pomiaru emisji z pojedynczych KK

Pomiar emisji fotonów z pojedynczych KK wymaga zastosowania specjalistycznych technik detekcji. Pomiary tego typu stanowią znaczne wyzwanie, które związane jest z dokładnym pomiarem szybko zmieniającej się w czasie intensywności fotonów emitowanych przez pojedyncze cząstki. W tym kontekście, techniki pomiaru pojedynczych cząstek stają się niezwykle wartościowym narzędziem. Zastosowanie tego podejścia przyczynia się do eliminacji problemów związanych z heterogenicznością materiałów, a także umożliwia identyfikację subtelnych zmian w ich zachowaniu, co jest istotne dla pełniejszego zrozumienia ich właściwości na poziomie mikroskalowym. Z tego powodu, w pracy zastosowano dwie metody pomiarowe. Jedną z nich jest spektroskopia pojedynczych cząstek z wykorzystaniem technik obrazowania mikroskopowego (SPS, ang. single particle spectroscopy).²³ Drugą natomiast jest czasowo-rozdzielcze zliczanie i korelacja pojedynczych fotonów (TCSPC, ang. time-correlated single photon counting) emitowanych przez pojedynczą KK. Ze względu na wzajemną komplementarność, obie techniki pomiarowe zostały wybrane jako narzędzia z wyboru do charakteryzacji pojedynczych nanocząstek syntezowanych i badanych w ramach doktoratu. Zdjęcie stosowanego systemu pomiarowego oraz schematyczne ujęcie różnic między oboma technikami pokazano na rys. 8. Zagadnienia omówione w tym rozdziale obejmują kluczowe zasady działania oraz praktyczne zastosowania opisanych technik pomiarowych. Skuteczność tych technik w badaniach nanomateriałów potwierdzona jest poprzez analizę przypadków, co stanowi punkt wyjścia do dalszych badań i zastosowań w nanotechnologii.



Rys. 8. (a) Fotografia mikroskopu fluorescencyjnego wykorzystanego w badaniach, stanowiącego kluczowy element dwóch układów pomiarowych dla pojedynczych cząstek (SPS). Schemat układu SPS wraz z przykładowym pomiarem przedstawiono na rysunku (b), natomiast schemat układu TCSPC wraz z przykładowym wynikiem pomiaru zaprezentowano na rysunku (c).⁷²

Na przełomie wieku spektroskopia optyczna na poziomie pojedynczej nano-cząstki (SPS) stała się potężną techniką umożliwiającą badanie indywidualnego zachowania cząsteczek w nanoskali. Umożliwiło to rejestrację różnych właściwości optycznych, takich jak polaryzacja emitowanego światła, widmo spektralne, czy też czas zaniku luminescencji.⁷³ Technika ta, polega na wzbudzeniu wiązką lasera

pojedynczych cząstek znajdujących się na szkiełku mikroskopu fluorescencyjnego, jak pokazano na rys. 8. Typowe wartości przekroju czynnego na absorpcję dla pojedynczej KK mieszczą się w zakresie σ od 10^{-15} do 10^{-11} cm². W związku z tym, tłumienie padającej wiązki laserowej jest bardzo niskie i mieści się w zakresie od 0,0001% do 1%.⁷⁴ Za odcięcie wiązki lasera od sygnału pochodzącego od próbki odpowiada zestaw filtrów fluorescencyjnych wraz z filtrem dichroicznym. Kluczowym aspektem w rozwoju tych technik było opracowanie detektorów o wysokiej czułości, zdolnych do detekcji pojedynczych fotonów. Zastosowanie mają tu zarówno detektory punktowe, tj. fotopowielacz lub fotodioda lawinowa, jak również detektory matrycowe, tj. linijki i kamery EM CCD lub CMOS.⁷⁵ Zaletą detektorów punktowych jest ich wysoka czułość oraz przystępna cena. Podstawową wadą natomiast jest brak informacji spektralnej. Przy ich zastosowaniu uzyskujemy jedynie sygnał skorelowany z detekcją fotonów. Nie mamy również wielkich możliwości odnośnie separacji spektralnej przychodzących fotonów. Z tego też powodu, detektory punktowe znalazły zastosowanie w technikach zliczania i korelacji pojedynczych fotonów z użyciem mikroskopowych układów konfokalnych (rys. 8).^{76–78} W przypadku użycia technik TCSPC informacją, którą uzyskujemy jest czas jaki upłynął od sygnału synchronizacji (impulsu lasera) do momentu detekcji fotonu na detektorze. Te czasy często służą do rejestrowania pojedynczych fotonów, co jest przydatne w przetwarzaniu informacji o procesach relaksacji w mierzonym układzie.⁷⁹ W przypadku wykorzystania detektorów matrycowych czułych na pojedyncze fotony, tj. EM CCD, poza liczbą detekowanych fotonów uzyskujemy również informację o przestrzennym rozkładzie intensywności, co w konsekwencji daje nam możliwość rzeczywistego obrazowania emisji pochodzącej z pojedynczych KK. Sprzęgając tego typu detektory ze spektrografem, uzyskujemy również możliwość obrazowania widma emisyjnego dla pojedynczych KK. Jest to niezwykle cenna właściwość, ponieważ pomiary prowadzone w ramach TCSPC nie dają żadnych informacji spektralnych. Z tego też powodu, pomiary pojedynczych KK z wykorzystaniem EMCCD oraz TCSPC są wzajemnie komplementarne, dostarczając pełniejszy zestaw danych pomiarowych.^{72,75}

Warto zawsze mieć na uwadze, że nawet przy stosowaniu detektorów czułych na pojedyncze fotony, rozdzielczość obrazowania jest zawsze ograniczona limitem dyfrakcyjnym. Oczywiście istnieje szereg metod pozwalających na zejście poniżej tego limitu, takich jak: mikroskopia STED (ang. stimulated emission depletion), gdzie próbka jest oświetlana dwoma wiązkami światła: wiązką podstawową (do wzbudzenia fluorescencji) i wiązką STED (do dezaktywacji fluorescencji), co pozwala na wyeliminowanie fluorescencji spoza obszaru pomiarowego,⁸⁰ PALM (ang. photoactivated localization microscopy), gdzie wykorzystuje się specjalne fluorofory, które mogą być aktywowane do emisji światła w określonych warunkach, co pozwala na lokalizację pojedynczych cząsteczek z bardzo dużą precyzją oraz STORM (ang. stochastic optical reconstruction microscopy), gdzie wykorzystuje się stochastyczną aktywację i dezaktywację fluoroforów,⁸¹ a także mikroskopia bliskiego pola SNOM (ang. scanning near-field optical microscope), która wykorzystuje sondę umieszczoną bardzo blisko próbki.⁸² Z tego powodu, przy pomiarach KK konieczne jest szczególne zwracanie uwagi na wystarczającą separację pojedynczych cząstek w badanym obszarze. SPS pozwala na prześledzenie zmiany widma luminoforu w funkcji czasu, w zakresie siły sygnału oraz przesunięć widma.

2.2.3. Koncepcja kwazi-molekuł z KK

Ze względu na swoją „zero-wymiarowość” oraz dyskretny charakter poziomów energetycznych, pojedyncze KK nazywane są czasem sztucznymi atomami. Analogię tę można uznać za trafną, ponieważ wspomniany zestaw dyskretnych poziomów energetycznych można traktować analogicznie do poziomów atomowych w atomie. Mogą one wchodzić w interakcje między sobą, które przypominają tworzenie wiązań atomowych. W związku z tym, na pewnym poziomie abstrakcji można postrzegać pojedynczą KK jako element składowy zorganizowanych nano-struktur wyższego rzędu, tzw. kwazi-molekuł z KK (QDM, ang. quantum dots molecules). Istotną cechą QDM, która odróżnia je od zwykłych agregatów z KK jest ich intencjonalnie uporządkowana struktura przestrzenna. Pomimo

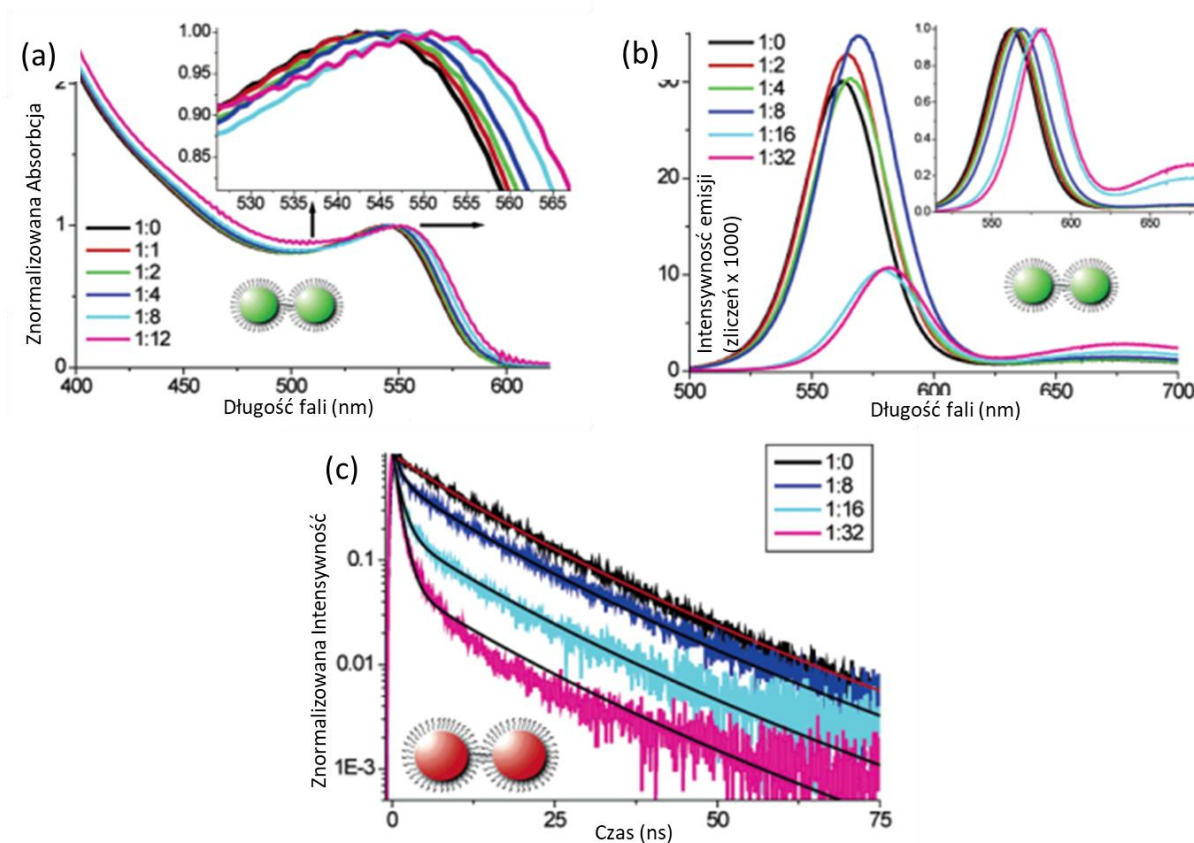
narzucającej się analogii między atomami i molekułami QDM, należy jednak postrzegać je w nieco inny sposób. Atomy tworzące molekułę dają wkład w symetrię oraz zestaw orbitali molekularnych, które określone są przez rozkład gęstości elektronowej. W efekcie, właściwości optyczne molekuly zdeterminowane są przez strukturę elektronową cząsteczki. Odpowiednie przejścia elektronowe między stanem wiążącym i antywiązącym danego orbitalu odpowiadają za absorpcję/emisję fotonu. Układy QDM nie mają w tym przypadku pełnej analogii do molekuł. QDM należy postrzegać raczej jako oddziałujące ze sobą systemy, którymi są KK. W przypadku silnego oddziaływania KK-KK istnieje możliwość utworzenia orbitali elektronowych między KK.^{83,84} Obecność orbitali wpłynie na zachowanie układu KK-KK, jednak wciąż każda z KK będzie mogła emitować fotony w sposób indywidualny. Zatem połączenie kropek kwantowych w oddziałujące układy prowadzi do efektu synergii, wynikającego z wzajemnych oddziaływań między nimi zachowując jednak własną indywidualność. Podstawowym sposobem oddziaływania KK sprzężonych w bliskim polu jest transfer podstawowych wzbudzeń w wyniku procesów tunelowania.⁸⁵ Mamy zatem możliwość generacji ekscytonu w każdej z KK osobno, możliwość obsadzenia orbitali wspólnych (jeśli istnieją) oraz możliwość wymiany podstawowych wzbudzeń między KK w QDM. Oczywiście możliwość wymiany ekscytonu będzie zależna od wzajemnej lokalizacji poziomów elektronowych dla KK pełniących rolę donora i KK, która będzie pełnić rolę akceptora. Korzystając z możliwości jakie daje nam efekt uwięzienia kwantowego w KK, kontrolując rozmiar KK kontrolujemy położenie energetyczne poziomów HOMO i LUMO. W konsekwencji, istnieje teoretyczna możliwość uzyskania kierunkowego transferu ekscytonu w QDM. Jeśli ekscyton potraktować jako podstawowy nośnik informacji uzyskujemy teoretyczną możliwość kontrolowanego przekazywania informacji kwantowej.

Ta właściwość jest szczególnie interesująca w tworzeniu uporządkowanych sieci, które mogą znaleźć zastosowanie w przetwarzaniu informacji kwantowej.⁸⁶ Sam efekt oddziaływania czy też transferu ekscytonu między KK badany jest od wielu lat. Efekt transferu był szeroko badany w warstwach KK.⁸⁷ Pierwsze takie badania prowadzone na przełomie wieku dotyczyły gęsto upakowanych struktur złożonych z KK.⁸⁷ W takich układach, poszczególne KK mogą pełnić jednocześnie rolę donora i akceptora. Obserwowane przesunięcia maksimum emisji w kierunku niższych energii były skutkiem wygaszenia luminescencji mniejszej KK na skutek transferu ekscytonu do większej KK oraz wzrostu relaksacji Augera.^{88,89} Efekt transferu energii między KK uformowanymi w warstwy próbowano również wykorzystać w budowie tranzystorów polowych,⁸⁷ diod półprzewodnikowych oraz ogniw słonecznych.⁹⁰ Ciekawym przykładem może być transfer energii w stosie KK lub nano-płytek.⁹¹ Ekscyton w takim układzie może swobodnie się poruszać między zorientowanymi względem siebie w płaszczyźnie-Z nano-płytek. W układzie tym, pojedyncza nano-płytką odpowiada studni kwantowej, natomiast stos płytek realizuje strukturę wielokrotnej studni kwantowej. Zaobserwowano dużą zmianę w kinetyce relaksacji dla tego typu układów, która wpływała na spadek wydajności kwantowej, skrócenie czasu życia i pojawienie się pasma o niższej energii właściwego dla energii relaksacji ekscytonu pułapkowanego na defektach powierzchniowych. Ze względu na dużą anizotropię układów, transfer zachodzi pomiędzy płytkami o równocennej przerwie energetycznej. Z powyższych względów, większy udział miały przejścia Augera o szybszym czasie rozpadu, a rolę akceptora pełniły płytki o dużej ilości poziomów defektowych.⁹¹⁻⁹³

Pierwsze prace nad intencjonalnym wytworzeniem QDM były realizowane w latach 90-tych ubiegłego wieku. Prace te były prowadzone z wykorzystaniem technik epitaksjalnych, w szczególności MBE (ang. molecular beam epitaxy) i przyniosły pierwsze dowody na formowanie się między nano-cząstkami elektronowych funkcji falowych typu molekularnego.⁸³ Pierwsze prace dotyczące syntezy QDM z wykorzystaniem koloidalnych kropek kwantowych zostały przedstawione przez Hughesa i in. w roku 2014.⁹⁴ W pracy tej, po raz pierwszy zastosowano metodę zorientowanego (intencjonalnego) łączenia się pojedynczych monomerów w postaci KK PbSe w układy dimerowe PbSe-PbSe. Kolejne prace dotyczące tematyki syntezy QDM CdSe-CdSe z wykorzystaniem podłoża stałego zostały

opublikowane na przestrzeni ostatnich paru lat przez Cui i in.⁹⁵ Dibeneditto przeprowadzał badania nad wpływem rodzaju linkera na syntezę dimerów KK-KK, natomiast Ondry⁹⁶ analizował wpływ sieci krystalicznej na oddziaływanie KK-KK.

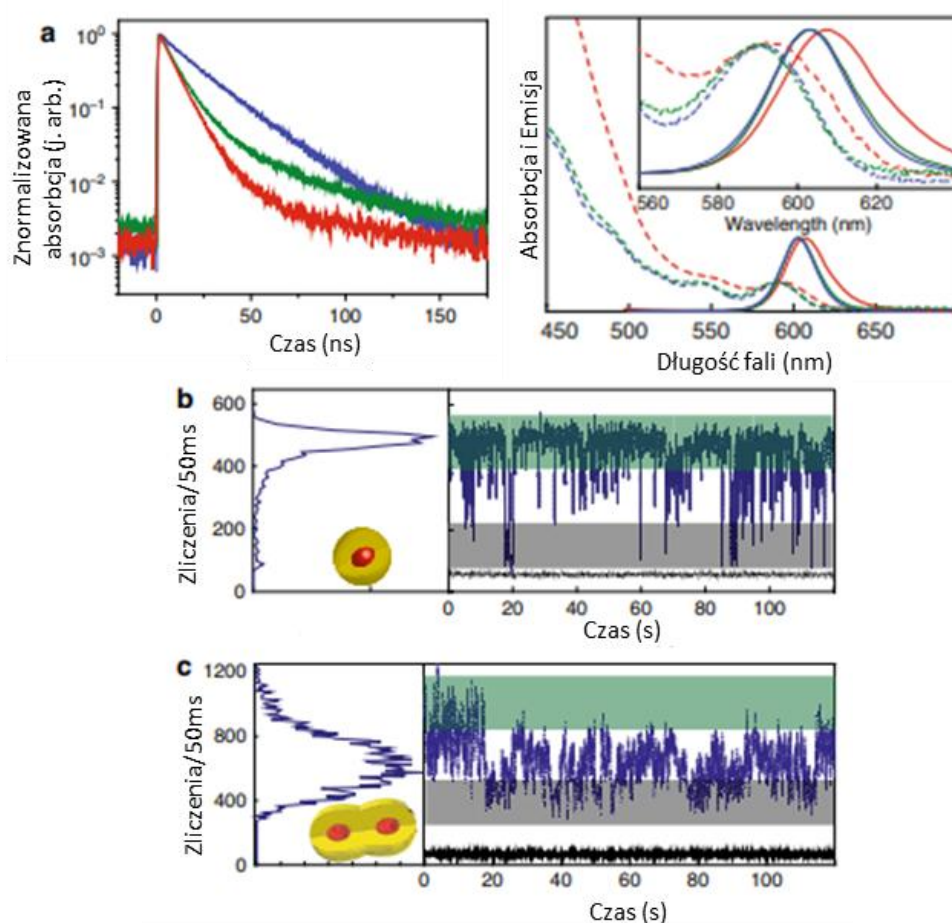
Od strony spektroskopowej QDM różnią się od pojedynczych KK. Doniesienia literaturowe wskazują na przesunięcia pasm dotyczących absorpcji/emisji w kierunku niższych energii dla sprzężonych KK. W przypadku klasycznej spektroskopii prowadzonej z roztworów koloidalnych widoczne jest również wyraźne skrócenie czasu zaniku luminescencji w porównaniu do pojedynczych KK. Przesunięcie to jest tym większe, im więcej obecnych jest sprzężonych molekuł w roztworze względem pojedynczych KK.⁹⁷ Przykładowe widma uzyskane przez R. Koole zostały przedstawione na rys. 9. W badaniach łączono KK poprzez prostą metodę dodawania linkerów ditiolowych do roztworu. Wraz ze wzrostem jego stężenia wzrastała ilość połączonych KK oraz wielkość formowanych agregatów zawierających 2, 3 lub 4 KK. Dla próbek o większej zawartości linkera oraz obecności większych agregatów zaobserwowano wygaszenie emisji oraz przesunięcia emisji w kierunku niższych energii, sięgające nawet 74 meV względem KK izolowanych. W tych badaniach zauważono również zmianę charakteru krzywych zaniku luminescencji z wykładniczego, charakterystycznego dla pojedynczych KK na dwuwykładniczy. Krótszą składową czasu zaniku o czasie 0,08 ns⁻¹ wiązano z ekscytonowym zanikiem natomiast dłuższą składową 1 ns⁻¹ interpretowano jako zanik luminescencji elektronów transferowanych z donorowej KK.⁹⁷



Rys. 9. Pomiary widm absorpcji (a) i emisji (B) oraz zaniku luminescencji (C) dla sprzężonych KK syntezowanych w roztworze z wykorzystaniem linkera 1,6-heksylditiol nadań prowadzonych przez R. Koole.⁹⁷

Synteza w roztworze nie gwarantuje dobrej kontroli wytwarzania QDM. Ostatnie protokoły syntezy przedstawione przez grupę prof. Banina wskazują jednak na możliwość bardzo selektywnej

syntezy QDM.⁹⁵ Protokoły te opisują możliwość selektywnego łączenia koloidalnych KK z wykorzystaniem innych nanocząstek, tj. SiO_2 pełniących rolę stratnego szablonu do kotwiczenia KK. Uzyskane wyniki wskazują na bardzo wysoką selektywność oraz wysoki uzysk przy syntezie struktur typu KK-KK. Prace te były realizowane dla KK o strukturze rdzeń/płaszcz. W szczególności były to KK typu-I w postaci CdSe/ZnS . Zaproponowana przez tę grupę metoda syntezy sprowadza się do sekwencyjnego kotwiczenia KK na powierzchni nanocząstek SiO_2 , usunięcia połączonych dimerów z powierzchni SiO_2 oraz ich spiekania. W zastosowanym protokole dystans pomiędzy połączonymi KK zdefiniowany jest wyłącznie poprzez podwojoną grubość powłoki ZnS . Uzyskane dimery charakteryzowano z wykorzystaniem klasycznej spektroskopii roztworów koloidalnych, jak również z wykorzystaniem spektroskopii pojedynczych cząstek.⁹⁵ Skorelowano również siłę sprzężenia między KK w funkcji grubości powłoki ZnS . Uzyskane wyniki zostały przedstawione na rys. 10. Widoczne jest wyraźne przesunięcie pasm absorpcji oraz emisji dla układu oddziałujących KK. Daje się również zauważyć silne skrócenie czasu zaniku luminescencji (rys. 10a) związane ze sprzężeniem. Skrócenie to jest tym silniejsze, im mniejsze KK wykorzystano do syntezy oraz cieńszą powłokę miały KK.



Rys 10. Efekt sprzęgania blisko-polowego między dwoma KK (a) w obrazie stacjonarnej oraz czasowo-rozdzielczej spektroskopii luminescencji z układu koloidalnego. Kolorem niebieskim oznaczono koloidalne KK, kolorem zielonym dimer z KK CdSe/ZnS o cienkiej powłoce ZnS oraz kolorem czerwonym dimer o pogrubionej powłoce ZnS . (b) Ślad zmian intensywności luminescencji dla izolowanej KK CdSe/ZnS oraz (c) ślad luminescencji dla dimeru CdSe/ZnS-CdSe/ZnS .⁹⁵

Ślady luminescencji uzyskane w grupie prof. Banina z wykorzystaniem spektroskopii pojedynczych cząstek zostały przedstawione na rys. 10b i rys. 10c. W przypadku śladu luminescencji dla pojedynczej KK CdSe/ZnS daje się zaobserwować wyraźny stan jasny zlokalizowany dla blisko 500

zliczeń fotonów przypadających na 20 ms interwał. Stan jasny dominuje na przestrzeni całego czasu pomiaru i jest przerywany stosunkowo krótkimi stanami ciemnymi, redukującymi emisję niemal do zera. Obecność pośrednich stanów ciemnych i zmniejszonej, ale niezerowej intensywności, tzw. stanów szarych jest wynikiem przyjętej podstawy czasu dla interwałów zliczania fotonów, tj. 20 ms oraz obecności bardzo krótkich stanów ciemnych. Skrócenie interwału zliczania z 20 ms do 10 ms pozwoliłoby uzyskać znacznie dokładniejszy obraz stanów ciemnych. Pomiar dla dimeru KK-KK prezentuje zupełnie inny charakter kinetyki (rys. 10c). Należy podkreślić, że wyniki przedstawione przez Banina dotyczą sytuacji, w której zliczane są wszystkie fotony emitowane przez dimer. Nie da się zatem rozróżnić, który foton został wyemitowany przez którą KK. Po części jest to konsekwencją pomiaru dimerów syntezowanych z KK tych samych rozmiarów.

Pierwszą istotną różnicą w stosunku do izolowanej KK jest zmiana rejestrowanej liczby zliczeń fotonów. W przypadku dimeru, daje się zaobserwować intensywności emisji na poziomie 1200 fotonów/20 ms. To więcej niż dwukrotność liczby zliczeń dla pojedynczej KK. Daje się również zaobserwować bardzo silne fluktuacje luminescencji oraz bardzo szeroki rozkład intensywności. Pewnym ustalonym poziomem jest teraz poziom 500 zliczeń na 20 ms, co jest wartością typową dla pojedynczej KK. W przypadku dimeru nie daje się również zaobserwować wyraźnych stanów ciemnych.

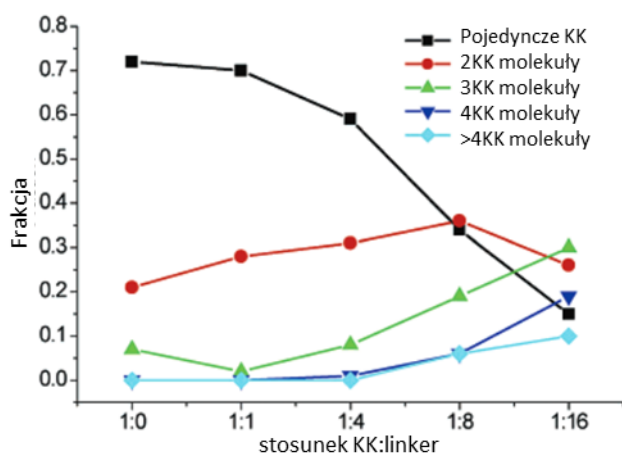
Jak można zaobserwować na przedstawionym przykładzie, systemy budowane z oddziałujących KK tworzą układy o bardzo skomplikowanej kinetyce procesów relaksacyjnych. Sposób oddziaływania między sprzężonymi KK będzie bowiem zależny od bardzo wielu czynników, tj. wymiar oddziałujących KK, rodzaj KK (rdzeń czy rdzeń/płaszcz), rodzaj płaszcza oraz typ struktury rdzeń/płaszcz (typ-I, typ-II lub inwersyjny), czy też siła sprzężenia, która może być regulowana za pomocą długości łańcucha molekularnego służącego do wzajemnego połączenia KK. Jeśli układy tego typu mają zostać zastosowane do przetwarzania informacji kwantowej, gdzie ekscyton będzie traktowany jako podstawowa jednostka informacji (podobnie jak bit w systemach cyfrowych), trzeba zrozumieć w jaki sposób i w jakim stopniu procesy kinetyczne mające wpływ na formowanie stanów ciemnych będą oddziaływać na możliwości transferu ekscytonu w kwazi-molekułach lub sieciach budowanych z KK.

Musimy zatem w pierwszej kolejności nauczyć się budować tego typu struktury oraz lepiej zrozumieć problemy jakie będą stały na przeszkodzie efektywnego transferu informacji w ramach QDM.

2.3. Synteza układów bi-molekularnych

Historycznie pierwsze syntezy sprzężonych układów KK-KK były prowadzone metodą epitaksjalną, która umożliwia lepszą kontrolę lokalizacji ułożenia geometrycznego takich układów. Niemniej jednak, struktury podwójnych kropek kwantowych wyhodowanych metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) posiadają pewne ograniczenia. Po pierwsze, rozmiar kropek kwantowych otrzymanych tą metodą jest większy niż kropek koloidalnych. Z drugiej strony, osadzenie na podłożu wymusza znaczne odległości między nimi. Ogranicza to tunelowanie funkcji falowej między studniami kwantowymi, co zmniejsza siłę sprzężenia. Ogranicza to ich zastosowanie do pracy w niskich temperaturach, zwłaszcza w specjalistycznych zastosowaniach kriogenicznych.^{98–100}

Badania nad możliwościami modyfikacji ligandów powierzchniowych z wykorzystaniem koloidalnych KK skłoniły badaczy do syntezy kwazi-molekularnych układów o większej sile sprzężenia i lepszym potencjale samoorganizacji takich struktur. Początkowo, metody otrzymywania sprzężonych układów opierały się na tworzeniu warstwowych układów metodą adsorpcji jonowej kolejnych warstw SILAR (ang. successive ionic layer adsorption and reaction). Układy te były tworzone poprzez wzrost warstwy barierowej pomiędzy dwoma studniami kwantowymi. Metoda ta może zostać wykorzystana do stworzenia wielowarstwowych koloidalnych KK pomiędzy którymi można zaobserwować efekty sprzężenia.^{101,102} Podobne układy koloidalne wykazują systemy typu kropka w pręcie.¹⁰³ Układy takie mają jednak niską barierę separacji ładunku. Innym przykładem jest próba tworzenia supersieci bazujących na tworzeniu pojedynczych warstw tworzonych z koloidalnych KK. Do łączenia KK wielokrotnie wykorzystywano linkery organiczne, które pełniły funkcję separatorów.^{3,90}



Rys. 11. Zmiana zawartości frakcji agregatów KK wraz ze zmianą zawartości linkera 1,6-heksyloditiolu podczas syntezy QDM.⁹⁷

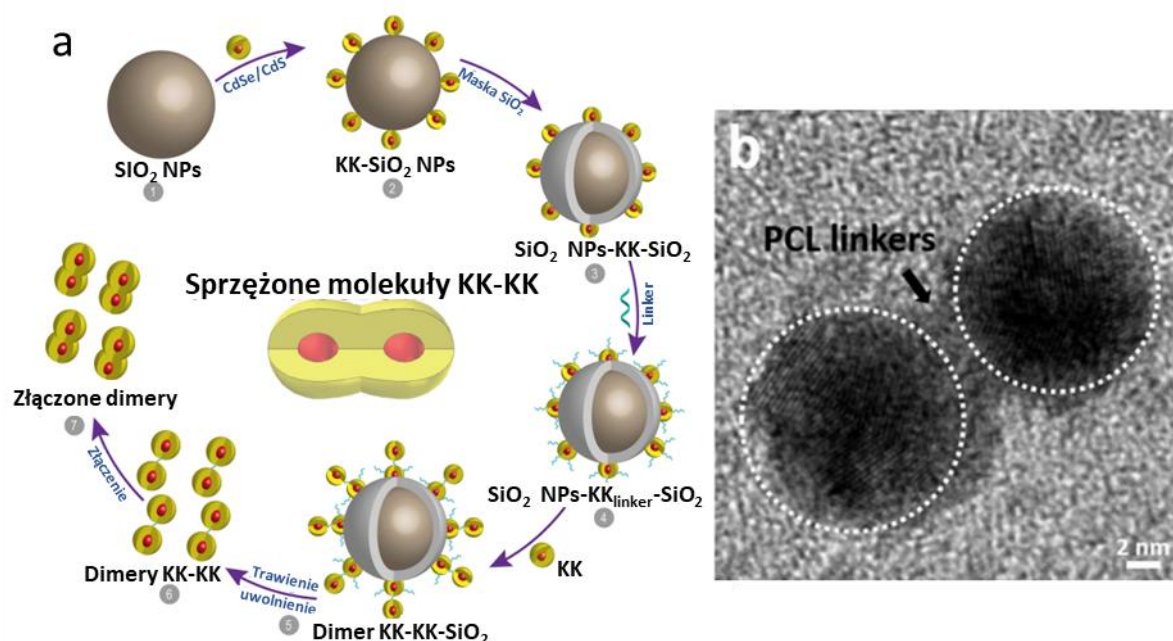
Dalszy rozwój metod syntezy pozwolił łączyć koloidalne KK w bardziej intencjonalny sposób. Takie układy mogą być syntezowane w analogi do cząsteczek molekularnych. Tak jak cząsteczka wodoru czy tlenu zbudowana jest z dwóch identycznych atomów połączonych wiązaniem molekularnym, tak KK mogą być syntezowane w układy składające się z dwóch nierozróżnialnych KK połączonych linkerami tioliowymi lub aminowymi. Do takich wniosków doszło wielu badaczy, którzy postanowili syntezować takie układy najpierw w roztworze, a potem na podłożu stałym. Synteza w roztworach okazała się wysoce efektywna. Badania Rolf Koole i in.⁹⁷ dotyczyły łączenia koloidalnych KK CdTe pokrytych alliloaminą jako ligandem powierzchniowym. Łączenie KK zachodziło w temperaturze 50°C w roztworze alliloaminy w czasie 4 godzin, do którego dodawano różne stężenia 1,6-heksyloditiolu. Badania te pokazały, że istnieje możliwość kontrolowania procentowego udziału

sprężonych/połączonych KK w roztworze kontrolując stężenie ligandu ditiolowego oraz czas łączenia, co zostało przedstawione na rys. 11. Można zaobserwować, że ilość pojedynczych KK spada wraz ze wzrostem stężenia linkera, rośnie natomiast zawartość większych agregatów. Korelacja wzrostu nanostruktur o większej liczbie KK wraz ze wzrostem stężenia molekuł linkera wydaje się w tym przypadku całkowicie zrozumiała. W przypadku tego typu syntez nie ma również możliwości blokowania oraz spowalniania ich wzrostu.

Bardziej selektywną metodę łączenia koloidalnych KK w układy podwójnych KK przedstawił Jiabin Cui i inni.⁹⁵ Przedstawione protokoły bazowały na wcześniejszych doświadczeniach dotyczących osadzania i łączenia nanocząstek złota.¹⁰⁴ Opracowane dla nanocząstek złota protokoły były związane z uzyskaniem podwójnych nanocząstek Au wykazujących efekt sprzężenia plazmonowego. W swoim protokole syntezy, Cui wykorzystał koloidalny nośnik/szablon stratny w postaci nanocząstek SiO₂ syntezowanych z MPTMS. Tego typu krzemionka ma tiolowe ligandy, które można wykorzystać do przyłączenia koloidalnych KK. W tym przypadku były to KK rdzeń-powłoka CdSe/CdS. Sama synteza ma charakter wieloetapowy. W pierwszym kroku prowadzi się syntezę szablonu z wykorzystaniem MPTMS ((3-merkaptopropyl)trimetoksylsilan). Zastosowanie tego prekursora pozwala uzyskać krzemionkę na której powierzchni obecne są ligandy tiolowe. W syntezie dimerów złota stosowano też z sukcesem ligandy aminowe lub kwasów organicznych.^{105–107} Wybór podłoża ma krytyczny wpływ na proces uwalniania dimerów KK-KK z nanocząstek SiO₂ po procesie syntezy. Wykorzystując ligandy z grupami aminowymi, grupie Hoon Cha i in.¹⁰⁸ udało się opracować syntezę, w której dokonano ściągnięcia dimerów nanocząstek złota na szklanych płytkach. Proces uwalniania połączonych nanocząstek odbywał się w wyniku odłączania grup aminosilanowych z powierzchni szkła pod wpływem działania wodnego roztworu NaOH (1 mM). Choć ta metoda jest efektywna, nie można jej wykorzystać do koloidalnych KK pokrytych ligandami organicznymi, przez które wykazują hydrofobowe właściwości. W drugim kroku syntezy Cui przyłącza KK do powierzchni szablonu, reakcja ta odbywała się samoistnie w środowisku etanolu. W następnym kroku kotwiczone są KK na powierzchni krzemionki dodając roztwór aminowy oraz tetraetoksylsilan. Dodatkowo, proces ten przykrywał ligandy tiolowe na krzemionce MPTMS zapobiegając kolejnym przyłączeniom KK do powierzchni krzemionki. Następnie wykorzystano tetratiolowy linker o wysokiej wydajności łączenia KK: tetra(3-merkaptopropionian)pentaerytrytu (ang. pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate)) (PTMS). Rodzaj zastosowanego linkera ma duży wpływ na syntezę dimerów. Została tu zastosowana metoda wymiany ligandów powierzchniowych, w których najefektywniejszymi są ligandy tiolowe. Pozostałe zastosowane w pracy ligandy zawierające dwie grupy tiolowe, takie jak 1,8-oktaneditiol były wykorzystywane w syntezie sieci koloidalnych KK.¹⁰⁹ Stosując odpowiedzenie linkery można kontrolować odległość pomiędzy KK. Grupa Hoon Cha i in. badała wpływ ditiolowych linkerów na dimery Au. Lepszy kontrast nanocząstek złota na zdjęciach TEM umożliwił pomiary odpowiednich przerw pomiędzy cząsteczkami, przy zastosowaniu następujących linkerów i uzyskanych odległości: etylenoditiolowy 0,7 nm; propylenoditiolowy 0,8 nm; butylenoditiolowy 0,9 nm; pentylenoditiolowy 1,0 nm; heksylenoditiolowy 1,1nm; oktylenoditiolowy 1,3nm; i decylenoditiolowy 1,6 nm.¹⁰⁸ Niestety nie znaleziono odpowiednich doniesień dla odległości pomiędzy syntezowanymi układami opierającymi się o KK. Ocena odległości może jednak nie być jednoznaczna, badania nad połączonymi nanocząstkami złota przy zastosowaniu linkera polimerowego poli-ε-kaprolakton(SH)₂ wykazały dużą rolę skręcalności łańcucha na odległość pomiędzy złączonymi cząstkami. Zaobserwowano zmianę położenia pasma plazmonowego w kierunku niższych energii o 6 nm, w wyniku zmiany polaryzowalności rozpuszczalnika toluen/heksan z 5/5 do 5/2.¹⁰⁶ Skręcalność łańcucha organicznego może wpłynąć na odległość pomiędzy nanocząstkami. Na rys. 12b przedstawiono zdjęcie połączonych nanocząstek złota z widocznym pomiędzy nimi linkerem. Może mieć ono szczególny wpływ przy pomiarach TEM, AFM lub pojedynczych cząstek, dla których podczas preparatyki znacząco zmienia się polaryzacja otoczenia. Może mieć to wpływ na skręcalność linkera, a także jego swoistość i sztywność.

Stosowanie linkerów o różnej długości może nie gwarantować uzyskania liniowej zależności od odległości pomiędzy nanocząstkami.¹¹⁰

W następnej kolejności po złączeniu linkerów grupa Jiabin Cui i in.⁹⁵ wykonała uwalnianie dimerów CdSe/CdS z powierzchni krzemionki. W tym celu zwirowano próbkę zawierającą dimery-CdSe/CdS@SiO₂ (5000 obr./min, 5 min). Wprowadzono 2 cm³ mieszaniny 10% kwasu fluorowodorowego w rozpuszczalniku N-metyloformamidowym cały czas mieszając przez 10 godzin. Następnie, próbki odwirowano (6000 obr./min, 10 min) i przemyto dwukrotnie roztworem etanolu. Na zakończenie procesu, próbki ponownie rozproszono w 2 cm³ etanolu. Otrzymane dimery zabezpieczono dodatkową warstwą ZnS. W tym celu, dimery-CdSe/CdS (w 2 cm³ etanolu) zostały zmieszane z 2 cm³ ODE, 100 µl Cd-oleinianu (0,2 M) i 50 µl olejminy. Roztwór reakcyjny był odgazowywany pod próżnią w temperaturze pokojowej przez 30 minut, a następnie ponownie przez 30 minut w temperaturze 90 °C. Następnie mieszaninę reakcyjną podgrzewano do 180 °C przez 20 godzin. Otrzymane połączone cząstki zostały wytrącone za pomocą etanolu, a następnie ponownie rozproszono w 2 cm³ toluenu. Stosując powyższą reakcję otrzymywano próbkę zawierającą około 30% dimerów KK. Choć metoda ta wydaje się bardzo efektywna, zastosowanie kwasu fluorowodorowego powoduje częściowe strawienie powłoki KK. Przy zastosowaniu tej metody do bezpowłokowych KK CdSe zauważyliśmy ich trawienie. Na rys. 12a przedstawiono schemat syntezy tych dimerów.



Rys. 12. Przedstawienie procesu tworzenia połączonych cząsteczek KK-KK (a) Etap 1: Wytworzenie cząsteczek SiO₂. Etap 2: Przyczepienie KK do powierzchni cząsteczki SiO₂. Etap 3: Pokrycie powierzchni dodatkową cienką warstwą SiO₂ na QDs@SiO₂. Etap 4: Przytwierdzenie do powierzchni KK linkerami tetratiolowymi PTMS. Etap 5: Przyłączanie drugiej KK na powierzchni krzemionki. Etap 6: Trawienia podłoża stałego. Etap 7: Wzrost powłoki CdS na dimerach KK@KK.⁹⁵ (b) Reprezentatywne zdjęcie TEM połączonych nanocząstek Au za pomocą skręconego ligandu poli-ε-kaprolakton(SH)₂.¹⁰⁶

2.4. Teza oraz cele pracy

Sformułowana w ramach pracy doktorskiej teza zakłada, że **istnieje możliwość lepszego zrozumienia procesów kinetycznych oraz śledzenia procesów transferu ekscytonów w kwazi-molekułach z KK na drodze separacji rejestrowanych fotonów pod względem źródła, z którego pochodzą**. Zakłada się również, że postulowane rozwiązanie jest możliwe do realizacji poprzez rozdzielanie spektralne fotonów emitowanych przez KK tworzące kwazi-molekułę.

Szczegółowe cele pracy obejmują:

- Opracowanie protokołów syntezy najprostszych form kwazi-molekuł z KK jakimi są dimery KK-KK. Protokoły te będą obejmować syntezy dimerów bazujących na koloidalnych KK bez powłoki oraz KK o strukturze rdzeń/powłoka typu-I. Ze względu na konieczność separacji fotonów względem źródła emisji wykorzystane zostaną KK emitujące w różnych zakresach spektralnych.
- Synteza dimerów koloidalnych KK o różnej sile sprzężenia między oddziałującymi KK.
- Charakteryzację spektroskopową koloidalnych układów z wykorzystaniem klasycznych metod spektroskopii absorpcyjnej i emisyjnej.
- Przewidywania teoretyczne dotyczące procesów kinetycznych możliwych w ramach oddziaływania między dwoma KK.
- Analizę kinetyki z wykorzystaniem metod spektroskopii pojedynczych cząstek włączając w to pomiar czasowych śladów emisji z rozdzielczością spektralną oraz rozdzieloną spektralnie analizę kinetyki w oparciu o detekcję i korelację w czasie pojedynczych fotonów.

3. Opracowane protokoły syntezy dimerów KK-KK

3.1. Materiały

W ramach opracowanych protokołów syntez wykorzystano następujące odczynniki: 1,2-etyloditiol 98% Sigma Aldrich, 1,6-heksanoditiol 96% (hex-SH) Sigma Aldrich, 1,8-oktanoditiol (oct-SH) 97% Sigma Aldrich, 1-oktadekan 90% Sigma Aldrich, (3-Merkaptopropyl)trimetoksylsilan (MPTMS) 95% Sigma Aldrich, aceton 99,5% POCH, alkohol etylowy 96% POCH, chloroform 99,8% Stanlab, izopropanol 99,9% Stanlab, kwas oleinowy 90% Abcr, kwas stearynowy 98% Ubichem, metanol 99,9% Stanlab, tetra(3-merkaptopropionian)pentaerytrytu (PTMS) 95% Sigma Aldrich, Selen 99,999% Alfa Aesar, tetrahydrofuran (THF) 99,5% Chempur, tlenek kadmu (CdO) 95% Sigma-Aldrich, toluen 99,8% Stanlab, trioctylofosfina(TOP) 97% Sigma Aldrich, ortokrzemian tetraetylu (TEOS) 99% sigma Aldrich, wodorotlenek amonu 28-30% Sigma Aldrich.

3.2. Opis próbek zastosowanych w pracy

Punktem wyjścia do syntezy własnych kwazi-molekuł z koloidalnych KK był protokół przedstawiony przez grupę prof. Cui i in.⁹⁵ Jak opisano powyżej, protokół ten sprowadza się do kilkietapowej syntezy, w której otrzymywane są QDM z koloidalnych KK CdSe/CdS. W pierwszym etapie są one osadzane na sfunkcjonalizowanym podłożu MPTMS-SiO₂. W kolejnym etapie KK są unieruchamiane na podłożu za pomocą warstwy TEOS, a następnie nakładana jest kolejna warstwa KK. W ostatnim etapie QDM zdejmowane są z podłoża poprzez trawienie w kwasie HF, a następnie oczyszczane.

Na drodze wielokrotnych prób nie udało się jednak powtórzyć syntezy dimerów KK-KK w oparciu o tę procedurę. W trakcie prób powtórzenia syntezy natrafiono na kilka istotnych problemów. W wyniku oddziaływania HF na CdSe zaobserwowano trawienie tych KK. Uniemożliwiało to odtworzenie syntezy dimerów zgodnie zaproponowanym przez Cui i in.⁹⁵ protokołem. Efekt ten był szczególnie widoczny dla bezpowłokowych KK CdSe. Drugi z istotnych problemów jaki stał na przeszkodzie syntezy dimerów był związany z obecnością zanieczyszczeń, które stanowiły pozostałość po trawieniu krzemionki MPTMS. Zanieczyszczenie MPTMS wiązało się trwale z KK tworząc agregaty oraz jednolitą masę, której nie udało się oddzielić od produktu końcowego w postaci dimerów KK.

Z tych powodów, niezbędnym było wyeliminowanie kroku związanego z trawieniem krzemionki z wykorzystaniem kwasu fluorowodorowego. Zrezygnowano z etapu trzeciego syntezy, który polegał na unieruchamianiu kropek kwantowych (KK) na podłożu przy użyciu TEOS. Zastosowanie podłoża z mniejszą ilością ligandów tiolowych oraz metoda strącania kropek kwantowych (QDM) z powierzchni podłoża wyeliminowały konieczność tego kroku.

W ramach zmienionej procedury zdecydowałem się zastosować nanocząstki z krzemionki syntezowanej z wykorzystaniem metody Strübera i prekursora TEOS, dobrze znanej i ugruntowanej w literaturze. Aby zapewnić możliwość dokowania kolejnych warstw na krzemionce syntezowanej z TEOS-a, konieczne było zastosowanie funkcjonalizacji powierzchni z wykorzystaniem (3-merkaptopropyl)trimetoksylsilanu (MPTMS). Otrzymywano podłoże z niewielką ilością ligandów 3-merkaptopropylowych, które świetnie nadawały się do przyłączania KK. Dodatkowo, taki sposób syntezy podłoża pozwalał na kontrolę siły przyłączania KK. Wydłużanie czasu aktywacji powierzchni zwiększało szybkość i siłę połączenia SiO₂-KK. Skutkowało to jednak trudniejszym odzyskiwaniem QDM z podłoża w ostatnim etapie syntezy. Doświadczalnie ustalono 5 min czasu aktywacji powierzchni. Kluczową zaletą tych modyfikacji była możliwość zmywania dimerów KK za pomocą odpowiedniego rozpuszczalnika organicznego (THF) z wykorzystaniem agitacji ultradźwiękowej w łaźni wodnej, a także brak konieczności trawienia nośnika jakim są podłoża SiO₂.

Tak zmodyfikowana synteza zapewniła wysoką jakość otrzymanego materiału, która umożliwiła wykonanie następnych kroków pomiarowych, takich jak TEM, SPS i TCSPC. Zachowano również stosunkowo wysoki uzysk syntezowanych dimerów.

Ze względu na bardzo bogatą literaturę, szeroką wiedzę oraz referencyjne wręcz znaczenie KK grupy II-VI zdecydowano się na wykorzystanie KK w postaci selenku kadmu (CdSe) jako podstawowego elementu budującego QDM. Dokładna znajomość procesów optycznych zachodzących w podstawowych elementach składowych, które wykorzystywane są do budowy bardziej złożonych systemów jest niezbędna do prawidłowej analizy oddziaływania.

Do realizacji założonych celów pracy zsyntezowano KK CdSe bez powłoki, KK opłaszczane typu-I, tj. CdSe/ZnS, wykorzystano również KK CdSe/ZnS dostępne komercyjnie przez Sigma-Aldrich.

Otrzymane w ramach pracy dimery z KK można podzielić na trzy serie robocze w zależności od zastosowanych KK oraz linkera użytego do ich połączenia:

- Seria 1 – dimery syntezowane przy zastosowaniu CdSe/ZnS różniących się wielkością i użyciem linkera PTMS. Próbkki numerowane będą zgodnie z nomenklaturą 1CdSe/ZnS(x), gdzie (x) to numer próbki.
- Seria 2 – dimery otrzymane z analogicznych do serii 1 KK CdSe/ZnS przy zastosowaniu trzech linkerów ditiolowych o różnej długości łańcucha organicznego: etylenoditiol, heksylenoditiol i oktylenoditiol. Próbkki oznaczano jako 2CdSe/ZnSx, w zależności od wykorzystanego linkera wykorzystano skróty et-SH, hex-SH, i oct-SH.
- Seria 3 i 4 – dimery syntezowane z użyciem CdSe bez powłoki oraz linkera PTMS. Ze względu na dwie wykonane podserie, pierwsza będzie oznaczana jako 1CdSe(x), a druga 2CdSe(x). Podobnie jak dla serii 1, (x) oznacza numer próbki od 1 do 3 dla każdej z serii bezpowłokowej.

Tabela. 1. Wykonane serie syntez zastosowane KK i celowość syntez.

Seria	Rodzaj KK	Rozmiary KK Emisja (nm)	Zastosowany linker	Cel syntezy	Oznaczenie serii (x), nr próbki 1-3
Seria 1	CdSe/ZnS	ref(R/P)540 (541 nm), ref(R/P)580 (585 nm), ref(R/P)620 (623 nm)	PTMS	Wpływ rozmiaru na sprzężenia KK rdzeń/ powłoka	1CdSe/ZnS(x)
Seria 2	CdSe/ZnS	ref(R/P)580 (585 nm), ref(R/P)620 (623 nm)	etylenoditiol, heksylenoditiol, oktylenoditiol	Wpływ odległości na sprzężenia KK rdzeń/powłoka	2CdSe/ZnS(x)
Seria 3	CdSe	ref(CdSe)527 (527 nm), ref(CdSe)556 (556 nm), ref(CdSe)626 (626 nm)	PTMS	Wpływ rozmiaru na sprzężenie bezipowłokowych KK o małym rozmiarze i dużej różnicy donor-akceptor	1CdSe(x)
Seria 4	CdSe	ref(CdSe)572 (572 nm), ref(CdSe)615 (615 nm), ref(CdSe)651 (651 nm)	PTMS	Wpływ rozmiaru na sprzężenie bezipowłokowych KK o dużej wielkości i liniowej różnicy wielkości pomiędzy KK	2CdSe(x)

3.3. Synteza kropek kwantowych CdSe

W pracy wykorzystano zmodyfikowaną syntezę kropek kwantowych CdSe bez powłoki opracowaną przez Jun-jie Hao i in.¹¹¹ Jest to klasyczna synteza wstrzykiwania na gorąco wykorzystująca reakcje metatezy prekursorów metaloorganicznych. Zastosowany protokół syntezy przedstawia się następująco. Do trójszyjnej kolby zaopatrzonej w termometr (sonda z czujnikiem Pt100 podłączona do kontrolera PID), chłodnicę zwrotną i pompę próżniową wprowadzono 20 cm³ ODE, 0,2 mmol CdO i 0,8 mmol kwasu stearynowego. Schemat syntezy przedstawiono na rys. 5. Mieszaninę reakcyjną podgrzano do 200°C i odgazowywano pod próżnią przez 1 godz. Po tym czasie schłodzono kolbę do

temperatury pokojowej, dodano 1,6 cm³ OLA, wyłączono pompę próżniową i wprowadzono azot w celu wytworzenia atmosfery inertyjnej. Następnie ogrzano mieszaninę reakcyjną kolejno do 260°C, 240°C, 200°C dla serii 3 oraz 240°C, 215°C, 190°C dla serii 4, co w zależności od temperatury końcowej skutkowało otrzymaniem KK o różnym rozmiarze. W oddzielnym naczyniu przygotowano prekursor selenu TOP-Se. W tym celu, do 2 cm³ TOP dodano 0,2 mmol sproszkowanego Se, a następnie ogrzewano przez 1 godz. na płycie grzejnej. W dalszej kolejności, prekursor TOPSe wstrzyknięto na gorąco do mieszaniny reakcyjnej. Czas reakcji różnił się dla każdej syntezy i wynosił odpowiednio 5 min, 2 min i 0,5 min dla odpowiednio najwyższej średniej i najniższej temperatury syntezy. Dzięki zastosowaniu jednocześnie różnic w temperaturze i czasie uzyskano duże różnice rozmiaru i dobrze odseparowane spektralnie pasma emisji.¹¹² Reakcję zatrzymano przez schłodzenie w 100 cm³ izopropanolu. KK zwirowano na wirówce z prędkością 14000 obr./min. Następnie wielokrotnie oczyszczono wedle procedury: rozpuścić w 10 cm³ chloroformu, a następnie strącić 5 cm³ acetonu i 5 cm³ MeOH. Procedurę wielokrotnie powtarzano aż do otrzymania KK pozbawionych nadmiaru pozostałości organicznych po syntezie. Stopień oczyszczenia uzyskanych KK kontrolowany był z wykorzystaniem obrazowania pod mikroskopem fluorescencyjnym. Otrzymane KK rozpuszczono w 3 cm³ toluenu.

3.4. Synteza KK o strukturze rdzeń/płaszcz

Podjęto próbę syntezy KK CdSe/ZnS typu płaszcz/powłoka. W tym celu, w kolbie trójszyjnej umieszczono 20 cm³ ODE, 0,2 mmol tlenku cynku i 16 mmol kwasu stearynowego. Roztwór podgrzano w próżni do 270°C w celu wytworzenia prekursora stearynianu cynku. Następnie schłodzono roztwór do 100 °C i wprowadzono otrzymane w punkcie 3.3. KK CdSe rozpuszczone w chloroformie. Po odparowaniu rozpuszczalnika w atmosferze obojętnej (azotowej) wprowadzano kroplami strzykawką przez membranę roztwór S (0,2mmol) w ODE. Reakcję prowadzono przez 10 min w temperaturze 160°C. Syntezę zatrzymano poprzez ochłodzenie mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej i oczyszczono poprzez wielokrotne rozpuszczanie w 10 cm³ chloroformu i strącanie 5 cm³ acetonu i 5 cm³ MeOH oraz wirowanie strąconych KK przy 14000 obr./min. Otrzymane KK CdSe/ZnS wykazywały słabsze właściwości spektroskopowe od komercyjnych KK. Z tego powodu postanowiono zastosować opisane wcześniej KK CdSe/ZnS produkcji Sigma Aldrich.

Dokładne parametry syntezy KK CdSe/ZnS zakupionych z firmy Sigma Aldrich nie są znane. Wiadomo jednak, że próbki zostały syntezowane metodą wtrysku na gorąco oraz zawierają ligandy powierzchniowe kwasu oleinowego. Wszystkie próbki, tj. 620 nm, 580 nm i 540 nm zostały zakupione w stężeniu 5 mg/ cm³ oraz rozpuszczone w toluenie. Roztwór ten był bezpośrednio wykorzystywany w syntezie dimerów. Producent podaje wydajność kwantową tych KK na około 70%.

3.5. Synteza najprostszych kwazi-molekuł w postaci dimerów KK-KK

Jak opisano powyżej, punktem wyjścia do syntezy dimerów KK-KK była metoda zaproponowana pierwotnie przez J. Cui i in.⁹⁵ Ze względu na trudności związane z powtórzeniem oryginalnego protokołu, synteza została znacząco zmodyfikowana. Kluczową zmianą było zastosowanie nośnika krzemionkowego w postaci nanocząstek SiO₂ syntezowanych z innego prekursora (TEOS). Rezygnacja z merkapto-krzemionki umożliwiła również pominąć krok trawienia w agresywnym kwasie HF, który atakował również KK. Kolejną zaletą jaką uzyskano jest możliwość zmywania połączonych KK za pośrednictwem rozpuszczalnika. Dodatkowo, wprowadzono duże modyfikacje dotyczące zastosowanych rozpuszczalników organicznych i metodę oczyszczania. Uzyskany protokół jest wieloetapową syntezą selektywnego łączenia KK.

W pierwszym etapie syntezowano klasyczne nanocząstki krzemionkowe z użyciem ugruntowanej w literaturze metody Strübera. Do 36,5 cm³ EtOH dodano 5 cm³ 30% amoniaku i 1,5 cm³ TEOS. Wzrost krzemionki prowadzono przez 15 godz., cały czas mieszając w temperaturze

pokojujowej. Otrzymana próbkę oczyszczono trzema porcjami EtOH zwirowując na 7000 obr./min. Ewentualne agregaty rozbijano przy użyciu myjki ultradźwiękowej. Próbkę przechowywano zdyspergowaną w 10 cm³ EtOH.

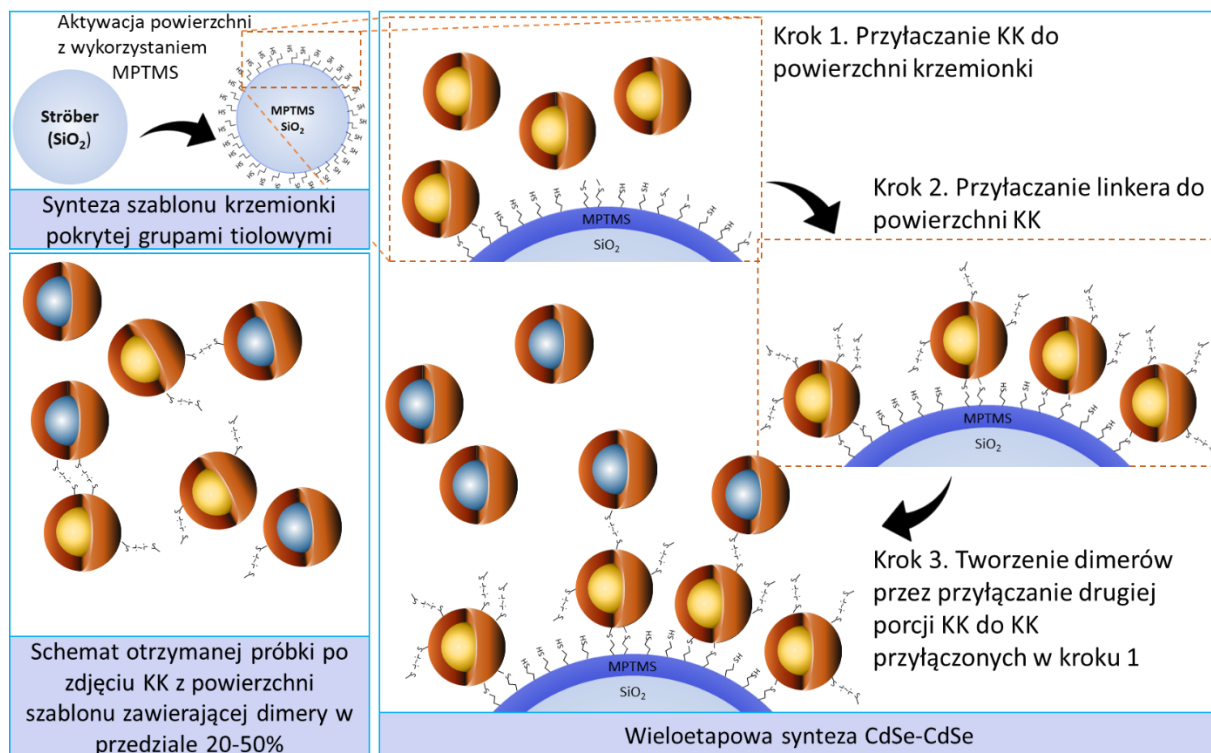
Drugim krokiem syntezy było aktywowanie powierzchni zastosowanego nośnika krzemionkowego (SiO₂) z wykorzystaniem (3-merkaptopropyl)trimetoksylan (ang. (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane) (MPTMS). Celem tego kroku było wprowadzenie na powierzchni nanocząstek SiO₂ grup tiolowych, które w dalszej kolejności posłużą do kotwiczenia pierwszej warstwy KK. W literaturze przedmiotu można znaleźć zastosowanie tego mechanizmu w stosunku do nanocząstek złota.¹⁰⁸ Kontrolując czas funkcjonalizacji powierzchni nanocząstek SiO₂, jesteśmy w stanie modyfikować siłę kotwiczenia KK. Zgodnie z zastosowaną procedurą, 1,5 cm³ otrzymanych krzemionek Strübera rozcieńczono w 10 cm³ EtOH, a następnie dodano 3 mm³ MPTMS. Syntezę prowadzono przez 5 min, dokładnie kontrolując czas aktywowania powierzchni. Reakcja została zatrzymana przez zwirowanie próbki na 7000 obr./min. Oczyszczono, dwukrotnie płuczając podłoże w 10 cm³ etanolu, a następnie ponownie odwirowano je przy prędkości 6000 obr./min.

W celu osadzania KK CdSe lub CdSe/ZnS na powierzchni nośnika SiO₂, zsyntezowane KK rozpuszczono w 5 cm³ EtOH, a następnie dolano 5 cm³ chloroformu. Zastosowanie odpowiedniej proporcji chloroformu do EtOH ma istotne znaczenie co do efektywności osadzania KK na powierzchni nanocząstek SiO₂. Trzeba podkreślić, że krzemionka przed etapem osadzania KK nieefektywnie tworzy roztwory koloidalne w chloroformie tworząc aglomeraty. Natomiast KK z dużą ilością pozostałości organicznych po syntezie potrzebują większej zawartości rozpuszczalnika nieorganicznego. Do tak przygotowanego roztworu wprowadzono 30 mm³ KK rozpuszczonych w chloroformie, otrzymanych w poprzednich krokach syntezy. Osadzanie pierwszej warstwy KK prowadzono przez 3 godz. Po tym etapie próbkę oczyszczano zwirowując nanocząstki CdSe-SiO₂ na 5000 obr./min, a następnie rozpuszczając ją w chloroformie i strącając przy użyciu EtOH w stosunku 1:1. Na koniec, próbkę rozpuszczono w 10 cm³ chloroformu.

Kolejnym krokiem syntezy jest przyłączenie molekuł linkera do KK osadzonych na powierzchni nanocząstek SiO₂. W tym celu, próbkę rozpuszczoną w chloroformie umieszczono w łaźni wodnej w temperaturze 30 °C przy ciągłym mieszaniu z użyciem mieszadła magnetycznego. Następnie dodawano 6 mm³ roztworu linkera o stężeniu 0,1 mmol. W zależności od prowadzonej syntezy używano: tetra(3-merkaptopropionian)pentaerytrytu (PTMS), 1,2-etanoditiol (et-SH), 1,6-heksanoditiol (hex-SH) lub 1,8-oktanoditiol (oct-SH). Po dodaniu linkera mieszano przez 10 min. W tym czasie linker zostanie efektywnie przyłączony do powierzchni KK. Bez oczyszczania dodano drugą porcję 30 mm³ ustalonych wcześniej KK. Drugą porcję należy dodać niezwłocznie bez oczyszczania, ponieważ zapobiega to agregacji roztworu. Kropki łączyły się ze sobą przez 30 min, następnie oczyszczano próbkę tą samą metodą jak podczas etapu osadzania. W tym kroku wykorzystywana jest kilkukrotnie szybsza reakcja przyłączania KK do KK, niż KK do powierzchni SiO₂. Wykorzystanie tego faktu zapewniało selektywną syntezę dimerów z dobrą, ok 30-50% wydajnością. Wydajność ta różniła się w zależności od zastosowanych KK, niedokładne oczyszczenie KK dodanych w drugiej porcji utrudniało tworzenie dimerów.

Ostatnie etapy syntezy obejmują przeprowadzenie kolejnej procedury oczyszczania oraz zmycia wytworzonych dimerów KK z powierzchni nanocząstek SiO₂. Na drodze wielu prób eksperymentalnych stwierdzono, że THF najlepiej nadaje się do zmycia dimerów z powierzchni SiO₂ sfunkcjonalizowanych MPTMS. Proces ten można przyspieszyć stosując agitację ultradźwiękową. Sonikację próbek prowadzono przez 30 min. Następnie wirowano na 2000 obr./min w celu usunięcia oczyszczonej krzemionki. Osad ponownie rozpuszczono w 1 cm³ THF i ponownie poddawano działaniu ultradźwięków przez 15 min oraz zawirowywano na 2000 obr./min. Proces ten powtarzano do uzyskania 4 cm³ próbki dimerów. Pozostałości nanocząstek SiO₂ w uzyskanej próbce usuwano jeszcze kilka razy poprzez wirowanie na 2000 obr./min. Do oczyszczonej próbki dodano metanolu tak, aby

stosunek THF:MeOH wynosił 1:2 i wirowano na 14000 obr./min. W ostatnim etapie oczyszczano 3-krotnie rozpuszczając w 2 cm³ toluenu i strącając 2 cm³ MeOH. Próbkę rozpuszczono i przechowywano w 2 cm³ toluenu. Pełny schemat syntezy zamieszczono na rys. 13.



Rys. 13. Opracowany schemat syntezy dimerów CdSe/ZnS. (A) Synteza nanocząstek SiO₂ z wykorzystaniem metody Strübera, które aktywowane są za pomocą MPTMS. (B) Przyłączanie pierwszej porcji KK do powierzchni szablonu. (C) Wymiana ligandów powierzchniowych KK na dwu- lub cztero-tiolowe linkery. (D) Przyłączanie drugiej porcji KK, tworzenie dimerów KK. (E) Schematyczne przedstawienie próbki, w której obecne są zarówno dimery kropek kwantowych jak i niepołączone pojedyncze KK.

3.6. Stosowane metody pomiarowe

Właściwości luminescencyjne mierzono za pomocą spektrometru Edinburgh Instruments FLS 980 (FLS). Widma emisyjne mierzono w zakresie od 475 nm do 700 nm. Pomiary prowadzono w roztworze chloroformu dla rozcieńczonych próbek. Intensywność wzbudzenia dobierano dla każdej pojedynczej próbki w celu uzyskania najlepszego stosunku sygnału do szumów. W późniejszym etapie emisje były normalizowane w obrębie serii. Z tego względu, nie należy porównywać intensywności emisji pomiędzy próbkami. Pomiary prowadzone były w zakresie od 475 nm do 700 nm.

Pomiary absorpcji mierzono za pomocą spektrofotometru Agilent CARY 5000 UV-Vis-NIR. Pomiary prowadzono w przedziale od 475 nm do 700 nm. Podobnie jak dla pomiaru emisji zostały one znormalizowane w obrębie serii. Wyniki zostały znormalizowane względem absorpcji dla danej próbki w punkcie początku pomiaru 475 nm. Nie należy porównywać intensywności poszczególnych pasm absorpcji pomiędzy próbkami.

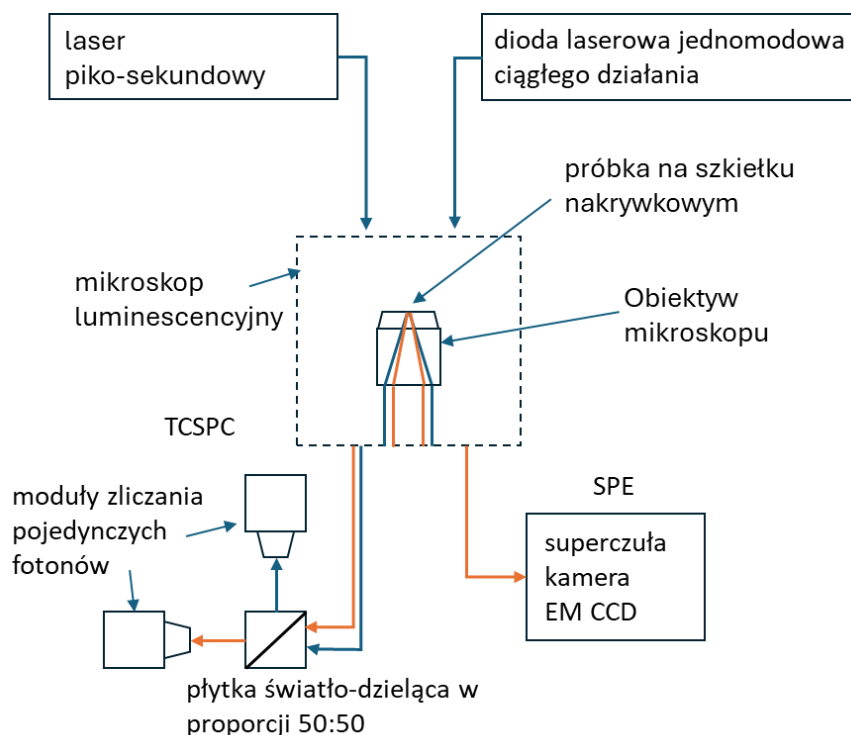
Spektroskopię czasowo-rozdzielczą dla układów koloidalnych dimerów KK-KK badano z wykorzystaniem kamery smugowej oraz wzbudzenia laserem femto-sekundowym. Zastosowany do pomiarów układ składał się z femto-sekundowego wzmacniacza regeneracyjnego COHERENT Libra-S all-in-one emitującego 100 fs impulsów o długości fali 800 nm z repetycją 1 kHz. Laser ten

współpracował z parametrycznym wzmacniaczem optycznym (OPA) w postaci Coherent OPerA-Solo oraz kamerą smugową Hamamatsu C5677 o rozdzielczości 14 ps.

Obrazowanie wytworzonych dimerów realizowano z wykorzystaniem elektronowej mikroskopii transmisyjnej (TEM) oraz wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HR-TEM). Pomiary były realizowane na trzech różnych mikroskopach TEM. Do wstępnej analizy uzyskanych nanocząstek wykorzystywano mikroskop TEM Philips CM20 Super Twin. Wysokorozdzielcze obrazowanie realizowano z wykorzystaniem mikroskopu FEI S/TEM TITAN 80–300 wyposażonego w spektrometr dyspersji energii EDS oraz mikroskopu ThermoFisher Talos F200i. Do analizy zdjęć wykorzystano program ImageJ. Dla niektórych próbek zastosowano obrazowanie z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych (AFM) Veeco MultiMode.

Pomiary pojedynczych cząstek odbywały się z wykorzystaniem mikroskopu luminescencyjnego Nikon Eclipse Ti2e. Jest to mikroskop w układzie odwróconym oferujący pole widzenia 25 mm, który został wyposażony w obiektyw Plan APO VC 100X/1.40 oraz skaner piezoelektryczny XYZ o rozdzielczości 1 nm (PI P-545.3R8H XYZ). Mikroskop ten jest centralną osią układu optycznego stosowanego do prowadzenia spektroskopii z pojedynczych nanocząstek. W roli źródeł wzbudzenia wykorzystywane są dwa typy laserów, tj. lasery pracy ciągłej oraz lasery impulsowe pracujące w reżimie piko-sekundowym. W pierwszym przypadku stosowane są lasery półprzewodnikowe o długości fali 405 nm (150 mW) oraz 450 nm (80 mW). W drugim przypadku stosowane są lasery piko-sekundowe Edinburgh Instruments serii EPL emitujące na 405 nm oraz 450 nm. Wykorzystywany system mikroskopowy umożliwia prowadzenie pomiarów pojedynczych KK z wykorzystaniem mikroskopii szerokiego pola, jak i mikroskopii konfokalnej. W przypadku pomiarów realizowanych w szerokim polu, mamy możliwość bezpośredniego obrazowania luminescencji pochodzącej z pojedynczej KK. Wykorzystuje się do tego celu detektory matrycowe w postaci matryc CCD ze wzmocnieniem elektrycznym, tj. EM CCD. Obraz emisji z pojedynczej KK to zwykle pojedynczy punkt świetlny o średnicy w okolicy 1 mm³. Sprzężenie tego typu detektora ze spektrografem pozwala na jednoczesne obrazowanie oraz pomiar widma emisji wybranej pojedynczej KK. Wykorzystywany system pomiarowy wyposażono w superczułą kamerę EM CCD Andor iXon Ultra 888 o rozdzielczości 1024x1024 pikseli, która wykazuje czułość na pojedyncze fotony. Kamera ta sprzężona jest ze spektrografem ANDOR Kymera 193i-B1-SIL.

Na drugim porcie wyjściowym mikroskopu fluorescencyjnego został zbudowany układ konfokalny umożliwiający detekcję i korelację pojedynczych fotonów emitowanych przez KK. Układ konfokalny wykorzystywany do prowadzenia pomiarów z wykorzystaniem techniki TCSPC wyposażono w dwa punktowe moduły zliczania pojedynczych fotonów Hamamatsu H7828-62 ustawione pod kątem 90° względem siebie, do których rozdzielane są pojedyncze fotony emitowane przez KK za pomocą płytki światło-dzielącej w proporcji 50:50. Zliczanie oraz korelacja pojedynczych fotonów realizowana jest poprzez układ TDC (TDC - Time-to-Digital Converter) quTAU firmy quTools. Układ przedstawiono schematycznie na rys. 14.



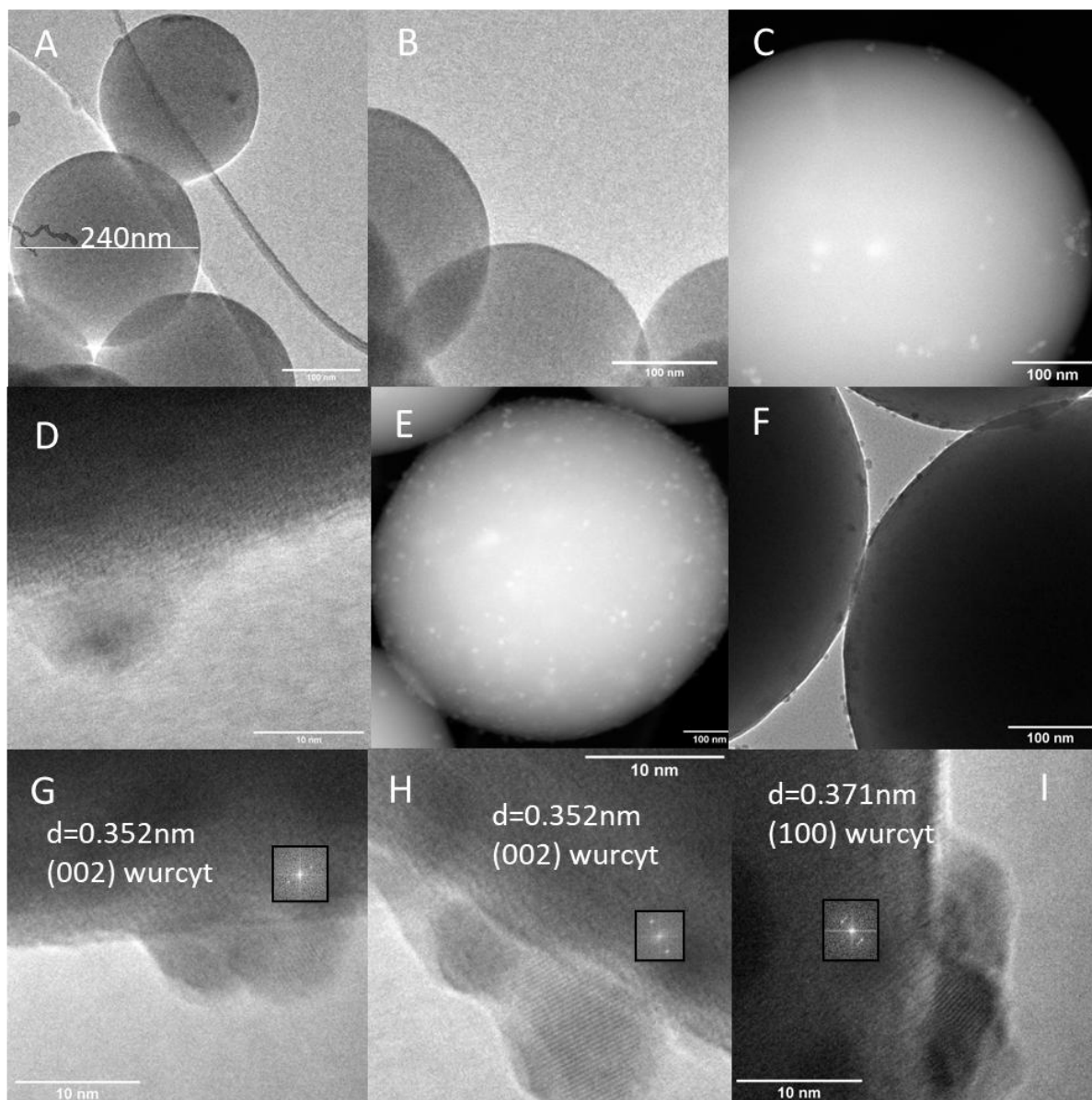
Rys. 14 Schemat układu do pomiaru pojedynczych cząstek. Niebieskie strzałki symbolizują wiązkę wzbudzenia, natomiast pomarańczowe wiązkę emisji.

Typowa procedura pomiaru polega na rozcieńczeniu roztworu koloidalnego zawierającego badane nanocząstki do poziomu, w którym odsuszenie 4 mm^3 próbki na szkiełku nakrywkowym pozwoli na obrazowanie pojedynczych punktów, które można identyfikować jako pojedyncze cząstki. Wybranie odpowiedniego punktu realizowane jest poprzez przesuw skanera piezoelektrycznego. W przypadku pomiaru pojedynczych KK pewność co do pomiaru pojedynczych KK daje pomiar anty-korelacji emitowanych fotonów. W przypadku pomiaru dimerów, wskazaniem co do pomiaru pojedynczej kwazi-molekuły są poziomy intensywności na czasowym śladzie spektralnym.

4. Wyniki

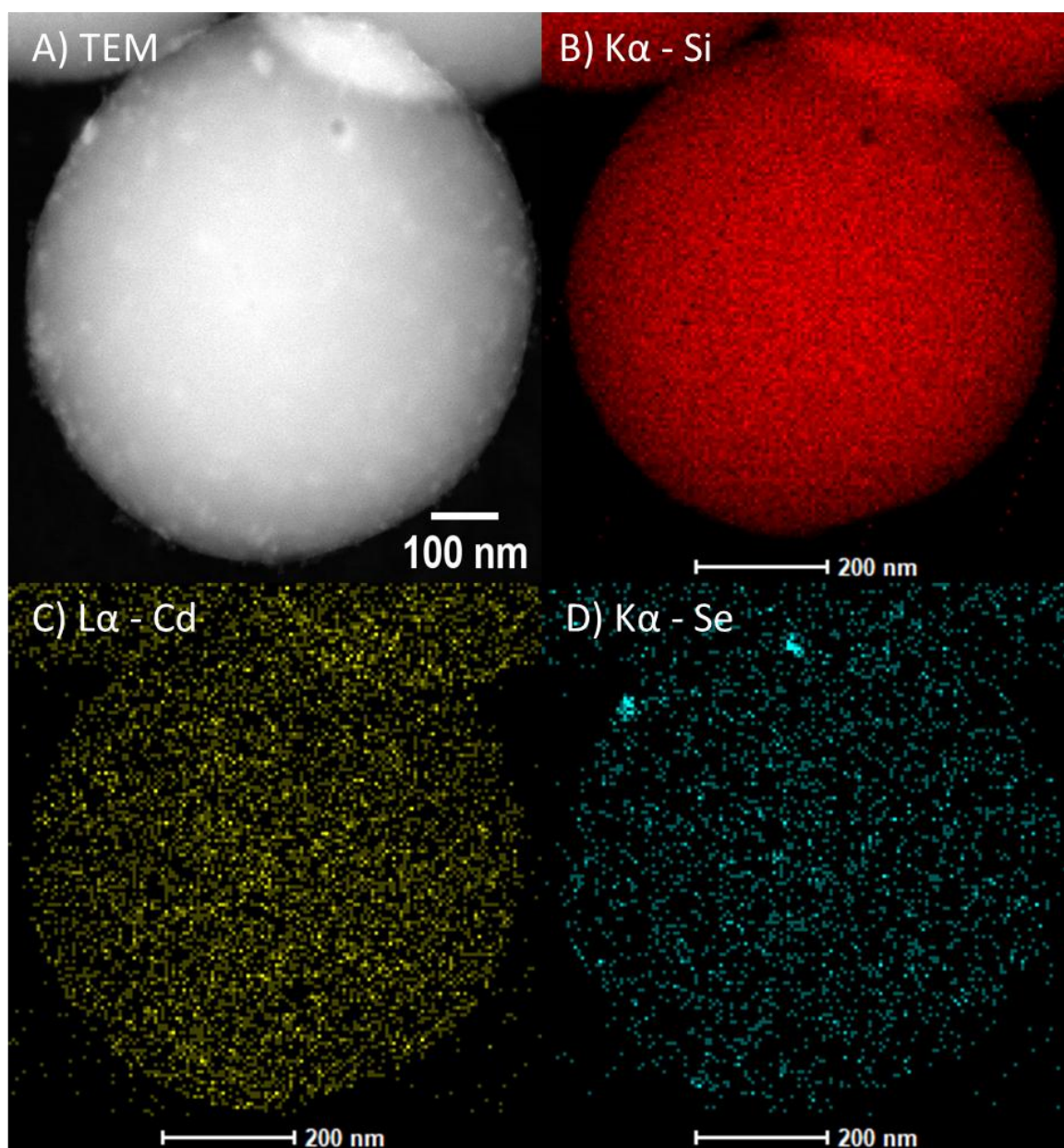
4.1. Obrazowanie TEM i AFM

Metodą wybraną do analizy morfologii i struktury uzyskanych dimerów KK-KK jest obrazowanie z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Otrzymane obrazy opracowano z wykorzystaniem programu ImageJ. Niewielki rozmiar KK oraz pozostałość ligandów organicznych stanowią w tym przypadku największe ograniczenia w otrzymywaniu wysokiej rozdzielczości obrazów. Jak zostało to przedstawione na rys. 15, obrazowanie realizowano na każdym istotnym etapie z punktu widzenia selektywnej syntezy dimerów. Krzemionka pełniąca funkcję nośnika dla KK syntezowana została znaną od wielu lat metodą zol-żel.¹¹³ Oczywiście wytwarzane w ten sposób nanocząstki SiO₂ mają charakter amorficzny, co w znacznym stopniu ułatwia identyfikację KK osadzonych na jej powierzchni. Średnica otrzymywanych nanocząstek SiO₂ określona na podstawie obrazowania TEM, znajdowała się na poziomie 240 nm (rys. 15A i 15B). Wielkość ta może oczywiście podlegać nieznacznym różnicom między próbkami, czego powodem są nieznaczne różnice w czasie syntezy lub stabilizacji temperatury podczas syntezy nanocząstek. W ramach pracy realizowano obrazowanie w trybie TEM, jak również w trybie skanigowym (STEM, ang. scanning transmission electron microscopy) z wykorzystaniem obrazowania w jasnym oraz ciemnym polu. Metoda ta umożliwia uzyskanie bardzo dużego kontrastu dla KK. Reprezentatywny obraz KK na powierzchni nanocząstki SiO₂ po zakończeniu etapu pierwszego osadzania został przedstawiony na rys. 15C i 15D. Osadzone KK widoczne są jako punkty na powierzchni nanocząstek SiO₂. Ze względu na konieczność uzyskania selektywnego łączenia KK w dimery, a nie większe agregaty, korzystne jest aby liczba KK osadzanych w pierwszym etapie nie była zbyt duża. Zbyt gęste „upakowanie” KK na powierzchni nanocząstek SiO₂ doprowadzało do agregacji nanomateriałów w czasie syntezy oraz zwiększało ryzyko powstawania multiagregatów KK. Można stwierdzić, że KK pokrywają powierzchnię nośnika krzemionkowego w miarę równomiernie. Zanieczyszczenia organiczne obecne w próbce z KK są również widoczne (rys. 15H). Proces osadzania i łączenia nie usuwa całkowicie tych pozostałości związków organicznych, więc mogą być one nadal obserwowane w produkcie końcowym. Z tego też powodu, przy realizacji wieloetapowej procedury łączenia koloidalnych KK, każde niedoskonałości wprowadzone na pierwszych etapach syntezy będą kumulowane przez wszystkie kolejne etapy syntezy. Dlatego tak ważne jest, aby precyzyjnie oczyszczać KK po syntezie. Sam proces osadzania KK na powierzchni SiO₂ jest efektywny. Może trwać od 1 do 2 godzin w zależności od zawartości zanieczyszczeń organicznych. Po etapie oczyszczania próbki, na obrazach TEM widoczne są tylko KK osadzone na krzemionce. Nie daje się zaobserwować KK nieosadzonych. Pokazuje to, że połączenie KK do sfunkcjonalizowanej powierzchni SiO₂ jest dostatecznie trwałe, aby nie doszło do sytuacji nieintencjonalnego zmycia podczas procedur oczyszczania.



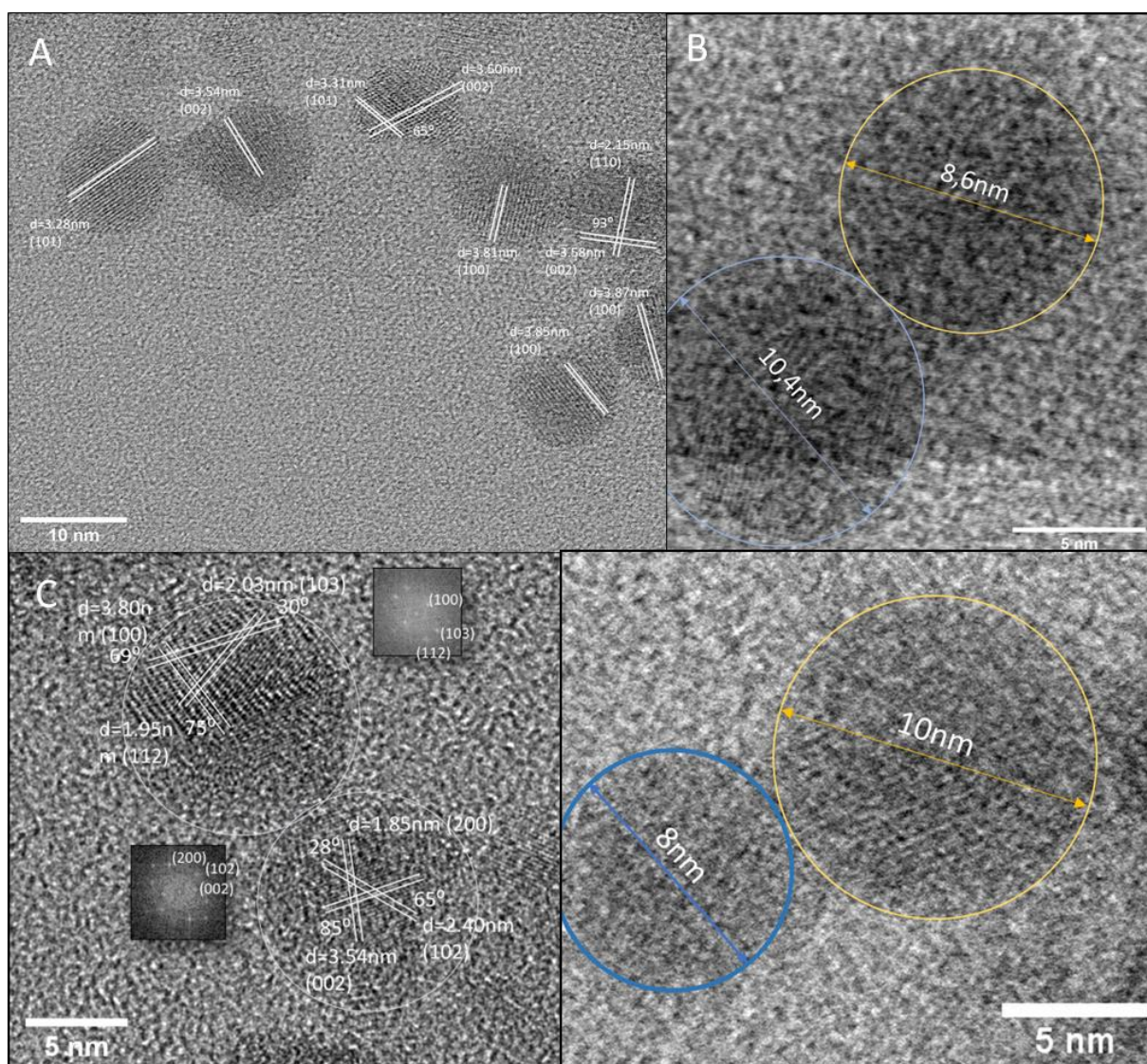
Rys. 15. Zdjęcia TEM kolejnych etapów syntezy dimerowych KK dla próbek z serii 1 i 2 (CdSe/ZnS). Na zdjęciach A i B przedstawiono czystą próbkę krzemionki niezawierającą KK na powierzchni. Próbkę po osadzeniu pojedynczej warstwy KK została przedstawiona na zdjęciach C i D. Dystrybucje dimerów na powierzchni krzemionki można zaobserwować na zdjęciach E i F. Wybrane wysokorozdzielcze obrazy dimerów na powierzchni krzemionki zostały przedstawione na rys G-I.

Obraz nanocząstek SiO_2 po procesie łączenia KK w dimery został pokazany na rys. 15E-I. Daje się w tym przypadku zaobserwować wyraźne zagęszczenie KK na powierzchni nanocząstek SiO_2 , jak również tworzenie układów podwójnych typu KK-KK. Na zdjęciach od G do I przedstawiono reprezentatywne przykłady KK, które tworzą układy dimerowe. Dla widocznych prążków pochodzących od struktury rzeczywistej KK, zidentyfikowano strukturę krystaliczną jako wurcyt (grupa przestrzenna P63mc). Obserwowane płaszczyzny zidentyfikowano jako płaszczyzny (002) i (001) struktury wurcytu. Jest to struktura bardzo często obserwowana dla KK CdSe.¹¹⁴



Rys. 16. (A) Reprezentatywne zdjęcie TEM wykonane w ciemnym polu dla próbki KK na krzemionce. Mapy EDS uwzględniające obecność (B) Si (linia widmowa $K\alpha$), (C) Cd (linia widmowa $L\alpha$) oraz (D) Se (linia widmowa $K\alpha$).

Dla nanocząstek SiO_2 zawierających osadzone KK wykonano również analizę składu chemicznego z wykorzystaniem spektroskopii EDS. Zdjęcia wykonano z wykorzystaniem mikroskopu TEM Super Twin, FEI S/TEM TITAN 80–300 wyposażonego w spektrometr EDS. Reprezentatywne zdjęcia mapowania składu chemicznego dla linii widmowej krzemu $K\alpha$ (rys. 16B), kadmu $L\alpha$ (rys. 16C) oraz selenu $K\alpha$ (rys. 16D) z powierzchni nanocząstek SiO_2 przedstawiono na rys. 16. Linie widmowe krzemu występują równomiernie na całej powierzchni krzemionki, co jest potwierdzeniem interpretacji TEM. Można również zauważyć równomierne zlokalizowanie Cd i Se na powierzchni krzemionki. Punkty emisji linii widmowych mają charakter losowy i nie zawsze się nawzajem pokrywają. W niektórych miejscach można zaobserwować dwa punkty o większej obecności występowania Se, które korespondują z jaśniejszymi punktami na zdjęciu TEM. Natomiast nie zaobserwowano zwiększonej gęstości występowania Cd w tych miejscach. Różnice w poziomie emisji powiązano z niskim poziomem odpowiedzi EDS związanej z małymi rozmiarami KK oraz stosunkowo niską rozdzielczością pomiaru.

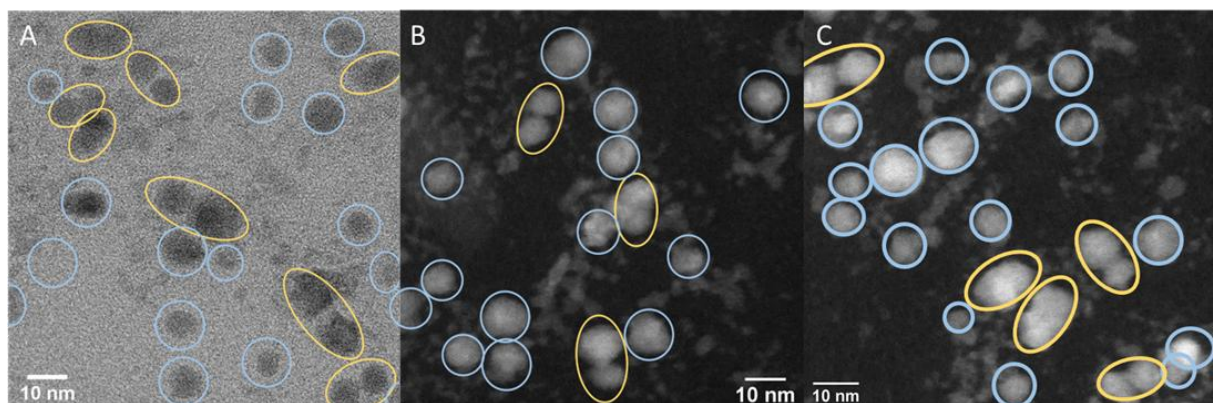


Rys. 17. Obrazy TEM dimerowych KK typu rdzeń/płaszcz ze zidentyfikowanymi płaszczyznami krystalograficznymi próbki 1CdSe/ZnS1 (zdjęcie A) oraz 1CdSe/ZnS3 (zdjęcie C). Przedstawiono dodatkowe zdjęcia dimerów próbek 1CdSe/ZnS2 (zdjęcie B) oraz 1CdSe/ZnS3 (zdjęcie D).

Struktura krystaliczna KK była analizowana w oparciu o obrazowanie rzeczywistej struktury krystalicznej jaka była widoczna na zdjęciach STEM. Na rys. 17 zaprezentowano wybrane obrazy STEM wraz z analizą struktury krystalicznej. Stwierdzono, że otrzymane KK wykazują strukturę wurcytu (P63mc). Wszystkie widoczne na zdjęciach STEM prążki pochodziły z obszaru rdzenia. Nie zaobserwowano prążków pochodzących ze struktury płaszcza ZnS istniejącego dla KK typu rdzeń/płaszcz. Jest to spowodowane stosunkowo cienką warstwą powłoki ZnS. Odległości międzypłaszczyznowe zostały wyznaczone z wykorzystaniem dwuwymiarowej transformaty Fouriera za pomocą oprogramowania ImageJ. Dla lepszego dopasowania struktur możliwe było określenie kąta pomiędzy poszczególnymi płaszczyznami. Uzyskane wartości dla widocznych odległości międzypłaszczyznowych nieznacznie różniły się (w granicach 0-0,02 nm) od wartości literaturowych.¹¹⁴ Różnice te najpewniej wynikają z niepewności pomiarowej przy wyznaczaniu odległości międzypłaszczyznowych podczas analizy. Na rys. 17 przedstawiono reprezentatywne zdjęcia heterodimerów utworzonych z KK emitujących w różnych zakresach spektralnych. Mniejsza z KK ma tu wymiar ok. 8 nm i pochodzi z populacji KK z maksimum emisji na 580 nm. Większa KK ma wymiar ok. 10 nm i przynależy do KK, dla których maksimum emisji znajduje się dla 620 nm. Oczywiście ze względu na

dyspersję rozmiarów KK w każdej populacji, uzyskane dimery będą cechowały się nieco innymi właściwościami spektralnymi. Ważny jednak jest fakt, że zastosowany protokół syntezy dimerów KK-KK okazał się poprawny i umożliwiał selektywne łączenia KK o różnych rozmiarach.

Na podstawie posiadanych zdjęć STEM i TEM dokonano również analizy ilościowej zawartości dimerów w próbce. Określono procentowy udział KK obecnych w postaci dimerów w stosunku do KK niezwiązanych dla poszczególnych próbek. Na podstawie przeprowadzonej analizy można stwierdzić, że procentowy udział dimerów w stosunku do wszystkich nanocząstek mieścił się w granicach od 30% do 50%. Taki sam stosunek dimerów KK-KK w stosunku do niepołączonych KK raportowany był przez Cui i in.⁹⁵ Do analizy wykorzystywano zdjęcia TEM, na których KK były wyraźnie od siebie odseparowane i o małej zawartości innych zanieczyszczeń. Obrazowanie próbek o dużej zawartości zanieczyszczeń organicznych skutkowało zmniejszeniem rozdzielczości lub występowaniem zjawiska kontaminacji. Za dimer uznawano takie KK, które nie miały wyraźnie widocznej przerwy pomiędzy sobą. Przykładowe zdjęcia TEM z zaznaczonymi dimerami (na żółto) oraz niezwiązanymi KK (zaznaczone na niebiesko) przedstawiono na rys. 18. Wahania wydajności syntezy dimerów KK mogą mieć różne podłoże. Prawdopodobną przyczyną mogą być różnice w stężeniu KK wykorzystanych do syntezy, jak również różnice w efektywności przyłączania KK do powierzchni SiO_2 , bądź łączenia względem siebie. Niewielkie wahania stężenia ligandów tioliowych pomiędzy poszczególnymi syntezaami mogło również wpłynąć na efektywność przyłączania KK do siebie. Należy również uwzględnić możliwe różnice w temperaturze. Obecność posyntezywanych zanieczyszczeń organicznych w próbkach z całą pewnością będzie miała negatywny wpływ na wydajność łączenia się KK w dimery. Różnice pomiędzy wydajnością syntezy są jednak bardzo niejednoznaczne, trudno jest więc w tym przypadku wyciągać daleko idące wnioski na temat wpływu konkretnego czynnika na efektywność powstawania dimerów.



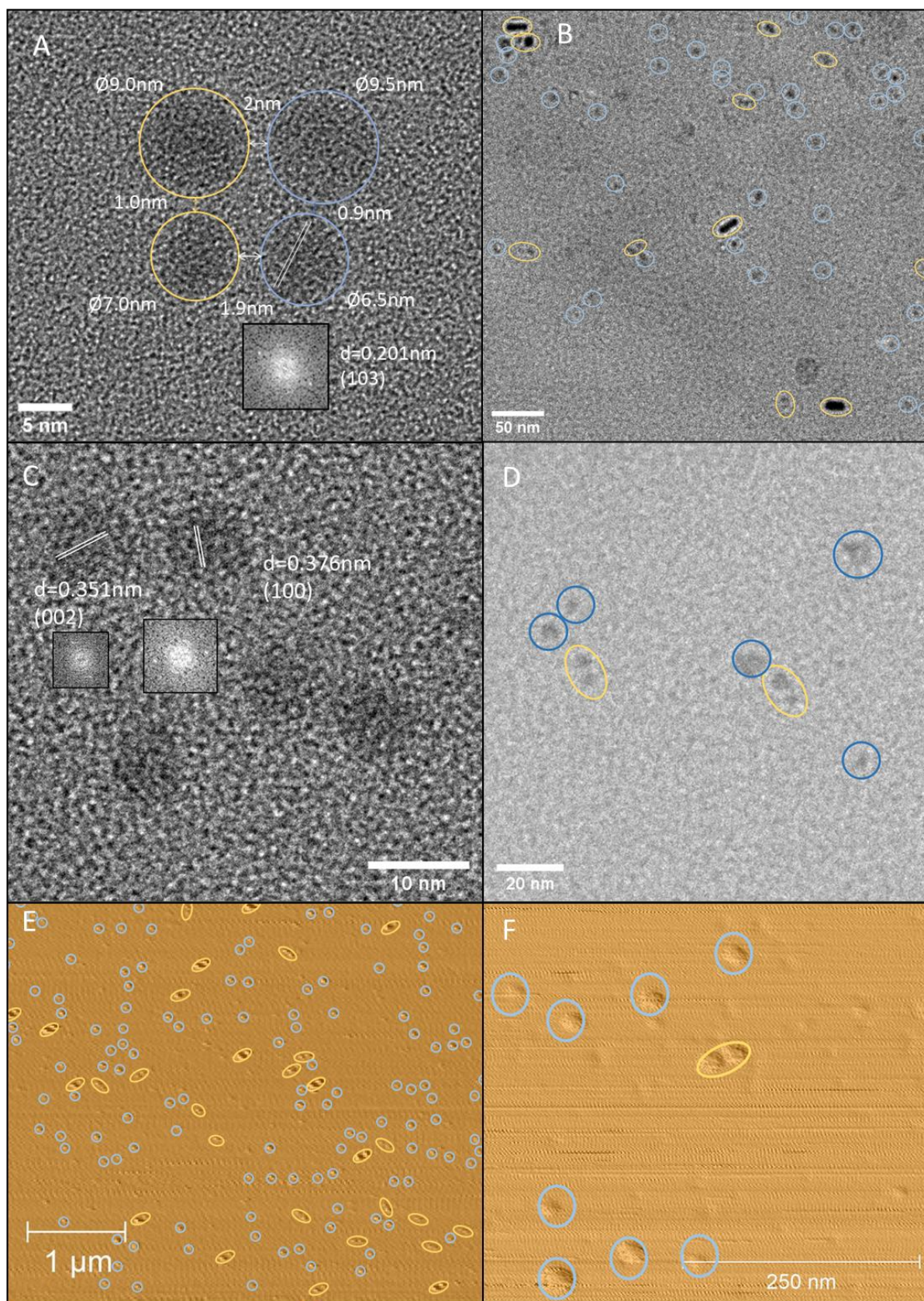
Rys. 18. Reprezentatywne obrazy TEM dla próbek (A) 1CdSe/ZnS1 oraz (B, C) 1CdSe/ZnS2. Obrazy B i C przedstawiają procentowy udział dimerowych KK w próbce. Pomarańczowym kształtem owalnym zaznaczono układy dimerowe natomiast niebieskimi okręgami pojedyncze KK.

Bezpowłokowe KK CdSe były trudniejsze do obrazowania TEM/STEM, głównie ze względu na mniejszy rozmiar. KK te wykazywały mniejszy kontrast na zdjęciach TEM/STEM, co powodowało słabą widoczność prążków pochodzących od struktury krystalicznej. Dodatkowo, mniejsza masa KK utrudniała skuteczne oczyszczanie, co prowadziło do większej zawartości zanieczyszczeń organicznych pozostałych po syntezie. Te zanieczyszczenia utrudniały efektywne strącanie KK z roztworu oraz wpływały na kontaminację próbek w wyniku interakcji z wiązką elektronową. W efekcie obniżała się jakość obrazów w wysokiej rozdzielczości. Z tego powodu, większość zdjęć wykonanych dla serii 3 i 4 musiała być wykonywana w niskiej rozdzielczości. W celu lepszego ocenienia wydajności syntezy wykonano również obrazowanie z wykorzystaniem mikroskopii sił atomowych (AFM). Przykładowe zdjęcia dla próbki 2CdSe1 przedstawiono na rys. 19 E i F. Wydajność tworzenia dimerów dla tej próbki określono na ok. 20%. Dla przykładu, wydajność syntezy dimerów oszacowana na podstawie zdjęć

TEM dla próbki 1CdSe1 wynosiła 37%. Wyniki te pokazują wyraźnie, że wydajność syntezy dimerów z użyciem bezpowłokowych KK CdSe jest niższa niż wydajność łączenia KK CdSe/ZnS. Poza wspomnianymi powyżej czynnikami, na efektywność powstawania połączeń może wpływać niższa efektywność tworzenia wiązań dla grup tiolowych linkera PTMS z atomami Cd lub Se, eksponowanymi na powierzchni KK CdSe w stosunku do Zn i S powłokowych KK CdSe/ZnS. Czas przyłączania bezpowłokowych KK na powierzchnię krzemionki był zawsze dłuższy i wynosił zwykle od 3 do 5 godz. Warto w tym momencie zaznaczyć, że dla próbek serii 1 wykorzystujących KK typu rdzeń/płaszcz skuteczne osadzanie osiągnęto w przedziale od 1 do 2 godz.

Na zdjęciu z rys. 19A przedstawiono dwa dimery próbki 1CdSe1 leżące w bliskiej odległości. Dwie KK mające 9 nm i 9,5 nm, pochodzące z ref(CdSe)626 są większe, a dwie KK mające 7 nm i 7,5 nm, pochodzące z próbki ref(CdSe)556 są mniejsze. Można zauważyć, że odległość pomiędzy dwiema sprzężonymi KK jest dwukrotnie mniejsza, wynosi odpowiednio 0,9 nm dla pary po prawej i 1 nm dla pary po lewej stronie. Odległości pomiędzy tymi dimerami wynoszą odpowiednio 1,9 nm pomiędzy górnymi KK i 2 nm pomiędzy dolnymi KK. Jest to wynikiem długości łańcuchów organicznych zlokalizowanych na powierzchni KK. Długie łańcuchy nieorganiczne kwasu stearynowego lub TOP skutecznie blokują zmniejszanie tej odległości poniżej 2 nm. Pozwala to na odróżnienie dwóch niepołączonych KK od złączonego układu KK-KK, w którym odległość pomiędzy dwiema KK będzie krótsza, długość linkera PTMS. Na zdjęciach TEM, efekt ten widoczny jest poprzez zlanie się ze sobą KK w kształt cyfry 8, szczególnie dobrze widoczny jest na zdjęciu rys. 19 B.

Podobnie jak dla KK serii 1 i 2, wyznaczono strukturę krystaliczną bezpowłokowych KK jako wurcyt P63mc. Utrudnione obrazowanie z niższą rozdzielczością skutkowało mniejszą ilością płaszczyzn niż dla serii R/P. Zaobserwowana płaszczyzna $d=0,376$ nm (100) nie występuje w strukturze blendy cynkowej, co pozwala na wyeliminowanie tej alternatywnej struktury.¹¹⁵ Pozostałe płaszczyzny, $d=0,351$ nm (002) i $d=0,376$ nm (103) pozwalają na potwierdzenie struktury wurcytu.¹¹⁵



Rys. 19. Obrazy TEM bezpowłokowych dimerów próbki 1CdSe1 (A-C i F) oraz 1CdSe3 (D-E). Dla części KK wyznaczone zostały odległości międzypłaszczyznowe. Zdjęcia AFM próbki 2CdSe1 przedstawiono na obrazie F. Pojedyncze KK zaznaczono okręgiem o kolorze niebieskim, natomiast dimery zaznaczono kolorem żółtym.

Zdjęcia obrazowania TEM pozwalają na potwierdzenie dobrej wydajności opracowanej syntezy, KK połączone w dimery stanowiły 20-50% obserwowanych molekuł. Wykazano, że synteza przebiega poprzez selektywne przyłączenia KK do powierzchni krzemionki. Zaobserwowano wzrost gęstości KK na powierzchni nośnika krzemionkowego podczas etapu tworzenia dimerów. Zaobserwowano pojedyncze i podwójne KK na powierzchni szablonu SiO_2 . Synteza wykazuje wysoką selektywność tworzenia QDM, poza pojedynczymi i podwójnymi KK nie zaobserwowano innych KK wyższych rzędów (potrójnych lub poczwórnych). Zastosowanie specjalnego szablonu z aktywowaną powierzchnią za pomocą MPTMS umożliwiło otrzymanie bezpowłokowych dimerów CdSe. Określono strukturę krystaliczną rdzenia KK CdSe/ZnS oraz bezpowłokowych KK CdSe jako wurcyt P63mc.

4.2. Charakteryzacja spektroskopowa koloidalnych układów dimerowych

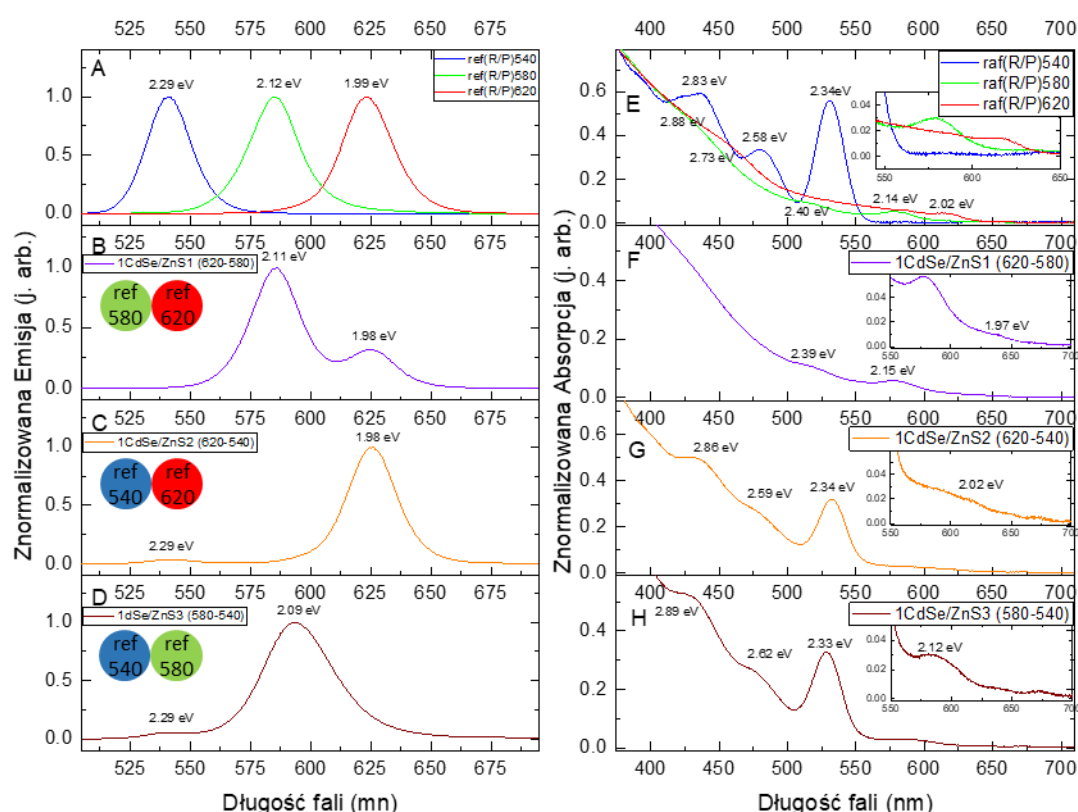
4.2.1. Obraz dimerów KK-KK w widmach absorpcyjno-emisyjnych

Ze względu na pierwszo-rzędowy charakter oddziaływania fotonu z materią, spektroskopia absorpcyjna jest podstawową metodą charakterystyki struktury elektronowej w KK. Zmiany położenia poziomów energetycznych elektronów w połączonych KK względem odseparowanych KK powinny znajdować odzwierciedlenie w widmach absorpcyjnych. Do syntezy każdej serii dimerów użyto KK o trzech różnych rozmiarach. Takie podejście pozwoliło uzyskać dobrą separację pasm emisji oraz umożliwić prześledzenie zmian zachodzących w każdej KK z osobna. Ze względu na prowadzenie analizy w hetero-dimerach budowanych z KK o różnym rozmiarze, ewentualny transfer ładunku będzie ukierunkowany i uwarunkowany wzajemną relacją odnośnie lokalizacji pasm między KK. Z tego też powodu, można będzie jedną z KK traktować w roli donora, natomiast drugą z kropek traktować jako akceptor.

Ze względu na sposób analizy, widma zestawiono seriami, które determinowane są możliwą liczbą wzajemnych kombinacji jakie można było uzyskać z referencyjnych KK. W każdej z analizowanych próbek zawartość dimerów w oscyluje między 20% a 50%, co wydaje się wartością wystarczającą do zaobserwowania zmian w widmach absorpcyjnych i emisyjnych. Trzeba jednak mieć na uwadze dominujący wpływ na odpowiedź spektralną pozostałych cząstek znajdujących się w roztworze koloidalnym.

Na rys. 20 zestawiono widma absorpcyjno/emisyjne dla dimerów utworzonych z trzech różnych populacji KK o strukturze rdzeń/płaszcz. W oparciu o położenie maksimów emisji, populacje te oznaczono kolejno jako ref(R/P)620 (emisja 623 nm, 1.99 eV), ref(R/P)580 (emisja 585 nm, 2.12 eV) oraz ref(R/P)540 (emisja 541 nm, 2.29 eV). Na rys. 20A przedstawiono widma fotoluminescencji dla próbek referencyjnych. Pasma emisyjne dla wszystkich próbek referencyjnych są symetryczne o szerokości połówkowej FWHM=21 nm dla ref(R/P)540, FWHM=25 nm dla ref(R/P)580 oraz FWHM=24 nm dla ref(R/P)620. Wyniki te wskazują na wąską dystrybucję rozmiaru KK oraz niewielki udział defektów w procesach radiacyjnych. Jest to typowy obraz dla KK CdSe/ZnS o strukturze rdzeń/powłoka. Wydajność kwantowa dla referencyjnych KK CdSe/ZnS jest bardzo wysoka i przekracza 70%. Oznacza to, że w emisji tych KK bierze udział bardzo mało przejść nieradiacyjnych. Wzajemne przykrywanie pasm emisyjnych jest stosunkowo niewielkie, jednak zawsze istnieje prawdopodobieństwo połączenia się w dimer KK znajdujących się w ogonach statystyki. W eksperymencie założono, że wpływ takich dimerów będzie nieporównywalnie mniejszy w stosunku do ilości połączonych KK o średniej dla referencji wielkości. Aspekt ten przestaje być jednak istotny dla pomiarów prowadzonych z pojedynczych cząstek.

Widma fotoluminescencji uzyskane dla dimerów utworzonych w oparciu o w/w referencje zostały przedstawione na rys. 20 b-d. Dla dimeru 1CdSe/ZnS1, który został zsyntezowany z KK ref(R/P)620 i ref(R/P)580, maksima emisji położone są dla 2,11 eV (587 nm) oraz 1,98 eV (626 nm). Doszło zatem do przesunięcia położenia maksimum pasm w kierunku niższych energii o 0,01 eV. Obserwowana zmiana jest zgodna z doniesieniami literaturowymi.⁹⁷ Obliczenia wykonane przez grupę Y. E. Panfil¹¹⁶ wskazują na możliwość obserwacji przesunięcia nawet do 25 meV, zależnie od siły sprzężenia między KK.¹¹⁶ Podobne rezultaty uzyskano również dla dimeru 1CdSe/ZnS2 (ref620-ref540), gdzie maksima pasm zlokalizowane zostały dla 2,29 eV i 1,98 eV, a przesunięte względem referencji akceptora o koło 0,01 eV. Nieco większą wartość uzyskano dla próbki 1CdSe/ZnS3 (ref(R/P)580-ref(R/P)540), dla której położenia maksimów znajdowały się dla 2,29 eV i 2,09 eV, a przesunięcie względem referencyjnych KK wynosiło 0,03 eV. Odnosząc się do danych literaturowych, przesunięcia te wiązane są z procesami przeniesienia ładunku oraz zwiększonego prawdopodobieństwa formowania się stanów trionowych oraz biekscytonowych.^{116,117}



Rys. 20. Wyniki dotyczące próbek dimerów KK z serii 1CdSe/ZnS, połączonych za pomocą linkera tetratiolowego (PTMS). (A) Widma fotoluminescencji dla trzech referencji KK CdSe/ZnS wykorzystanych do syntezy dimerów, (B) Widmo emisji dla dimeru 1CdSe/ZnS1 utworzonego z KK CdSe/ZnS(580) i CdSe/ZnS(620), (C) Widmo emisji dla dimeru 1CdSe/ZnS2 zbudowanego z KK CdSe/ZnS(620) i CdSe/ZnS(540), (D) Widmo emisji dla dimeru 1CdSe/ZnS3 syntezowanego z KK CdSe/ZnS(580) i CdSe/ZnS(540). Widma absorpcji przedstawiono analogicznie na rysunkach od E do H. Dla każdego maksimum zaznaczono położenie pasm w funkcji energii (eV).

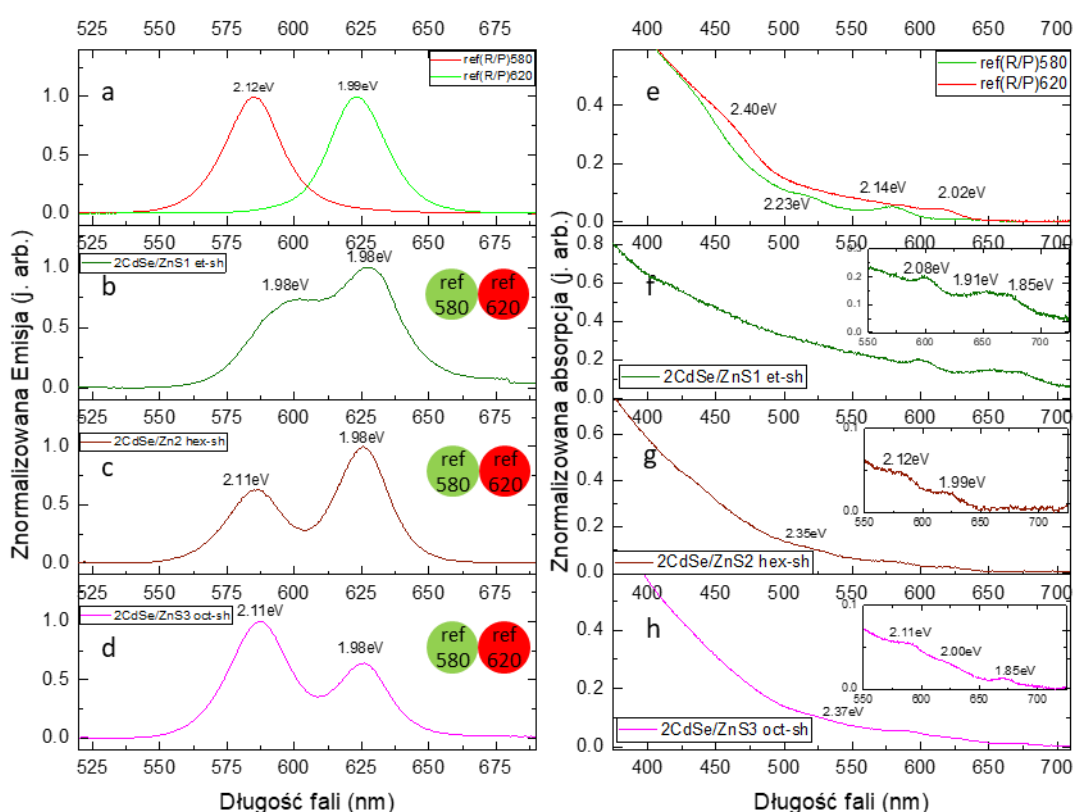
Znacznie wyraźniejsze zmiany widoczne są w przypadku zmian intensywności pasm emisyjnych dla próbek dimerów. W przypadku każdego widma widoczne jest silne wygaszenie pasma emisyjnego dla jednej z KK tworzących dimer. Z wyjątkiem dimeru 1CdSe/ZnS1, wygaszeniu ulega zawsze pasmo KK o szerszej przerwie wzbronionej. Zachowanie to jest zgodne z oczekiwaniami, dla których ekscyton transferowany jest z KK o większej przerwie wzbronionej, do KK o mniejszej przerwie wzbronionej. Kierunkowość tego transferu będzie zachowana tym bardziej, im większa będzie różnica energii pomiędzy poziomami definiującymi pierwszy stan wzbudzony w każdej z KK tworzących dimer. Zaobserwowano również, że wraz z wygaszeniem pasma emisyjnego KK pełniące rolę donora, dochodzi do wzmocnienia intensywności dla pasma emisyjnego kropki pełniące rolę akceptora. W przypadku dimeru 1CdSe/ZnS1 zależności te nie są spełnione. Intensywność KK akceptora posiada niższą intensywność w stosunku do pasma emisyjnego donora, co wskazuje na obecność transferu wstecznego. Powód takiego zachowania nie jest jasny. Jedną z przyczyn może być słabe sprzężenie między KK. Biorąc pod uwagę dość złożoną strukturę elektronową oraz możliwość udziału ligandów w procesie transferu może dochodzić do niekorzystnej konfiguracji między poziomami, która sprzyja transferom wstecznym. Należy również wziąć pod uwagę dominujący wpływ cząstek niepołączonych w dimery. Stosunek ilości niepołączonych KK pozostałych w próbce po syntezie nie jest znany.

Rzeczywisty obraz kinetyki w dimerach 1CdSe/ZnS1 będzie można uzyskać w przypadku pomiarów spektroskopowych z pojedynczych nanocząstek.

Widna absorpcyjne uzyskane dla referencyjnych KK przedstawiono na rys. 20. Pierwsze pasmo absorpcyjne związane z absorpcją ekscytonową jest doskonale widoczne dla każdej z mierzonych próbek. Pasma to ulega przesunięciu wraz ze zmianą rozmiaru KK. Kolejne pasma absorpcyjne związane są z absorpcją do wyższych stanów wzbudzonych. Pasma te są najlepiej uwidocznione dla próbki ref(R/P)540. Poniżej pasma ekscytonowego nie zaobserwowano wzrostu absorpcji dla energii niższych od przejść ekscytonowych. Pasma absorpcji ekscytonowej dla próbek referencyjnych ref(R/P)540, ref(R/P)580 i ref(R/P)620 zlokalizowane są kolejno dla 530 nm (2,34 eV), 578 nm (2,14 eV), oraz 614 nm (2,02 eV). Przesunięcie Stokesa dla próbek referencyjnych znajduje się na poziomie 7 nm – 10 nm. W przypadku pasm absorpcyjnych uzyskanych dla dimerów warto zwrócić uwagę na dominujący wpływ absorpcji mniejszych KK. Efekt ten przypisywany jest w literaturze zmianom wartości przekroju czynnego na absorpcję wraz ze zmniejszeniem rozmiaru KK.¹¹⁸ Praktycznie dla wszystkich dimerów obserwuje się delikatne przesunięcia ku czerwieni dla pasm odpowiedzialnych za obsadzenie pierwszych stanów wzbudzonych. Przesunięcia te są niewielkie i znajdują się na poziomie dziesiątych milielektronowolta. Obecność tych przesunięć sugeruje jednak istnienie oddziaływania między KK związanymi w ramach dimeru. Anomalie obserwowane w ramach widm emisyjnych dla dimeru 1CdSe/ZnS1 mogą być upatrywane we wspólnej koegzystencji poziomów elektronowych zlokalizowanych w okolicy pasma absorpcyjnego znajdującego się na 2,14 eV, związanego z KK ref(R/P)580. KK ref(R/P)620 cechuje się w tym obszarze wyraźnym poziomem absorbancji. Dominacja absorpcji mniejszych KK przy jednoczesnym wzroście emisji dla większych KK widoczna na rys. 20, może być pośrednim dowodem na zachodzenia transferu energii pomiędzy tymi cząstkami.

Kolejne pomiary dotyczą dimerów serii 2, które syntezowano z wykorzystaniem linkerów o różnej długości. Głównym celem stojącym za syntezą tej serii, jest próba intencjonalnej modyfikacji siły sprzężenia między oddziałującymi KK tworzącymi dimer. Uzyskane dla tej serii widma absorpcji oraz emisji zostały przedstawione na rys. 21. Do syntezy wykorzystano linkery o różnej długości, tj. linker etylenoditiolowy (ciemnozielona linia), heksylenoditiolowy (bordowa linia) i oktylenoditiolowy (różowa linia). Założono, że różnice w długości wykorzystanych molekuł łączących powinny być widoczne spektralnie na widmach absorpcji i emisji oddziałujących KK. Do syntezy wykorzystano rozdzielone spektralnie referencyjne KK CdSe/ZnS emitujące na 584 nm (2.12 eV) oraz 623 nm (1.99 eV). Widma emisji dla nieoddziałujących KK zostały przedstawione na rys. 21a, natomiast widma absorpcji przedstawiono na rys.21e.

Uzyskane wyniki prezentują pewien trend korelujący z długością zastosowanej molekuly łączącej KK. Trend ten dotyczy zarówno przesunięć spektralnych, jak również wzajemnych stosunków intensywności. W przypadku najkrótszego ze stosowanych linkerów (etylenoditiolowego), można zaobserwować bardzo mocne przesunięcie ku czerwieni dla KK donora. Różnica ta wynosi 60 meV, co przekłada się na przesunięcie maksimum pasma emisyjnego o 17 nm w kierunku czerwieni oraz dość wyraźnym zakrywaniem się pasm dla KK donora i akceptora. W przypadku pasma akceptorowego, przesunięcie spektralne jest niewielkie, tj. 10 meV i nie wykazuje widocznej korelacji z typem zastosowanego linkera. W przypadku linkera heksylenoditiolowego oraz oktylenoditiolowego przesunięcia ku czerwieni pasm donorowych są zdecydowanie mniejsze i wynoszą 10 meV. Można zatem wnioskować, że dalsze zwiększanie dystansu między KK powyżej długości charakterystycznej dla linkera heksylenoditiolowego 1,1 nm¹⁰⁸ nie wnosi już większego wkładu do siły sprzężenia. W obu przypadkach układ KK-KK znajduje się raczej w reżimie słabego oddziaływania.



Rys. 21. Wyniki absorpcji i emisji próbki dimerów KK z serii 2, połączonych za pomocą linkerów di-tiolowych. (A) Widma fotoluminescencji zastosowanych referencji KK CdSe/ZnS wykorzystanych do syntezy dimerów CdSe/ZnS(580) i CdSe/ZnS(620), (B) Widmo emisji dla dimeru 2CdSe/ZnS1 syntezowanego za pomocą linkera etylenoditiolowego, (C) Widmo emisji dla dimeru 2CdSe/ZnS2 z wykorzystaniem dimeru heksylenoditiolowego, (D) Widmo emisji dla dimeru 2CdSe/ZnS3 syntezowano z użyciem linkera oktylenoditiolowego. Widma absorpcji przedstawiono analogicznie na rysunkach od e do h. Dla każdego maksimum zaznaczono położenie pasm w funkcji energii (eV).

Daje się również zauważyć korelację pomiędzy wzajemnym stosunkiem pasm emisyjnych donora i akceptora. W przypadku zastosowania linkera etylenoditiolowego i heksylenoditiolowego daje się zaobserwować wyraźną redukcję intensywności dla pasma donorowego, jednak wygaszenie to nie jest tak intensywne jak w przypadku serii 1. Odwrotny trend można zaobserwować dla linkera heksylenoditiolowego, w którym emisja z donorowej KK jest wyższa od akceptorowej KK. Duża zawartość niesprzężonych KK może zaburzać obraz z pomiarów klasycznej spektroskopii.

Na widmach absorpcji można zaobserwować obecność obu wykorzystanych do syntezy KK. Dla wszystkich próbek zawierających dimery zaobserwowano przesunięcie pasma ekscytonowego dla akceptora w kierunku niższych energii o 20 meV, 30 meV i 70 meV, odpowiednio dla skracania odległości między KK (linker oktylenoditiolowy → etylenoditiolowy). W przypadku pasma ekscytonowego charakterystycznego dla donora widoczne są pewne przesunięcia, jednak nie daje się zaobserwować wyraźnego trendu. Próbką dimerów połączonych linkerem heksylenoditiolowym wykazuje mniejsze przesunięcie do niższych energii niż próbka zawierająca dłuższy linker oktylenoditiolowy. Może to wynikać z różnicy w stężeniu dimerów lub też stosunku stężenia dimerów do niepołączonych KK. Dla próbki 2CdSe/ZnS1 i 2CdSe/ZnS3 daje się również zaobserwować pasma absorpcyjne lokujące się poniżej pasma ekscytonowego, tj. dla 1,85 eV. Nie udało się zidentyfikować charakteru tych przejść. Niektórzy autorzy wiążą przesunięcia pasm emisji z powstawaniem poziomu

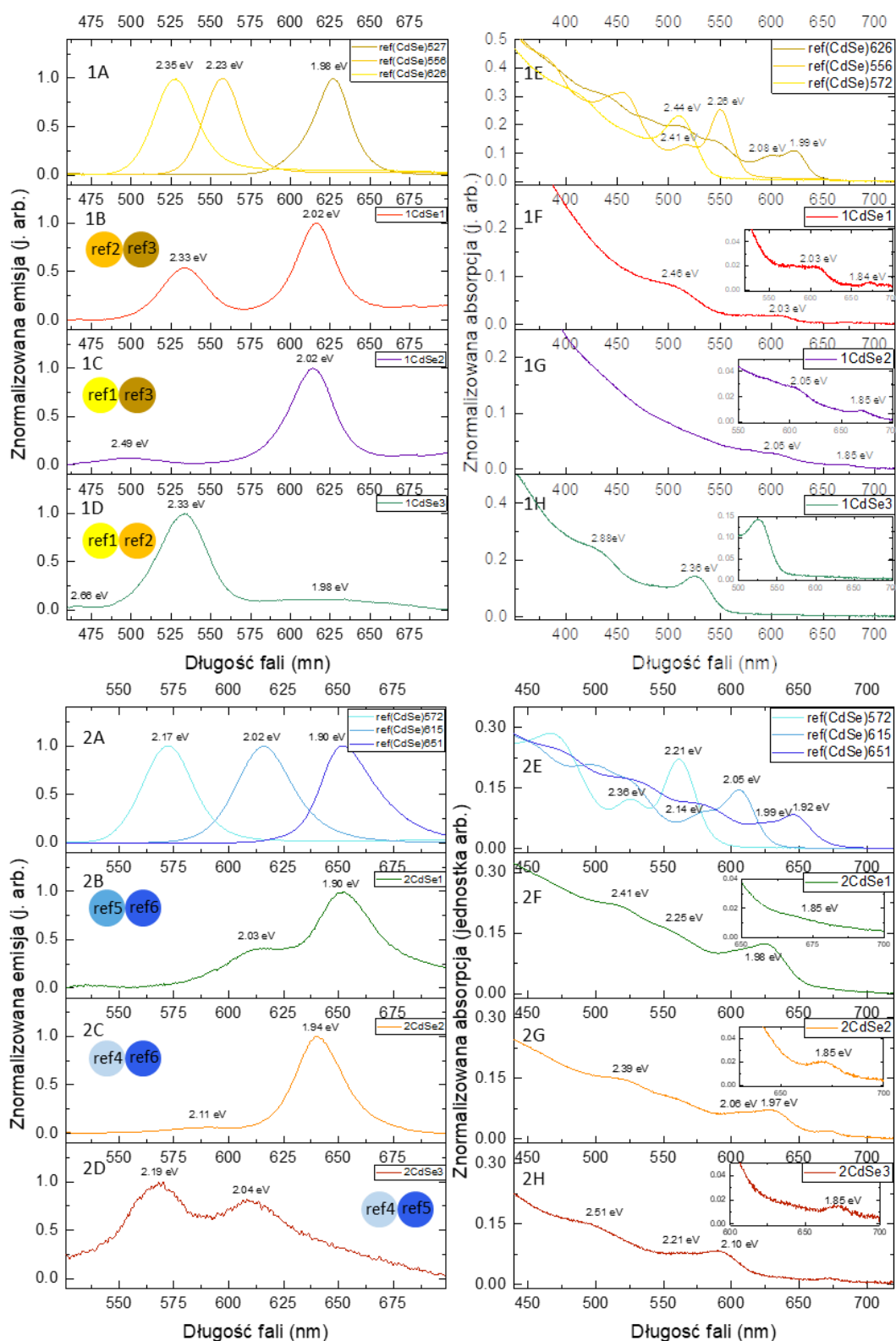
orbitalu wiążącego, w analogii do teorii orbitali molekularnych i powstawania wiązań w wyniku sprzężenia dimerów. Drugim wytłumaczeniem może być absorpcja na defektach powierzchniowych.¹¹⁶ Wydaje się jednak, że natura tego pasma w tym przypadku nie ma związku ze sprzężeniem pomiędzy KK.

Jak do tej pory, analizowane były dimery formowane z KK o strukturze typu rdzeń/płaszcz. Oznacza to, że siła sprzężenia między KK była determinowana odległością, na którą składa się grubość płaszcza oraz długość molekuly wiążącej obie KK. W każdym przypadku, rdzeń KK był izolowany od środowiska zewnętrznego warstwą płaszcza. W efekcie, wiązanie molekuł organicznych do KK stanowiło ingerencję w strukturę elektronową płaszcza. Dotyczy to również sytuacji bezpośredniego zetknięcia KK i wytworzenia orbitali wiążących. Wydaje się więc uzasadnione, że KK pozbawione warstwy płaszcza powinny być znacznie bardziej wrażliwe na oddziaływania.

W celu lepszego zrozumienia zachowania się KK bez warstwy płaszcza w układach oddziałujących dimerów zsyntezowano dwie serie próbek. Pomiar QDM z wykorzystaniem bezpowłokowych KK są bardzo słabo poznane. Syntezy koloidalnych KK są prawie niemożliwe do idealnego odtworzenia. Niewielkie fluktuacje temperatury oraz czasu trwania syntezy zmieniają charakterystykę spektroskopową KK. Kolejne serie różnią się średnicą, dystrybucją rozmiaru i ilością defektów powierzchniowych. Aby wyodrębnić trendy wynikające z siły sprzężenia, nie zaś z przypadkowych fluktuacji pomiędzy charakterystyką spektroskopową tych KK, oparto je na dwóch seriach pomiarowych. Główną różnicą pomiędzy seriami była dystrybucja rozmiarów, seria 3 miała duże różnice rozmiarów pomiędzy zastosowanymi KK, natomiast seria 4 miała liniową zmianę wielkości KK w serii. Dla serii 3, zastosowane mniejsze KK charakteryzowały się większą obecnością defektów powierzchniowych, natomiast w serii 4 asymetria widma emisji obserwowana jest tylko dla największych KK ref(CdSe)651. Seria 3 została zsyntezowana z wykorzystaniem trzech rozmiarów, emitujących w zakresie od 527 nm do 626 nm. Szczególnie interesującą próbką dla tej serii jest dimer 1CdSe3 utworzony z bardzo małych KK o niewielkiej różnicy rozmiaru pomiędzy donorową i akceptorową KK. Mniejsze KK wykorzystane w ramach tej serii wykazują zauważalny udział defektów powierzchniowych, natomiast duże stabilną emisję. Odwrotną sytuację można zaobserwować dla serii 4. W tym przypadku, to duże KK mają bardzo rozciągnięte widmo emisyjne, natomiast mniejsze KK wykazują bardzo symetryczne widma emisji. Seria 4 charakteryzuje się znacznie bardziej poszerzoną dyspersją przesunięcia emisji dla kolejnych różnic rozmiaru w stosunku do serii 3. Ze względu na duże podobieństwo serie te zostaną omówione wspólnie.

W szczególności, dimery serii 3 obejmują próbkę 1CdSe1 wytworzoną z ref(CdSe)556 - ref(CdSe)626, dimer 1CdSe2 z ref(CdSe)527 - ref(CdSe)626 oraz 1CdSe3 z ref(CdSe)527 - ref(CdSe)556. Dimery serii 4 obejmują próbki 2CdSe1 wykonane z ref(CdSe)645 - ref(CdSe)604, dimer 2CdSe2 z KK ref(CdSe)645 - ref(CdSe)561 oraz dimer 2CdSe3 z ref(CdSe)604 - ref(CdSe)561. Dla większości dimerów zauważono przesunięcia pasma ekscytonowego w kierunku wyższych energii. Jest to trend odwrotny niż dla serii opartych na KK typu płaszcz/powłoka.

Widma absorpcji i emisji referencyjnych KK CdSe wykorzystanych do przygotowania serii 3 dimerów CdSe-CdSe zostały przedstawione na rys. 22 (1A do 1E), natomiast dla serii 4 rys. 22 (2A i 2E). Pasma absorpcyjne dla referencyjnych KK tej serii mają dość typowy charakter.⁴ Pasma absorpcyjne dotyczące pierwszych oraz wyższych stanów wzbudzonych są bardzo dobrze widoczne. Widoczna jest tu również absorpcja z udziałem poziomów defektowych, która manifestowana jest pochyleniem krawędzi pasma ekscytonowego oraz obecnością tzw. ogonów absorpcji.^{119,120}



Rys. 22. Widmo absorpcji i emisji dimerów KK serii 3 (oznaczone cyfrą 1) i serii 4 (oznaczone cyfrą 2). Referencyjne widmo emisji (oznaczone jako A), absorpcji (oznaczone jako H). Widma emisji dla kolejnych próbek dimera od 1-3 zamieszczono na wykresie na widmach B-D, analogiczne widma absorpcji zamieszczono na wykresach F-H, odpowiednio dla serii 3 i 4. Na wykresie absorpcji przybliżono obszar poniżej krawędzi pasma ekscytonowego.

Na widmach fotoluminescencji serii 3, maksima pasm emisji zlokalizowane są odpowiednio: ref(CdSe)1 2,44 eV (508 nm); ref(CdSe)2 2,26 eV (548 nm) i ref(CdSe)3 1,99 eV (623 nm) rys. 22(1A). Natomiast dla serii 4, maksima pasm emisyjnych znajdują się odpowiednio dla ref(CdSe)4 2,21 eV (561 nm); ref(CdSe)5 2,05 eV (604 nm); ref(CdSe)6 1,92 eV (645 nm), co widać na rys. 22(2A). Pomiary wydajności kwantowej z wykorzystaniem sfery całkującej wykazały, że wydajność KK z obu serii oscyluje w granicach 15-34%. Zgadza się to z doniesieniami literaturowymi, gdzie bezpowłokowe KK CdSe zazwyczaj nie przekraczają wydajności 40% z powodu pułapkowania na defektach powierzchniowych.⁵⁷

Pasma absorpcji dla referencyjnych KK serii 3 zlokalizowane są na ref(CdSe)1 1,99 eV (623 nm), ref(CdSe)2 2,26 eV (548 nm) i ref(CdSe)3 2,44 eV (508 nm), co widać na rys. 22 (1E). Z kolei dla serii 4 zlokalizowane są odpowiednio ref(CdSe)4 2,21 eV (645 nm), ref(CdSe)5 2,05 eV (604 nm) i ref(CdSe)6 1,92 eV (561 nm). Wzrost absorpcji poniżej krawędzi pasma dla ref(CdSe)1 jest spowodowany absorpcją na defektach powierzchniowych. Dla największych KK serii 4, ref(CdSe)6 można zauważyć niewielką asymetrię widma, wynika ona z mniejszej kontroli dystrybucji rozmiaru przy długich syntezach KK, natomiast najmniejsze KK mają niewielkie podbicie pasma emisji w kierunku niższych energii, może to być efektem niewielkiego udziału radiacyjnych przejść z udziałem defektów powierzchniowych. Podobnie jak dla serii rdzeń/płaszcz, końcówki pasma mogą się w niewielkim stopniu nakładać co sprawia, że istnieje niewielkie prawdopodobieństwo syntezy dimerów z KK o tej samej wielkości.

Dimery utworzone z nieopłaszczonych KK cechują się silnym poszerzeniem, zarówno pasm absorpcyjnych, jak i emisyjnych. Dla dimeru 1CdSe1 pasmo absorpcji pochodzące od KK donora jest zlokalizowane w okolicy 2,46 eV, jednak wyznaczenie jego dokładnego położenia utrudnia słaba wartość absorpcji i dość mocne poszerzenie. W odniesieniu do próbki referencyjnej, uległo ono przesunięciu o 0,24 eV. Dla dimeru 2CdSe2 jednoznaczna lokalizacja pasma pochodzącego od KK donora nie jest możliwa. Natomiast dla ostatniej próbki 1CdSe3 pasmo to zlokalizowane jest na 2,88 eV. Przesunięcie w kierunku wyższych energii było tu bardzo duże i wynosiło 0,44 eV. Nie można jednak wykluczyć, że istnieje pasmo o niższej energii, którego obecność nie jest wyraźnie reprezentowana na widmach absorpcji. Trzeba zwrócić uwagę, że pasma absorpcji dla akceptorowej KK również ulegają przesunięciu w kierunku wyższych energii. Przykładowo, dla próbki 1CdSe1 pasmo to zlokalizowano dla 2,03 eV wykazuje przesunięcie o 0,04 eV, natomiast dla 1CdSe2 dla 2,05 eV przesunięcie jest o 0,06 eV. Jest ono mniejsze niż dla akceptorowej KK, jednak daje się zauważyć, że siła sprzężenia rośnie wraz z wzrostem szerokości przerwy energetycznej dla KK donora. Podczas zastosowania mniejszych KK w dimerze 1CdSe3 pasmo absorpcji donora przesuwa się o 0,09 eV w kierunku wyższych energii. Potwierdza to raportowany wcześniej wzrost intensywności sprzężenia przy zastosowaniu mniejszych KK, które opisywał S. Koley.¹²¹ Dla serii 4 można zaobserwować ten sam trend, cechujący się jednak mniejszymi wartościami przesunięć spektralnych.

Odnosnie widm emisyjnych, donorowe pasmo emisji dla dimeru 2CdSe1 jest zlokalizowane dla 2,25 eV i jest ono przesunięte w kierunku wyższych energii o 0,20 eV względem ref(CdSe)615. Z kolei, dla dimeru 2CdSe2 pasmo ekscytonowe ref(CdSe)572 zlokalizowano dla 2,39 eV (przesunięcie o 0,18 eV). Przesunięcia te są mniejsze niż dla serii 3, gdzie zastosowano mniejsze KK. Największe przesunięcie pasma ekscytonowego donorowej KK serii 4 zaobserwowano dla dimeru 2CdSe3 0,30 eV. Akceptorowe KK ulegają mniejszemu przesunięciu pasma ekscytonowego. Dla próbek 2CdSe1 i 2CdSe2 odnotowano odpowiednio przesunięcia o 0,06 eV i 0,07 eV względem ref(CdSe)651. Można zauważyć, że w tym przypadku zastosowanie donora o większej przerwie energetycznej zmniejszyło przesunięcie pasma donorowej KK w kierunku wyższej energii niż w przypadku serii 3. Podobne przesunięcie rzędu 0,05 eV odnotowano dla akceptora próbki 2CdSe3.

Emisja dimerów KK jest złożeniem dwóch pasm o podobnej lokalizacji jak pasma referencyjnych KK wykorzystanych do syntezy. Dimer 1CdSe1 ma pasma maksimum emisji

zlokalizowane na 2,33 eV i 2,02 eV, natomiast w przypadku dimeru 1CdSe₂ 2,49 eV i 2,02 eV. Można zauważyć, że wzrost różnicy przerwy energetycznej w niewielkim stopniu wpłynął na położenia pasma akceptorowej KK, który dla obu próbek wynosi 0,03 eV w kierunku wyższych energii. Natomiast znaczące przesunięcia o odpowiednio 0,10 eV i 0,14 eV są obserwowane dla donorowej KK. Znaczące przesunięcie ku niebieskiemu można zauważyć dla obu KK dimeru 1CdSe₃, z odpowiednio przesuniętym pasmem emisji donora o 0,31 eV i akceptora o 0,10 eV. Potwierdza to wcześniejsze przypuszczenia związane z obliczeniami S. Kolay, gdzie obserwowano większe sprzężenia dla KK o mniejszym rozmiarze.¹²¹ Można jeszcze zaobserwować szerokie pasmo emisji na 1,98 eV. Uznano, że jest ono związane z emisją z defektowych poziomów powiązanych z defektami powierzchniowymi. Wskazuje na to bardzo duże poszerzenie pasma oraz niska intensywność emisji.

Znacząco mniejsze przesunięcia można zaobserwować dla serii 4. Emisja donorowej KK próbki 2CdSe₁ przesuwana się w kierunku wyższych energii tylko o 0,01 eV, natomiast dla próbki 2CdSe₂ pierwszy raz z serii bezpowłokowych KK można zaobserwować przesunięcie w kierunku niższych energii donora na 2,10 eV (przesunięcie 0,06 eV). Mniejsze przesunięcia pasma emisji w stosunku do pasm absorpcji potwierdza mechanizm zaproponowany przez Yossef E. Panfil, w którym hybrydyzacja orbitali wpływa przede wszystkim na siłę sprzężenia pary elektron-dziura zmniejszając przesunięcie Stokesa ΔE_{ef} .⁸⁴ Z kolei ostatnia próbka tej serii, 2CdSe₃ wraca do poprzedniego trendu, czyli przesunięcia w kierunku wyższych energii o 0,02 eV, zarówno donora oraz akceptora względem pomiarów referencyjnych KK.

Pomiary dimerów w zakresie absorpcji i emisji pozwoliły na obserwację zmian położenia pasm w zależności od rodzaju zastosowanych KK, ich rozmiaru oraz siły sprzężenia. Zastosowanie KK o różnych rozmiarach umożliwiło śledzenie wpływu sprzężenia w poszczególnych KK w dimerze oraz określenie kierunkowości transferu (rozdzielenie na donor i akceptor). Zaobserwowano, że KK typu płaszcz/powłoka wykazują przesunięcie pasm absorpcji i emisji rzędu kilkudziesięciu milielektronowoltów w kierunku niższych energii. Dla bezpowłokowych KK CdSe obserwowano odwrotne przesunięcia w kierunku wyższych energii. Intensywność sprzężenia wzrastała w dimerach zbudowanych z KK o większej różnicy rozmiarów w stosunku do tych opartych na KK o podobnym rozmiarze, a także obserwowano wzrost sprzężenia dla dimerów syntezowanych z mniejszych KK. Nie zaobserwowano korelacji pomiędzy siłą sprzężenia a odległością pomiędzy KK. Największą siłą sprzężenia wykazywały dimery z linkerem heksylenoditiolowym.

4.2.2. Uśrednione oddziaływanie między KK w dimerach w obrazie czasowo-rozdzielczej spektroskopii luminescencji

W przypadku KK oddziałujących w bliskim polu, stacjonarna spektroskopia fotoluminescencji prowadzona z roztworów koloidalnych może jedynie dostarczyć pewnych przesłanek co do obecności lub braku takiego oddziaływania. Wnioskowanie o obecności oddziaływania jest tym bardziej utrudnione, jeśli mamy do czynienia z mieszaniną cząstek o nieokreślonej dokładnie proporcji. W przypadku tego typu cząstek, bardziej adekwatną metodą analizy jest czasowo-rozdzielcza spektroskopia fotoluminescencji. Zaletą tej metody jest możliwość rejestracji zmian w kinetyce procesów radiacyjnych, co w sposób pośredni pozwala wnioskować o zmianach w puli procesów nieradiacyjnych.

Ze względu na charakter samych cząstek oraz separację spektralną KK tworzących dimer, pomiary widm emisyjnych rozdzielonych w czasie prowadzono z wykorzystaniem kamery smugowej. Pomiar tą metodą pozwala na jednoczesną rejestrację czasowych zmian spektralnych dla szerokiego zakresu widmowego.²⁷ Innym i słowy, jesteśmy w stanie rejestrować czasową ewolucję całego widma emisji w przeciwieństwie do innych technik pozwalających tylko na pomiar zaniku luminescencji dla wybranej długości fali.

W przypadku koloidalnych KK CdSe, rejestrowane zwykle krzywe zaniku luminescencji nie mają charakteru wykładniczego. Dotyczy to zarówno KK CdSe bez powłoki, jak i KK CdSe/ZnS o strukturze typu rdzeń/płaszcz.⁹⁷ Bardzo często zaniki te modelowane są z wykorzystaniem dwóch składowych czasowych definiujących dwuwkładniczy model zaniku, tj. $I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$. W przypadku pomiaru KK CdSe, składowa τ_1 występująca zaraz po impulsie wzbudzającym lasera jest zwykle dużo krótsza od τ_2 . Powodem obserwacji szybkiego zaniku luminescencji w pierwszych chwilach po wzbudzeniu jest zmniejszenie liczby procesów radiacyjnych związanych z rekombinacją neutralnych ekscytonów (X^0) na rzecz procesów nieradiacyjnych, związanych z tworzeniem się naładowanych ekscytonów oraz aktywacji procesów Augera. Należy pamiętać, że procesy Augera są bardzo szybkie w porównaniu do relaksacji ekscytonowej.

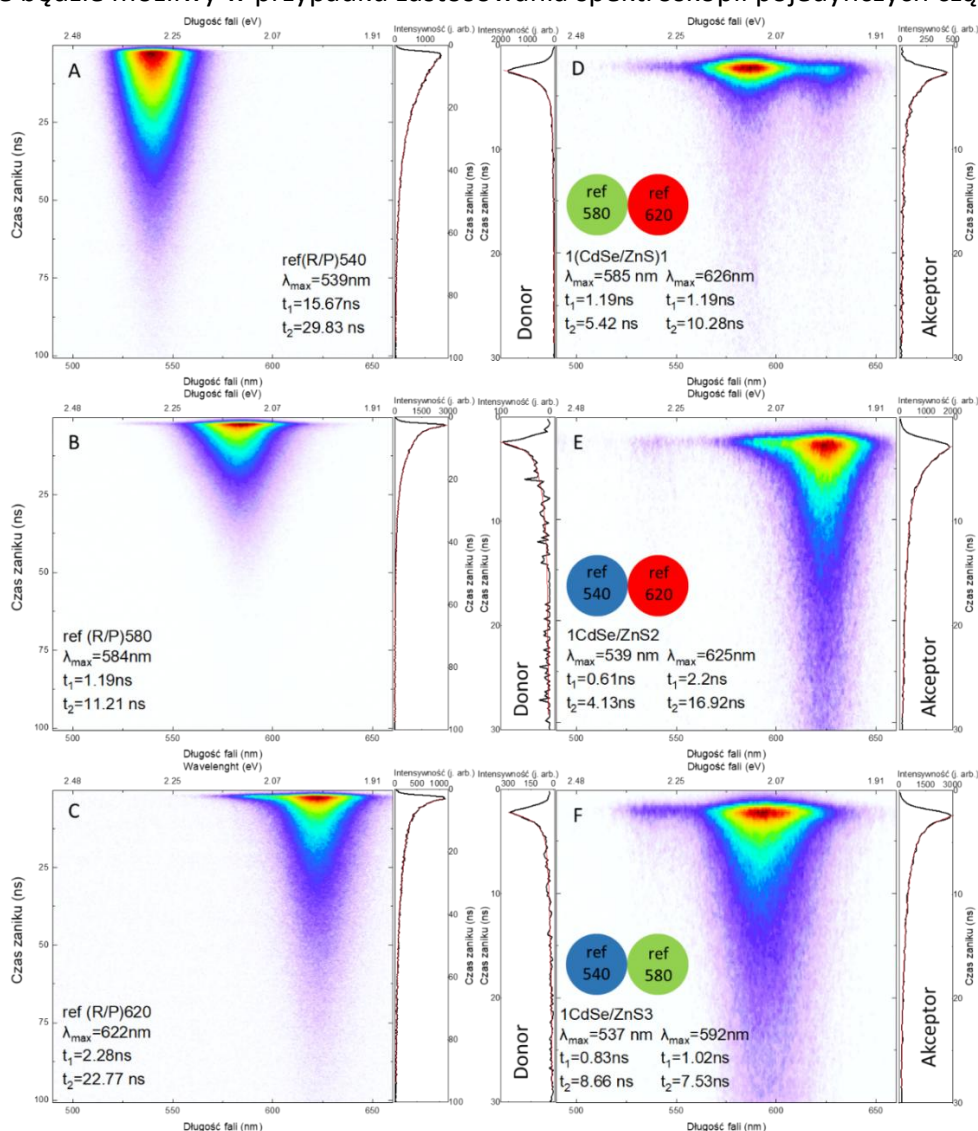
W efekcie, skutkuje to szybkim wygaszaniem luminescencji w pierwszej nanosekundzie od wzbudzenia KK. Druga składowa τ_2 związana jest zwykle z rekombinacją ekscytonową.^{122,123} Należy również wspomnieć, że niekiedy raportowano zjawisko opóźnionej emisji, która wydłuża czas zaniku luminescencji. Tego typu emisja przypisywana jest do emisji ekscytonów z poziomów pułapkowanych na defektach.^{124,125}

Na rys. 23 przedstawiono widma czasowo-rozdzielcze uzyskane dla referencyjnych KK typu rdzeń/powłoka, tj. dla ref(R/P)620, ref(R/P)580 oraz ref(R/P)540. Krzywe zaniku luminescencji zostały przedstawione obok widma fotoluminescencji rejestrowanego przez kamerę smugową. Krzywe te były kreślone dla długości fali odpowiadającej maksimum emisji oraz dopasowane modelem dwuwkładniczym. Centralna długość fali oraz parametry dopasowania zostały umieszczone na każdym z rysunków. Najdłuższy czas zaniku luminescencji obserwowano dla najmniejszych KK, tj. ref(R/P)540, dla których $\tau_1=15,67$ ns, a $\tau_2=29,83$ ns, rys. 23C. Dla KK ref(R/P)580 składowe te wynosiły odpowiednio $\tau_1=1,19$ ns oraz $\tau_2=11,21$ ns, rys. 23B. Natomiast dla największych KK, ref(R/P)620 znajdowały się na poziomie $\tau_1=2,28$ ns oraz $\tau_2=22,77$ ns, rys. 23A. Wydłużenie czasu zaniku dla mniejszych KK jest naturalną konsekwencją efektu rozmiarowego. Im mniejsza jest przerwa wzbroniona, tym większe jest prawdopodobieństwo rekombinacji a tym samym krótszy czas życia¹²⁶. Nie obserwuje się żadnych przesunięć widmowych zależnych od czasu, które mogłyby wskazywać na udział jasnych defektów w mierzonych widmach. Widma uzyskane dla dimerów serii 1: 1CdSe/ZnS1; 1CdSe/ZnS2; 1CdSe/ZnS3 zostały przedstawione na rys. 23 (D-F).

W pierwszej kolejności trzeba zwrócić uwagę na to, że wszystkie próbki zawierające dimery charakteryzowały się skróconym czasem zaniku w porównaniu do referencyjnych KK. Efekt ten jest zupełnie zrozumiały i stanowi silne potwierdzenie oddziaływania między KK w dimerze. Chociaż skrócenie czasu zaniku luminescencji widoczne jest dla obu KK, mechanizmy które do tego prowadzą są różne zależnie od roli jaką pełni każda z KK. W przypadku KK donora, skrócenie czasu zaniku powinno być wynikiem transferu ekscytonu do KK akceptora. W konsekwencji, pomimo procesów generacji całkowity bilans ekscytonów rekombinujących radiacyjnie będzie ujemny. W przypadku KK akceptora oczekiwane mechanizmy prowadzące do skrócenia czasu zaniku będą związane z koniecznością adaptacji KK akceptora do nadmiaru ładunku, tj. dodatkowych elektronów obecnych z dodatkowego kanału. Większa ilość ekscytonów będzie prowadziła do zwiększenia prawdopodobieństwa formowania stanów trionowych lub bieksytonowych.^{116,121} W konsekwencji będzie to prowadzić do wzrostu udziału składowej nieradiacyjnej. Efekt wzrostu intensywności przy jednoczesnym skróceniu czasu zaniku świadczy zatem o wydajnym transferze do kropki akceptora.

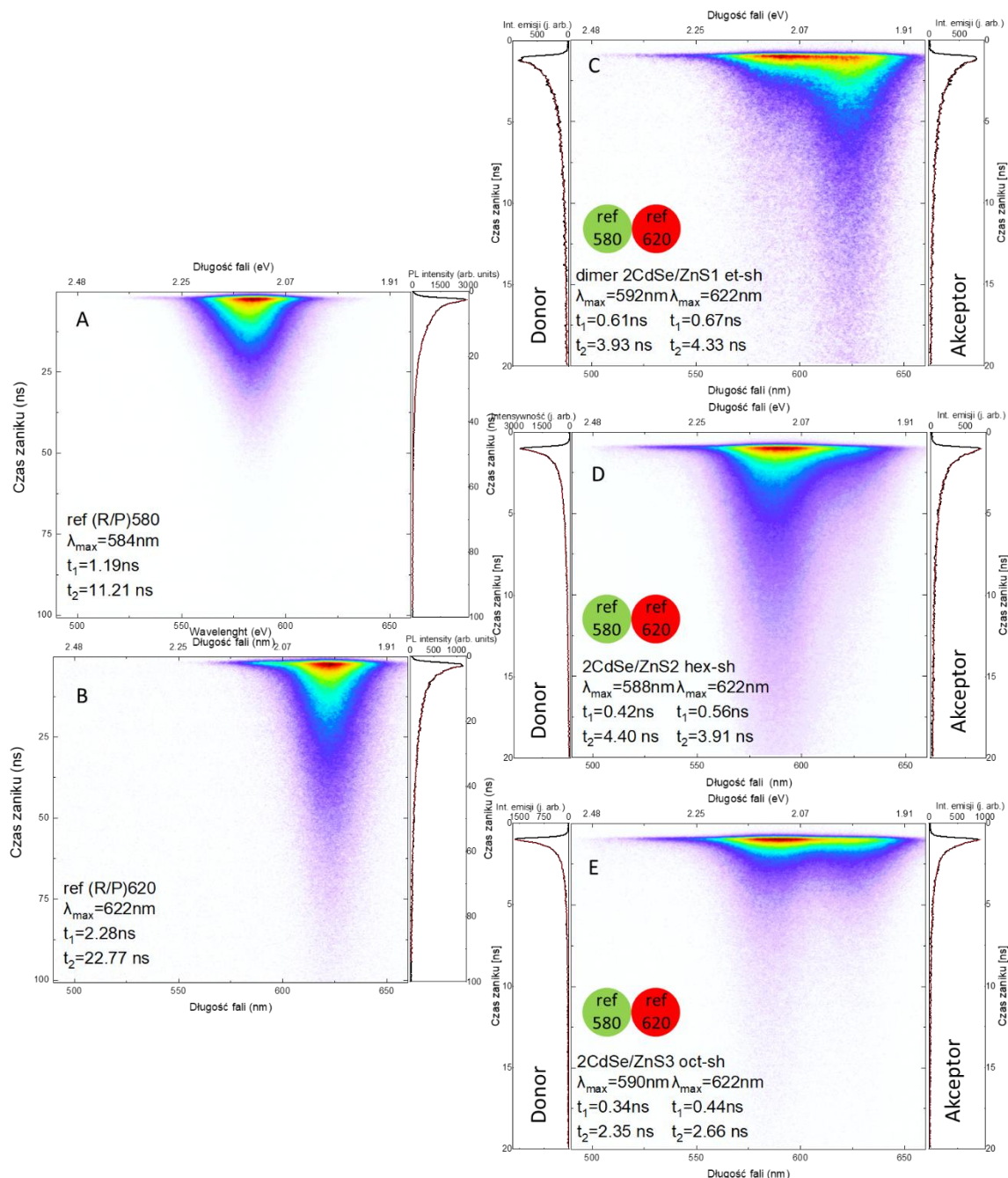
W przypadku próbki 1CdSe/ZnS1 utworzonej z ref(R/P)580 – ref(R/P)620, obserwowane jest silne skrócenie czasu zaniku dla obu KK. Parametry czasowe wyznaczone z dopasowania numerycznego dla donora wynoszą odpowiednio $\tau_1=1,19$ ns oraz $\tau_2=5,42$ ns. Natomiast w przypadku akceptora $\tau_1=1,19$ ns oraz $\tau_2=10,28$ ns. Obserwuje się zatem 50% skrócenie składowej τ_2 i brak zmian

dla składowej τ_1 . Biorąc pod uwagę to, że donor jest w głównej mierze odpowiedzialny za transfer ekscytynu, brak zmian dla składowej τ_1 tj., szybkich procesów nieradiacyjnych obecnych zaraz po wzbudzeniu wydaje się zrozumiały. Skrócenie τ_2 blisko o połowę wskazuje na silne zmniejszenie procesów radiacyjnych, które można utożsamiać z procesami zmniejszenia populacji ekscytonów, które mogą ulec rekombinacji ekscytonowej w wyniku uruchomienia nowego kanału relaksacji, tj. transferu ekscytynu do akceptorowej KK. W przypadku kropki akceptorowej, zmianom uległy obie składowe czasowe i obie zostały skrócone o połowę. Oznacza to, że w akceptorze doszło do silnego wzmocnienia procesów nieradiacyjnych w porównaniu do referencyjnej próbki ref(R/P)620. Warto w tym miejscu przypomnieć, że omawiane powyżej widma fotoluminescencji sugerowały odwrócony charakter oddziaływania dla próbki 1CdSe/ZnS1. Czasowo-rozdzielcza spektroskopia fotoluminescencji wskazała jednak na obecność efektywnych procesów nieradiacyjnych dla akceptorowej KK, które mogą być przyczyną tego typu relacji. Głębszy wgląd w procesy kinetyczne będzie możliwy w przypadku zastosowania spektroskopii pojedynczych cząstek.



Rys. 23. Widma fotoluminescencji rozdzielonej w czasie uzyskane z kamery smugowej dla serii 1. Na widmie zaznaczono pasma charakterystyczne dla emisji ekscytonowej dla referencyjnych KK CdSe/ZnS (A-C) oraz dla zmierzonych dimerów serii 1 (D-F). Podano czas zaniku pierwszej i drugiej składowej wyliczonych zgodnie z dwuwykładniczym modelem $I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$ dla zlokalizowanych pasm donora lub akceptora.

W przypadku próbek 1CdSe/ZnS2 ref(R/P)540 – ref(R/P)620 oraz 1CdSe/ZnS3 ref(R/P)540 – ref(R/P)580 dominująca rola akceptorowej KK na widmie emisji jest ewidentna. Pasma emisji dla kropki donorowej jest w tych przypadkach niemal całkowicie wygaszone. Czasy zaniku dla kropek donorujących znajdują się na poziomie pojedynczych nanosekund. Dla dimeru 1CdSe/ZnS2, dla którego donor i akceptor charakteryzuje się silną separacją spektralną skrócenie zaniku nie jest tak bardzo widoczne. Silniejsze zmiany obserwuje się dla próbki 1CdSe/ZnS3, dla której kropka donora i akceptora rozdzielone są spektralnie o 40 nm (0,21 eV). Dla tej próbki składowa τ_2 skrócona jest o ok. 40% w porównaniu do próbki referencyjnej ref(R/P)580.

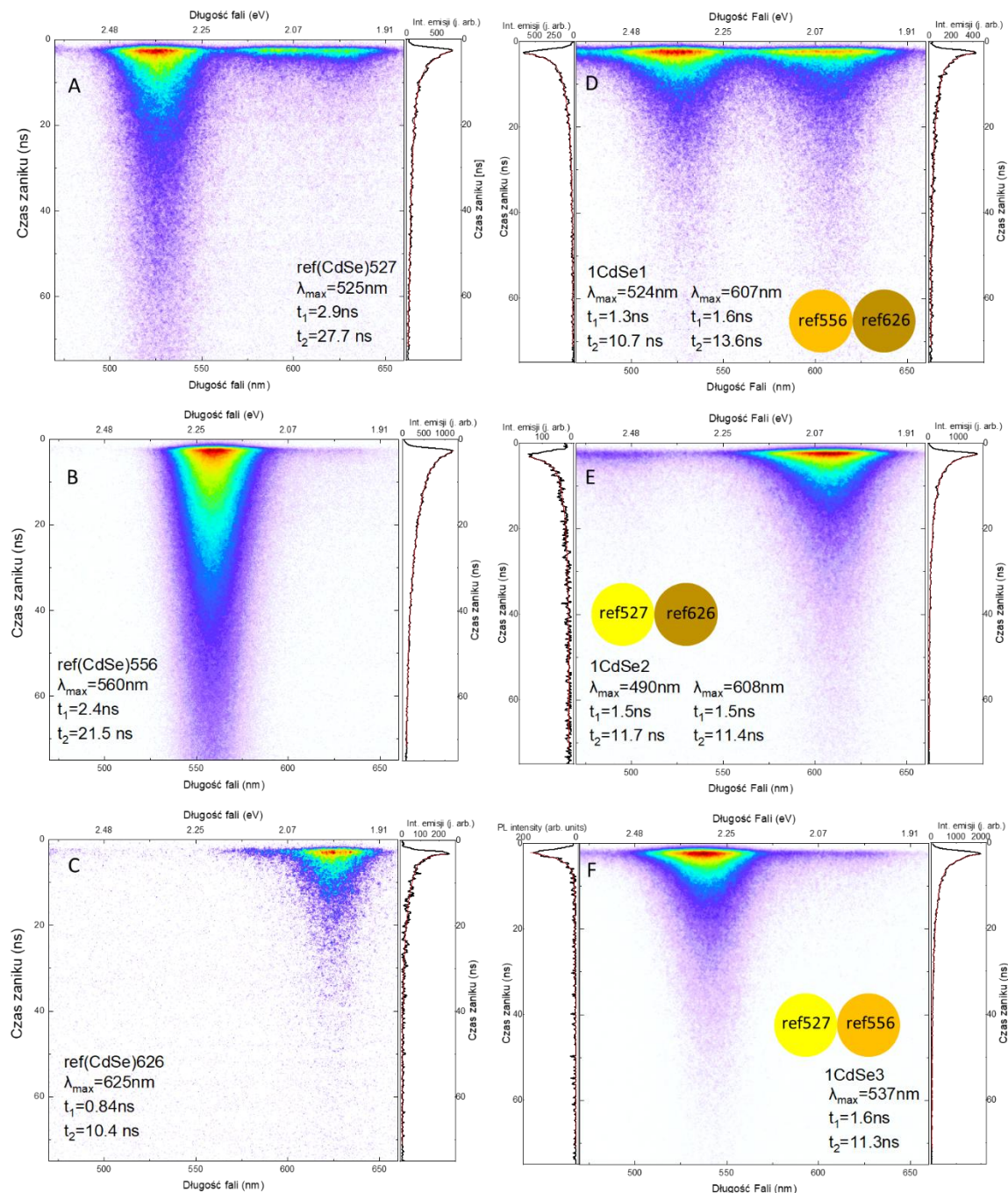


Rys. 24. Widma fotoluminescencji rozdzielonej w czasie uzyskane z kamery smugowej dla serii 2. Na widmie zaznaczono pasma charakterystyczne dla emisji ekscytonowej dla referencyjnych KK CdSe/ZnS (A-B) oraz dla zmierzonych dimerów serii 2 (C-E). Podano czas zaniku pierwszej i drugiej składowej wyliczonych zgodnie z dwuwykładniczym modelem $I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$ dla zlokalizowanych pasm donora lub akceptora.

Interesujące korelacje daje się również zaobserwować dla próbek serii 2 syntezowanych z wykorzystaniem molekuł łączących o różnej długości łańcucha, które przedstawiono na rys. 24. Podobnie jak dla serii 1, wszystkie czasy zaniku uległy skróceniu w porównaniu do zaniku charakterystycznego dla referencyjnych KK. Wszystkie próbki tej serii są syntezowane z donorowej KK ref(R/P)580 oraz akceptorowej KK ref(R/P)620. Próbką 2CdSe/ZnS1 o najdłuższym zastosowanym linkerze oct-SH, a co za tym idzie największą odległością pomiędzy KK, wykazuje największe skrócenie czasów zaniku $\tau_1 = 0,34$ ns oraz $\tau_2 = 2,35$ ns dla donora oraz $\tau_1 = 0,44$ ns oraz $\tau_2 = 2,66$ ns dla akceptora. Można zauważyć, że wygaszenie luminescencji donorowej i akceptorowej KK jest równe, lecz stanowi $\tau_1 = 28$ % oraz $\tau_2 = 20$ % dla donora i $\tau_1 = 20$ % oraz $\tau_2 = 11$ % dla akceptora. Oznacza to, że sprzężenie spowodowało większy udział procesów nieradiacyjnych w akceptorowej KK niż donorowej. Uśrednienie kinetyki relaksacji na cały obszar sprzężonego układu wskazywałby na prawdziwość teorii o uwspólnionym orbitalu występującym w całej ciągłości QDM.^{116,121} Wraz z zastosowaniem linkera o krótszej długości łańcucha obserwujemy wydłużenie czasu zaniku luminescencji. Dla próbki 2CdSe/ZnS2 z linkerem hex-SH, czas zaniku wynosi odpowiednio $\tau_1 = 0,42$ ns oraz $\tau_2 = 4,44$ ns dla donora oraz $\tau_1 = 0,56$ ns oraz $\tau_2 = 3,91$ ns dla akceptora. Długie czasy zaniku τ_2 wskazują na duży udział procesów radiacyjnych i niewielkie skracanie czasu zaniku w wyniku przejść nieradiacyjnych dla tej próbki. Może być to również wpływ dużej ilości niesprzężonych KK obecnych w próbce podczas pomiaru. Dla kolejnej próbki 2CdSe/ZnS3 (linker et-SH) obserwujemy wydłużenie czasu zaniku τ_1 odpowiednio do 0,61 ns (donor) i 0,67 ns (akceptor) oraz podobne do 2CdSe/ZnS2 czasy zaniku $\tau_2 = 3,93$ ns (donor) i $\tau_2 = 4,33$ ns (akceptor). Sprzężenie może ograniczać procesy nieradiacyjne w akceptorowej KK i powodować wydłużenie luminescencji w rezultacie lawinowej emisji, tj. sekwencyjnej emisji „paczek” przetransferowanych ekscytonów z donora do akceptora, szerzej omówionych w rozdziale dotyczącym obliczeń Monte-Carlo w rozdziale 4.3. Dla donorowych KK, wydłużenie czasów emisji może być rezultatem ograniczenia stanów trionowych w wyniku mniejszego prawdopodobieństwa wystąpienia dwóch ekscytonów jednocześnie w tym samym czasie.

Widma fotoluminescencji rozdzielonej w czasie dla bezpowłokowych KK wykazują nieco bardziej złożony charakter w porównaniu do KK typu rdzeń/powłoka. Reprezentatywne widma uzyskane dla serii 3 zostały przedstawione na rys. 25 (A-C). W przypadku referencyjnych KK o największym rozmiarze ref(CdSe)626 widmo z kamery smugowej cechuje się pojedynczym pasmem emisji, którego maksimum zlokalizowane jest dla 625 nm. Pasma to jest związane z emisją ekscytonową. Składowe zaniku dla tego pasma wynoszą kolejno $\tau_1 = 0,84$ ns oraz $\tau_2 = 10,4$ ns. Poszerzenie emisji dla pierwszych nanosekund po wzbudzeniu może być związane z dystrybucją rozmiaru KK obecnych w roztworze. Stosunkowo niska intensywność emisji sugeruje silny udział procesów nieradiacyjnych. Dla próbki referencyjnej ref(CdSe)556 pasmo ekscytonowe jest już bardzo dobrze wyeksponowane. Składowe zaniku przyjmują kolejno wartości $\tau_1 = 2,4$ ns oraz $\tau_2 = 21,5$ ns. Widoczne poszerzenie pasma ku czerwieni jest w tym przypadku związane z emisją defektową. Ze względu na bardzo niską intensywność emisji z udziałem defektów w stosunku do emisji ekscytonowej, ciężko jest zaobserwować czasową ewolucję tego pasma. Zmiany obserwowane dla próbki ref(CdSe)556 są jeszcze lepiej widoczne dla ostatniej próbki referencyjnej z serii 3, tj. (CdSe)527. Czas zaniku dla pasma ekscytonowego nadal rośnie wraz ze zmniejszeniem rozmiaru. Uzyskane wartości dla składowych zaniku wynoszą kolejno $\tau_1 = 2,9$ ns oraz $\tau_2 = 27,7$ ns. Próbką ta wykazuje jednak stosunkowo silną emisję defektową w zakresie 570 nm – 650 nm. Dla najmniejszych KK, stosunek powierzchni do objętości jest największy, z tego powodu udział defektów w procesach relaksacyjnych będzie również większy.^{27,67} Emisja ta wiązana jest z defektami ze względu na silną asymetrię emisji skierowaną ku czerwieni. Efekty wywołane zaburzeniami w dystrybucji powinny mieć charakter rozkładu normalnego. Wydaje się to uzasadnione, biorąc pod uwagę stochastyczny charakter wzrostu

koloidalnych KK. Wyniki te pokazują jak trudna jest kontrola rozmiaru w syntezie koloidalnych KK i nawet pozornie homogeniczne próbki mogą mieć niewielkie frakcje KK mniejszych lub większych od średniej, charakterystycznej dla tej próbki. Widma fotoluminescencji rozdzielonej w czasie dla próbek zawierających dimery wytworzone w ramach serii 3 zostały przedstawione na rys. 25.

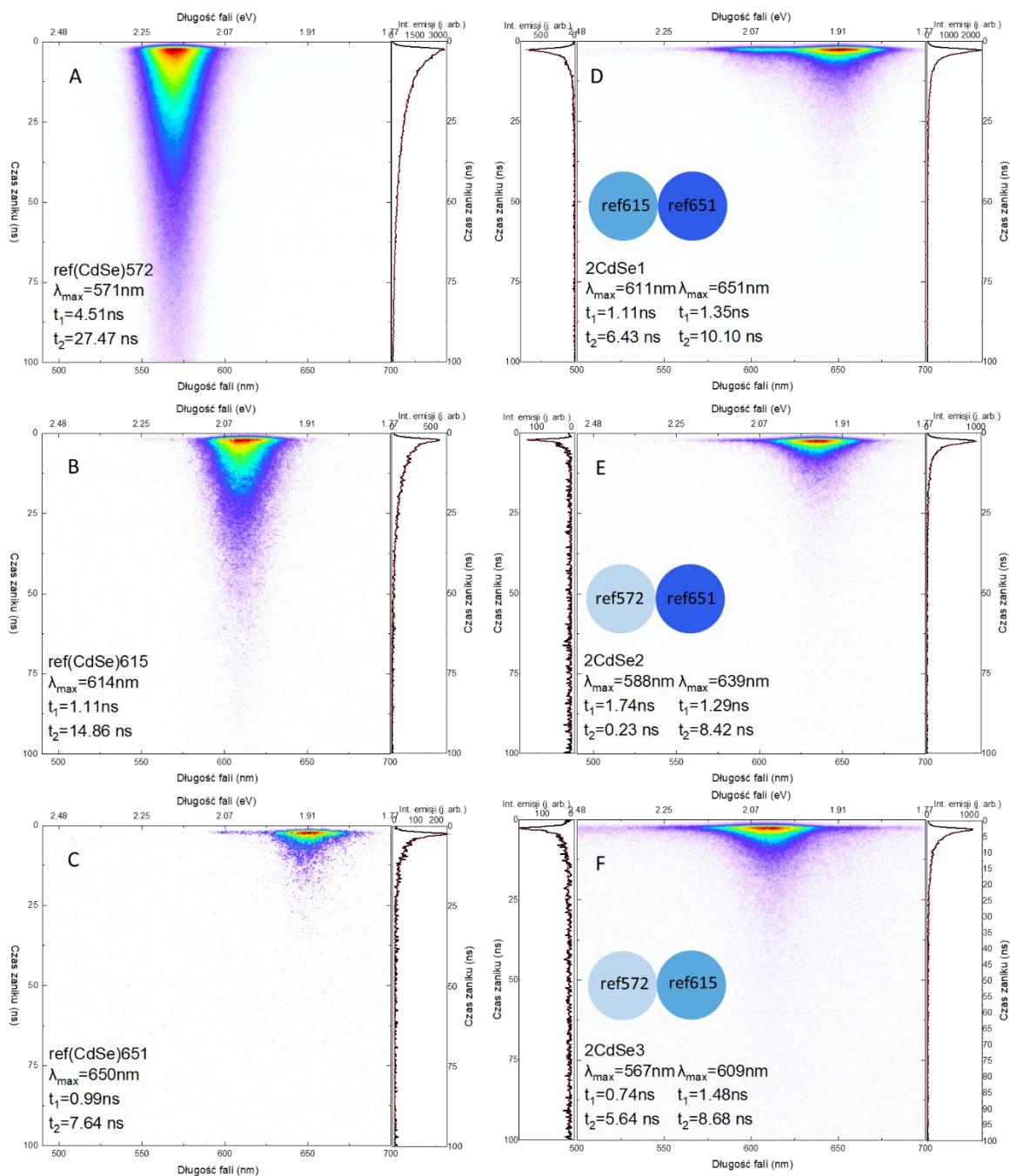


Rys. 25. Widma fotoluminescencji rozdzielonej w czasie uzyskane z kamery smugowej dla serii 3. Na widmie zaznaczono pasma charakterystyczne dla emisji ekscytonowej dla referencyjnych KK CdSe (A-C) oraz dla zmierzonych dimerów serii 3 (D-F). Podano czas zaniku pierwszej i drugiej składowej wyliczonych zgodnie z dwuwykładniczym modelem $I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$ dla zlokalizowanych pasm donora lub akceptora.

Dla próbki 1CdSe1 (ref(CdSe)556 – ref(CdSe)626) intensywność donora w emisji jest wyższa niż akceptora. Jest to prawdopodobnie wynikiem znacznie większej intensywności emisji ref(CdSe)556 niż ref(CdSe)626. Warto jednak zauważyć, że intensywność emisji KK emitujących na 626 nm, pełniących rolę akceptora jest większa w porównaniu do referencyjnych kropek nieoddziałujących, ref(CdSe)626. Można również zauważyć, że czas zaniku donora ulega skróceniu o 50%, zarówno dla składowej odpowiadającej procesom nieradiacyjnym, $\tau_1 = 1,3$ ns jak i dla składowej odpowiadającej procesom radiacyjnym, $\tau_2 = 27,7$ ns. Poza wzrostem intensywności emisji, akceptorową KK cechuje również wydłużenie czasu zaniku do $\tau_1 = 1,6$ ns i $\tau_2 = 13,6$ ns. Wydaje się zatem uzasadnione, aby obserwowane zmiany łączyć ze wzrostem populacji ekscytonów w akceptorowej KK na skutek donorowania przez kropkę ref(CdSe)565. Można zauważyć, że dwukrotny wzrost składowej τ_1 koreluje z dokładnie zmniejszeniem o połowę czasu zaniku donora.

W przypadku kolejnego dimeru z serii 3, tj. 1CdSe2 (ref(CdSe)527 – ref(CdSe)626) daje się zaobserwować jeszcze silniejsze zmiany spektralne (rys. 25 (E)). Emisja z KK donora, tj. ref(CdSe)527 jest niemal całkowicie wygaszona. Widoczna pozostaje jedynie emisja z KK pełniącej rolę akceptora, której intensywność jest jeszcze większa niż w przypadku dimeru 1CdSe1. Składowe dla czasów zaniku nie ulegają jednak znaczącym zmianom. Dla KK donora otrzymano $\tau_1 = 1,5$ ns i $\tau_2 = 11,7$ ns, natomiast dla KK akceptora $\tau_1 = 1,5$ ns i $\tau_2 = 11,4$ ns. Wydaje się to całkowicie uzasadnione biorąc pod uwagę fakt populowania KK akceptora za pośrednictwem transferowania ekscytonów. Trzeba wziąć pod uwagę możliwe ścieżki adaptacji KK akceptora do nadmiaru ekscytonów, które zwykle będą wiązały się z aktywacją procesów niepromienistych. Mamy zatem sytuację, w której większa liczba ekscytonów przyczynia się do zwiększenia intensywności emisji z KK akceptora, ale również ma wpływ na wzmocnienie procesów niepromienistych. Tego typu dynamiczna równowaga będzie oczywiście zależna od siły sprzężenia między KK.

Ostatnia z próbek, tj. 1CdSe3 (KK_{527 nm} – KK_{565 nm}) wykazuje odmienne zachowanie względem poprzednich próbek. Dimer ten zbudowany jest z KK o bardzo podobnym i najmniejszym rozmiarze oraz niewielkich różnicach spektralnych, których maksima zlokalizowane są dla 527 nm oraz 565 nm. Dla tej próbki obserwujemy pojedyncze pasmo emisji zlokalizowane na 537 nm. Pasma to jest rozciągnięte w szerokim zakresie spektralnym od 510 do 570 nm. Można więc wnioskować, że jest ono rezultatem nałożenia dwóch maksimów z donora i akceptora. Na paśmie tym daje się zaobserwować czasowo-zależną asymetryczność maksimum emisji w kierunku niższych energii. Na widmach z kamery smugowej ewolucja czasowa nałożonych spektralnie pasm o różnych czasach zaniku, będzie zatem widoczna jako asymptotyczne przesuwanie się maksimum emisji w kierunku pasma cechującego się najdłuższym czasem zaniku. Emisja akceptora będzie więc przesuwając maksimum emisji ku czerwieni. Wskazuje ona również skrócenie dwóch składowych cechujących się krótszym oraz dłuższym czasem zaniku, $\tau_1 = 1,6$ ns oraz $\tau_2 = 11,3$. Wygaszenie to jest rezultatem dwóch procesów: depopulacji stanów dla KK donora oraz efektu wygaszenia emisji KK akceptora w wyniku wzrostu prawdopodobieństwa przejść niepromienistych w tej KK. Podsumowując, obserwowane widmo można próbować przyporządkować do emisji KK akceptora z widocznym udziałem emisji pochodzącej od KK donora.



Rys. 26. Widma fotoluminescencji rozdzielonej w czasie uzyskane z kamery smugowej dla serii 4. Na widmie zaznaczono pasma charakterystyczne dla emisji ekscytonowej dla referencyjnych KK CdSe (A-C) oraz dla zmierzonych dimerów serii 4 (D-F). Podano czas zaniku pierwszej i drugiej składowej wyliczonych zgodnie z dwuwykładniczym modelem $I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$ dla zlokalizowanych pasm donora lub akceptora.

Reprezentatywne widma fotoluminescencji rozdzielonej w czasie dla próbek w ramach serii 4 zostały przedstawione na rys. 26. Wyniki uzyskane w ramach tej serii pozostają zbieżne z wynikami uzyskanymi dla serii 3. Seria ta bazowała na trzech referencyjnych KK emitujących na 572 nm, 615 nm oraz 651 nm. Odpowiednie widma z kamery smugowej dla tych KK zostały przedstawione na rys. 26 (A-C). Widma uzyskane dla referencyjnych KK cechują się symetrycznymi pasmami emisyjnymi bez wyraźnego udziału procesów relaksacyjnych z udziałem defektów. Podobnie jak dla serii 3, największe z użytych KK ref(CdSe)651 cechowały się najniższą intensywnością emisji. Również i w tym

przypadku jest to związane z udziałem procesów nieradiacyjnych, które mają najprawdopodobniej związek z centrami pułapkującymi. Składowe zaniku dla ref(CdSe)65 wynoszą odpowiednio $\tau_1 = 0,99$ ns oraz $\tau_2 = 7,64$ ns. Bardzo symetryczne widmo jest obserwowane dla ref(CdSe)615, dla której czas zaniku wynosi $\tau_1 = 1,11$ ns oraz $\tau_2 = 14,86$ ns. Najdłuższe czasy zaniku można jednak zaobserwować dla próbki ref(CdSe)572, $\tau_1 = 4,51$ ns oraz $\tau_2 = 27,47$ ns.

Dla wszystkich próbek dimerów w serii 4 zaobserwowano wygaszanie luminescencji dla donorowej KK oraz wzrost intensywności emisji dla KK pełniącej rolę akceptora. W przypadku dimerów 2CdSe1 obserwuje się blisko 50% skrócenie składowej $\tau_2 = 6,43$ ns dla KK donora (615 nm), przy jednoczesnym braku zmian dla składowej $\tau_1 = 1,11$ ns. Wydłużeniu ulegają jednak obie składowe akceptorowej KK, $\tau_1 = 1,35$ ns oraz $\tau_2 = 10,10$ ns. Zwiększa się tym samym prawdopodobieństwo radiacyjnej rekombinacji ekscytonowej jak i prawdopodobieństwo generacji stanów multi-ekscytonowych. Dla dimeru 2CdSe2 można zaobserwować prawie całkowite wygaszenie luminescencji donorowej KK, $\tau_1 = 1,74$ ns oraz $\tau_2 = 0,23$ ns. Wskazuje to na bardzo silne transferowanie wzbudzeń. Wzrost czasów zaniku dla KK akceptora jest mniejszy niż dla próbki 1CdSe1 i wynosi kolejno $\tau_1 = 1,29$ ns oraz $\tau_2 = 8,42$ ns.

Dla próbki 2CdSe3, w której zastosowano mniejsze KK (refCdSe572 i refCdSe615) zaobserwowano skracanie czasu zaniku dla donora ($\tau_1 = 0,74$ ns i $\tau_2 = 5,64$ ns) i akceptora ($\tau_1 = 1,48$ ns i $\tau_2 = 8,68$ ns), z wyjątkiem składowej τ_1 akceptora. Seria ta potwierdza pasożytniczą rolę akceptorowej KK względem donorowej KK w dimerze. Wzrost składowej τ_1 potwierdza wzrost procesów nieradiacyjnych w obrębie dimerów. Może to wskazywać na konkurencję dwóch procesów powstawania trionowych stanów elektronowych oraz wzmocnienia emisji w wyniku kaskadowej emisji ekscytonów, wynikającej z następujących po sobie procesów generacji i transferu między kolejnymi aktami generacji, tj. $[g \rightarrow X \rightarrow T_{1-2} \rightarrow X \rightarrow g]$. Zagadnienia te są omówione bardziej szczegółowo w rozdziale dotyczącym symulacji Monte Carlo.

Spektroskopia luminescencyjna z rozdzielczością czasową umożliwiła obserwację zmian czasu zaniku luminescencji KK w dimerach w porównaniu do czasu zaniku referencyjnych KK. Dla większości pomiarów obserwowano skracanie czasu życia w wyniku sprzężenia. Skracanie czasów zaniku donora korelowano z przeniesieniem ekscytynu do akceptora. Natomiast skracanie czasów luminescencji w akceptorze wiązano z wygaszaniem tej KK w wyniku większego prawdopodobieństwa przejść niepromienistych, takich jak relaksacja Augera, która są rezultatem formowania stanów trionowych i bieksytonowych. Dla dimerów o największej różnicy rozmiaru pomiędzy KK, obserwowano najbardziej intensywne skracanie czasu zaniku. W serii 2, największe skracanie czasu życia luminescencji obserwowano dla najdłuższego linkera oct-SH. Wraz z dalszym skracaniem łańcucha obserwowano wydłużanie czasu zaniku luminescencji, lecz nigdy nie były one dłuższe niż dla referencyjnych KK. Wskazywało by to, że sprzężenie może ograniczać procesy nieradiacyjne w akceptorowej KK i powodować wydłużenie luminescencji w rezultacie lawinowej emisji. Podobne trendy obserwowano dla bezpowłokowych KK serii 3 i 4, zaobserwowano silne wygaszanie donora na rzecz transferu ekscytonów do akceptora. Asymetryzacja niektórych widm emisji wskazuje na duży udział defektów powierzchniowych w dimerach serii 3 i 4. Dla niektórych pomiarów akceptora obserwowano niewielki wzrost intensywności emisji oraz czasów zaniku akceptora. Najprawdopodobniej, jest to skorelowane ze wzmocnieniem emisji w wyniku dodatkowego kanału wzbudzenia (transferu ekscytynu). Wyniki potwierdzają kierunkowość transferu z mniejszej do większej KK.

4.3. Symulacje Monte Carlo.

Obliczenia kwantowe realizowane w ramach praw pierwszych dla molekuł oraz klastrów zapewniają dobre przybliżenia właściwości stanów stacjonarnych. Wykorzystanie tego podejścia do modelowania układów o dużej liczbie atomów, cechujących się wzajemnym oddziaływaniem oraz uwzględniającym ewolucję czasową procesów optycznych wykracza poza ich możliwości obliczeniowe. W tym przypadku, dużego znaczenia nabierają metody statystyczne obejmujące procesy stochastyczne i zdarzenia dyskretne, tj. metoda kinetycznego Monte Carlo (KMC). Metody te są powszechnie stosowane w różnych dziedzinach, w tym w fizyce, chemii, czy też materiałoznawstwie. KMC służy przede wszystkim do modelowania zachowania systemów, w których ważne są procesy mikroskopowe, takie jak molekularna i atomowa interakcja, modelowanie dyfuzji, wzrostu kryształów ruchów termicznych cieczy, reakcji powierzchniowych, zderzeń aktywnych w reakcjach chemicznych oraz procesów mechaniki kwantowej. Procesy te mogą obejmować ruch atomów lub cząsteczek na powierzchni, reakcje chemiczne, interakcje cząstek i wiele innych. Zdarzenia te występują w dyskretnych punktach w czasie i mają na nie wpływ czynniki probabilistyczne.^{127,128} Chociaż poszczególne symulacje mogą się różnić ze względu na losowy charakter przejść, wielokrotne przeprowadzanie symulacji pozwala naukowcom na wydobycie statystycznie istotnych informacji o zachowaniu systemu. Jedną z istotnych zalet KMC jest możliwość rejestrowania rzadkich zdarzeń, które choć stanowią mały procent przejść mogą mieć głęboki wpływ na ogólne zachowanie układu.

W symulacjach KMC system jest reprezentowany przez zestaw dyskretnych stanów, a przejścia między tymi stanami są określane przez zdefiniowany zbiór stałych procesu, określający prawdopodobieństwa przejść między stanami oraz zestaw równań stanu. Symulacja rozpoczyna się w określonym stanie początkowym, a następnie dla każdej kolejnej iteracji algorytm KMC oblicza zestaw prawdopodobieństw dla wszystkich możliwych przejść ze stanu początkowego.

W przypadku złożonych nano-systemów jakimi są kwazi-molekuły z KK, jakkolwiek głębsza analiza bazująca na ich kolektywnej odpowiedzi z układów koloidalnych jest niemożliwa. Wnioskowanie o zmianach w kinetyce procesów relaksacyjnych musi w tym przypadku bazować na identyfikacji różnic w kinetyce, w stosunku do kinetyki kropek izolowanych. Metodą z wyboru odnośnie do takich układów jest zatem spektroskopia pojedynczych cząstek. Metoda ta nie pozwala jednak na powiązanie zmian na widmie z konkretnymi procesami relaksacyjnymi. W związku z tym, obraz kinetyki formułowany jest w sposób pośredni, bazując wyłącznie na zmianach w kinetyce procesów radiacyjnych. Kolejną komplikacją jest brak możliwości zsyntezowania próbki koloidalnych KK, dla których każda KK będzie wykazywała identyczny typ kinetyki, tj. typ-A, typ-B itd. Trzeba więc mieć świadomość tego, że dla danej populacji KK, pewien procent z nich będzie wykazywał kinetykę innego typu od założonej/dominującej. Synteza dimerów KK-KK z wykorzystaniem dwóch różnych populacji KK wykazujących mieszane typy kinetyki będzie istotnym utrudnieniem w identyfikacji zmian wynikających z obecności oddziaływania. Z tego powodu, możliwość modelowego ujęcia kinetyki w kwazi-molekułach stanowi nieocenioną pomoc w przewidywaniu możliwych do zaobserwowania schematów relaksacji. Co więcej, dane dotyczące symulacji nie będą ograniczone wyłącznie do zdarzeń związanych z detekcją fotonu. Odpowiedni pakiet obliczeniowy implementujący algorytm KMC wraz z niezbędnymi zmianami koniecznymi do symulacji oddziaływania między KK został napisany przez mojego promotora, dr hab. Bartłomieja Cichego.

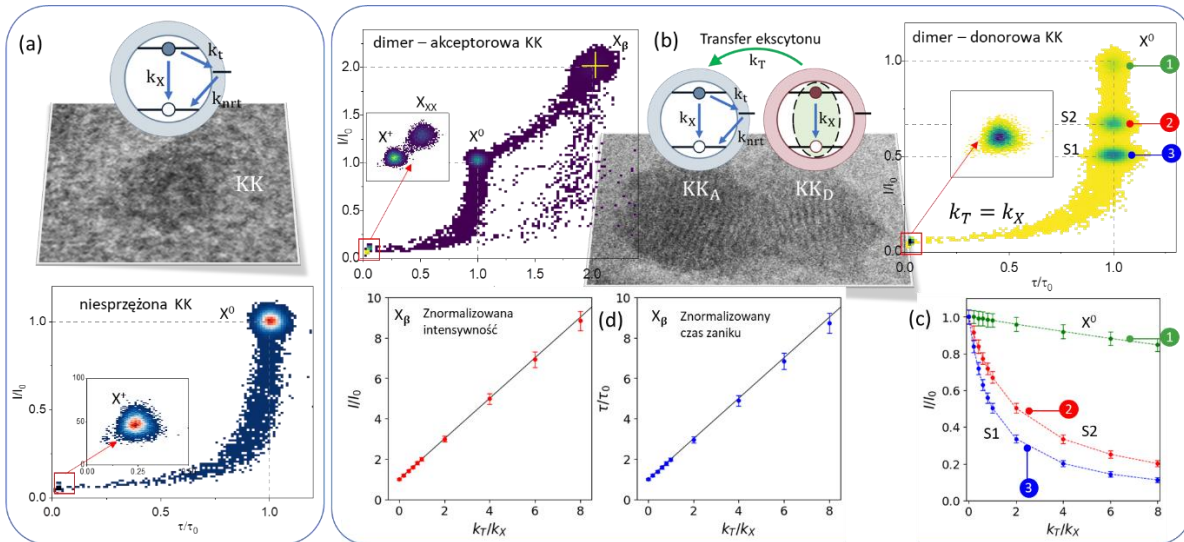
W ramach symulacji KMC, modelowa KK sprowadzona jest do systemu dwupoziomowego, który obejmuje stan podstawowy oraz pierwszy stan wzbudzony. Uwzględnianie wyższych stanów wzbudzonych jest nieuzasadnione. Zdefiniowanie symulowanego systemu sprowadza się do podania stałych procesu oraz zestawu równań stanu. W przypadku najprostszego typu migotania, tj. typu-A, definiuje się następujące procesy: generację (g), rekombinację ekscytonową (X), pułapkowanie ładunku przez centrum pułapkowe (T), uwolnienie ładunku z pułapki (dt), rekombinację Augera (A)

oraz nieradiacyjną rekombinację pułpowanego ładunku (nrt). Stałe procesu oraz odpowiednie równania stanu zostały zamieszczone w tab. 2. Implementacja oddziaływania realizowana jest poprzez wprowadzenie kolejnego procesu, jakim jest proces transferu (T). Ze względu na zdefiniowanie geometrii dla układu oddziałujących KK, prędkość procesu transferu zdefiniowana jest za pomocą macierzy transferu, jak pokazano na rys. 28.

Tabela 2. Procesy kinetyczne oraz równania stanu opisujące migotanie typu-A.

Proces Kinetyczny	skrót	Równanie
Generacja pary elektron-dziura	g	$I \cdot \sigma / E_{ph}$
Radiacyjna rekombinacja ekscytonowa	X	$k_X \cdot n \cdot p$
Pułpowanie elektronu	T	$k_t \cdot n \cdot s^0$
Uwolnienie elektronu z pułpki	dt	$k_{dt} \cdot s^-$
Nieradiacyjny powrót elektronu z pułpki	nrt	$k_{nrt} \cdot s^- \cdot p$
Ralaksacja Augera	A	$k_A \cdot n \cdot p^2$

Proces generacji elektronu jest zależny od intensywności wzbudzenia, $I=80 \text{ W/cm}^2$, przekroju czynnego na absorpcję, $\sigma = 5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ i energii fotonu $E_{ph}=2,5 \text{ eV}$. Procesy radiacyjne są wynikiem rekombinacji radiacyjnej (X) pary elektron-dziura. Przyjęta stała procesu dla relaksacji ekscytonowej wynosi $k_X=1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Pułpowanie elektronu zależy od liczby elektronów (n) i liczby centrów pułpkowych (s^0). Stała tego procesu wynosi $k_t=1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$. Spułpkowany elektron może powrócić do stanu ekscytonowego w procesie depułpkowania (dt), określonego przez ilość elektronów spułpkowanych s^- i stałą $k_{dt}=10 \text{ s}^{-1}$. Równie niską prędkość relaksacji ma proces nieradiacyjnej relaksacji (nrt) z centrum pułpkowego $k_{nrt}=10 \text{ s}^{-1}$. Rekombinacje Augera zależą w przyjętych symulacjach od kwadratu liczby dziur (p^2) oraz stałej tego procesu $k_A=1 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Przyjęte symulacje zakładają pułpowanie wyłącznie elektronów. Pułpowanie dziur jest procesem symetrycznym i nie wnosi jakościowych zmian do uzyskiwanych wyników.



Rys. 27. Przykładowe wyniki symulacji Monte Carlo dla (a) izolowanej KK wykazującej migotanie typu-A wraz z przykładową dyspersją FLID. (b) Zmiany w procesach kinetycznych na skutek oddziaływania związanego z transferem ekscytonu przedstawione na mapach FLID dla donorowej i akceptorowej KK. (c) Zależność znormalizowanej intensywności X_0 , S_1 i S_2 w funkcji zredukowanej szybkości transferu ekscytonu (k_T/k_X). (d) Zmiana znormalizowanej intensywności oraz znormalizowanego czasu życia fotoluminescencji X_β w funkcji zredukowanej szybkości transferu ekscytonu. Szybkość transferu ekscytonu jest tutaj równa szybkości radiacyjnej relaksacji ekscytonu, która została wybrana jako $k_X = 10^8 \text{ s}^{-1}$.

W ramach pracy przeprowadzono symulacje kinetyki dla najprostszego dimeru, który jest utworzony z dwóch KK wykazujących kinetykę typu-A. Migotanie typu-A zostało zaproponowane przez Efrosa i Rosena jest najczęściej obserwowanym typem migotania dla KK CdSe.^{66,129} Dodatkowo, opis kinetyki w ramach tego typu jest na tyle niezłożony, aby w sposób przejrzysty zidentyfikować zmiany wynikające z wprowadzenia oddziaływania. Symulacje przeprowadzono dla przypadku asymetrycznego/jednokierunkowego transferu ekscytynu (model heterodimeru) oraz transferu dwukierunkowego definiującego homodimer. W przypadku kinetyki typu-A, relaksacja ekscytynowa jest jedyną możliwą formą emisji fotonu. Drugim kanałem rekombinacji jest relaksacja Augera (A) i nieradiacyjny (nrt) powrót elektronu z pułapki do stanu podstawowego. Powrót nieradiacyjny prowadzi do zbilansowania stanu ładunkowego w KK.

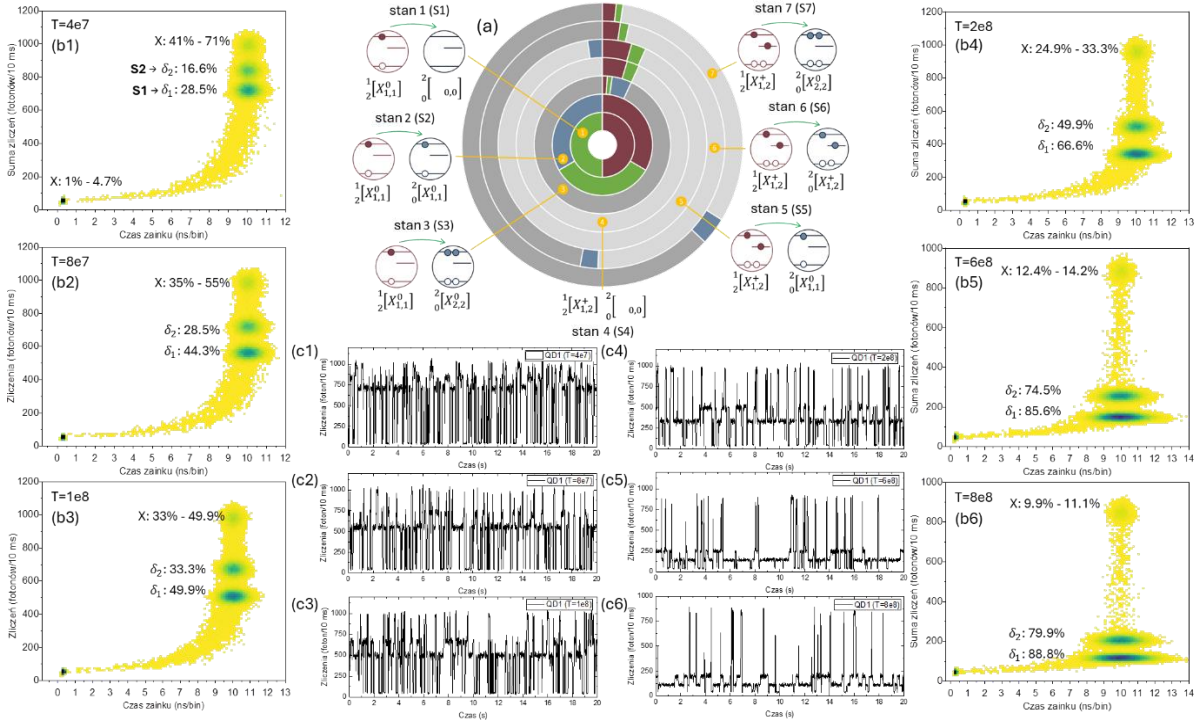
Przykładowe mapy FLID uzyskane w ramach symulacji KMC dla izolowanej KK oraz dla heterodimeru przedstawiono na rys. 27. Mapa FLID dla izolowanej KK została pokazana na rys. 27a. Uzyskana na drodze symulacji dyspersja FLID dla izolowanej KK odpowiada wynikom raportowanym w literaturze.⁶⁶ Bardzo wyraźnie daje się zaobserwować maksimum dla stanu jasnego, które związane jest z niezaburzonymi procesami relaksacji ekscytynów. Dla założonych w symulacji wartości dla stałych procesu stan jasny przypada na 1000 fotonów zliczanych w interwale 10 ms (I_0) (ang. binning time). Stała procesu dla relaksacji ekscytynowej została dobrana jako $k_X = 10^8 \text{ s}^{-1}$, co przekłada się na charakterystyczny czas zaniku dla ekscytynu $\tau_X = 1/k_X = 10 \text{ ns}$. Maksimum dla stanu ciemnego X^+ (pułapkowane są elektrony) zlokalizowane jest w pobliżu zera odnośnie do intensywności fotonów, jak również czasu zaniku. Redukcja czasu zaniku wynika bezpośrednio ze zmniejszania liczby fotonów przypadających na wybrany przedział czasowy. Zdarzenia rozpięte na krzywej potęgowej między maksimum X^+ i X^0 prezentują wartości pośrednie, dla których zmienia się stosunek fotonów wyemitowanych do ekscytynów relaksujących bezpromieniście w wyniku przejść Augera. Potęgowy charakter tej krzywej jest więc związany z kwadratową zależnością dla przejść trzycząsteczkowych typu Augera ($r_A = k_A n p^2$ w przypadku pułapkowania elektronów). Na potrzeby dalszych rozważań krzywa ta będzie dalej nazywana A_α . Na rys. 27b przedstawiono przykładowe rezultaty uzyskane dla najprostszej formy oddziaływania jaką jest układ dwóch KK z jednokierunkowym transferem ekscytynu. W tym przypadku, jedna z KK może zostać zdefiniowana jako idealny donor, a druga jako akceptor. Widać, że nawet w tak prostym układzie zmiany w kinetyce są znaczące, co wyraźnie pokazuje dyspersja FLID dla donora i akceptora. Najważniejszą zmianą dla KK donora jest pojawienie się dodatkowych maksimów na gałęzi A_α . Wynik ten jest o tyle zaskakujący, że intuicyjnie spodziewamy się wyłącznie zmniejszenia ilości wyemitowanych fotonów na skutek transferu ekscytynów do akceptora. Dyspersja FLID dla KK akceptora jest znacznie bardziej złożona i obejmuje utworzenie dodatkowych maksimów oraz dodatkowych gałęzi. Zmiany te zostaną dokładniej opisane w dalszej części pracy. Wraz z mapami FLID przedstawiono zależności funkcyjne dla nowych maksimów, zmieniające się w funkcji prędkości transferu ekscytynu.

Na potrzeby analizy kinetyki wprowadzono opis stanu KK w postaci ${}_A^i(X_{n,p}^z)$, gdzie i to indeks przyporządkowany KK, A indeksuje kierunek transferu ekscytynu, X to liczba ekscytynów o ładunku z , natomiast n i p to odpowiednio liczba elektronów i dziur. Aby obliczyć ilość elektronów w stanie pułapkowym należy więc od ilości dziur odjąć liczbę elektronów. Notacja stanu dla dimeru przyjmuje zatem postać ${}_A^i(X_{n,p}^z) - {}_A^i(X_{n,p}^z)$. Przykładowo, dwie sprzężone KK dla których transfer ekscytynu jest jednokierunkowy i zachodzi w kierunku od KK₁ do KK₂, gdzie KK₁ jest w stanie wzbudzonym, a KK₂ znajduje się w stanie bieksytynowym zapisany będzie ${}_2^1(X_{0,0}^0) - {}_0^2(2X_{2,2}^0)$.

W celu dalszych rozważań należy prześledzić możliwe przypadki, które są istotne z punktu widzenia układu dwóch sprzężonych KK. W wykonanych symulacjach KMC założono analizę zachowania układu KK-KK w przypadku jednokierunkowego transferu ekscytynu parametryzowanego

prędkością transferu. W drugim przypadku założono dwukierunkowy transfer parametryzowany poprzez zmianę prędkości transferu wstecznego.

4.3.1. Jednokierunkowy transfer ekscytynu w układzie KK₁ - KK₂

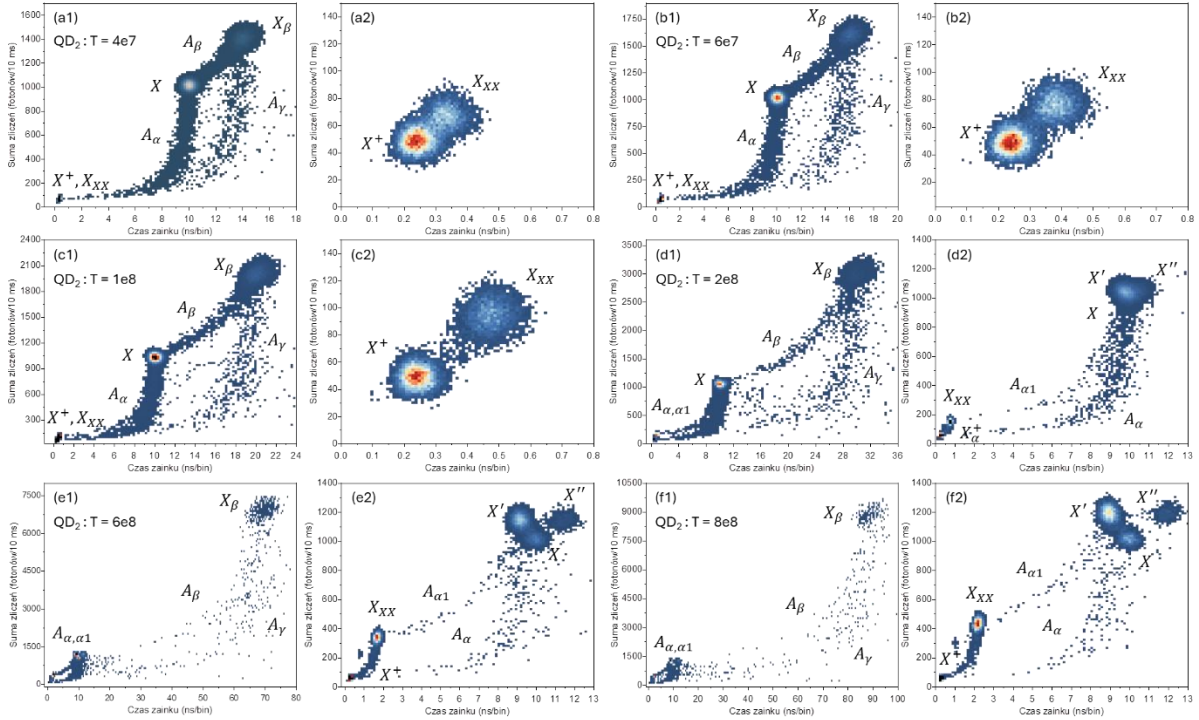


Rys. 28. Zmiana kinetyki w KK donora wykazującego migotanie typu-A. (a) Rozkład prawdopodobieństwa transferu ekscytynu z KK donora do KK akceptora w zależności od stanu układu KK-KK. Prawdopodobieństwa zostały obliczone dla siedmiu różnych stanów (S1 do S7) sprzężonych KK, przy założeniu jednokierunkowego transferu ekscytynów. (b1-b6) Symulowane mapy FLID KK donora dla szybkości transferu ekscytynów T_{1-2} ze zbioru $(4 \cdot 10^7, 8 \cdot 10^7, 1 \cdot 10^8, 2 \cdot 10^8, 6 \cdot 10^8, 8 \cdot 10^8)$. Stała procesu dla rekombinacji ekscytynowej została przyjęta jako $k_r = 1 \cdot 10^8$. (c1-c6) Ślady intensywności luminescencji obliczone dla fotonów emitowanych z KK donora.

Na rys. 28 przedstawiono zestawienie sześciu map FLID uzyskanych dla KK donora w funkcji prędkości transferu, $k_T = 4 \cdot 10^7, 8 \cdot 10^7, 1 \cdot 10^8, 2 \cdot 10^8, 6 \cdot 10^8, 8 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Widma FLID i ślady luminescencji donora zostały przedstawione na rys. 28 (b1-b6 oraz c1-c6). Podstawową różnicą widoczną na mapach FLID dla donorowych KK w stosunku do izolowanej KK jest obecność dwóch dodatkowych maksimów lokalizujących się poniżej X^0 . Położenie tych maksimów jest ściśle powiązane z prędkością transferu ekscytynu T_{1-2} . Dwa dodatkowe maksima zostały nazwane X_{S1}^0 oraz X_{S2}^0 . Obecność tych maksimów może w pierwszym odczuciu wydawać się nietypowa, jednak ich istnienie stanie się zupełnie zrozumiałe, jeśli spojrzeć na dimer jako całość i nie traktować KK jako izolowane obiekty. Na rys. 28a przedstawiono schemat rozkładu prawdopodobieństw transferu ekscytynu z KK₁ do KK₂ zależnie od stanu w jakim znajduje się dimer. Najprostszym ze stanów jest stan S0, w którym obie KK znajdują się w stanie podstawowym. Jest to układ trywialny, w którym jedynym procesem jaki może nastąpić jest generacja. Kolejnym możliwym stanem układu jest stan S1, w którym KK donora posiada jeden ekscyton, natomiast KK akceptora jest pusta $\frac{1}{2}(X_{1,1}^0) - \frac{2}{0}(0,0)$. W układzie tym mamy dwie najbardziej prawdopodobne możliwości, tj. relaksacja promienista i transfer do KK akceptora. Transfer ekscytynu z KK znajdującej się w stanie S1 odpowiada za formowanie się maksimum X_{S1}^0 na mapach FLID. Kolejnym możliwym przypadkiem jest stan S2, w którym każda z KK posiada jeden

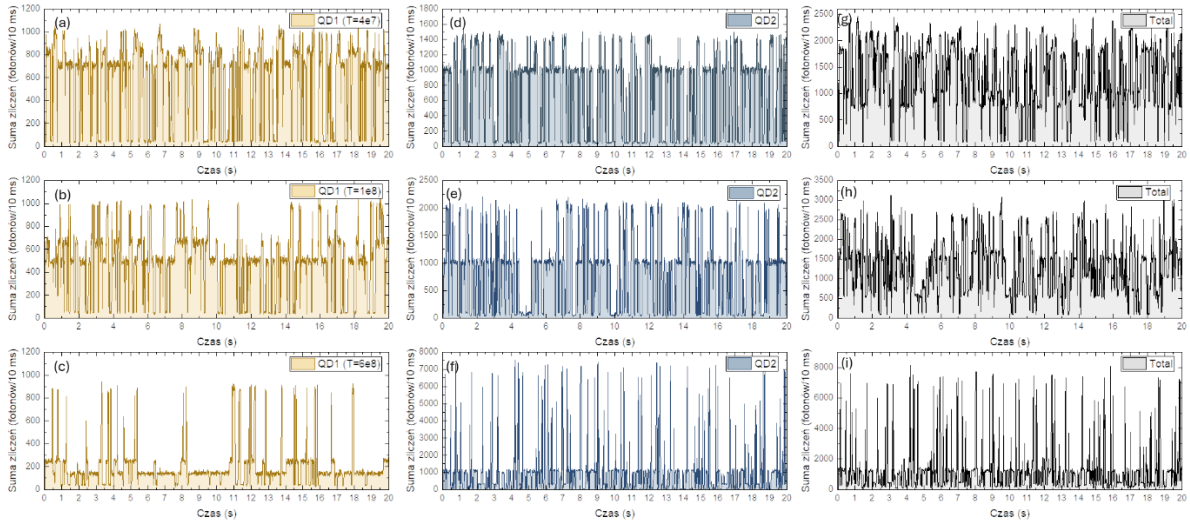
ekscyton, ${}^1_2(X_{1,1}^0) - {}^2_0(X_{1,1}^0)$. Jak można zauważyć, mamy teraz do czynienia z trzema najbardziej prawdopodobnymi procesami, które dotyczą rekombinacji promienistej w każdej z kropek oraz transferu ekscytynu. Ten właśnie stan 2 odpowiedzialny jest za formowanie drugiego z maksimów, oznaczonego jako X_{S2}^0 . Przejście układu do każdego innego bardziej skomplikowanego stanu wiąże się z aktywacją procesów Augera, co oznacza, że transfer ekscytynu w KK jest procesem samo-limitującym. Nadmiar ekscytynów transferowanych do akceptora będzie zatem generował wygaszanie niepromieniste. Staje się teraz jasne, dlaczego widma czasowo-rozdzielcze rejestrowane przez kamerą smugową ujawniały skrócenie czasu zaniku KK akceptora, w porównaniu do próbki z izolowanymi KK. Przyporządkowanie maksimów X_{S1}^0 , X_{S2}^0 stanom S1 i S2 staje się ewidentne, gdy prędkość transferu ekscytynu będzie równa prędkości relaksacji promienistej. Położenie X_{S1}^0 , X_{S2}^0 wynosi wówczas odpowiednio $1/2I_0$ i $2/3I_0$ w stosunku do X_0 . Oznacza to, że dla stanu S1 statystycznie co drugi wygenerowany ekscyton zostanie przetransferowany. W przypadku stanu S2 będzie to dotyczyć co trzeciego wygenerowanego ekscytynu. Można również zauważyć, że wraz ze wzrostem prędkości transferu rośnie udział poziomów X_{S1}^0 , X_{S2}^0 oraz maleje liczba zdarzeń związanych z tworzeniem maksimum X^0 (z 41-71% do 9,9-11,1%). W sytuacji, w której prędkość transferu przekracza znacznie wartość stałej procesu charakterystycznej dla rekombinacji ekscytynowej, dochodzi do niemal całkowitego wygaszenia emisji pochodzącej z KK donora. Dodatkowo, fotony emitowane przez kropkę kwantową (KK) donora będą charakteryzować się dużą niepewnością co do wartości ich czasu zaniku, jak pokazano na rys. 28.

Kinetyka dla KK akceptora jest znacznie bardziej skomplikowana (rys. 29). Jest to wynikiem konieczności adaptacji KK akceptora do obecności dodatkowych ekscytynów, które nie są wynikiem procesów generacji. Podstawowa gałąź A_α nie ulega zmianie. Najbardziej widoczną zmianą jest formowanie się nowego maksimum X_β lokalizującego się dla wyższych wartości i dłuższych czasów zaniku luminescencji. Maksimum X_β wyodrębnia się z poziomu X^0 . Oba maksima są ze sobą połączone gałęzią A_β . Trzeba zwrócić uwagę na to, że obecność maksimum X_β nie jest warunkowana jedynie otwartym transferem ekscytynu między donorem i akceptorem. Warunkiem koniecznym dla powstania X_β jest zajście w ramach KK akceptora więcej niż jednej rekombinacji promienistej między następującymi po sobie procesami generacji. Może do tego dojść, gdy sekwencje zdarzeń dla akceptora przyjmą postać $[g \rightarrow X \rightarrow T \rightarrow X \rightarrow g]$ lub postać cykli typu $[g \rightarrow X \rightarrow (T \rightarrow X)_n \rightarrow g]$. Oznacza to, że transfer oraz relaksacja ekscytynu od donora zachodzi po wcześniejszej relaksacji promienistej ekscytynu utworzonego w procesie generacji. W następstwie tego typu sekwencji, drugi z ekscytynów będzie charakteryzował się dłuższym czasem zaniku, tzn. jego czas charakterystycznego zaniku będzie powiększony o zanik wcześniejszego ekscytynu. Jest to naturalną konsekwencją przyjętej metodologii, dla której czas rekombinacji liczony jest zawsze od czasu ostatniej generacji. Podejście to jest zbieżne z podejściem eksperymentalnym, gdzie czas detekcji jest wyliczany od ostatniego czasu synchronizacji lasera. Jeśli transfer nastąpi przed relaksacją promienistą, to wówczas dojdzie do sytuacji utworzenia stanu typu bieksytynowego ${}^2_0(2X_{2,2}^0)$, dla którego proces rekombinacji promienistej ($k_X np = 4k_X$) jest zdecydowanie szybszy od ${}^2_0(X_{1,1}^0)$. Stan ten daje wkład do maksimum X_{XX} lokalizującego się w pobliżu X^+ . Jego udział staje się wyraźniejszy dla dużo szybszych procesów transferu.



Rys. 29. Mapy FLID dla akceptorowej KK z uwzględnieniem jednokierunkowego transferu ekscytynu. Mapy zostały przedstawione dla szybkości transferu (a) $4 \cdot 10^7$, (b) $8 \cdot 10^7$, (c) $1 \cdot 10^8$, (d) $2 \cdot 10^8$, (e) $6 \cdot 10^8$ i (f) $8 \cdot 10^8$. Mapy FLID o indeksie 1 są reprezentacją pełnego stanu, indeks 2 oznacza zbliżenie na obszar stanu ciemnego (a2-b2) oraz na gałąź A_α (d2-f2).

Kolejną widoczną zmianą jest utworzenie gałęzi A_γ , która powiązana jest z donorowaniem ekscytynów w stanie zburzenia ładunkowego KK akceptora. Podobnie jak poprzednio, wyrównanie prędkości transferu z prędkością relaksacji promienistej ekscytynu ($1 \cdot 10^8$) daje najbardziej intuicyjny przypadek (rys. 29c). Dla tego przypadku, maksimum X_β znajduje się dla $2I_0$ oraz podwojonej wartości $2\tau_0$, czyli charakterystycznego czasu zaniku dla ekscytynu (10 ns). Dalszy wzrost prędkości transferu prowadzi do przesunięć X_β w kierunku wyższych intensywności oraz dłuższych czasów zaniku. Warto jednak zwrócić uwagę na to, że liczba zdarzeń tworzących to maksimum bardzo silnie maleje. Oznacza to, że maleje również prawdopodobieństwo klasycznej relaksacji w KK akceptora. Rośnie natomiast prawdopodobieństwo formowania stanów typu $^2(2X_{2,2}^0)$, co reprezentowane jest widoczną intensywnością maksimum X_{XX} (rys. 29). Bardzo duże prędkości transferu ujawniają kolejne subtelności w ramach relaksacji promienistej. Są one widoczne dla dwóch ostatnich dyspersji FLID (rys. 29d i 29f), dla których w okolicy maksimum X^0 pojawiają się dwa kolejne maksima opisane tu jako X' i X'' . Obecność maksimum X' jest wynikiem promienistej relaksacji transferowanych ekscytynów. W przypadku bardzo dużych prędkości transferu, liczba ekscytynów transferowanych może przekraczać liczę ekscytynów generowanych. W dodatku sytuacje, w których wygenerowany ekscytyn relaksuje promieniście w sposób indywidualny w okresie między kolejnymi generacjami, zaczynają być w mniejszości. Najbardziej prawdopodobna jest teraz relaksacja ekscytynów przetransferowanych. Maksimum X'' jest natomiast konsekwencją bardzo dużego prawdopodobieństwa formowania stanów $^2(2X_{2,2}^0)$, dla których czas zaniku wynosi $\tau_{XX} = 1/4\tau_X = 2,5$ ns. W wyniku rekombinacji ekscytynu w obecności innego ekscytynu, pierwszy z nich rekombinuje z czasem 2,5 ns dając wkład do X_{XX} , natomiast drugie maksimum relaksuje z czasem charakterystycznym, tj. 10 ns plus 2,5 ns, dając wkład do maksimum X'' .



Rys. 30. Reprezentatywne ślady intensywności fotoluminescencji symulowane dla dimeru KK-KK z jednokierunkowym transferem ekscytynu od donorowej KK (wykres żółty) do akceptorowej KK (wykres niebieski), tj. T_{1-2} oraz dla sumarycznej emisji wszystkich fotonów z dimeru (wykres czarny). Wyniki przedstawiono dla reprezentatywnych prędkości transferu (a, d i g) $T_{1-2}=4 \cdot 10^7$, (b, e i h) $1 \cdot 10^8$ i (c, f i i) $8 \cdot 10^8$.

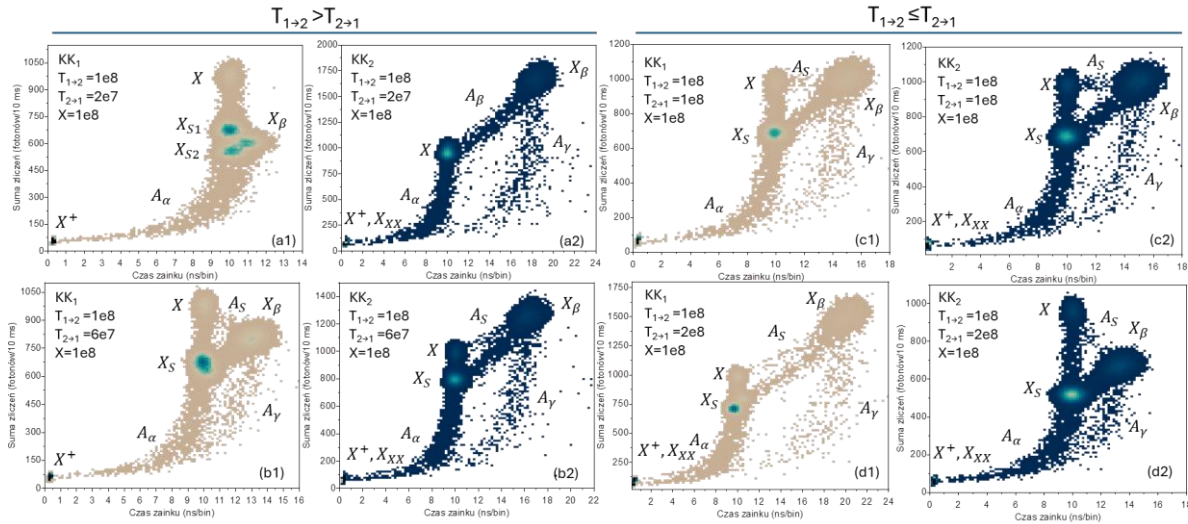
Przykładowe ślady luminescencji dotyczące analizowanych przypadków zostały przedstawione na rys. 30. Rysunki od (a) do (c) przedstawiają ślady dla KK akceptora, od (d) do (f) dla KK donora, natomiast od (g) do (i) przypadek związany z detekcją wszystkich fotonów emitowanych przez dimer. Dla donorowej KK widoczne jest obniżenie intensywności emisji oraz utworzenie dwóch nowych poziomów intensywności, analogiczne dla dwóch maksimum X_{S1}^0 , X_{S2}^0 widocznych na mapach FLID. Poziomy, do których jest redukowana emisja zależą od prędkości transferu. Przykładowo, dla prędkości transferu $k_t=4 \cdot 10^7 s^{-1}$ ilość zliczonych fotonów spada z 1000 do 840, co odpowiada stanowi X_{S2}^0 . Poziom X_{S1}^0 o największej częstotliwości występuje na poziomie 715 fotonów/10ms. Analogicznie dla $k_t=1 \cdot 10^8 s^{-1}$ poziomy te wyniosły 700 i 500 fotonów/10ms, natomiast ilość stanów ciemnych się zmniejsza. Stan jasny też jest mniej osiągalny. Trend ten jest kontynuowany dla transferu $k_t=8 \cdot 10^4$. Tak jak w przypadku map FLID, poziomy te skorelowane zostały z depopulacją stanów donora w stanie 1 lub 2. Oznacza to, że układ częściej występuje w stanie $1 \frac{1}{2}(X_{1,1}^0) - \frac{2}{0}(X_{1,1}^0)$ niż w stanie 2, niezależnie od prędkości transferu. Wraz ze zwiększaniem intensywności transferu obserwowany jest spadek intensywności emisji. Statystycznie też występuje mniej stanów ciemnych na skutek większego prawdopodobieństwa pułapkowania ekscytynu w KK.

Odwrotny trend obserwujemy dla akceptorowej KK, gdzie obserwowany jest wzrost intensywności emisji do poziomu 1600, 2000 i 7000 fotonów/10 ms, odpowiednio dla $k_t = 4 \cdot 10^7$, $1 \cdot 10^8$ i $8 \cdot 10^8 s^{-1}$. Poziom ten związany jest z powstawaniem maksimum X_B , wynika ono bezpośrednio z generacji stanów bieksytonowych typu $2_0(X_{2,2}^0)$. Podobne wyniki uzyskane na drodze eksperymentalnej były raportowane przez Cui.⁹⁵ Poziom X^0 zlokalizowany jest na niezmienniej wartości 1000 fotonów/10ms dla $k_t=8 \cdot 10^8$. Widoczne są poziomy o niższej intensywności związane z relaksacją typu Augera, lecz są one mało liczne. Dla najszybszego transferu można odróżnić poziom na 350 fotonów/10ms. Podwyższona populacja ekscytonów skutkuje też zwiększonym prawdopodobieństwem relaksacji bezpromienistej. Tę tendencję potwierdza wzrost ilości stanów ciemnych, wraz ze zwiększeniem szybkości transferu.

4.3.2. Dwukierunkowy transfer ekscytynu

Następnym krokiem symulacji było uwzględnienie dwukierunkowego transferu ekscytynu między KK. Otwarcie drogi dla dwukierunkowego transferu wydaje się drobną zmianą, jednak niesie daleko idące konsekwencje w kinetyce relaksacji dimeru. Mamy w tym momencie sytuację, w której stan KK_1 zaburzony w wyniku transferu ekscytynu do KK_2 , może zostać zaburzony na drodze transferu wstecznego z KK_2 , przy czym KK_1 może w tym czasie znajdować się już w innym stanie niż czasie pierwotnego oddawania ładunku. Mamy zatem sytuację, w której obie KK muszą adaptować swój stan do obecności dodatkowych ekscytynów, nie będących wynikiem procesu generacji. Konsekwencją tego typu zachowania jest symetryzacja puli procesów jakie mogą być obserwowane dla każdej z KK.

Wyniki uzyskane dla symulacji transferów dwukierunkowych zostały pokazane na rys. 31. Symulacje te były wykonane w funkcji prędkości transferu $T_{2 \rightarrow 1}$, przy założeniu utrzymania stałej wartości co do prędkości transferu, $T_{1 \rightarrow 2} = 1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. W pierwszej kolejności układ symulowano dla prędkości transferu wstecznego, $T_{2 \rightarrow 1} = 2 \cdot 10^7, 6 \cdot 10^7, 1 \cdot 10^8, 2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, które zostały przedstawione na rys. 31. W kolejnym przypadku wykonano symulacje dla bardzo szybkich procesów obejmujących $T_{2 \rightarrow 1} = 4 \cdot 10^8, 6 \cdot 10^8, 8 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, przedstawione na rys. 32. Pomimo tego, że transfer dwukierunkowy z definicji nie pozwala na jasne zdefiniowanie KK donora i akceptora, będą w dalszej części pracy niekiedy używał tych terminów. W tym rozdziale pojęcie to ma swoje uzasadnienie dla mikroskopowej skali pojedynczego procesu zachodzącego między KK, tj. gdy omawiany jest konkretny transfer w dimerze, wtedy dawca ekscytynu może być określony jako donor, natomiast dawca ekscytynu jako akceptor. W procesie następnej iteracji, jeśli zajdzie transfer wsteczny, wówczas role donora i akceptora zostaną odwrócone. W tym przypadku za KK donora będę uważał kropkę, która pierwsza transferuje ekscytyn. Transfer wsteczny będzie miał zatem intuicyjne podłoże i będzie definiował transfer odwrotny w stosunku do pierwotnego transferu donora.



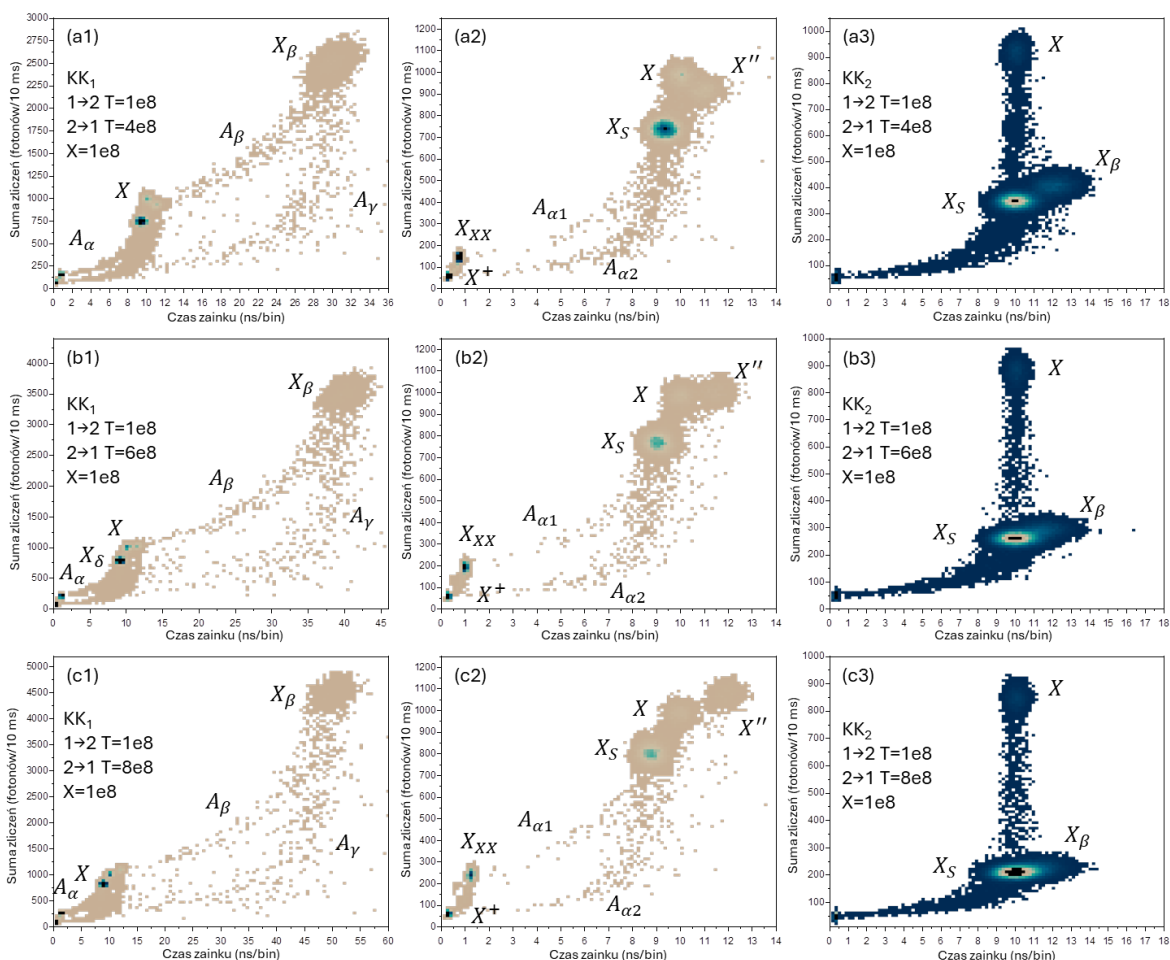
Rys. 31. Mapy FLID uzyskane dla dwukierunkowego transferu ekscytynów w ramach układu KK_1 - KK_2 , wykonane oddzielnie dla fotonów emitowanych z KK_1 (jasny brąz) i KK_2 (granatowy). Obliczenia wykonane dla $T_{2 \rightarrow 1} = 2 \cdot 10^7$ (a1 i a2), $6 \cdot 10^7$ (b1 i b2), $1 \cdot 10^8$ (c1 i c2) i $2 \cdot 10^8$ (d1 i d2).

W przypadku bardzo wolnego transferu $T_{2 \rightarrow 1} = 2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, dyspersje FLID dla KK_1 i KK_2 są bardzo podobne do wyników otrzymanych dla transferu jednokierunkowego, rys. 31 (a1 i a2). Jedyna widoczna różnica dotyczy izolowania się maksimum X_β z maksimum X_{S1} . Izolowanie maksimum X_β dla KK_1 jest konsekwencją transferów $T_{2 \rightarrow 1}$. Inaczej jednak niż w przypadku transferu jednokierunkowego, formowane jest ono z X_{S2} , który co do statystyki jest głównym stanem dla KK_1 , która oddaje więcej ekscytynów niż przyjmuje. Wraz ze wzrostem prędkości transferu $T_{2 \rightarrow 1}$,

maksimum X_β dla KK_1 staje się coraz bardziej intensywne. Zmianom nie ulega również położenie maksimum X_{S1} oraz X_{S2} . Warto zwrócić uwagę, że dla $T_{2 \rightarrow 1} = 6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ maksimum X_{S1} znajduje się w tym samym położeniu co X_{S2} . Jest to spowodowane zmianą w statystyce obsadzania stanów. Ze względu na stosunkowo szybki transfer ekscytonów z KK_2 do KK_1 , stan układu, w którym ekscyton znajduje się w KK_1 , natomiast KK_2 jest pusta, ${}^1_2(X_{1,1}^0) - {}^2_1(\begin{smallmatrix} 0 \\ 0,0 \end{smallmatrix})$ nie jest obserwowany w obliczeniach. Dominuje stan, w którym obie KK posiadają ekscyton ${}^1_2(X_{1,1}^0) - {}^2_1(X_{1,1}^0)$, tj., X_S przy czym względna intensywność tego maksimum będzie zależeć od prędkości transferu. Daje się również zaobserwować dodatkową gałąź A_S , która łączy maksimum X^0 z X_β . Jest to konsekwencją statystyki procesów transferu ekscytonu. Dla KK_1 , która w obecnej chwili może akceptować ekscytony istnieje prawdopodobieństwo zajścia procesu sekwencyjnej rekombinacji zwiększając intensywność maksimum X_β . Jednak znacznie bardziej prawdopodobna jest sytuacja, w której sekwencja rekombinacji X_β wynika z transferu $T_{1 \rightarrow 2}$. Dla tej prędkości daje się również zaobserwować zmiany dla KK_2 . Główna zmiana dotyczy pojawienia się maksimum X_S , które jest wynikiem intensywnego oddawania ekscytonów do KK_1 .

Dyspersje FLID dla przypadku, gdy prędkości transferu ekscytonów zrównują się, $T_{1 \rightarrow 2} = T_{2 \rightarrow 1} = 1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ są przedstawione na rys. 31 (c1 i c2). W obu przypadkach daje się zaobserwować pełną symetrię odnośnie KK_1 oraz KK_2 . Dalszy wzrost prędkości, $T_{2 \rightarrow 1} = 2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ prowadzi do silnej asymetryzacji związanej z silnym wzrostem intensywności dla X_β , które lokuje się teraz dla $2\tau_X$. Jest to naturalną konsekwencją statystyki transferu ekscytonów między kropkami. Dyspersja FLID dla KK_2 wykazuje wyraźne obniżenie poziomu X_S , z którego ewoluuje X_β . Wynika to z silniejszego ubytku ekscytonów generowanych i transferowanych do KK_1 .

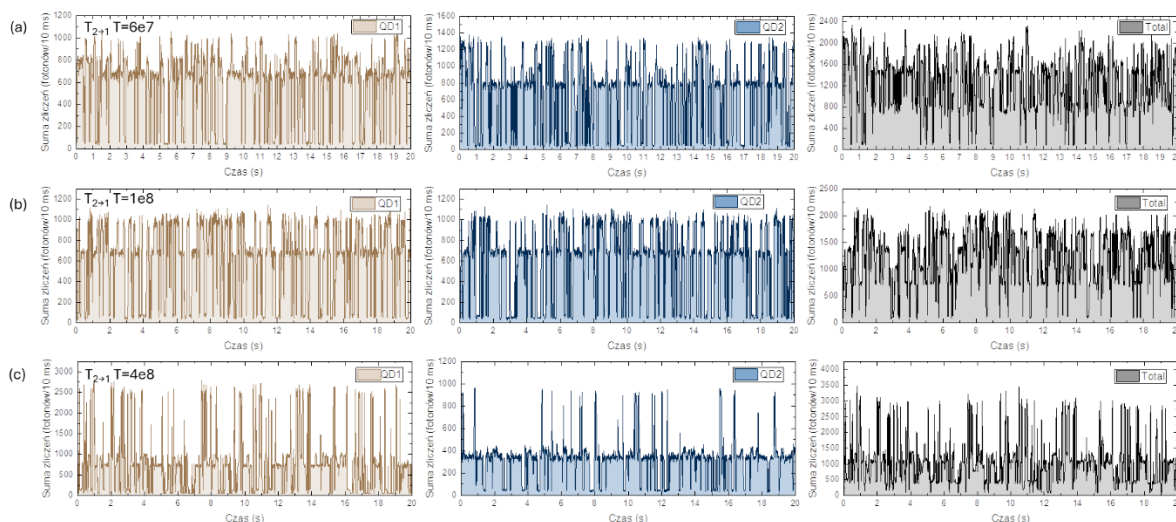
Dalszy wzrost szybkości transferu $T_{2 \rightarrow 1}$ prowadzi do zaskakujących rezultatów. Graficzna prezentacja kinetyki dla bardzo szybkich transferów, $T_{2 \rightarrow 1} = 4 \cdot 10^8, 6 \cdot 10^8, 8 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ została pokazana na rys. 32. Dla $T_{2 \rightarrow 1} = 4 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ intensywność emisji fotonów z KK_2 jest niemal całkowicie zredukowana. Maksimum X_β jest ledwo widoczne, natomiast maksimum X_S zostało zredukowane do poziomu 300 fotonów/10 ms. W przypadku KK_1 sytuacja jest nieco bardziej skomplikowana (rys. 32 a3). Maksimum X_β ewoluuje w kierunku wyższych intensywności i dłuższych czasów zaniku, jednak udział zdarzeń tworzących to maksimum mocno maleje. Daje się zaobserwować intensyfikację maksimum X_{XX} , które jest konsekwencją rekombinacji promienistej ekscytonu w obecności innego ekscytonu. Jak wspomniano powyżej, relaksacja ze stanu ${}^2_1(2X_{2,2}^0)$ jest mało prawdopodobna i czterokrotnie szybsza (2,5 ns) w stosunku do relaksacji X^0 (10 ns). Obecność X_{XX} będzie się zatem wiązać z obecnością stanów multiekscytonowych X'' . Jakkolwiek relaksacja promienista ze stanu bieksytonowego ${}^2_1(2X_{2,2}^0)$ jest możliwa, stany te będą jednak głównie depopulowane za pośrednictwem procesów Augera. Wynika to bezpośrednio z następującej relacji, $r_A = k_A np^2 = 8k_A$, gdzie prędkość dla procesów Augera będzie o rząd wielkości wyższa od relaksacji ekscytonowej $k_A = 1 \cdot 10^9$. Dla stanu ${}^2_1(2X_{2,2}^0)$ czas zaniku jest równy $\tau_A = 0.125 \text{ ns}$. Dominującymi stanami będą zatem stany ciemne zdefiniowane przez X^+ i X_{XX} . Dalszy wzrost prędkości $T_{2 \rightarrow 1}$ nie wprowadza już nowych zmian jakościowych do symulowanych dyspersji FLID (rys. 32).



Rys. 32. Mapy dyspersji FLID dla bardzo szybkiego transferu $T_{2 \rightarrow 1}$. Dyspersje przedstawione zostały dla KK_1 (jasnobrązowy kolor) i KK_2 (ciemnograny kolor) w dwukierunkowym procesie transmisji. Prędkość transferu ekscytonu $T_{1 \rightarrow 2}$ pozostała stała i wynosiła $1 \cdot 10^8$. Natomiast prędkość $T_{2 \rightarrow 1}$ była zmieniana w reżimie szybkich transferów, przyjmując wartości (a) $4 \cdot 10^8$, (b) $6 \cdot 10^8$ i (c) $8 \cdot 10^8$. Aby lepiej przedstawić te histogramy FLID dla KK_1 , zostały one przedstawione na dwóch różnych skalach intensywności.

Obserwowane zmiany wiążą się z dalszym tłumieniem emisji w KK_2 która odpowiedzialna jest za silne donorowanie ekscytonów. KK_1 pełniąc w tym przypadku rolę akceptora destabilizuje się nadmiarem transferowanych ekscytonów. Emisja ze stanów ekscytonowych X^0 tworzonej przez pojedynczą rekombinację ekscytonu między kolejnymi generacjami staje się marginalna. Dominują trzy stany. Pierwszym z nich jest X_S , który przejmuje rolę głównego stanu radiacyjnego (ON). Maksimum X_{XX} o niskiej intensywności emisji jest jednak budowane z dużej liczby zdarzeń. Jeszcze większa ilość zdarzeń przypada na formowanie stanu ciemnego X^+ . Jest to najliczniejsze maksimum, które dominuje przy wysokich prędkościach transferu. Prowadzi to do zauważalnego wygaszenia luminescencji.

Reprezentatywne ślady luminescencji dla wolnego ($T_{2 \rightarrow 1} = 6 \cdot 10^7$, rys. 33a), średniego ($T_{2 \rightarrow 1} = 1 \cdot 10^8$, rys. 33b) i bardzo szybkiego ($T_{2 \rightarrow 1} = 4 \cdot 10^8$, rys. 33c) transferu ekscytonu przedstawiono na rys. 33. Podobnie jak wcześniej, jasnobrązowym kolorem oznaczono ślady luminescencji dla KK_1 kolorem niebieskim dla KK_2 , a kolorem czarnym przedstawiono przypadek obrazujący detekcję wszystkich fotonów. Maksima dyskutowane na dyspersjach FLID widoczne są tu jako dobrze zdefiniowane poziomy intensywności.



Rys. 33. Reprezentatywne ślady migotania przedstawione dla trzech różnych prędkości transferu wstecznego T_{2-1} , (a) $6 \cdot 10^7$, (b) $1 \cdot 10^8$ i (c) $4 \cdot 10^8$. Ślady luminescencji zostały wykreślone oddzielnie dla fotonów emitowanych tylko przez KK_1 (jasnobrązowy kolor) i KK_2 (niebieski kolor) oraz dla emisji z obu KK (czarny kolor).

Dla przypadku najwolniejszego transferu, $T_{2-1} = 6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (rys. 33a) na 677 fotonów/10 ms można zlokalizować bardzo stabilne (dominujące) maksimum X_S pełniące rolę stanu jasnego. Udział maksimum X_β i X_0 jest niewielki i sprowadza się do emisji pojedynczych paczek fotonów. Taki udział jest rezultatem stosunkowo szybkiego transferu, $T_{1-2} = 1 \cdot 10^8$. Jeszcze rzadziej spotykany jest poziom X_β lokalizujący się w okolicy 800 fotonów/10 ms. Dla KK_2 poziom ten znajduje się w okolicy 1300 fotonów/10 ms, choć jego prawdopodobieństwo wystąpienia w śladzie luminescencji jest mniejsze od pozostałych maksimum. Fotony poziomu X^0 są rzadko odnotowywane. Podobnie jak dla KK_1 , stan X_S (800 fotonów/10 ms) przejmuje rolę stanu jasnego. Analizując ślady luminescencji powstałe z emisji obu KK trudno jednoznacznie przypisać poszczególne pasma. Można zlokalizować poziom centralny, wokół którego następują oscylacje dla analizowanego $T_{2-1} = 6 \cdot 10^7$, poziom ten występuje na około 800 fotonów/10 ms co odpowiada X_δ .

Dla przypadku jednakowych prędkości transferu, $T_{2-1} = T_{1-2} = 1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ (rys. 33b) sytuacja jest bardzo symetryczna. Analogicznie do map FLID, można zauważyć duże podobieństwo śladów luminescencji KK_1 i KK_2 . Poziom X_S jest zlokalizowany na 800 fotonów/10 ms i ponownie jak dla wolnego transferu pełni główną rolę stanu jasnego tych KK. Stan jasny X^0 ulega nałożeniu z X_β i jest tu bardzo dobrze widoczny na ok. 1000 fotonów/10 ms. Widoczne są oba stany ciemne, X^+ oraz X_{XX} . Najwyższy poziom emisji, będący konsekwencją relaksacji ekscytonowej z obu KK jednocześnie, zlokalizowany jest na 2000 fotonów/10 ms. Stanem pośrednim jest 1000 fotonów/10 ms. Stan zlokalizowany na poziomie 1450 fotonów/10 ms można skorelować z nałożeniem się emisji z poziomu X_S oraz stanu jasnego KK_1 lub KK_2 . Poziom X_S dla pojedynczego emitera zlokalizowany jest na 800 fotonów/10 ms. Niewielkie podbicia poszczególnych stanów emisji o około 100 fotonów/10 ms można skorelować z nałożeniem się emisji stanu ciemnego $X_{\alpha 1}$ na emisję ze stanu jasnego drugiej KK. Podobnie jak dla poprzedniej próbki, dużą rolę w emisji dimeru pełnią stany ciemne X^+ oraz X_{XX} .

Dla najszybszego transferu, $T_{2-1} = 4 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ (rys. 33c) można zauważyć powolne wygaszanie emisji KK. Poziom ekscytonowy X_0 emisji obniża się do 800 fotonów/10 ms dla KK_1 oraz 400 fotonów/10 ms dla KK_2 . Krótkie epizody emisji odpowiadają małej liczbie zdarzeń tworzących maksimum na histogramie FLID poziomu X_β 2500 fotonów/10 ms. Dla KK_2 poziom X_β zlokalizowany jest na niskim poziomie emisji wynoszącym około 345 fotonów/10 ms. Stany ciemne X^+ oraz X_{XX} są dobrze widoczne, lecz to stan X^+ pełni rolę dominującą. Można więc wnioskować, że stan o wyższej intensywności X_{XX} jest jednak rzadki w procesie luminescencji. W śladzie KK_2 poziom X_β łączy się z X_S .

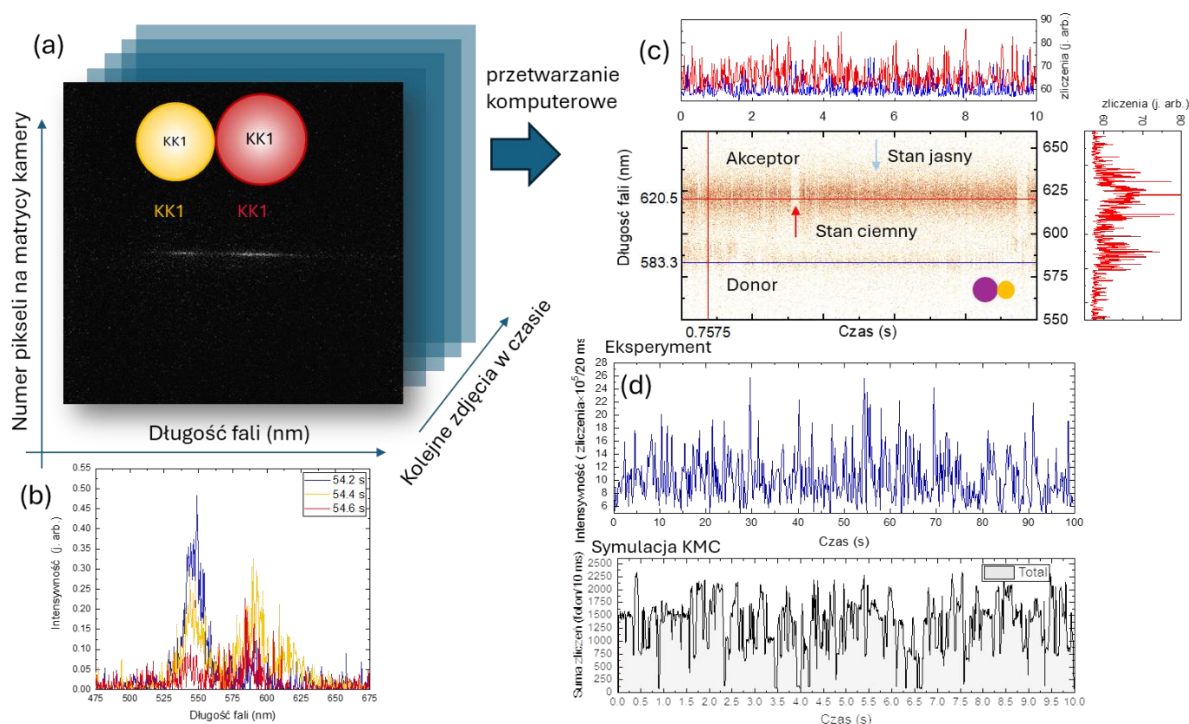
i trudno go rozdzielić na przedstawionych śladach luminescencji. Dla KK_2 poziom stanu ciemnego jest zauważalny dla 100 fotonów/ 10ms, natomiast dla KK_2 jest rzadko spotykany w ogólnej populacji stanów. Na śladzie emisji z dimeru poziomy emisji są trudne do odseparowania. Pojedyncze zdarzenia o wysokim poziomie emisji powiązane z poziomem X_S można zlokalizować na 3500 fotonów/10 ms. Poziom emisji o największym udziale w śladzie oscyluje wokół 1100 fotonów/10 ms w szerokim przedziale (500-1300 fotonów/10ms) dla poziomów X_0 i X_β , dla których ciężko odseparować poszczególne stany jasne.

Symulacje procesów kinetyki relaksacji kwazi-molekuł KK-KK prowadzone metodą kinetycznego Monte Carlo (KMC), umożliwiły przewidzenie wpływu transferu ekscytonu na fotoluminescencję tych układów. Już w przypadku jednokierunkowego transferu ekscytonu widoczny jest bardziej złożony niż zakładano charakter tego procesu. Dla donora intensywność maksimum X^0 ulega depopulacji, a jego intensywność zależy od stanu, w którym znajduje się cały układ oraz szybkości transferu. W rezultacie obserwowane jest pojawienie dwóch dodatkowych maksimum na gałęzi A_α . Dyspersja FLID akceptora jest bardziej skomplikowana. Obserwowane jest formowanie się dodatkowego poziomu emisji X_β , charakteryzuje się on dłuższym czasem zaniku oraz podwyższoną intensywnością w stosunku do X^0 . Jak wskazują wyniki symulacji KMC, jego obecność jest wynikiem emisji promienistej w postaci paczek, tj. kaskadowej emisji ekscytonów. Proces ten wynika ze zdolności układu do sekwencyjnej relaksacji więcej niż jednego ekscytonu w przedziale czasowym pomiędzy kolejnymi generacjami w układzie. Wraz ze zwiększeniem prędkości transferu obserwowane jest przesunięcie tego maksimum w kierunku dłuższych czasów zaniku oraz większych intensywności. Dla bardzo szybkich transferów ekscytonu obserwowane było bardzo wysokie wygaszenie luminescencji, tj. duży udział stanów ciemnych, przerywanych pojedynczymi emisjami paczek o wysokiej intensywności. Jest to rezultatem wzmożonych procesów nieradiacyjnych (procesów Augera), które definiują poziom stanu ciemnego X^+ . Dodatkowo pojawiające się maksimum stanu ciemnego X_{XX} o wyższej intensywności od X^+ związane z relaksacją promienistą bieksytonu.

4.4. Pomiary emisji z pojedynczych kwazi-cząstek

4.4.1. Pomiary pojedynczych cząstek z wykorzystaniem obrazowania mikroskopowego w szerokim polu

Jak już zostało opisane powyżej, pomiary emisji z pojedynczych KK można realizować z wykorzystaniem obrazowania w szerokim polu, rejestrując emisję pochodzącą od pojedynczej cząstki, jak również z wykorzystaniem układów konfokalnych. W tym paragrafie skupię się na przedstawieniu wyników uzyskanych na drodze pomiarów z wykorzystaniem obrazowania w szerokim polu. Wykorzystanie tej techniki pomiaru niesie ze sobą wiele zalet. Pierwszą z nich jest możliwość obserwacji emisji z wielu cząstek jednocześnie. Obrazowanie realizowane jest z wykorzystaniem specjalnej kamery EM CCD wykazującej czułość na detekcję pojedynczych fotonów (ANDOR iXon Ultra 888). Realizacja pomiaru kinetycznego wiąże się z pomiarem serii pojedynczych klatek naświetlanych dla zadanego czasu. Podczas pomiaru rejestrowane jest migotanie wszystkich KK widocznych w polu widzenia kamery. Czas akumulacji fotonów potrzebny do zarejestrowania pojedynczej klatki jest tożsamy z interwałem zliczania fotonów (ang. binning time) (bin) dla techniki TCSPC. W przypadku pomiarów kwazi-molekuł, bardziej interesująca jest jednak możliwość uzyskania śladów migotania KK rozdzielonych spektralnie (rys. 34).



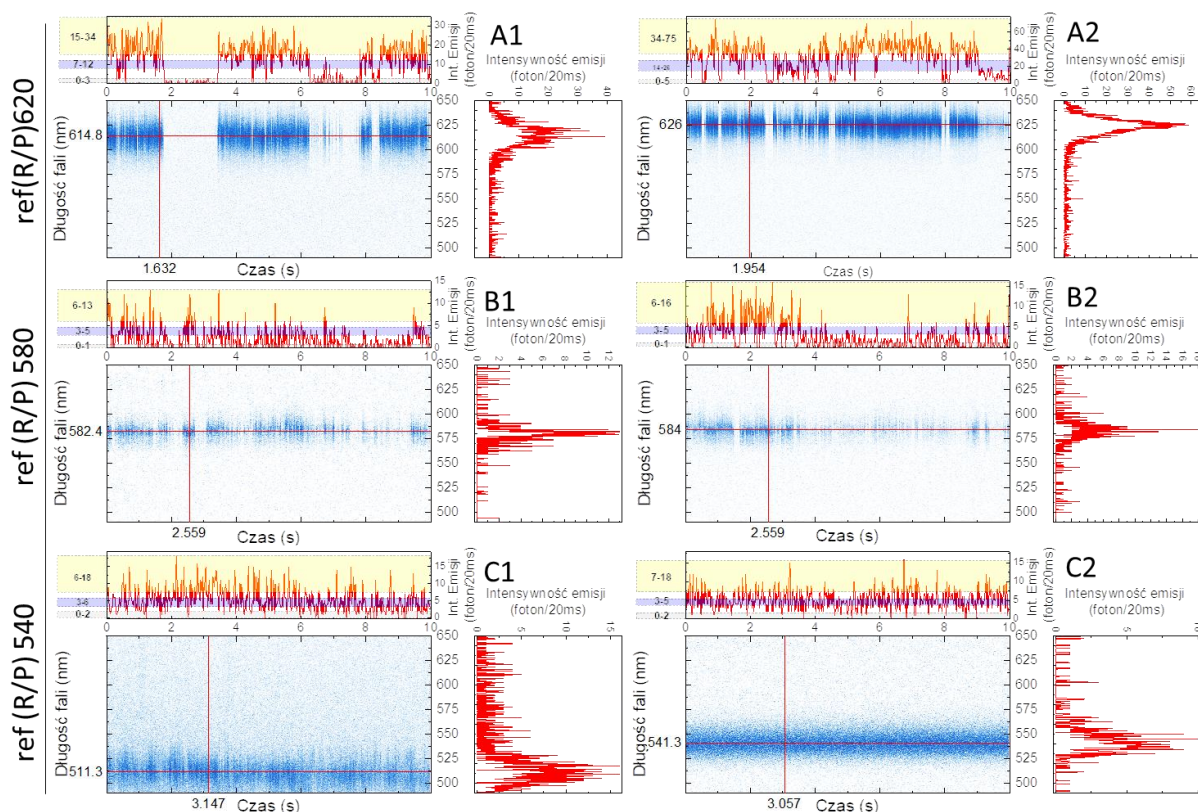
Rys. 34. Schemat pomiaru pojedynczych cząstek w szerokim polu. (a) Widok bezpośredni z kamery EM CCD przedstawiający widmo emisji dimeru z KK o różnym rozmiarze. (b) Przykładowe trzy widma zebrane dla trzech różnych punktów czasowych. (c) Reprezentatywny wynik ewolucji czasowej dimeru z uwzględnieniem odpowiedzi spektralnej, tzw. ślad spektralny. (d) Porównanie eksperymentalnej ewolucji intensywności emitowanych fotonów z wynikami uzyskanymi w ramach symulacji KMC.

Zestawiając kamerę z elementem dyspersyjnym jesteśmy w stanie rejestrować widmo emisji pojedynczych KK oraz pojedynczych kwazi-molekuł. Na rys. 34c pokazano widmo emisji dwóch KK tworzących dimer. Na obrazie kamery oś x definiuje długość fali, zaś oś y reprezentuje położenie cząstki w ramach szczeliny spektrografu. Intensywność emisji reprezentowana jest przez jasność określonej grupy pikseli. Rejestracja wielu klatek pozwala na podgląd czasowej ewolucji widm emisyjnych

uzyskanych dla mierzonej cząstki. Przykład takiego widma uzyskanego po przetworzeniu danych pomiarowych zamieszczono na rys. 34. Ślad emisji może w tym przypadku być wykreślony dla każdej długości fali, która jest interesująca z punktu widzenia analizy mierzonego obiektu (rys. 34d). Otrzymany wynik jest interpretowany za pomocą metody porównawczej, zestawiającej go ze śladami luminescencji uzyskanymi z symulacji KMC.

Dla wszystkich próbek wykonano pomiary ewolucji czasowej widm emisji. Emisja z pojedynczej KK widoczna jest pod mikroskopem jako punkt świetlny, którego wymiar jest w okolicy pojedynczego mikrometra. Pomiar realizowany jest zatem poprzez wybór izolowanego punktu, który można uznać za pojedynczy emiter. Realizowane jest to poprzez wybór najmniejszych punktów o najniższej intensywności, których widma mają charakter dimeru KK-KK. Pewną pomocą co do pomiaru pojedynczych KK jest ich policzalność, tzn. mierząc pojedynczy punkt świetlny (średnica w okolicy mikrona), jeśli w danym punkcie zlokalizowane będą więcej niż pojedyncza KK, można bezpiecznie założyć, że emitujących cząstek nie będzie więcej niż zaledwie kilka. Co więcej emitujące KK będą podlegały zjawisku foto-wybielania.⁷⁶ W analogii do poziomów orbitalnych w atomie, poziom emisji charakteryzuje się dyskretnym charakterem. Oznacza to, że wygaszenie jednej z emitujących kropek da w odpowiedzi schodkowe zmniejszenie intensywności. Jednak, wiążąca weryfikacja aspektu pojedynczości mierzonej cząstki jest wykonalna dla pomiarów związanych ze zliczaniem i korelacją detekowanych fotonów, a także prowadzona w oparciu o obserwację anty-korelacji czasowej fotonów mierzonych na dwóch detektorach. Przedstawione wyniki należy zatem postrzegać jako reprezentatywny obraz cząstek znajdujących się w danej próbce. Został on wyselekcjonowany jako reprezentatywny z szeregu od kilkunastu do kilkudziesięciu punktów pomiarowych. Spośród zmierzonych punktów przedstawiono po dwa reprezentatywne pomiary dla każdej próbki. Pomiary prowadzono w czasie 10 s przy rejestracji pojedynczej klatki z czasem ekspozycji na poziomie 20 ms. Mierzone próbki wykazywały dostateczną fotostabilność dla założonych parametrów pomiaru. Do wzbudzenia próbek wykorzystano jednomodowy laser półprzewodnikowy emitujący promieniowanie o długości fali 405 nm.

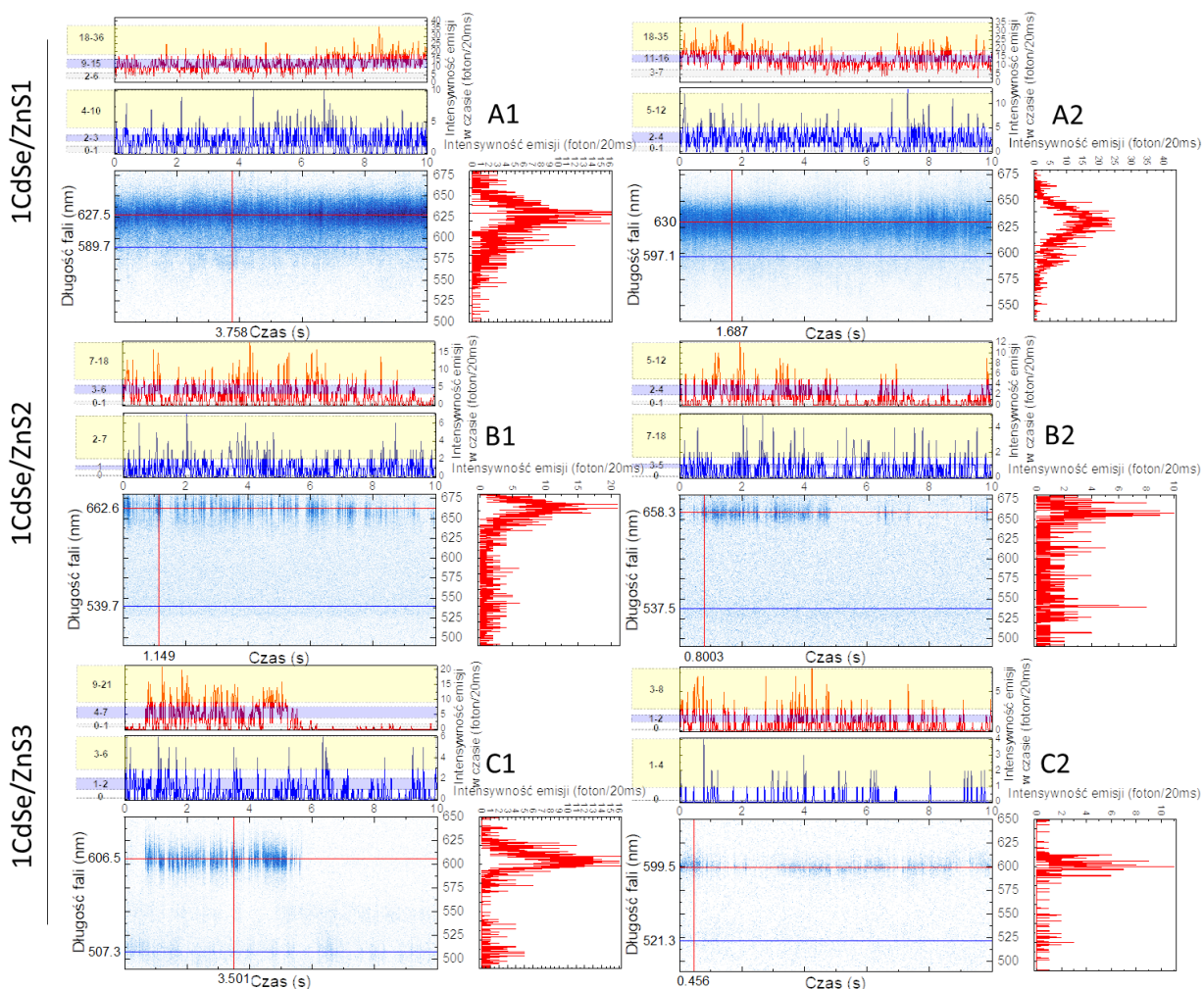
Reprezentatywne ślady spektralne uzyskane dla referencyjnych KK CdSe/ZnS o strukturze rdzeń/paszcz przedstawiono na rys. 35. Dla śladów spektralnych zmierzonych z pojedynczych KK wyznaczono położenia dla maksimum emisji. Ze względu na dystrybucję rozmiaru, położenie to może oczywiście się różnić od wartości uzyskanych dla roztworów koloidalnych. Warto zwrócić uwagę na szerokość połówkową widma emisji uzyskiwanych z pojedynczych KK. Na rys. 35a przedstawiono ślady luminescencji uzyskane dla KK ref(R/P)620. W przypadku mierzonych KK maksimum emisji odnotowano dla 614,8 nm oraz 626 nm, FWHM odpowiednio 26 nm i 12 nm. Dla obu KK stan jasny jest dobrze widoczny i znajduje się w przedziale intensywności 15 - 34 fotonów/20 ms dla KK (rys. 35A1) oraz 34 - 75 fotonów/20ms dla KK (rys. 35A2). Stany szare w przypadku tych KK są rzadko obserwowane i znajdują się na poziomie 7 - 12 fotonów/20 ms oraz 14 - 26 fotonów/20 ms. Oznacza to, że w mierzonych KK nie obserwuje się bardzo krótkich stanów ciemnych. Daje się za to zaobserwować bardzo długie interwały dla stanów ciemnych, zwłaszcza dla KK z rys. 35A1. Dla tej KK stany ciemne trwają nawet 2 sekundy i są porównywalne do długości trwania stanu jasnego. Pomiar z KK rys. 35A2 wykazuje z kolei znacznie krótsze interwały dla stanu ciemnego. Daje się również zaobserwować delikatne fluktuacje dla szerokości i położenia pasma emisyjnego. Zmiany te są najprawdopodobniej spowodowane zakrzywieniem poziomów w wyniku silnego ładowania KK i długiego pułapkowania ładunku.



Rys. 35. Reprezentatywne pomiary śladów spektralnych dla pojedynczych KK referencyjnych typu rdzeń/powłoka CdSe/ZnS, tj. (A) ref(R/P)620, (B) ref(R/P)580, (C) ref(R/P)540. Intensywność zliczeń reprezentowana jest kolorem niebieskim, po prawej stronie śladu emisji przedstawiono reprezentatywne widmo emisji. Powyżej wykresu przedstawiono reprezentatywny ślad intensywności emitowanych fotonów zmierzony dla maksimum emisji KK.

Mniejsze kropki kwantowe ref(R/P)580 cechowały się znacząco niższym poziomem emisji. Stan jasny był zlokalizowany w przedziale 6 - 13 fotonów/20 ms (582 nm, FWHM= 17 nm) i 6 - 16 (584 nm, FWHM = 10 nm) fotonów/20ms. Trzeba również zwrócić uwagę na to, że stanowił on niewielki udział w śladzie emisji, odpowiednio 10% i 7% dla próbki emitującej na 582 nm i 584 nm. Stan ciemny dla tej próbki miał dominujący charakter. Obecność pośrednich stanów intensywności i wąskich szerokości połówkowych wskazuje na szybszą kinetykę procesów relaksacyjnych i obecność krótkich stanów ciemnych. Stan pośredni znajduje się w przedziale 3 - 5 fotonów/20 ms. Wskazuje to na bardzo efektywne wygaszanie procesów radiacyjnych. Dają się również zaobserwować silne fluktuacje odnośnie do czasowego położenia maksimum emisji. Efekt ten podobnie jak dla próbki ref(R/P)620 należy wiązać z efektem Starka dla kropek kwantowych.¹³⁰

Najmniejszy udział stanów ciemnych spośród próbek referencyjnych zaobserwowano dla KK ref(R/P)540. Stan jasny zlokalizowano na poziomie 6 - 18 fotonów/20 ms (511nm, FWH= 30 nm) oraz 7 - 18 fotonów/20 ms (541nm, FWHM= 25 nm), co stanowiło odpowiednio 39% i 30% ciągłości luminescencji. Szerokie pasmo emisji może być efektem dyfuzji emisji.¹³¹ Dla próbki ref(R/P)540 daje się również zaobserwować największe fluktuacje intensywności i bardzo szybkie przełączanie między stanem jasnym i ciemnym. Dotyczy to zwłaszcza KK przedstawionych na rys. 35C2.

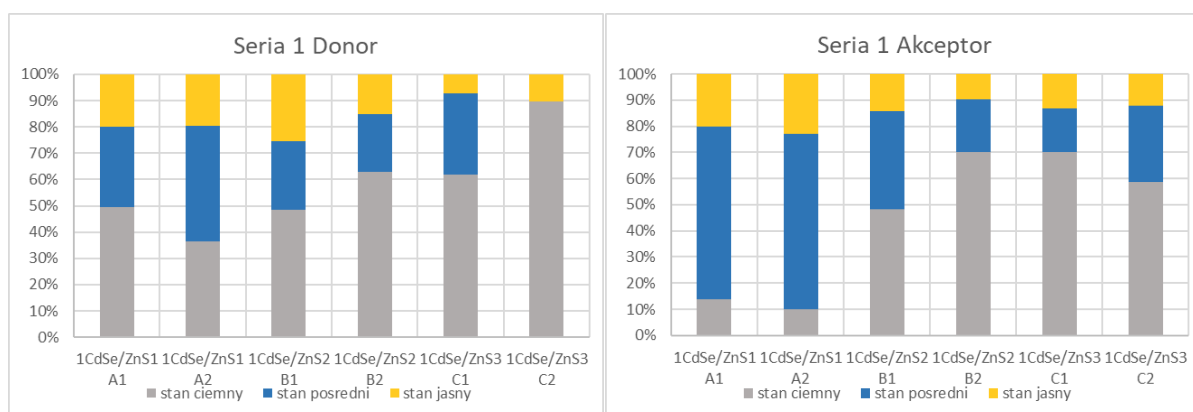


Rys. 36. Reprezentatywne wyniki śladów spektralnych uzyskane dla pojedynczych dimerów z serii 1, tj. (A) 1CdSe/ZnS1, (B) 1CdSe/ZnS2, (C) 1CdSe/ZnS3. Intensywność zliczeń reprezentowana jest kolorem niebieskim. Po prawej stronie śladu przedstawiono reprezentatywne widmo emisji dimeru. Powyżej wykresu przedstawiono reprezentatywny ślad intensywności, który zmierzono dla maksimum emisji KK.

W następnej kolejności omówiono pomiary uzyskane dla dimerów serii 1, które przedstawiono na rys. 36. W pierwszej kolejności należy zauważyć duże różnice w położeniu pasm emisyjnych w odniesieniu do referencyjnych KK. Trzeba podkreślić, że obserwowane różnice są w pierwszej kolejności wynikiem dyspersji rozmiaru cząstek. Wpływ oddziaływania KK-KK jest w tym przypadku trudny do identyfikacji ze względu na statystyczny rozrzut rozmiarów KK w ramach populacji. Z tego względu wszelkie omawiane przesunięcia będą się odnosiły do pomiarów fotoluminescencji uzyskanych dla układów koloidalnych. Będę zatem zakładał, że połączone KK w dimerze miały wielkość charakterystyczną dla mediany próbki referencyjnej.

Zmierzone zostały ślady spektralne dla pojedynczej cząstki próbki 1CdSe/ZnS1 KK₁ (ref(R/P)580) – KK₂ (ref(R/P)620) (rys. 36 A). Próbkę ta charakteryzowała się najmniejszą różnicą w rozmiarze KK tworzących dimer. Przedstawione ślady spektralne pokazują silne wygaszenie emisji stanowiące 40-50% stanów pochodzących od KK emitujących dla 580 nm. W przypadku hetero-dimeru 1CdSe/ZnS1, to właśnie od KK o większej przerwie energetycznej emitujących na 580 nm oczekuje się silnego donorowania ekscytonów do KK o mniejszej przerwie energetycznej ref(R/P)620. Bazując na symulacjach KMC, wygaszenie to można uważać za namacalny przejaw efektywnego transferu ekscytonów. Dodatkową przesłanką świadczącą o obecności transferu jest silna

fluktuacja spektralna obserwowana dla KK_2 emitującej na 620 nm. Fluktuacja ta wskazuje na silne zaburzenia ładunkowe, które przyczyniają się do zaginania pasm i rekombinacji promienistej z energią niższą od wartości charakterystycznej dla ekscytynu.¹³² Jeszcze inną przesłanką świadczącą o obecności procesów transferu jest redukcja intensywności dla KK_2 . Najczęściej występujący stan (do 70% stanów) pośredni stan zlokalizowany jest na 9-15 fotonów/20 ms (rys. 36 A1) i 15-16 fotonów/20 ms (rys. 37 A2). Zgodnie z wynikami symulacji KMC, może to być związane ze wzmocnieniem procesów nieradiacyjnych w dimerze. Stany o najwyższej intensywności dla obu fotonów, około 18-36 fotonów/20 ms pozostają na poziomie intensywności obserwowanego dla stanu jasnego niesprzężonych ref(R/P)620. Są stanami, w których nie doszło do obniżenia emisji w wyniku transferu ekscytynu (X). Bardzo niski udział stanów ciemnych w śladzie emisji może być rezultatem dwóch kanałów wzbudzenia akceptorowej KK.

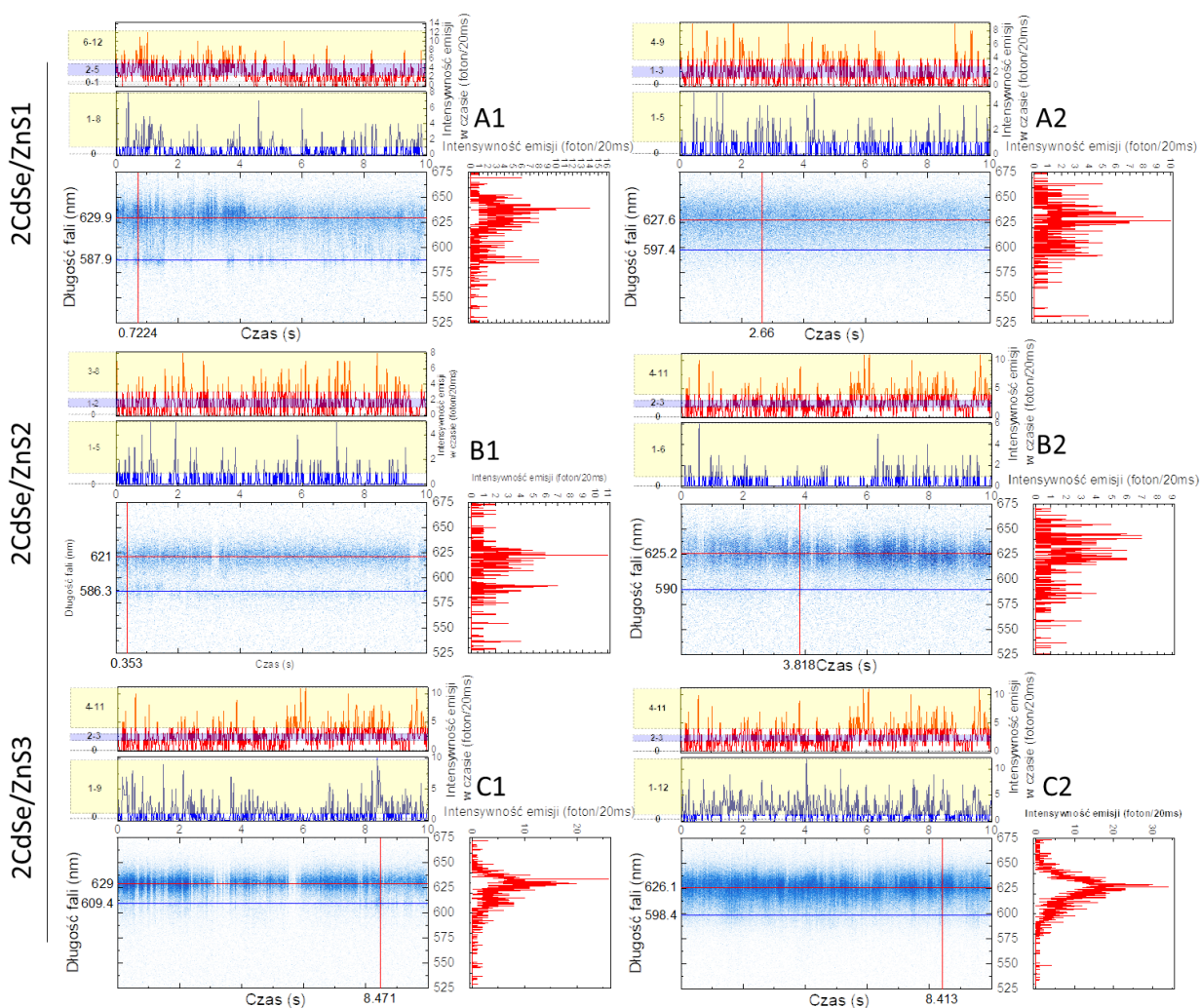


Rys. 37. Procentowy udział poszczególnych poziomów emisji dla pomiarów śladów spektralnych serii 1. Stany ciemne reprezentowane są szarą kolumną, stany pośrednie niebieską kolumną natomiast stany jasne przedstawione są kolorem żółtym.

Obraz kinetyki dla dimeru 1CdSe/ZnS2 ref(R/P)540 – ref(R/P)620 cechuje szereg podobieństw lecz zauważalny jest efekt wzmocnienia transferu w stosunku do dimeru 1CdSe/ZnS1. Mierzony dimer zbudowany jest z KK różniących się znacznie od siebie, co powinno sprzyjać wzrostowi kierunkowości transferu ekscytynów. Łącząc to z faktem jeszcze większego spadku emisji dla donorowej KK, dla której większość pasma emisji przypada na poziomie 1-2 fotony/20 ms dla pomiaru na rys. 37 B1 oraz 3-6 fotonów/20 ms na rys. 37 B2. Można wnioskować, że większe ładowanie akceptorowej KK skutkuje większym wygaszeniem emisji KK, stan ciemny stanowi 48% i 70% dla śladu emisji odpowiednio pomiaru B1 i B2. W rezultacie większego prawdopodobieństwa generacji stanów prowadzących do relaksacji nieradiacyjnej, takich jak triony lub bi-ekscytyny, można zauważyć, że interwały stanu ciemnego w pierwszym pomiarze próbki 1CdSe/ZnS2 (rys. 36 B1) są krótkie, przerywane krótkotrwałymi interwałami stanu jasnego. Natomiast w drugim pomiarze 1CdSe/ZnS2 wygaszenie luminescencji emisji pomiaru (rys. 36 B2) ma długie kilkusekundowe interwały. Dimery te, choć pochodzą z tej samej próbki, charakteryzują się odmiennymi czasami neutralizacji ładunku powierzchniowego, prowadzącego do przejść niepromienistych. Pomimo różnic zachowany jest trend obserwowany dla tej serii. Stan jasny ponownie został obniżony do 1-18 fotonów/20 ms oraz 5-12 fotonów/20 ms. Większa różnica rozmiaru pomiędzy KK skutkuje wzrostem przejść niepromienistych i obniżeniem intensywności emisji.

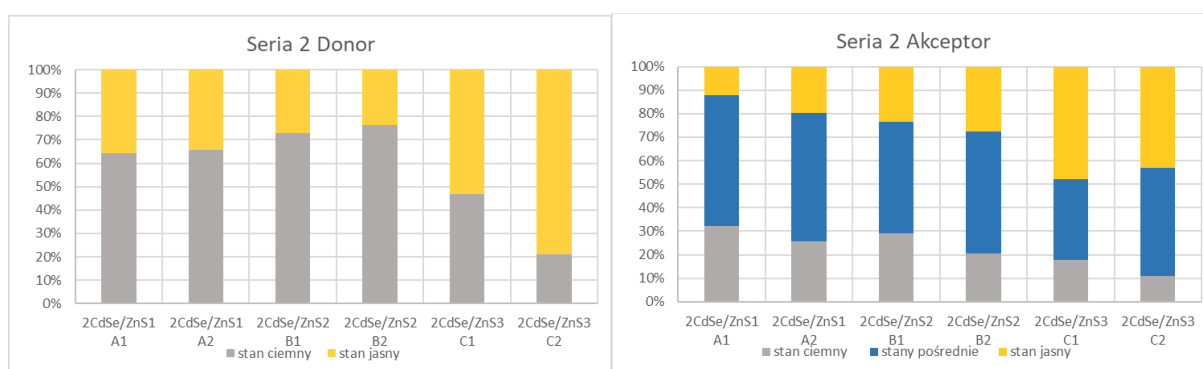
Kolejną zmianę można zaobserwować dla próbki 1CdSe3. Dimery te zostały uformowane z wykorzystaniem mniejszych KK emitujących dla 2,12 eV ref(R/P)580 i 2,29 eV ref(R/P)540. W przypadku tej próbki można zaobserwować dużą siłę sprzężenia, co jest szczególnie dobrze widoczne dla donorowej KK. Jak raportował Somnath Koley i in.,¹³³ mniejsze KK wygazują większą siłę sprzężenia. Maksymalny poziom emisji donorowej KK zmalał najmocniej w całej serii, odpowiednio do

6 (rys. 36 C1) i 4 fotonów/20ms (rys. 36 C2). Stany jasne są bardzo rzadkie. Donorowa KK przez większość czasu przebywa w stanie ciemnym (68% i 58% stanów), lub w stanach pośrednich 1-2 fotony/20ms. Charakterystyka śladów luminescencji dla akceptorowej KK pomiaru C1 i C2 różni się również charakterem. Dla pomiaru C1 można zaobserwować wzrost poziomu stanu jasnego na 9-21 fotonów/20ms w stosunku do ref(R/P)580 6-13 fotonów/20 ms. Stan ten może wynikać z emisji nadmiarowych ekscytonów w akceptorowej KK na skutek dodatkowego kanału wzbudzenia. Dla drugiego pomiaru C2 można zaobserwować trwałe wygaszenie luminescencji akceptora do 1-2 oraz 3-8 fotonów/20 ms, dla stanu jasnego i pośredniego stanowiącego odpowiednio 29 i 40% stanów w śladzie luminescencji. Krótkotrwałe stany ciemne można wiązać z większym prawdopodobieństwem powstawania stanów multiekscytonowych dla akceptorowej KK i poziomem X_{XX} w obliczeniach KMC. Te obserwacje potwierdzają badania grupy Kolay i innych, którzy wiązali dwa poziomy emisji z powstawaniem stanu ekscytonowego X^0 i bieksytonowego w konfiguracji współdzielonej. Taki stan był bardzo rozciągnięty w funkcji intensywności emisji w wyniku rekombinacji niepromienistej.¹³³



Rys. 38. Reprezentatywne ślady spektralne uzyskane dla dimerów z serii 2, które obejmują próbki (A) 2CdSe/ZnS1, (B) 2CdSe/ZnS2 oraz (C) 2CdSe/ZnS3. Intensywność zliczeń reprezentowana jest kolorem niebieskim. Po prawej stronie śladu spektralnego przedstawiono reprezentatywne widmo emisji dimeru. Powyżej wykresu przedstawiono reprezentatywny ślad intensywności zmierzony dla maksimum emisji donora i akceptora.

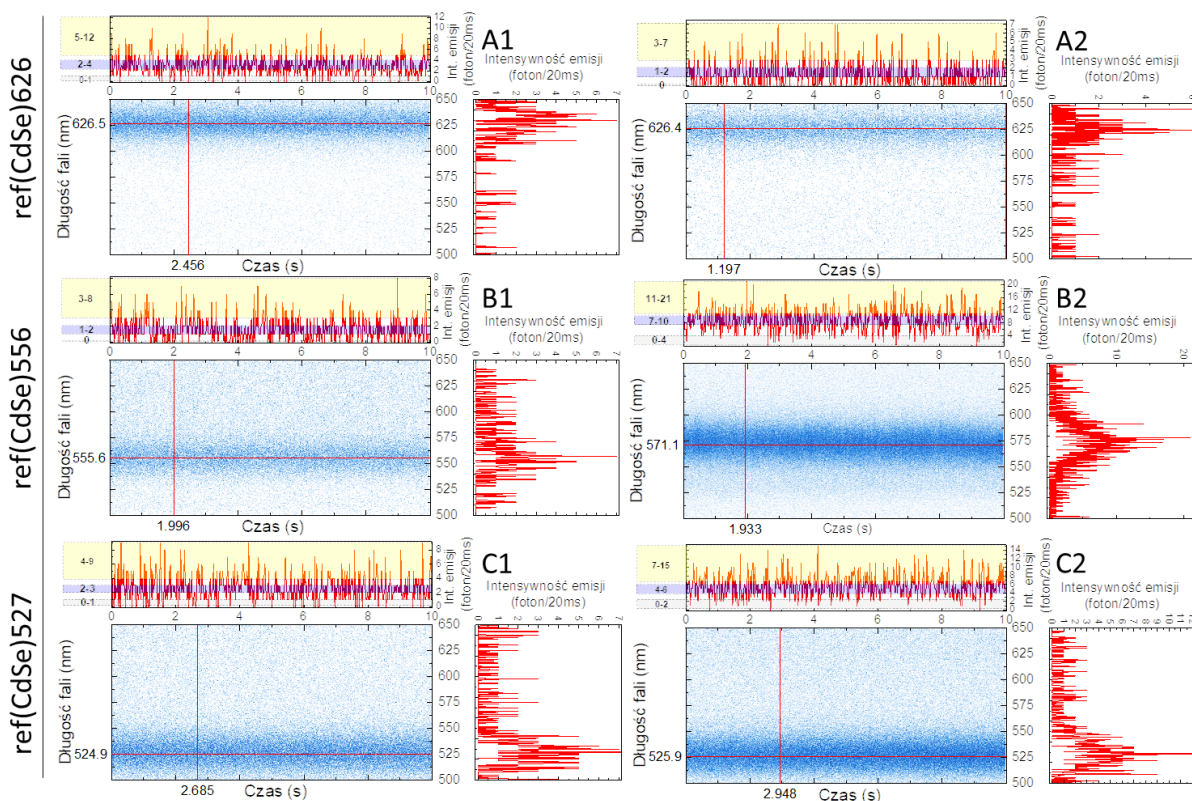
W celu zbadania wpływu odległości pomiędzy KK w dimerze wykonano serie KK oparte na linkerach o różnej długości. Zaobserwowano, że wymiana linkera wpływa na siłę sprzężenie w dimerze, jednak siła sprzężenia nie zmienia się w sposób liniowy. Warto również zauważyć, że stan ładunkowy samego linkera może wpływać na efektywność procesów transferu.¹³⁴ Gdy odniesiemy się do danych literaturowych, gdzie najczęstszym parametrem służącym do pomiaru siły sprzężenia było przesunięcie pasma emisji w kierunku niższych energii, można stwierdzić, że największą efektywność transferu ekscytynu obserwujemy dla najdłuższego linkera oct-SH, natomiast najmniejszą dla linkera hex-SH. Jest to szczególnie dobrze widoczne dla przesunięć pasm emisji w kierunku niższych energii. Największe przesunięcie jest obserwowane dla donora 2CdSe/ZnS3 z linkerem oct-SH, dla którego przesunięcia wynoszą odpowiednio 60 meV i 50 meV (rys. 38 C1 i C2), co wskazuje na większe sprzężenie KK w porównaniu do dimeru z linkerem hex-SH (10 meV i 20 meV). Ten sam trend widoczny jest dla akceptora, odpowiednio 30 meV i 10 meV (oct-SH) oraz 0 i 10 meV (hex-SH). Próbką o najkrótszym łańcuchu linkera (et-SH) klasyfikuje się pomiędzy tymi wartościami, odpowiednio 10-40 meV dla donora oraz 20 meV dla akceptora. Z tego względu należy zakładać, że na siłę sprzężenia wpływ ma nie tylko odległość pomiędzy KK, ale również rodzaj linkera. W tej pracy skupiłem się na ocenie siły sprzężenia przyjmując jako parametr intensywności emisji.



Rys. 39. Procentowy udział poszczególnych poziomów emisji dla pomiarów uzyskanych ze śladów spektralnych z serii 2. Stany ciemne reprezentowane są kolorem szarym, stany pośrednie kolorem niebieskim, natomiast stany jasne kolorem żółtym.

Próbka 2CdSe/ZnS1 wykazuje najsilniejsze wygaszenie luminescencji (stan jasny znajduje się odpowiednio dla 3 - 8 fotonów/20 ms i 4 - 11 fotonów/20 ms dla pomiaru B1 i B2, rys. 38). Stan ciemny stanowi 72% oraz 76% ciągłości luminescencji (rys. 39). Jest to jednak niewielka różnica w stosunku do 64% oraz 65% obserwowanych dla próbki 2CdSe/ZnS1 (et-SH). Można jednak założyć, że ten linker najbardziej sprzyja powstawaniu powierzchniowego ładunku i najbardziej wpływa na generację dodatniego ładunku powierzchniowego.¹³⁵ Depopulacja stanów donorowej KK hex-SH jest na tyle duża, że ciężko jest wyznaczyć stany pośrednie, a emisja przyjmuje charakter pojedynczych zdarzeń. Podobny trend widoczny jest dla dimeru 2CdSe/ZnS1 (et-SH). Najmniejszą intensywność wygaszenia wykazuje dimer 2CdSe/ZnS3, w którym donorowa KK wygasa się do 1-9 lub 1-12 fotonów/20 ms (rys. 36 C1 i C2), a stan ciemny stanowi 21% i 47% śladu luminescencji. Akceptorowa KK wykazuje w tym przypadku duży wzrost intensywności emisji. Stan jasny stanowiący 44% i 39% w śladzie luminescencji jest obniżony do poziomu 4-11 fotonów/20 ms. Nie widać jednak długich interwałów stanów ciemnych. Równie często obserwowane są stany pośrednie stanowiące 30% - 40% udziału w luminescencji tej KK występujący na poziomie 2-3 fotonów/20 ms. Większe zbliżanie do siebie KK powoduje zwiększone prawdopodobieństwo pułapowania elektronu i generacji trionów. Jak omówiono wcześniej, powstawanie trionu prowadzi do większego prawdopodobieństwa występowania niepromienistych przejść Augera, ale również podniesienia poziomu stanu ciemnego.⁶⁶ Więcej fotonów rekombinuje z wykorzystaniem przejść bezpromienistych. Można więc wnioskować,

że mechanizm transferu różni się od zastosowanego linkera, przede wszystkim w kontekście zmiany położenia pułapek związanych z defektami powierzchniowymi.



Rys. 40. Pomiary śladów emisji pojedynczych cząstek dla referencyjnych KK dla serii 3. Pomiary przedstawiono w postaci śladu emisji ref(CdSe)626 (A), ref(CdSe)556 (B), ref(CdSe)527 (C). Intensywność zliczeń reprezentowana jest kolorem niebieskim, po prawej stronie śladu emisji przedstawiono reprezentatywne widmo emisji dimeru. Powyżej wykresu przedstawiono reprezentatywny ślad spektralny zmierzony w maksimum emisji KK.

Można oczekiwać, że mechanizmy dotyczące relaksacji z udziałem poziomów defektowych dla bezpowłokowych KK CdSe jakie były obserwowane na widmach z kamery smugowej będą również w jakiś sposób przejawiać się w pomiarze czasowo-rozdzielonych śladów spektralnych pochodzących z pojedynczej KK. Reprezentatywne wyniki dla referencyjnych KK z serii 3 zostały przedstawione na rys. 40. Cechą wspólną dla wszystkich śladów spektralnych pochodzących od referencyjnych KK z serii 3 jest zdecydowanie niższy poziom liczby emitowanych fotonów w stosunku do KK typu rdzeń/płaszcz. Najwyższy zmierzony poziom emisji, znajdujący się na poziomie 9 - 21 fotonów/20 ms obserwowano dla próbki 1CdSe2. Jak już o tym wspomniano wcześniej, jest to związane z większą promocją przejść bezpromienistych, prowadzących do zmniejszenia wydajności kwantowej. Praktycznie dla każdego dimeru z serii 3, stan jasny nie ma charakteru ciągłego. Osiągany jest on jedynie w krótkich interwałach czasowych. Stan pośredni stanowi natomiast większą część śladu luminescencji (rys. 40). Istnienie stanów o pośredniej intensywności jest wynikiem obecności bardzo krótkich stanów ciemnych w interwale czasowym jaki został przyjęty (20 ms w tym przypadku) w celu akumulacji pojedynczych fotonów emitowanych przez KK. Daje się również zauważyć, że zależnie od punktu pomiarowego intensywność emisji z pojedynczej KK podlega dużym wahaniom. Efekt ten jest zupełnie naturalny w przypadku pomiaru bezpowłokowych KK. Każdy ze śladów przedstawionych na rys. 40 charakteryzuje się pojedynczym pasmem emisyjnym, które wiązane jest tu z procesami relaksacji ekscytonowej. Dla żadnej z mierzonych próbek referencyjnych z serii 3 nie zaobserwowano

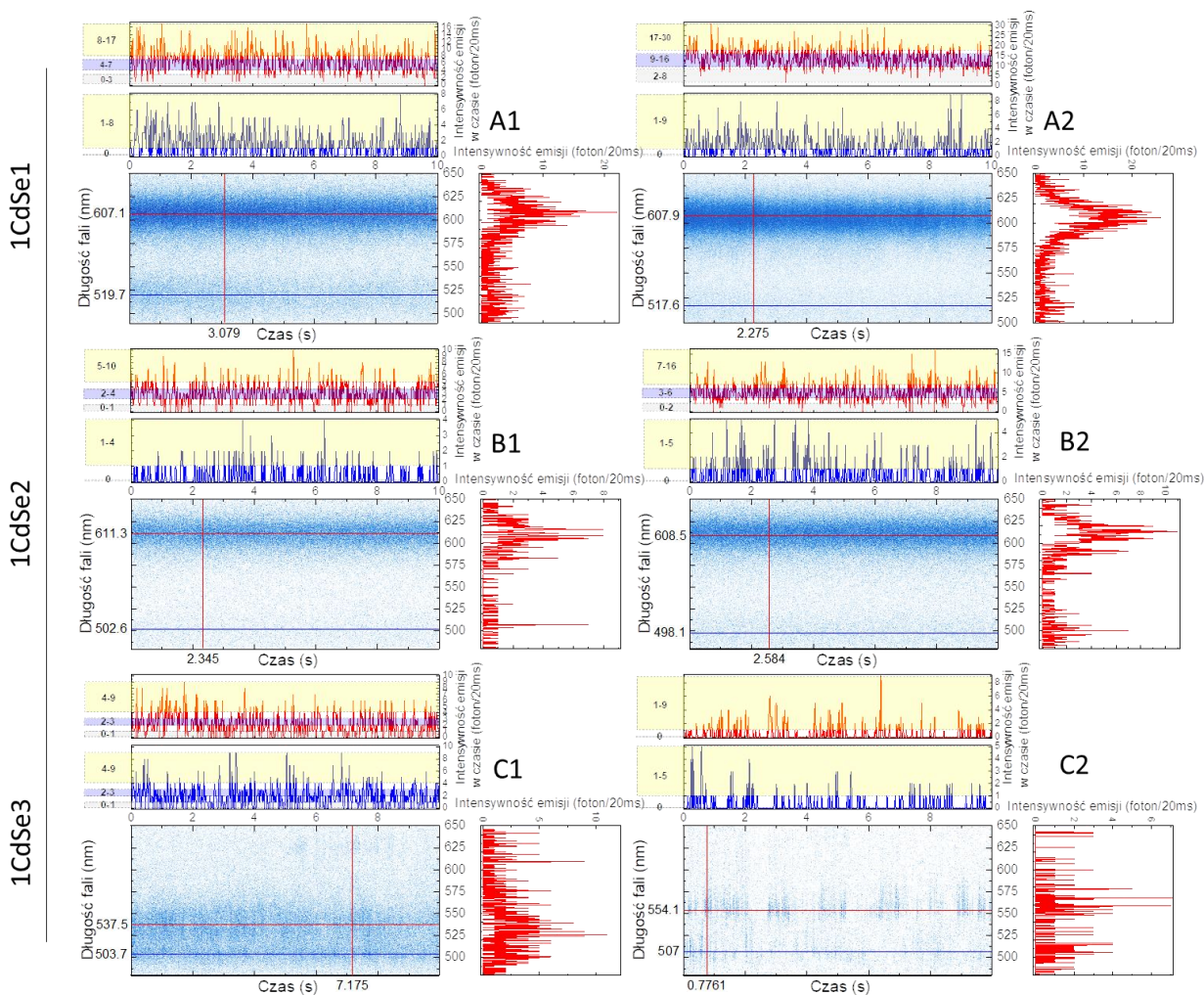
dotychczasowych pasm mogących wskazywać na relaksację z udziałem jasnych defektów. Różnice spektralne dla największych kropek referencyjnych ref(CdSe)626 były niewielkie i były zlokalizowane w pobliżu 1,98 eV (FWHM = 28 nm i 31 nm). Zależnie od KK, stan jasny znajdował się w zakresie 5 – 12 fotonów/20 ms. Poziom pośredni (stany szare) oscylował między 2-4 i 1-2 fotonów/20 ms.

Dla mniejszych KK ref(CdSe)556 daje się zaobserwować znacznie większy rozrzut spektralny pomiędzy kolejnymi KK, z których realizowano pomiar. Dla tej próbki pasma emisji zlokalizowane były odpowiednio dla 2,23 eV (571 nm, FWHM 28 nm) i 2,17 eV (556 nm, FWHM 12 nm). Tak duże wahania spektralne wskazują na spory rozkład rozmiaru mierzonych KK. Dla próbki ref(CdSe)556 daje się również zaobserwować duży rozrzut co do intensywności emitowanych fotonów. Zależnie od punktu pomiarowego, kropki te formowały stan jasny dla 3 - 8 fotonów/20 ms (mniejsza KK, emisja dla 556 nm) lub 11-21 fotonów/20 ms (większa KK, emisja dla 571 nm). Odpowiednio 48% i 51% śladu emisji stanowi poziom pośredni, który zlokalizowany jest odpowiednio na 1-2 fotony/20 ms oraz 7-10 fotonów/20 ms.

Ostatnia z referencyjnych KK ref(CdSe)527 wykazuje stosunkowo małe rozbieżności spektralne względem różnych punktów pomiarowych (różnych KK). Reprezentatywne pomiary dla dwóch różnych KK z tej próbki dają wyniki 2,37 eV (524 nm, FWHM 31 nm) oraz 2,36 eV (526 nm, FWHM 35 nm). Stan jasny zlokalizowany jest na poziomie 4 - 9 oraz 7 - 15 fotonów/20 ms, co jest wynikiem dość typowym dla bezpowłokowych KK (oczywiście wartość ta jest uzależniona od zdolności zbiorczej fotonów dla danego układu pomiarowego). Tak zwane stany szare/pośrednie zlokalizowane są tuż poniżej poziomu jasnego i mieszczą się w granicach 2 - 3 i 4 - 8 fotonów/20 ms. Podobnie jak dla próbki ref(CdSe)556 stan pośredni ma największy udział w formowaniu śladu luminescencji i mieści się w zakresie 56 - 57%. Jest to wynikiem obecności stanów ciemnych, których czas trwania jest krótszy niż przejęty w pomiarach czas integracji pojedynczych fotonów, tj. 20 ms.⁶⁴ W przypadku tej próbki, podobnie jak dla całej serii 3, stan ciemny stanowi niewielki udział w śladzie luminescencji i mieści się w przedziale 15-30%. Wskazuje to na szybką neutralizację centrów pułapkowych, co jest dość nietypowe dla migotania typu-A.

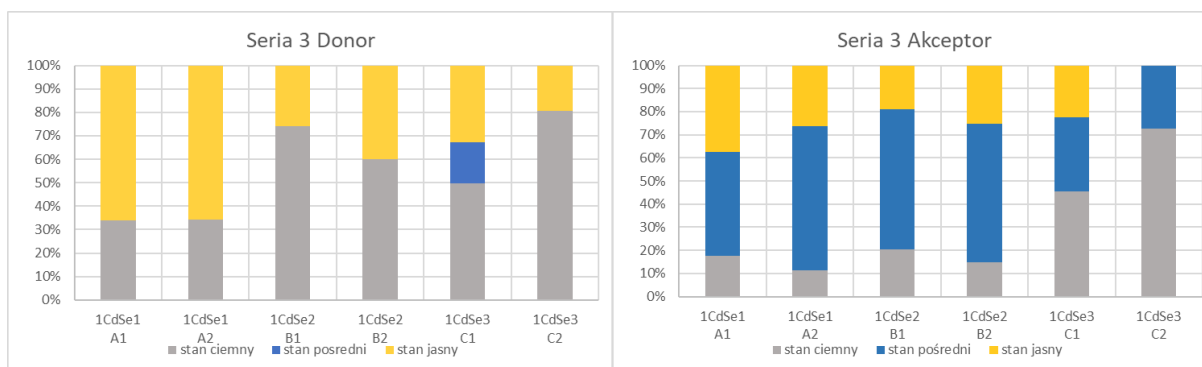
Wyniki pomiarów dla reprezentatywnych dimerów z serii 3 przedstawiono na rys. 41. Brak opłaszczania KK z wykorzystaniem innej warstwy półprzewodnika skutkuje nie tylko zmniejszeniem intensywności emisji, ale może również mieć wpływ na zmianę siły sprzężenia między KK.

Przykładowe wyniki dla dwóch różnych dimerów (dwóch punktów pomiarowych), 1CdSe1 z serii 3 (ref(CdSe)556 – ref(CdSe)626) zostały przedstawione na rys. 41. Dla obu przedstawionych przypadków emisja z KK donora zlokalizowana dla 2,38 eV i 2,39 eV (519 nm i 517 nm, FWHM 41 nm i 32 nm) jest niemal całkowicie wygaszona. Daje się jednak zaobserwować duży wzrost intensywności emisji z akceptorowej KK, znajdujący się odpowiednio dla 8-17 fotonów/20 ms i 17-30 fotonów/20 ms (rys. 41 A1 i A2). Stan pośredni natomiast daje się zlokalizować na poziomie 4-7 fotonów/20 ms i 9-16 fotonów/20 ms. Obserwowane jest również podwyższenie poziomu ciemnego do 0- 3 fotonów/20 ms i 2 - 8 fotonów/20 ms, jednak jego udział w śladzie luminescencji maleje do poziomu 11 - 17% (rys. 42). Przy założeniu kinetyki Efrosa-Rosena, podniesienie poziomu dla stanu ciemnego w KK akceptora może wskazywać na wzrost liczby procesów promienistych zachodzących z udziałem naładowanych ekscytonów (trionów). W przeważającej większości układy trionowe rekombinują niepromieniście (stała procesu przynajmniej 10x większa niż dla k_X), jednak rekombinacja promienista w układzie T^+ (kompleks ekscytonowy typu dwie dziury i jeden elektron) lub T^- (kompleks ekscytonowy typu dwa elektrony i jedna dziura) wciąż jest prawdopodobna. W przypadku migotania typu-A (Efrosa-Rosena) to właśnie ta emisja definiuje położenie stanu ciemnego. Wzrost jego intensywności w przypadku dimeru 1CdSe1 może pośrednio świadczyć o wzroście liczby zdarzeń związanych z relaksacją trionową. Wzrost liczby takich zdarzeń będzie również odpowiedzialny za wzrost liczby fotonów determinujących położenie stanu ciemnego. Jest to efekt odwrotny w stosunku do donorowej KK, dla której obserwuje się spadek intensywności dla stanu ciemnego.



Rys. 41. Reprezentatywne wyniki śladów spektralnych uzyskane dla pojedynczych dimerów z serii 3, tj. 1CdSe1 (A), 1CdSe2 (B), 1CdSe3 (C). Intensywność zliczeń reprezentowana jest kolorem niebieskim. Po prawej stronie śladu przedstawiono reprezentatywne widmo emisji dimeru. Powyżej wykresu przedstawiono reprezentatywny ślad intensywności, który zmierzono dla maksimum emisji KK.

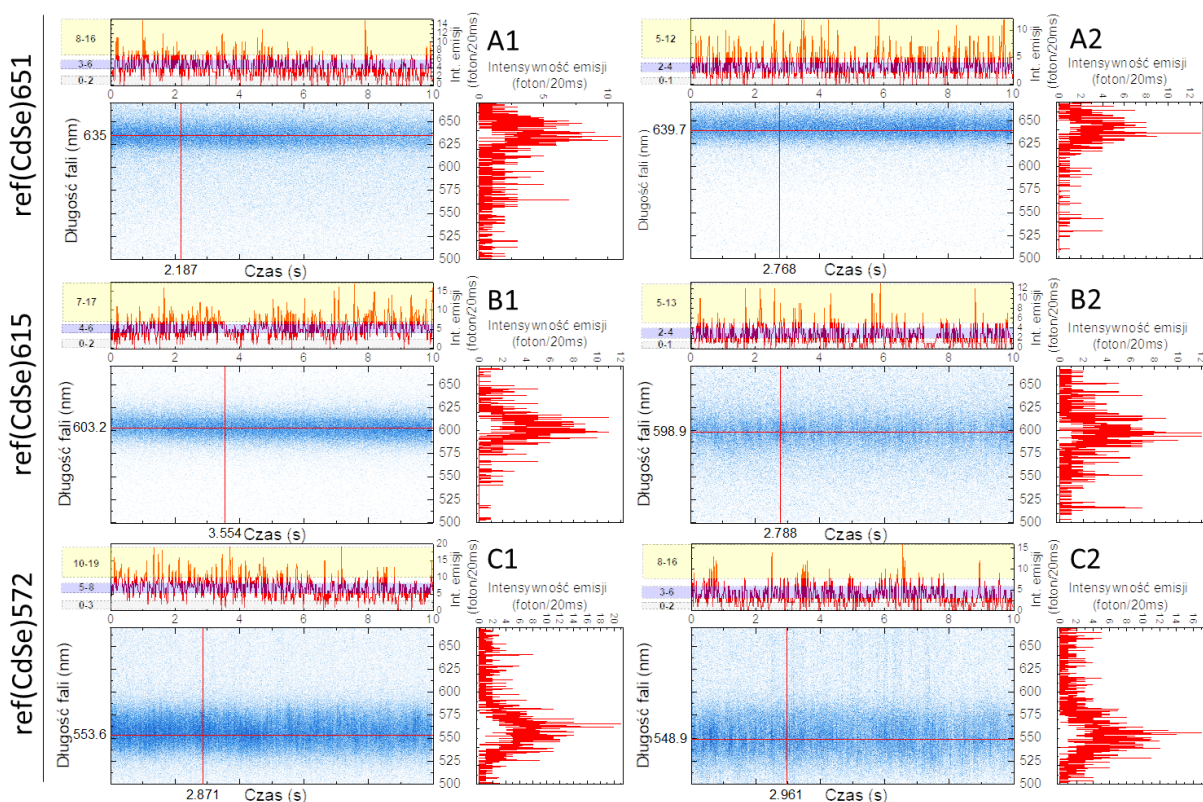
Efekty te są jeszcze lepiej widoczne dla dimerów 1CdSe2 (ref(CdSe)527 – ref(CdSe)626). Dla każdej z kropek tworzących dimer daje się zaobserwować dość wyraźne przesunięcia spektralne. Emisja donorowej KK położona jest dla 2,47 eV i 2,48 eV (502 nm i 498 nm, FWHM 25 i 11nm), natomiast emisja akceptorowej KK zlokalizowana jest dla 2,02 eV i 2,04 eV (611 i 608 nm, FWHM 35 i 32 nm). Biorąc pod uwagę dość szeroki rozkład średniego rozmiaru KK, w tej serii nie można w sposób jednoznaczny wiązać tych zmian z obecnością oddziaływania między KK. Stan jasny donorowej KK jest bardzo silnie wygaszony i znajduje się na poziomie 1 - 4 oraz 1 - 5 fotonów/20 ms i stanowi 60% - 74% ciągłości śladu luminescencji. Natomiast dla akceptorowej KK, dominującym stanem jest stan pośredni zlokalizowany odpowiednio na poziomie 2 - 4 i 3 - 8 fotonów/20 ms stanowiący 60% stanów. Brak wyraźnego stanu jasnego oraz dominacja stanów szarych może sugerować szybkie przełączanie KK między stanem jasnym i ciemnym, co uniemożliwia uformowanie się stabilnego stanu jasnego. Tego typu efekty mogłyby być widoczne w przypadku relaksacji ekscytynu w obecności dodatkowych ekscytonów pochodzących z transferu. Trudno jednak powiedzieć w tym momencie coś więcej na temat kinetyki. Poziom ten powinien charakteryzować się uśrednionym poziomem pomiędzy stanem jasnym i ciemnym.¹³³



Rys. 42. Procentowy udział poszczególnych poziomów emisji dla pomiarów śladów spektralnych serii 3. Stany ciemne reprezentowane są szarą kolumną, stany pośrednie niebieską kolumną natomiast stany jasne przedstawione są kolorem żółtym.

Dimer 1CdSe3 (ref(CdSe)527 – ref(CdSe)565) jest w tym przypadku o tyle interesujący, że zbudowany jest z KK o zbliżonym wymiarze. Wyniki pomiaru uzyskane dla tego dimeru zostały przedstawione na rys. 41 C1 i C2. W przypadku tych cząstek, emisja z donora zlokalizowana jest odpowiednio dla 2,46 eV i 2,44 eV (503 nm i 507 nm, FWHM 35 i 27 nm) oraz dla akceptora na 2,31 eV i 2,24 eV (537 nm i 554 nm, FWHM 43 i 19 nm). W tym przypadku, różnica w odpowiedzi spektralnej od kropek donora i akceptora jest niewielka. Wyniki uzyskane dla dimeru 1CdSe3 najbardziej przypominają wyniki symulacji KMC, jakie obserwowano dla transferu dwukierunkowego o równych lub zbliżonych prędkościach transferu. Dla pomiaru z rys. 41. C1 nadal można rozróżnić 3 poziomy emisji. Stan ciemny stanowi tu 49% i 45%, odpowiednio dla donorowej i akceptorowej KK. Intensywność emisji stanu jasnego dla obu KK spada do 4-9 fotonów/20 ms oraz stanu pośredniego do 2-3 fotonów/20 ms. Dla KK pochodzącej z ref(CdSe)527, która traktowana jest tu jako donor stan jasny stanowi 32% a stan pośredni 17%. Natomiast dla KK_{565 nm} traktowanej jako akceptor następuje odwrócenie proporcji, tj. 23% stanowią stany jasne, a 32% stany pośrednie. Dla dimeru z punktu C2 daje się zaobserwować bardzo silną destabilizację wewnętrznego stanu ładunkowego. Fotony emitowane są sporadycznie w krótkich interwałach czasowych, natomiast pozostałą część śladu emisji obejmuje stan ciemny. Warto może podkreślić, że w stanie ciemnym KK nadal mają możliwość absorpcji fotonów pochodzących od lasera wzbudzającego. Nie mają jednak możliwości emisji fotonów, ze względu na dominację procesów nieradiacyjnych. Stan ciemny obserwowany jest tu w 80% dla KK donora i 76% dla KK akceptora. Nie daje się również rozróżnić poziomów pośrednich, które zwykle były widoczne pomiędzy stanem jasnym oraz ciemnym.

Seria 4 bezpowłokowych KK CdSe charakteryzuje się zdecydowanie mniejszą dyspersją rozmiaru KK w stosunku do serii 3. Wyniki uzyskane dla referencyjnych KK z serii 4 zostały przedstawione na rys. 43. Przesunięcia spektralne dotyczące przesunięcia maksimum emisji zależnie od mierzonej KK są w przypadku tej serii stosunkowo małe. Dla KK przedstawionych na rys. 43 wynoszą one odpowiednio dla ref(CdSe)651 1,95 eV i 1,94 eV (635 nm i 640 nm, FWHM 26 i 28 nm), ref(CdSe)615 2,06 eV i 2,07 eV (603 nm i 598 nm, FWHM 30 i 39 nm) oraz ref(CdSe)572 2,24 eV i 2,26 eV (553 nm i 548 nm, FWHM 47 i 33 nm). Najniższe poziomy intensywności emisji definiowanej dla stanu jasnego zaobserwowano dla największej KK ref(CdSe)651, odpowiednio 8 - 16 fotonów/20 ms oraz 5 - 12 fotonów/20 ms (rys. 43 A1 i A2). W przypadku tej próbki, stany pośrednie znajdowały się na poziomie 3- 6 fotonów/20 ms oraz 2-4 fotonów/20 ms i stanowiły one największy udział w śladzie luminescencji, które wynosiły 57% i 51%. Stan ciemny natomiast zlokalizowany jest dla 0-2 i 0-1 fotonów/20 ms.

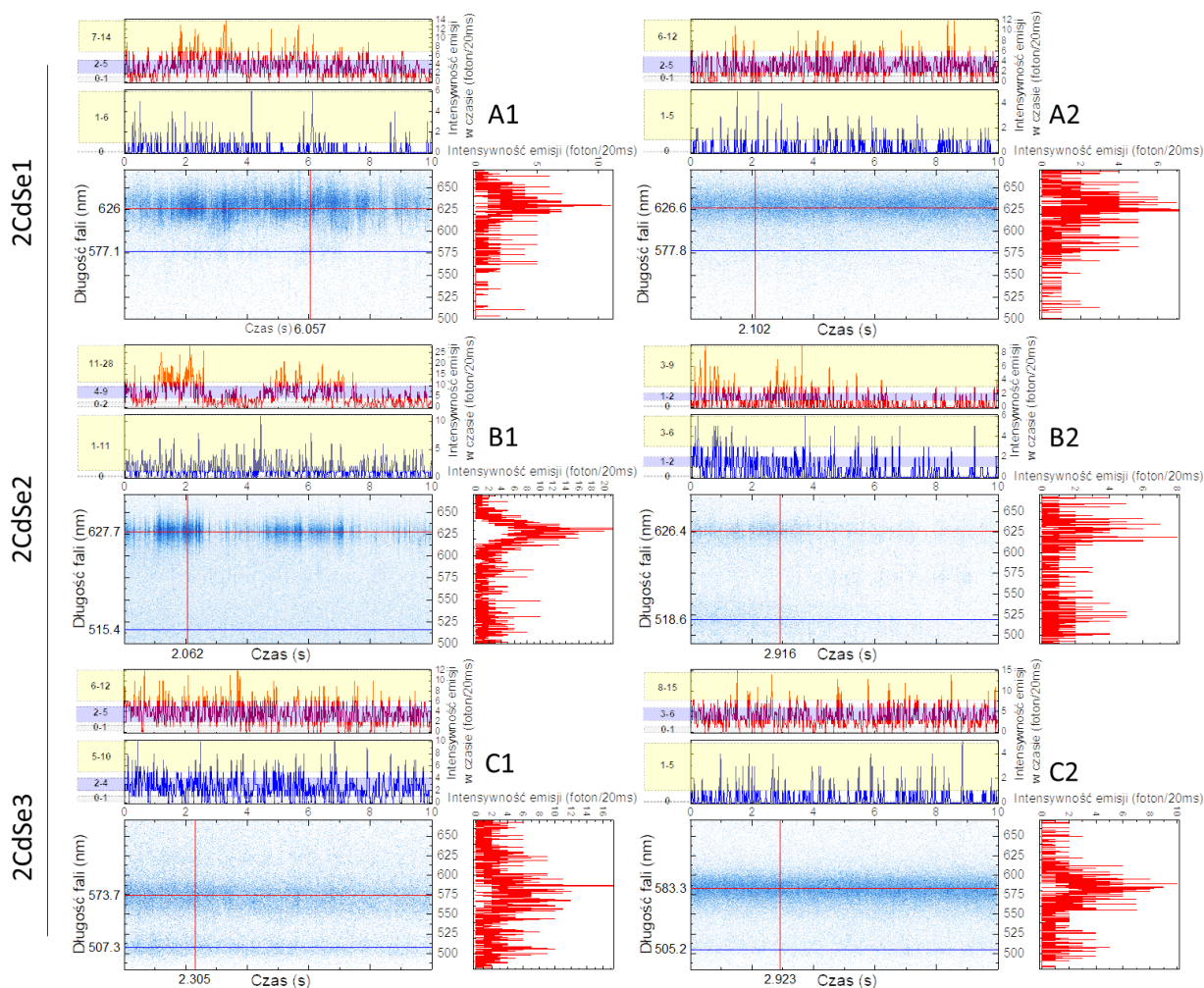


Rys. 43. Pomiary śladów emisji pojedynczych cząstek dla referencyjnych KK serii 4. Pomiary przedstawiono w postaci śladu emisji ref(CdSe)651 (A), ref(CdSe)615 (B), ref(CdSe)572 (C). Intensywność zliczeń reprezentowana jest kolorem niebieskim, po prawej stronie śladu emisji przedstawiono reprezentatywne widmo emisji. Powyżej wykresu przedstawiono reprezentatywny ślad intensywności emitowanych fotonów zmierzony dla maksimum emisji KK.

Podobny charakter śladu emisji można zaobserwować dla pojedynczych KK ref(CdSe)615 (rys. 43 B1 i B2). Pewną różnicą w stosunku do poprzednich KK jest jednak obecność czasowo zależnych fluktuacji odnośnie położenia oraz szerokości połowkowej pasma, tzw. dyfuzji spektralnej (rys. 43 B2). Źródła dyfuzji spektralnej należy upatrywać w modulacji położenia energetycznego poziomów ekscytonowych na skutek obecności wewnętrznego pola elektrycznego w obrębie KK, tzw. ograniczonego kwantowo efektu Starka (ang. Quantum-confined Stark effect). Efekt ten można również wiązać z silnym foto-ładowaniem KK. Inną przyczyną może być rekombinacja ekscytonów pułapkowanych na defektach. W przypadku tych kropek, stan jasny zlokalizowany jest dla nieco wyższych wartości zliczeń fotonów i znajduje się w zakresie 1 – 17 fotonów/20 ms i 5 – 13 fotonów/20 ms. Tutaj też stan pośredni stanowi główny szlak emisji (46%) i znajduje się na poziomie 4 – 6 fotonów/20 ms i 2 – 4 fotonów/20 ms. Stan ciemny obserwowany był dla 0 – 2 fotonów/20 ms i 0 – 1 fotonów/20 ms.

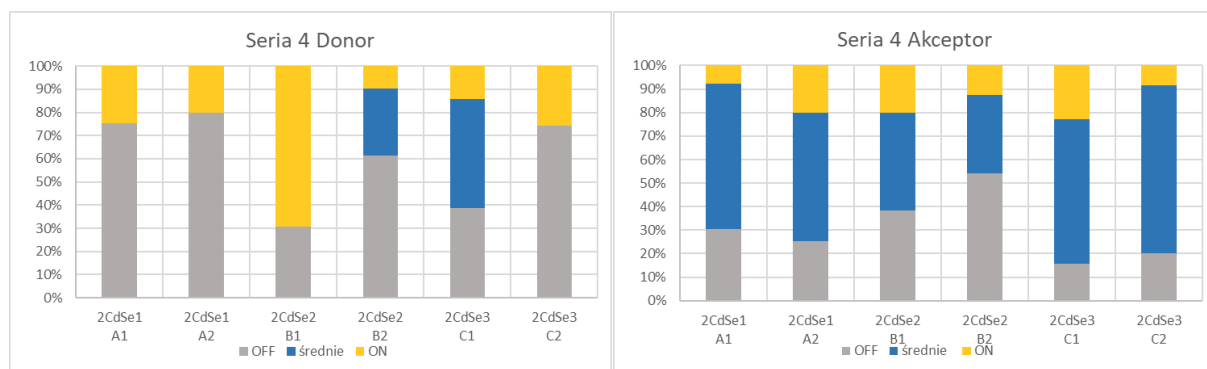
Najmniejsza KK serii 4, tj. ref(CdSe)572 wykazywała najwyższy poziom emisji (rys. 43 C1 i C2). Stan jasny znajdował się na poziomie 10 – 19 fotonów/20 ms i 8 – 16 fotonów/20 ms. Stan pośredni stanowił 46% oraz 50% i znajdował się na poziomie 5 – 8 fotonów/20 ms lub 3 – 6 fotonów/20 ms. Stan ciemny z kolei na poziomach 0-3 fotonów/20 ms i 0 – 2 fotonów/20 ms. W przypadku KK serii 4, stan ciemny występuje znacznie częściej niż ma to miejsce dla KK serii 3 i stanowi 17% - 38% ciągłości zmierzonego śladu. Dla tej próbki widoczna jest też najsilniejsza dyfuzja spektralna oraz największa szerokość połowkowa pasma emisyjnego. Biorąc pod uwagę rozmiar kropek oraz brak powłoki pasywującej, obserwowane efekty mogą mieć związek z obecnością defektów odgrywających istotniejszą rolę w procesach relaksacyjnych.

Wyniki eksperymentalne uzyskane dla dimerów z KK serii 4 zostały przedstawione na rys. 44. Dimery serii 4 charakteryzują się znacznie większym poziomem wygaszania luminescencji KK w porównaniu do serii 3. W przypadku dimeru 2CdSe1 (ref(CdSe)572 – ref(CdSe)651) emisja KK donora zlokalizowana jest dla 1,98 eV (626 nm, FWHM 30 nm i 26 nm) natomiast KK akceptora dla 2,15 eV (577 nm, FWHM 14 nm i 9 nm). Próbkę ta wykazuje bardzo silne wygaszanie emisji (1 do 5 fotonów/20 ms) pochodzącej od donorowej KK, które jest wynikiem oddziaływania między KK. Udział emisji w śladzie mieści się w granicach 25% - 20% (rys. 46). Oznacza to, że donorowa KK przebywa w $\frac{3}{4}$ czasu wyłącznie w stanie ciemnym. W przypadku KK akceptora daje się zaobserwować intensywną emisję oraz bardzo silną dyfuzję spektralną, która jest wzmocniona w wyniku silnego transferu ekscytonów. Na śladach emisji daje się zaobserwować trzy dobrze rozróżnialne poziomy co do zliczeń emitowanych fotonów. Stan jasny znajduje się w zakresie 7 – 14 fotonów/20 ms i 6 - 12 fotonów/20 ms, jednak jego wkład w tworzenie śladu został zredukowany do poziomu 7% - 20% (rys. 45). Udział stanów szarych (2 - 5 fotonów/20 ms) jest dominujący i obejmuje 54% - 59% ciągłości śladu luminescencji. Stan ciemny (0 - 1 fotonów/20 ms) natomiast utrzymuje się na poziomie 25% - 29%.



Rys. 44. Reprezentatywne wyniki śladów spektralnych uzyskane dla pojedynczych dimerów z serii 4, tj. 2CdSe1 (A), 2CdSe2 (B), 2CdSe3 (C). Intensywność zliczeń reprezentowana jest kolorem niebieskim. Po prawej stronie śladu przedstawiono reprezentatywne widmo emisji dimeru. Powyżej wykresu przedstawiono reprezentatywny ślad intensywności, który zmierzono dla maksimum emisji KK.

W przypadku dimeru 2CdSe2 (ref(CdSe)515 – ref(CdSe)651) daje się zaobserwować jeszcze silniejsze zaburzenie zdolności emisji fotonów przez KK. Na podstawie statystyki przeprowadzonych pomiarów można przypuszczać, że jest to związane ze zwiększeniem różnicy między wartością przerwy wzbronionej, tj. większą heterogennością KK. Położenie pasma emisji dla KK donora znajduje się dla 1,98 eV (627 nm i 626 nm, FWHM 24 nm i 27 nm) oraz KK akceptora dla 2,40 eV i 2,39 eV (515 nm i 518 nm, FWHM 40 nm i 54 nm). Daje się zaobserwować dwa różne zachowania dimerów 2CdSe2 co zostało pokazane na rys. 44 B1 i B2. W pierwszym przypadku (rys. 44 B1), można zaobserwować wzrost intensywności emisji dla KK akceptora oraz bardzo ostre przejścia między stanem jasnym oraz stanem ciemnym. Stany jasne pojawiają się rzadko i mają charakter krótkich interwałów o możliwie wysokiej intensywności. Wskazuje to na dość nietypowy charakter emisji związany z emisją dużej liczby fotonów pogrupowanych w krótkotrwałe paczki. Zachowanie tego typu wynika zapewne z nadmiaru ekscytonów, które transferowane są ze strony donora oraz braku dodatkowych ścieżek dla relaksacji promienistej. Podobne wyniki były obserwowane w wynikach uzyskanych z symulacji KMC. Emisja paczek fotonowych była tam wynikiem kaskadowej relaksacji ekscytonów wynikających ze szlaku $[g \rightarrow X \rightarrow T_{1-2} \rightarrow X \rightarrow T_{1-2} \rightarrow X \rightarrow g]$. Wydaje się, że dla KK wykazujących więcej niż jeden kanał relaksacji promienistej, np. kanał ekscytonowy oraz kanał związany z radiacyjną relaksacją z udziałem defektów, obraz kinetyki wyglądałby znacznie korzystniej. Kanał związany z jasnymi defektami będzie konkurował o dostęp do stanów wzbudzonych. W przypadku nadmiaru ekscytonów transferowanych ze strony donora stanowiłby dodatkową ścieżkę dla intensywnej rekombinacji promienistej.



Rys. 45. Procentowy udział poszczególnych poziomów emisji dla pomiarów śladów spektralnych serii 4. Stany ciemne reprezentowane są szarą kolumną, stany pośrednie niebieską kolumną, natomiast stany jasne przedstawione są kolorem żółtym.

Emisja z KK donora jest ledwo widoczna i praktycznie znajduje się na poziomie tła. W drugim przypadku (rys. 44 B2) wygaszeniu ulega emisja w obu KK tworzących dimer. Poziom emisji dla akceptorowej KK znajduje się na 3-9 fotonów/20 ms i jest niewiele wyższy od donorowej KK (3 - 6 fotonów/20 ms). Natomiast udział stanu ciemnego w śladzie luminescencji waha się między 54%-61% (rys 45). Na obecną chwilę ciężko wskazać prawdopodobną przyczynę dla tego typu zachowania. Nie wykluczone, że jest to spowodowane zwiększoną siłą sprzężenia między KK.

Podobny charakter dla śladów luminescencji można również zaobserwować dla próbki 2CdSe3 (rys. 44 C1). Poziom emisji dla donorowej KK znajduje się na 2,16 eV i 2,13 eV (573 nm i 583 nm, FWHM 47 nm i 48 nm), natomiast KK akceptora dla 2,44 eV i 2,46 eV (507 nm i 505 nm, FWHM 55 nm i 34 nm). Dla próbki C1 największy udział ciągłości luminescencji ma stan pośredni obejmując 47% emisji dla donorowej KK (2-4 fotonów/20 ms) oraz 61% dla KK akceptorowej (2-5 fotonów/20 ms). Ostatni pomiar dla 2CdSe3 (rys. 44 C2) przedstawia najczęściej spotykane dla tej serii wygaszenie donorowej KK. Poziomy emisji lokalizują się tu na poziomie 1-8 fotonów/20 ms i stanowią tylko 26% śladu luminescencji. Stan ciemny stanowi więc 74% ciągłości emisji (rys. 45). Akceptorowa KK wykazuje ogromną emisję ze stanów pośrednich (3 – 6 fotonów/20 ms), stanowiącą

71% ciągłości luminescencji. Podobnie jak dla poprzednich serii, obserwowane jest mocniejsze sprzężenie KK między KK o mniejszej wielkości.

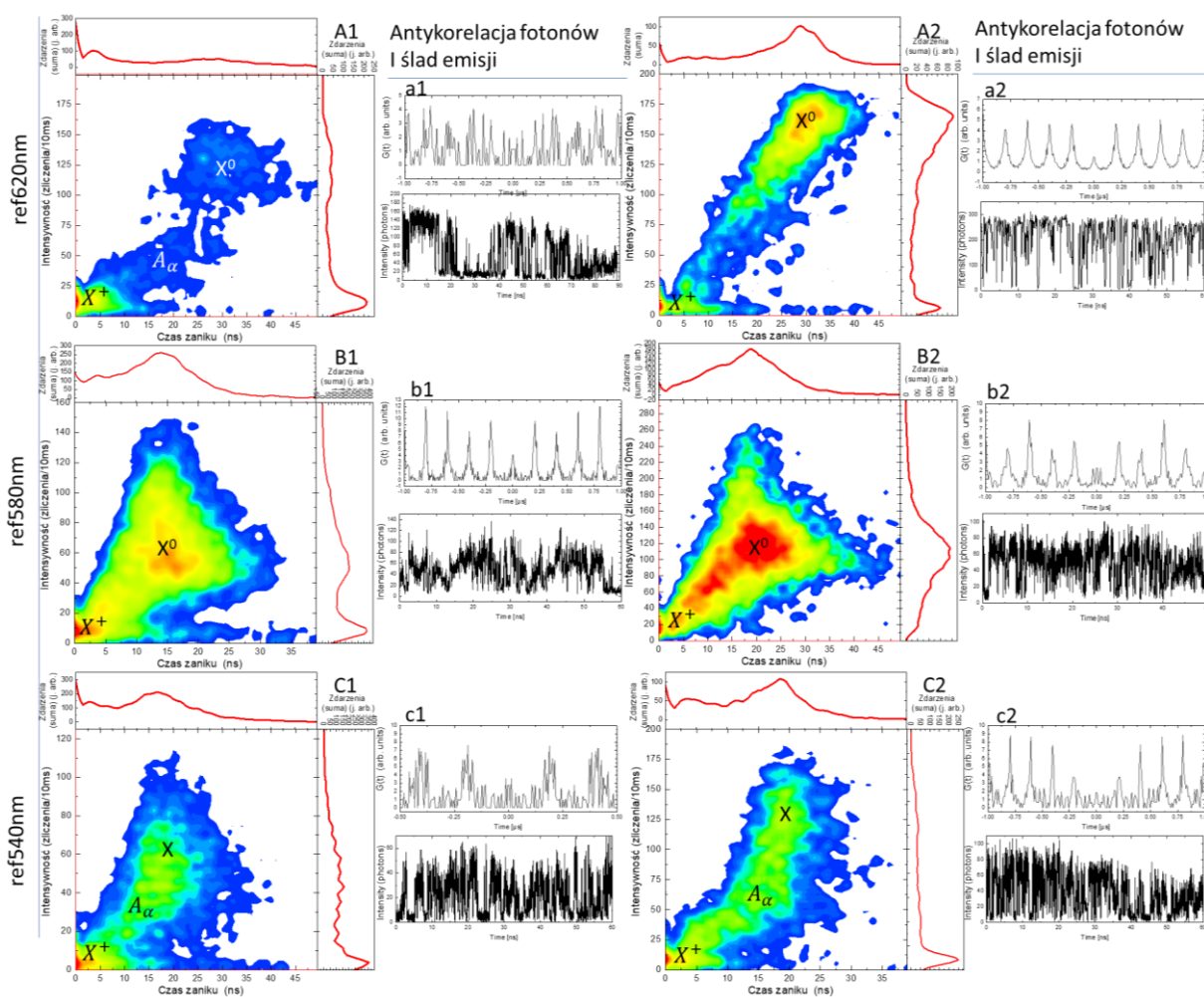
Pomiary wykonane dla pojedynczych cząstek wykazały duży wpływ sprzężenia na zmianę nieciągłości luminescencji sprzężonych KK. Pomiary potwierdzają kierunkowy transfer ekscytynu z mniejszej do większej KK, przewidywany w symulacji KMC. Transfer ekscytynu z donorowej KK prowadzi do wygaszenia luminescencji i obniżenia poziomów stanu jasnego, w rezultacie depopulacji stanów ekscytonowych. Można zaobserwować wzrost intensywności stanu jasnego akceptora przy jednoczesnym wydłużeniu czasu trwania stanu ciemnego. Jak przewidywano w symulacji KMC, intensywne emisje paczek ekscytonów wynikają z dwóch kanałów wzbudzenia, które są okresowo wygaszane przez przejścia niepromieniste będące rezultatem generacji stanów bieksytonowych. Stan ładunkowy na powierzchni KK miał duży wpływ na zachowanie bezpowłokowych KK, co potwierdza obserwowana dyfuzja spektralna. Obserwowane jest to w znacznym udziale stanów pośrednich w migotaniu tych KK. Podobnie jak dla KK typu płaszcz/powłoka, obserwowano silne wygaszenie emisji donora w wyniku depopulacji stanów ekscytonowych. Akceptor w bezpowłokowych KK również wykazywał spore wygaszenie luminescencji, które wiązano z wzmożoną generacją stanów trionowych. Dla niektórych KK zaobserwowano wysoką korelację luminescencji, tj. podobne zachowanie obu KK w dimerze. Wykazywały one podobne intensywności i udział w śladzie luminescencji. Mechanizm ten jest analogiczny do dwukierunkowego transferu opisanego w rozdziale KMC. Może być on rezultatem emisji z tworzonego w tych molekułach poziomu zhybrydowanego orbitalu ekscytonowego, którego generacja w sprzężonych dimerach była wcześniej postulowana w literaturze.^{121,136} Jak w poprzednich rozdziałach, obserwowano trend wzmocnienia efektów sprzężenia dla dimerów o większej różnicy rozmiarów, a także intensywniejsze wygaszenie luminescencji dla dimerów zbudowanych z dwóch KK o małych rozmiarach.

4.4.2. Analiza oddziaływania w ramach dimerów KK-KK z wykorzystaniem technik zliczania i korelacji pojedynczych fotonów

W dalszej części pracy przedstawiono wyniki pomiaru pojedynczych KK oraz pojedynczych dimerów z wykorzystaniem techniki zliczania i korelacji pojedynczych fotonów (TCSPC, ang. time-correlated single photon counting). Technika ta bazuje na detekcji pojedynczych fotonów emitowanych przez pojedyncze cząstki z wykorzystaniem układu konfokalnego o niewielkiej aperturze (150 μm dla układu, na którym realizowane były pomiary). Głównym celem wykorzystania apertury jest możliwie jak najlepsze odcięcie fotonów pochodzących z innego źródła niż próbka. W pomiarach wykorzystujących technikę TCSPC jako źródło wzbudzenia wykorzystuje się lasery impulsowe emitujące impulsy optyczne o piko-sekundowym czasie trwania. Lasery tego typu pracują zwykle z dużą częstotliwością repetycji. Ze względu na charakterystyczne czasy zaniku ekscytonów w KK, stosowane są zwykle częstotliwości od 1 MHz do 10 MHz. Pomiar polega na umieszczeniu pojedynczej cząstki w centrum wiązki światła układu konfokalnego za pomocą precyzyjnego aktuatora piezoelektrycznego XYZ. Można też przeprowadzić skan w płaszczyźnie XY w celu odnalezienia punktu o najwyższej intensywności emisji. Laser wzbudzający odpowiedzialny jest za wzbudzenie cząstki. Akt generacji impulsu świetlnego skorelowany jest z wysłaniem elektrycznego impulsu synchronizacji (t_{sync}) do jednostki przypisującej znacznik czasowy detektowanym fotonom. Impuls t_{sync} stanowi czas „zero”, od którego liczony jest czas jaki upłynął do detekcji pierwszego fotonu po wzbudzeniu. Wartość tego czasu stanowi zdarzenie zapisywane przez jednostkę TCSPC. W przypadku konieczności korelacji fotonów, do detekcji wykorzystuje się dwa detektory pojedynczych fotonów. W przypadku stosowanego układu pomiarowego są to moduły Hamamatsu H7828-62 zbudowane w oparciu o fotopowielacz oraz elektroniczne układy dyskryminujące, wysyłające informacje o zajściu zdarzenia. W typowym układzie, sygnał pochodzący z układu konfokalnego pada na płytkę światło dzielącą w proporcji 50/50. Detektory podłączone są do osobnych torów optycznych zdefiniowanych przez płytkę dzielącą światło. Procesy korelacji lub anty-korelacji determinowane są bazując na zdarzeniach jednoczesnej detekcji fotonów na obu detektorach lub wyłącznie na jednym z nich. Pomiarem, który w sposób jednoznaczny determinuje pojedynczą cząstkę jest uzyskanie anty-korelacji między detektowanymi fotonami. O ile anty-korelacja fotonów świadczy o pomiarze pojedynczej KK, pomiar ten nie ma bezpośredniego przełożenia na pomiary kwazi-cząstek (w tym dimery). Problem polega na tym, że kwazi-cząstki z KK z definicji posiadają więcej niż jedną KK. Nie stanowi to jednak większego problemu, ponieważ liczba fotonów detekowanych w sposób skorelowany będzie zależna od liczby emitujących cząstek.

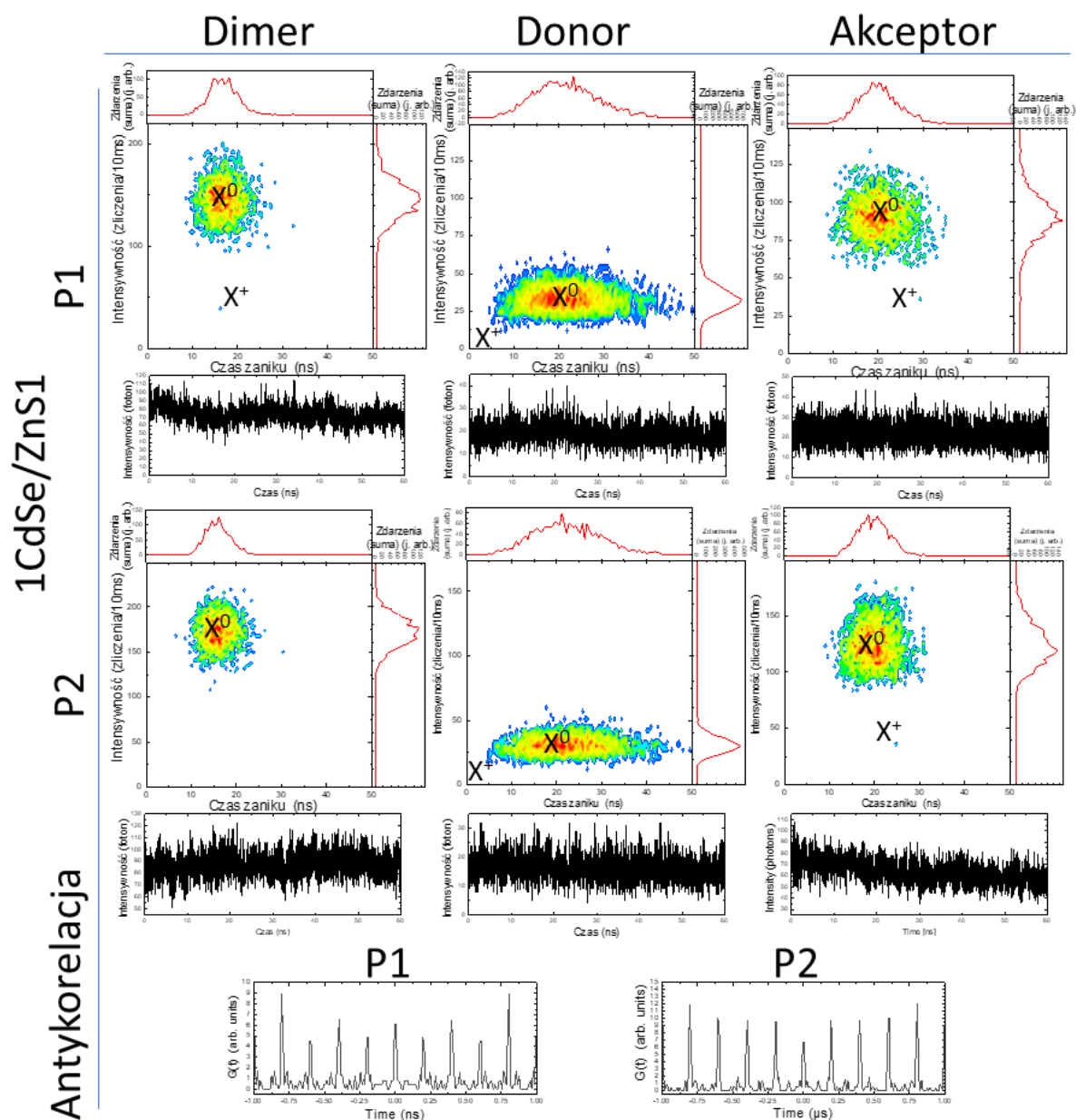
Reprezentatywne wyniki pomiaru w postaci dyspersji FLID dla referencyjnych KK o strukturze rdzeń/powłoka przedstawiono na rys. 46. Dla KK ref(R/P)620 zaobserwowano dwa typy kinetyki, tj. typ-A oraz typ-C. W przypadku KK wykazującej migotanie typu-A, stan jasny X^0 znajduje się na poziomie 135 fotonów/10 ms, natomiast stan ciemny X^+ na poziomie 15 fotonów/10 ms. Między stanem jasnym można zaobserwować charakterystyczną gałąź typu A (A_α), będącą wynikiem nieradiacyjnych przejść Augera. Charakterystyczny czas zaniku dla ekscytonu znajduje się na poziomie 30 ns. Warto zwrócić uwagę na to, że najbardziej intensywnym maksimum na przedstawionej dyspersji FLID jest stan ciemny. Maksimum dla X^0 formowane jest ze stosunkowo małej liczby zdarzeń. Przekłada się to na ślad luminescencji, w którym dominują stany ciemne, natomiast relaksacja ekscytonowa stanowi stosunkowo krótkie interwały. Przykładowy ślad emisji dla tego typu migotania przedstawiono na rys. 46. A2, C1 i C2. W badanej populacji KK ref(R/P)620 zaobserwowano również migotanie typu-C. W przypadku tego typu migotania, maksimum emisji związane z relaksacją ekscytonową X^0 zlokalizowane jest dla blisko 200 fotonów/10 ms z podobnym czasem zaniku znajdującym się na poziomie 30 ns. Stan ciemny, podobnie jak wcześniej lokalizuje się w pobliżu zera. Ślad emisji dla tej KK przedstawiono na rys. 46. A2. Warto zwrócić uwagę na zgodność z pomiarami

śladów spektralnych uzyskanymi z pojedynczych KK. Ich różnice zostały w chwili obecnej jednoznacznie zidentyfikowane i są wynikiem różnego typu migotania dla KK ref(R/P)620. W przypadku KK pochodzących z próbki ref(R/P)580 daje się zaobserwować mieszany typ migotania, który obejmuje migotanie typu-A oraz migotanie typu-C (rys.46. B1 i B2). Nie zaobserwowano KK emitujących innym typem. Możemy zaobserwować liniową zależność pomiędzy intensywnością emisji, a czasem zaniku charakterystycznym dla tego modelu migotania.^{70,71} Stan jasny dla tych KK zdefiniowany jest w granicach 140 fotonów/10 ms do 250 fotonów/10 ms. Czas zaniku dla ekscytonu nie jest dobrze zdefiniowany i mieści się w granicach od 15 ns do 40 ns. Ślady emisji dla tych KK nie posiadają stałego poziomu emisji. Widoczne są silne fluktuacje z dobrze ujawnionymi stanami ciemnymi. Uzyskane wyniki, również korelują z wynikami uzyskanymi dla pomiaru czasowej ewolucji spektralnej mierzonej z pojedynczych cząstek.



Rys. 46. Pomiary TCSPC referencyjnych KK ref(R/P)620 (A1 i A2), ref(R/P)580 (B1 i B2) oraz ref(R/P)540 (C1 i C2). Wyniki z pomiaru przedstawiono w postaci dyspersji FLID. Populacja fotonów w poszczególnych przedziałach czasowych jest reprezentowana za pomocą palety barw która zmienia się od niebieskiego, przez zielony i żółty, aż do czerwonego. Dodatkowo, na bocznych krawędziach map FLID przedstawiona jest suma emitowanych fotonów z poszczególnych próbek. Zamieszczono również pomiary autokorelacji dla każdej próbki (a1-c3). Odpowiednie pomiary anty-korelacji są oznaczone przez małą literę wykorzystaną do oznaczenia pomiaru FLID. Poniżej pomiaru anty-korelacji zamieszczono pomiary śladów emisji dla mierzonego punktu (a1-c2).

Dla najmniejszej KK pochodzących z próbki ref540nm zaobserwowano wyłącznie kinetykę typu-A (rys. 46 C1 i C2). Zależnie od mierzonej KK stan jasny zlokalizowany jest dla 100 fotonów/10 ms lub 175 fotonów/10 ms. Charakterystyczny czas zaniku ekscytonowego dla tej próbki znajduje się na poziomie 18 ns. Podobnie jak dla KK ref620 stan jasny nie jest formowany z dużej liczby zdarzeń, a dominującym stanem jest stan ciemny. Oznacza to bardzo intensywny udział procesów nieradiacyjnych, w szczególności procesów Augera. W przypadku śladów emisji ciężko jest zdefiniować jeden stały poziom. Podobnie jak dla wcześniejszych próbek intensywność emisji dość mocno fluktuuje wykazując dobrze zdefiniowane i długie stany ciemne.

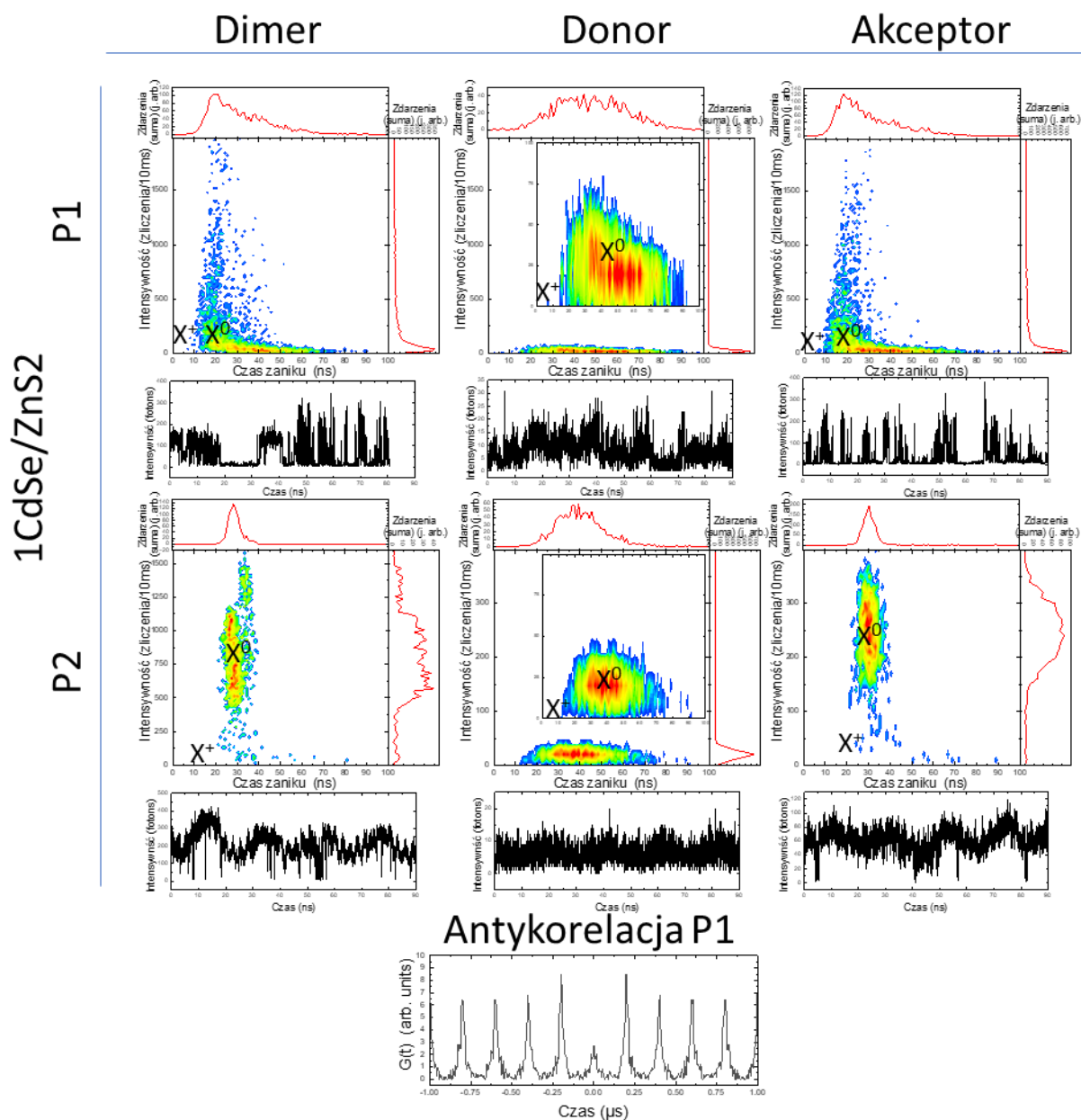


Rys. 47. Reprezentatywne mapy FLID uzyskane dla dimeru 1CdSe/ZnS1 zmierzone dla dwóch punktów, tj. P1 i P2, które tożsame są z dwiema różnymi cząstkami. Dla każdej próbki przedstawiono po trzy pomiary, które dotyczą detekcji wszystkich emitowanych przez dimer fotonów, oraz pomiary emisji mierzone osobno dla długości fali charakterystycznej dla donora i akceptora w dimerze. Poniżej dyspersji FLID przedstawiono pomiar śladu intensywności dla danego punktu. Dla fotonów emitowanych przez KK akceptora wykonano również pomiary anty-korelacji.

Na rys. 47 przedstawiono reprezentatywne wyniki pomiaru dla dimeru 1CdSe/ZnS1 o strukturze KK₁ ref(R/P)580 – KK₂ ref(R/P)620. Pomiary wykonywano dla trzech przypadków, tj. detekcji wszystkich emitowanych fotonów, detekcji fotonów emitowanych z KK donora oraz detekcji fotonów emitowanych przez akceptor. Selekcję fotonów realizowano z wykorzystaniem odpowiednich filtrów krawędziowych. Warto zwrócić uwagę, że dyspersja FLID uzyskana dla pomiaru wszystkich fotonów emitowanych przez dimer nie jest prostą sumą dyspersji FLID uzyskanych dla donora i akceptora. Wynika to bezpośrednio z faktu zliczania pojedynczych fotonów w interwały czasowe, tzw. binning time (bin). W przypadku rejestracji wszystkich fotonów, pojedyncze zdarzenia pochodzące od obu kropek grupowane są w jednym interwale na podstawie, którego wyliczana jest wartość liczby zliczeń i średniego czasu zaniku. Dane te są podstawą do utworzenia histogramów FLID. Separacja fotonów względem źródła prowadzi zatem do uzyskania nieco innego obrazu kinetyki, właściwego dla mierzonego obiektu.

Mapy FLID dla dimerów mają zupełnie inną postać od tych obserwowanych dla izolowanych KK. W przeciwieństwie do izolowanych KK, nie daje się zaobserwować wyraźnego stanu ciemnego. Jest to również widoczne na przedstawionych śladach emisji. Jest to spójne z wynikami przedstawionymi przez Cui i in.⁹⁵ dla przypadku detekcji wszystkich fotonów. W przypadku separacji fotonów względem źródła emisji, daje się zaobserwować bardzo silne wygaszenie emisji z KK donora (ref(R/P)580). Obraz prezentowany na eksperymentalnej mapie FLID dla donora jest spójny z przewidywaniami teoretycznymi uzyskanymi w ramach symulacji KMC. W przypadku dimeru 1CdSe/ZnS1 KK donora, emisja jest na poziomie 20-30 fotonów/10 ms z bardzo dużą nieoznaczonością co do czasu zaniku ekscytonowego. KK akceptora (ref(R/P)620) charakteryzuje się stałym maksimum emisji zlokalizowanym między 100 a 150 fotonów/10 ms i czasem zaniku na poziomie 20 ns. Wartość obserwowanego czasu zaniku należy uznać za typową dla izolowanej KK ref(R/P)580. Nie zaobserwowano wyraźnego maksimum dla fotonów emitowanych w sposób kaskadowy, który odpowiadałby maksimum X_β . Może to być spowodowane zbyt małym stosunkiem sygnału do szumu w przypadku prowadzenia pomiarów eksperymentalnych. Pomimo tego, daje się zaobserwować ewidentne przesłanki wskazujące na silny transfer w ramach analizowanego dimeru. Dla KK akceptora wykonano analizę korelacji czasowej detekowanych fotonów. Uzyskane wyniki wskazują wyraźnie na detekcję fotonów skorelowanych czasowo. Świadczy o tym liczba zliczeń fotonów dla zerowego czasu opóźnienia po impulsie wzbudzającym. Obserwowane korelacje są najprawdopodobniej wynikiem formowania się układów bi-ekscytonowych w KK akceptora. Zaniki bi-ekscytonowe mogą bowiem odpowiadać za emisję skorelowanych czasowo fotonów.

Dyspersje FLID uzyskane dla dimeru 1CdSe/ZnS2: KK₁ (ref(R/P)540) – KK₂ (ref(R/P)620), zostały przedstawione na rys. 48. Są to dimery o największej różnicy rozmiarów między KK, a tym samym największej różnicy w wartości przerwy wzbronionej. W przypadku pomiaru izolowanych KK ref(R/P)540 można było zauważyć, że wykazują one mieszany typ migotania, który przyporządkowano jako typ-A + typ-C. W przypadku KK ref620 sytuacja była mieszana, część KK wykazywała migotanie typu-A, natomiast inne migotanie typu-C. W przypadku dimeru 1CdSe/ZnS2, KK₁ jest spodziewanym donorem ekscytonów. Patrząc na wyniki eksperymentalne uzyskane dla KK₁ widać wyraźnie, że emisja z KK₁ została niemal całkowicie wygaszona. Intensywność emisji donorowej KK spadła do poziomu 15 fotonów/10 ms. Rejestrowane czasy zaniku ekscytonu są bardzo mocno nieokreślone i pokrywają zakres od 10 ns do 90 ns. Podobne wyniki były obserwowane dla donora oraz wysokiego prawdopodobieństwa transferu ekscytonu, które uzyskano w ramach symulacji KMC. Zmierzone ślady luminescencji dla KK₁ wykazują słabą emisję z widocznym udziałem stanów ciemnych.

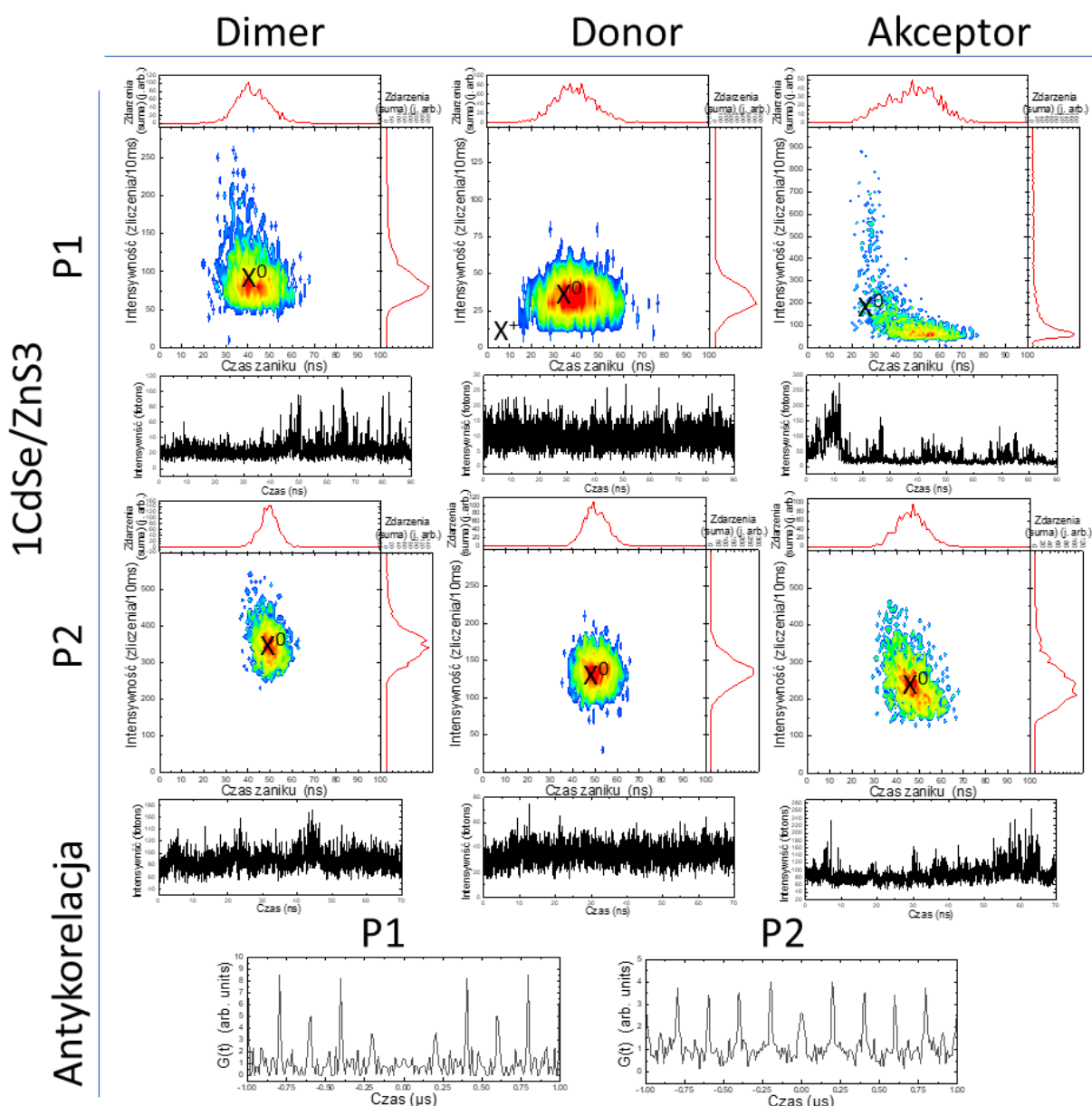


Rys. 48. Reprezentatywne mapy FLID uzyskane dla dimeru 1CdSe/ZnS2 zmierzone dla dwóch punktów, tj. P1 i P2, które tożsame są z dwiema różnymi cząstkami. Dla każdej próbki przedstawiono po trzy pomiary, które dotyczą detekcji wszystkich emitowanych przez dimer fotonów, oraz pomiary emisji mierzone osobno dla długości fali charakterystycznej dla donora i akceptora w dimerze. Poniżej dyspersji FLID przedstawiono pomiar śladu intensywności dla danego punktu. Dla fotonów emitowanych przez KK akceptora pomiaru P1 wykonano również pomiary anty-korelacji.

Odnosnie KK_2 (ref(R/P)620) pełniącej rolę akceptora, sytuacja jest znacznie bardziej interesująca (rys. 48). Zależnie od wybranej KK, izolowane kropki ref620 wykazywały dwa typy migotania, tj. typ-A lub typ-C z intensywnością emisji na poziomie bliskim 110 fotonów/10 ms i czasem relaksacji ekscytonowej na poziomie 30 ns. W ramach dimeru 1CdSe/ZnS2, KK_2 wykazuje bardzo nietypową dyspersję na mapach FLID. Dla KK_2 (P1) daje się zaobserwować bardzo intensywną, niemal pionową wstęgę fotonów zlokalizowaną między 20 nm i 30 ns oraz intensywnością na poziomie 1500 fotonów/10 ms. Główna część emitowanych fotonów zlokalizowana jest jednak w okolicy 400 fotonów/10 ms. Liczba zdarzeń tworzących te maksima jest stosunkowo nieduża i wskazuje na emisję krótkich, ale intensywnych pakietów fotonowych. Zdecydowana większość zdarzeń

zlokalizowana jest w zakresie niskich intensywności i szerokiego zakresu dla τ mieszczącego się w granicach od 10 ns do 70 ns. Sugeruje to wysoką aktywność procesów nieradiacyjnych typu Augera. Wskazuje na to również uzyskany ślad luminescencji pokazany na rys. 47. Widać wyraźnie, że udział emitowanych fotonów w stosunku do stanów ciemnych jest stosunkowo niski. Ślad ma charakter krótkich interwałów o stosunkowo wysokiej intensywności. Interwały te przedzielone są stosunkowo długimi stanami ciemnymi. Kinetyka tego typu nie była przedmiotem analizy prowadzonej w ramach symulacji KMC. Symulacje ograniczają się do przypadku oddziaływania KK wykazujących migotanie typu-A. W obecnej sytuacji mamy do czynienia z dimerami, które mogą mieć następujące kombinacje: KK_1 (typ-A+C) – KK_2 (typ-A) lub KK_1 (typ-A+C) – KK_2 (typ-C). Konsekwencją tego jest podobny, ale nieidentyczny wynik uzyskany dla punktu P2, gdzie poziom jasny rozciąga się do blisko 400 fotonów/10 ms, jednak bez wyraźnie zdefiniowanego stanu ciemnego. Maksimum to jednak zlokalizowane jest dla $\tau = 30$ ns, co jest wartością charakterystyczną dla ref620. Patrząc na wynik dotyczący korelacji fotonów emitowanych przez KK akceptora można powiedzieć, że fotony emitowane są w sposób nieskorelowany. Oznacza to, że zdecydowana większość fotonów emitowana jest na drodze relaksacji pojedynczych ekscytonów, a nie stanów bi-ekscytonowych (spodziewana jest silniejsza korelacja czasowa emitowanych fotonów). Sytuacja dla przypadku zliczania wszystkich fotonów jest zdominowana przez odpowiedź akceptora z emisją pakietów fotonowych o intensywności 1700 fotonów/10 ms.

Dla ostatniej próbki z serii 1CdSe/ZnS3: KK_1 (ref(R/P)540) – KK_2 (ref(R/P)580), daje się zaobserwować najmniejsze rozciągnięcie emisji z donorowej KK. W przypadku tego dimeru izolowana kropka ref(R/P)540 wykazywała migotanie typu-A, natomiast izolowana kropka ref(R/P)580 cechowała się migotaniem typu mieszanego, tj. typu-A+C. W ramach dimeru KK_1 (P1) zachowuje swoją kinetykę, jest to widoczne po dobrze zdefiniowanym maksimum zlokalizowanym dla blisko 30 fotonów/10 ms oraz τ w okolicy 30 ns (rys. 49). Wyraźną różnicą w stosunku do map FLID uzyskanych dla izolowanej KK ref(R/P)540, jest wyraźne obniżenie intensywności emitowanych fotonów oraz brak wyraźnych przesłanek co do formowania się stanów ciemnych typu Augera. Daje się również zaobserwować poszerzenie dla obserwowanych czasów zaniku, co może być przypisane procesom transferu ekscytonów. Dyspersja FLID dla KK pełniącej rolę akceptora przybiera postać podobną dla akceptora w dimerze 1CdSe/ZnS2. Wydaje się więc uzasadnionym wiązanie tego typu dyspersji z mieszanym migotaniem typu A+C. Podobnie jak dla akceptora, w dimerze 1CdSe/ZnS2 obserwuje się wertykalną wstęgę fotonów emitowanych z wysokimi intensywnościami w krótko trwających pakietach. Podobnie jak wcześniej, główna część statystyki lokalizuje się na poziomie poniżej 100 fotonów/10 ms. Maksimum emisji rozpina się na skali czasowej między 50 ns a 60 ns. Jest to zdecydowanie dłuższy czas zaniku, niż czas charakterystyczny dla izolowanej KK ref(R/P)580 lokalizujący się w pobliżu 20 ns. Można założyć, że obserwowane wydłużenie dla czasów zaniku może być związane z procesami analogicznymi do tych odpowiedzialnych za tworzenie maksimum X_β w przypadku migotania typu-A. Dyspersja FLID dla przypadku detekcji wszystkich fotonów emitowanych przez dimer została przedstawiona na rys. 49. W przeciwieństwie do dimeru 1CdSe/ZnS2, dominujący wkład ma tu maksimum typu-A pochodzące od KK_1 . Wpływ emisji KK_2 widoczny jest jako podniesienie całkowitej intensywności do poziomu bliskiego 100 fotonom/10 ms oraz formowanie się widocznej wstęgi pakietów fotonowych, która sięga poziomu 250 fotonów/10 ms. Poza przypadkiem emisji akceptora, ślady emisji nie wykazują wyraźnej obecności stanów ciemnych. Emisja dla tych kropek oscyluje na określonym poziomie i nie jest przerywana widocznie przez stany ciemne. Może to wskazywać na stosunkowo słabe oddziaływanie między KK tworzącymi te dimery.

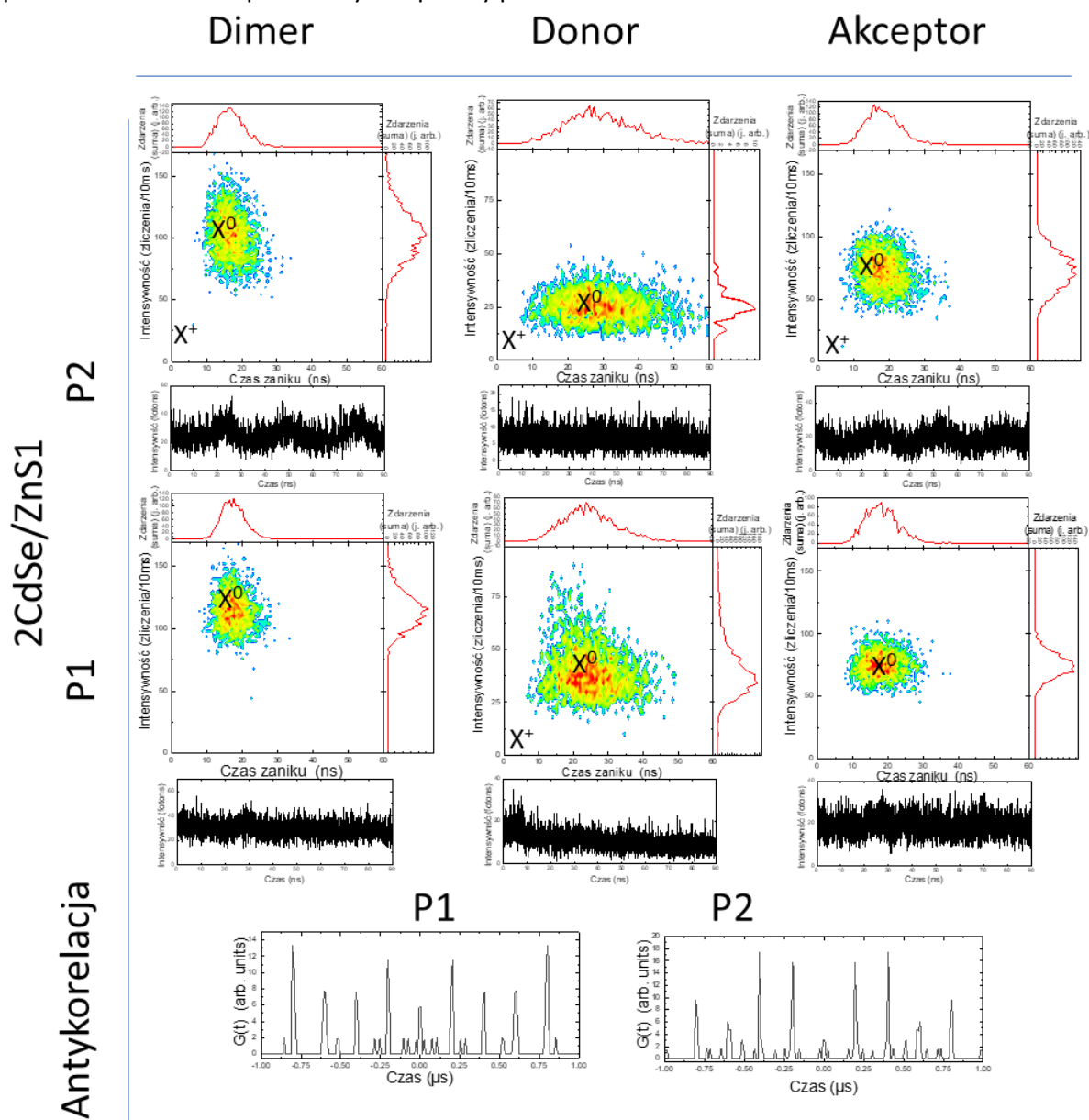


Rys. 49. Reprezentatywne mapy FLID uzyskane dla dimeru 1CdSe/ZnS₃ zmierzone dla dwóch punktów, tj. P1 i P2, które tożsame są z dwiema różnymi cząstkami. Dla każdej próbki przedstawiono po trzy pomiary, które dotyczą detekcji wszystkich emitowanych przez dimer fotonów, oraz pomiary emisji mierzone osobno dla długości fali charakterystycznej dla donora i akceptora w dimerze. Poniżej dyspersji FLID przedstawiono pomiar śladu intensywności dla danego punktu. Dla fotonów emitowanych przez KK akceptora pomiaru P1 i P2 wykonano również pomiary anty-korelacji.

Punkt P2 dla dimeru 1CdSe/ZnS₃ wykazuje dalekie podobieństwo do punktu P1. Dla punktu P2 nie obserwujemy jednak wyraźnego spadku intensywności dla emisji KK1 donora. Widoczne jest za to przesunięcie w kierunku dłuższych czasów zaniku mieszczących się w zakresie 50 ns – 60 ns (rys. 49 P2). Biorąc pod uwagę charakterystyczny czas zaniku dla referencyjnej kropki ref(R/P)540, znajdujący się na poziomie 20 ns, przesunięcie o 30 ns do 40 ns należy uznać za znaczne. Powód tak dużego przesunięcia czasu zaniku ekscytonowego nie jest do końca jasny. Można jednak próbować wiązać te efekty ze zmianą typu ładunku powierzchniowego. Istnieją przesłanki literaturowe, które wskazują na podobne zachowanie.¹³⁵ Emisja KK akceptora charakteryzuje się również pojedynczym maksimum asymetryzowanym poprzez izolowanie się pojedynczych zdarzeń o wyższym poziomie intensywności,

sięgającym granicy 500 fotonów/10 ms. Mapa FLID dla przypadku wszystkich fotonów prezentuje analogicznie zniekształcone maksimum jak dla akceptora, które znajduje się na poziomie 300 fotonów/10 ms do 500 fotonów/10 ms. Czasy zaniku dla rekombinacji ekscytonowej znajdują się na poziomie 50 ns.

Wyniki uzyskane dla serii 2, zawierającej dimery utworzone z kropek ref(R/P)580 (typ-A+C) oraz ref(R/P)620 (typ-A lub typ-C) z wykorzystaniem molekuł łączących o różnej długości, przedstawiono na rys. 50. W skład serii wchodzi dimery 2CdSe/ZnS1, 2CdSe/ZnS2 oraz 2CdSe/ZnS3. Dla każdego dimeru przedstawiono dwa reprezentatywne punkty pomiaru.

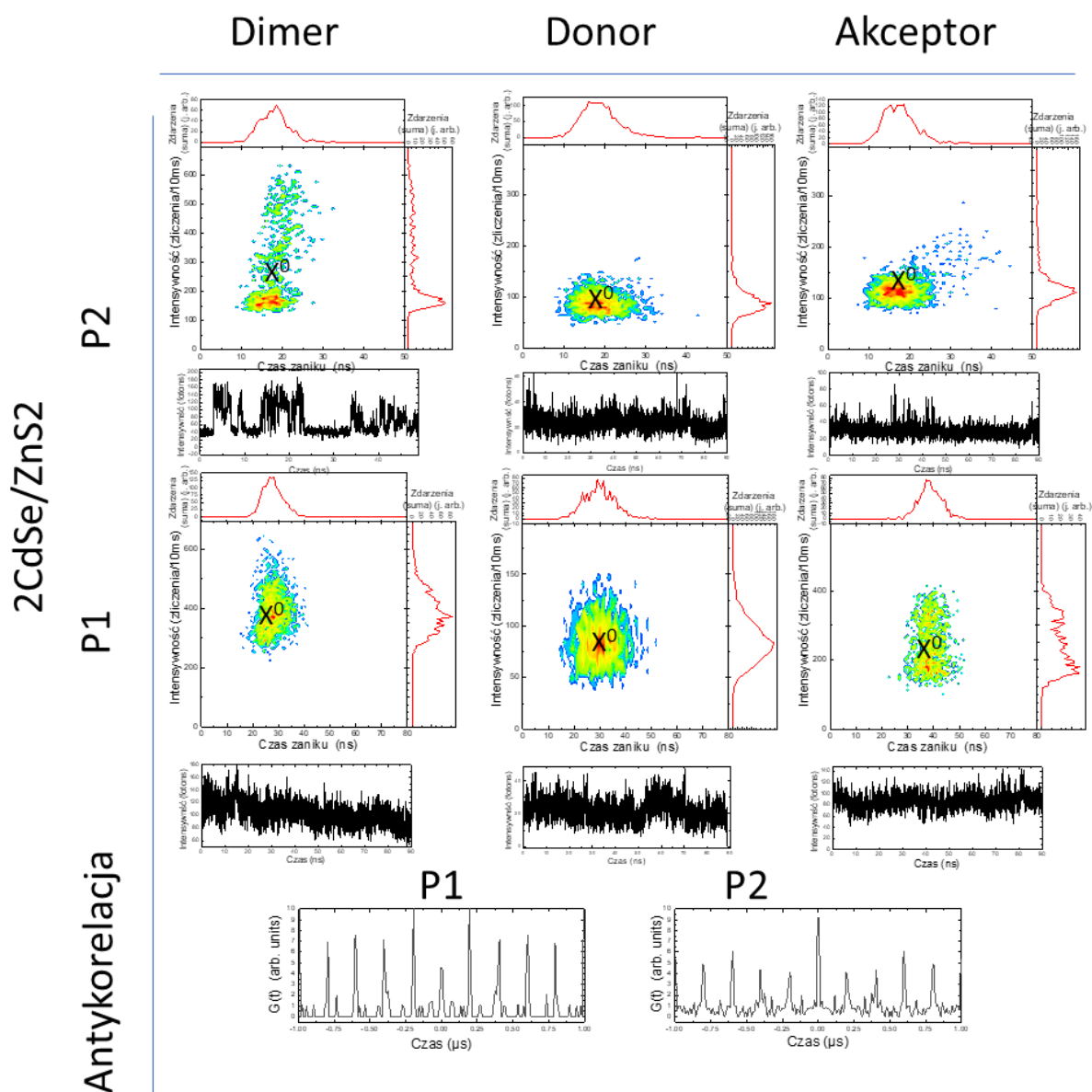


Rys. 50. Reprezentatywne mapy FLID uzyskane dla dimeru 2CdSe/ZnS1 zmierzone dla dwóch punktów, tj. P1 i P2, które tożsame są z dwiema różnymi cząstkami. Dla każdej próbki przedstawiono po trzy pomiary, które dotyczą detekcji wszystkich emitowanych przez dimer fotonów, oraz pomiary emisji mierzone osobno dla długości fali charakterystycznej dla donora i akceptora w dimerze. Poniżej dyspersji FLID przedstawiono pomiar śladu intensywności dla danego punktu. Dla fotonów emitowanych przez KK akceptora pomiaru P1 i P2 wykonano również pomiary anty-korelacji.

Analizując mapy FLID serii 2 można zauważyć podobne trendy jak dla przykładu serii 1. Dimer 2CdSe/ZnS1 został połączony linkerem o najmniejszej długości, tj. et-SH (rys. 50). W porównaniu do

izolowanych kropek ref(R/P)580, KK donora zmieniła charakter kinetyki co widoczne jest jako brak wyraźnego formowania stanu ciemnego. Zmniejszyła się również intensywność emisji. Dla punktu P1 donor emituje na poziomie od 25 fotonów/10 ms do 75 fotonów/10 ms. W punkcie P2 intensywność emisji jest jeszcze mniejsza i mieści się w zakresie od 20 fotonów/10 ms do 50 fotonów/10 ms. Czasy relaksacji ekscytonowej nie są dobrze określone i znajdują się w przedziale od 10 ns do 60 ns. Świadczy to o obecności silnego oddziaływania między KK tworzącymi dimer. Emisja pochodząca z kropek akceptora charakteryzuje się dobrze zdefiniowanym maksimum, którego centrum dla punktu P1 i P2 lokalizuje się dla blisko 80 fotonów/10 ms z $\tau = 20$ ns. W obu przypadkach intensywność emisji jest mniejsza niż dla próbek referencyjnych. Dyspersje przedstawione na mapach FLID dla przypadku zliczania wszystkich fotonów ujawniają pojedyncze maksima o dobrze zdefiniowanym czasie zaniku na poziomie 15 ns, które wykazują zniekształcenia spowodowane wzrostem liczby fotonów emitowanych dla wyższych intensywności. Podobnie jak dla donora, stan ciemny nie jest widoczny. Dotyczy to również śladów luminescencji, które wykazują charakter pojedynczego poziomu emisji z silnymi fluktuacjami. Pomiar antykorelacji wskazują na niewielki udział sprzężonych fotonów w emisji akceptora.

Wraz ze wzrostem długości linkera wiążącego kropki, charakter kinetyki wydaje się zmieniać. W przypadku dimeru 2CdSe/ZnS2 (rys. 51), maksimum emisji dla KK donora przypada na przedział 150-350 fotonów/10 ms dla obu punktów pomiarowych. Charakterystyczny czas zaniku ekscytonowego jest dość dobrze określony i dla punktu P1 i wynosi 30 ns. Dla Punktu P2 mieści się w zakresie 20 ns – 30 ns. Dla KK akceptora widoczne jest zaburzenie symetrii co do statystyki emitowanych fotonów. Dla punktu P1 można zaobserwować dyspersję związaną z dużymi zmianami intensywności emitowanych fotonów, jednak bez widocznych zmian w charakterystycznym czasie zaniku, który znajduje się na poziomie 40 ns. Dyspersja ta przypomina nieco migotanie typu-B, jednak nie powinna być utożsamiana z procesami stojącymi za tym typem migotania. Dla tego punktu wyraźnie daje się zaobserwować wydłużenie czasu zaniku dla wszystkich emitowanych fotonów. Dla punktu P2 dyspersja FLID przybiera nieco inny obraz. Widoczne jest tu dość dobrze określone maksimum zlokalizowane dla blisko 100 fotonów/10 ms oraz czasie zaniku luminescencji na poziomie bliskim 20 ns. Maksimum to zniekształcone jest przez pojedyncze zdarzenia tworzące dość długi ogon emisji skierowany w stronę wyższych intensywności oraz dłuższych czasów zaniku. Ogon ten przypomina gałąź A_β obserwowaną na wynikach symulacji KMC, która łączyła poziom X^0 z X_β , cechującym się kaskadową relaksacją ekscytonów. Ogon ten jest jeszcze wyraźniej widoczny dla przypadku zliczania wszystkich fotonów, który przedstawiony jest na rys. 51. Główne maksimum znajduje się dla blisko 150 fotonów/10 ms i czasie ok. 18 ns i wykazuje długi ogon mniej licznych zdarzeń, sięgający aż do 600 fotonów/10 ms. Na pomiarach antykorelacji (rys. 51) można zauważyć wzrost obserwowanych fotonów sprzężonych w stosunku do próbki 2CdSe/Zns1. W szczególności pomiar P2, w którym pasmo odpowiedzialne za emisję sprzężonych fotonów jest dwukrotnie wyższe od pasma detekcji pojedynczych fotonów, wskazuje na specyficzny przypadek, w którym większość emitowanych fotonów jest sprzężona. Brak zauważalnych trendów w występowaniu tego zjawiska pomiędzy poszczególnymi pomiarami uniemożliwia jednoznaczne wyjaśnienie przyczyn „magicznego” charakteru badanej próbki.

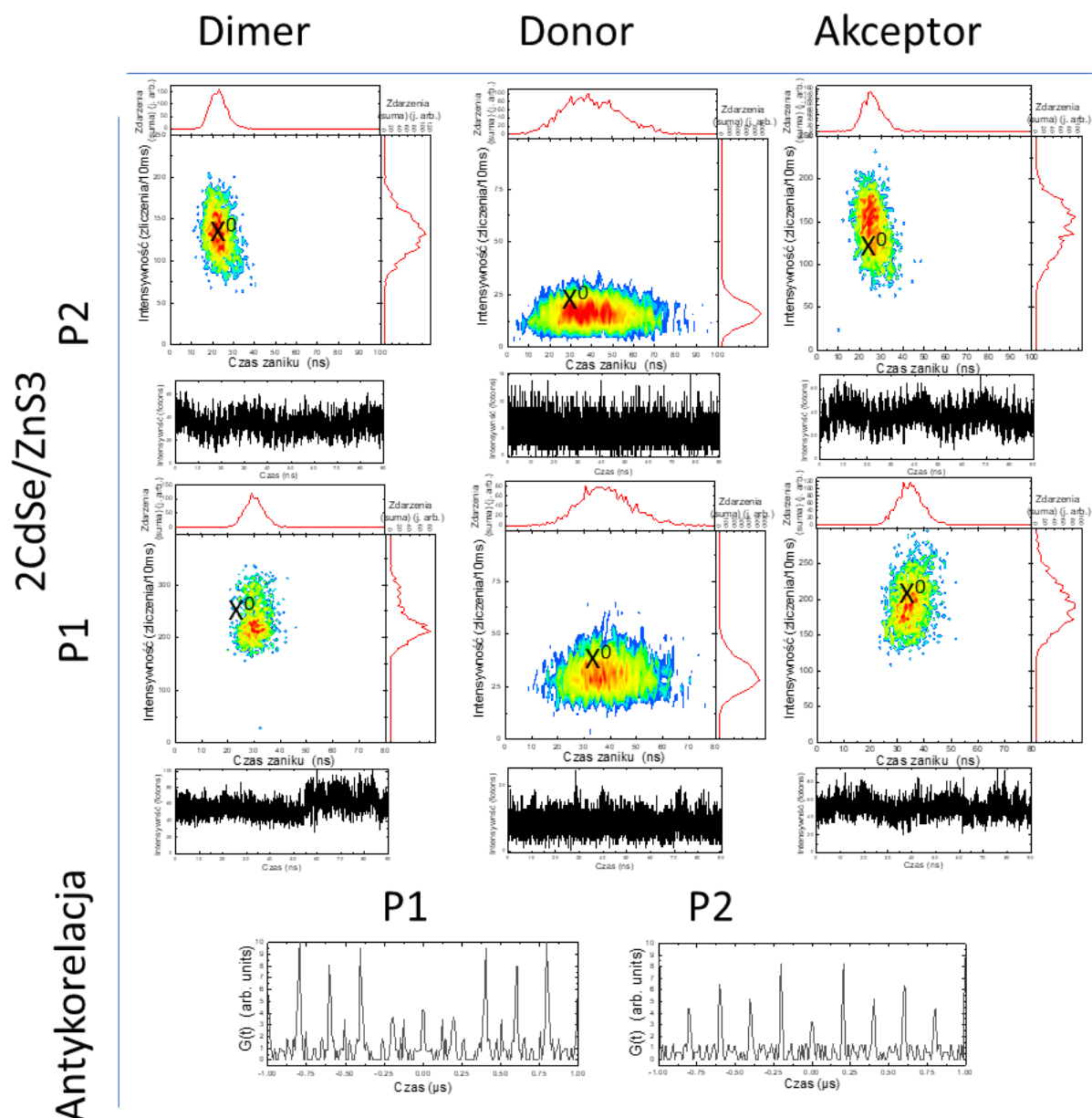


Rys. 51. Reprezentatywne mapy FLID uzyskane dla dimeru 2CdSe/ZnS2 zmierzone dla dwóch punktów, tj. P1 i P2, które tożsame są z dwiema różnymi cząstkami. Dla każdej próbki przedstawiono po trzy pomiary, które dotyczą detekcji wszystkich emitowanych przez dimer fotonów, oraz pomiary emisji mierzone osobno dla długości fali charakterystycznej dla donora i akceptora w dimerze. Poniżej dyspersji FLID przedstawiono pomiar śladu intensywności dla danego punktu. Dla fotonów emitowanych przez KK akceptora pomiaru P1 i P2 wykonano również pomiary anty-korelacji.

Kolejny dimer 2CdSe/ZnS3 został zsyntezowany z wykorzystaniem jeszcze dłuższej molekuly linkera, tj. oct-SH (rys. 52). Podobnie jak dla krótszych linkerów, mapa FLID dla KK pełniących rolę donora wskazuje na mocno stłumioną emisję i rozmycie charakterystycznego czasu zaniku dla ekscytynu. Intensywność emisji dla obu punktów nie przekracza 50 fotonów/10 ms. Obraz kinetyki dla KK akceptora jest dość podobny do obrazów dyskutowanych wcześniej. Również w tym przypadku obserwowane jest dość intensywne maksimum rozpięte między 100 fotonów/10 ms, a 300 fotonów/10 ms i raczej dobrze zdefiniowany czas zaniku na poziomie 30 ns. Maksima te asymetryzowane są obecnością fotonów o znacznie wyższej intensywności. Dla punktu P2 zaobserwowano niewielkie skrócenie czasu zaniku do 27 ns dla fotonów o najwyższej intensywności. Natomiast dla punktu P1 daje się zauważyć trend odwrotny. Obecność dodatkowych fotonów

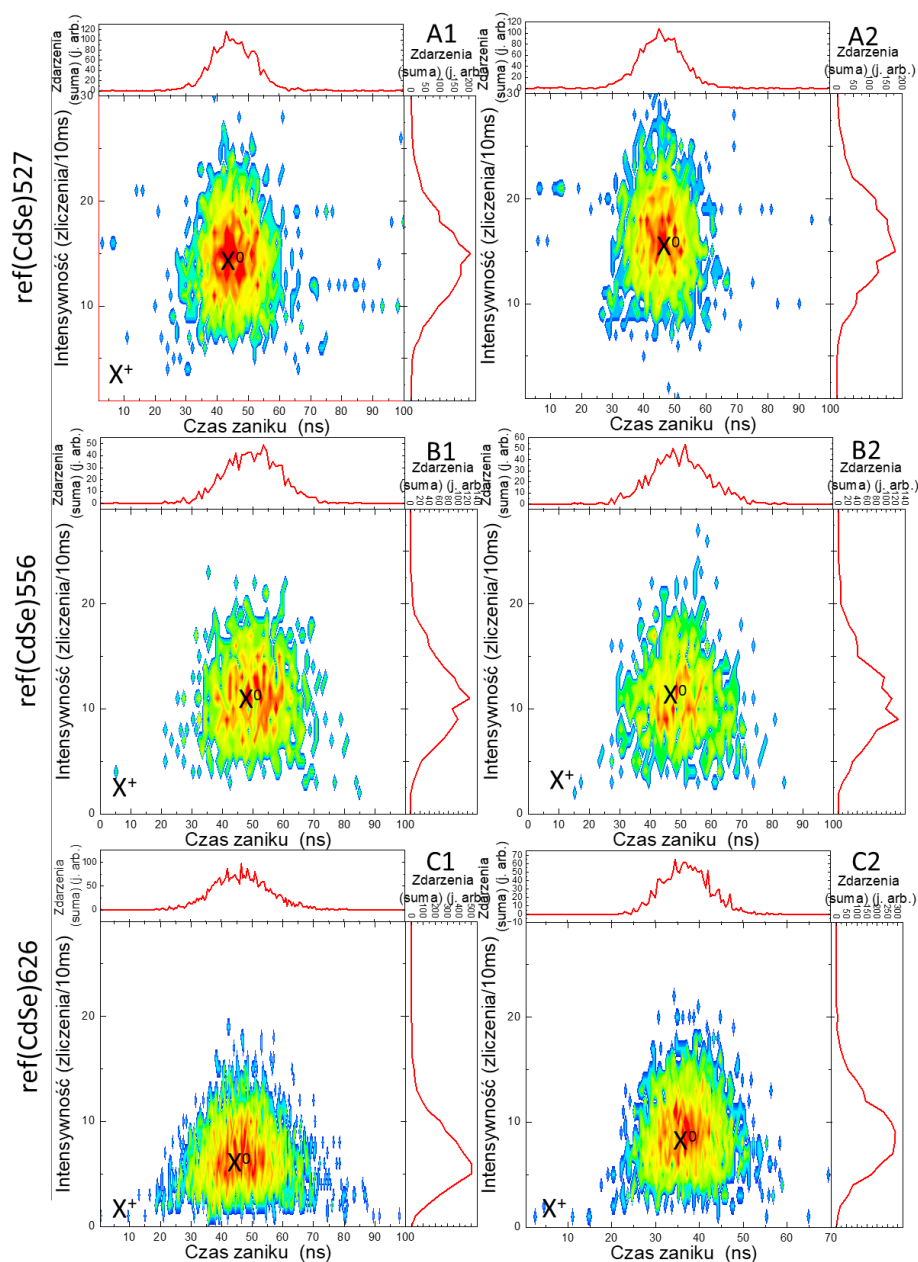
emitowanych z większą intensywnością jest jeszcze bardziej widoczna dla wyników prezentujących pomiary dla wszystkich fotonów. Dla omawianego pomiaru P1, widoczne jest wyraźnie dobrze zdefiniowane maksimum ekscytonowe, którego punkt środkowy przypada na blisko 200 fotonów/10 ms i czas zaniku wynosi 20 ns. Powyżej tego maksimum obserwuje się wyraźny ogon związany z emisją bardziej intensywnych pakietów fotonów, jednak bez wyraźnej zmiany w charakterystycznym czasie zaniku.

Na podstawie uzyskanych wyników daje się zaobserwować, że każda z próbek należąca do serii 2 wykazuje silny charakter oddziaływania, jednak zależność tego oddziaływania w funkcji długości zastosowanego linkera nie jest tu dość dobrze widoczna.



Rys. 52. Reprezentatywne mapy FLID uzyskane dla dimeru 2CdSe/ZnS3 zmierzone dla dwóch punktów, tj. P1 i P2, które tożsame są z dwiema różnymi cząstkami. Dla każdej próbki przedstawiono po trzy pomiary, które dotyczą detekcji wszystkich emitowanych przez dimer fotonów, oraz pomiary emisji mierzone osobno dla długości fali charakterystycznej dla donora i akceptora w dimerze. Poniżej dyspersji FLID przedstawiono pomiar śladu intensywności dla danego punktu. Dla fotonów emitowanych przez KK akceptora pomiaru P1 i P2 wykonano również pomiary anty-korelacji.

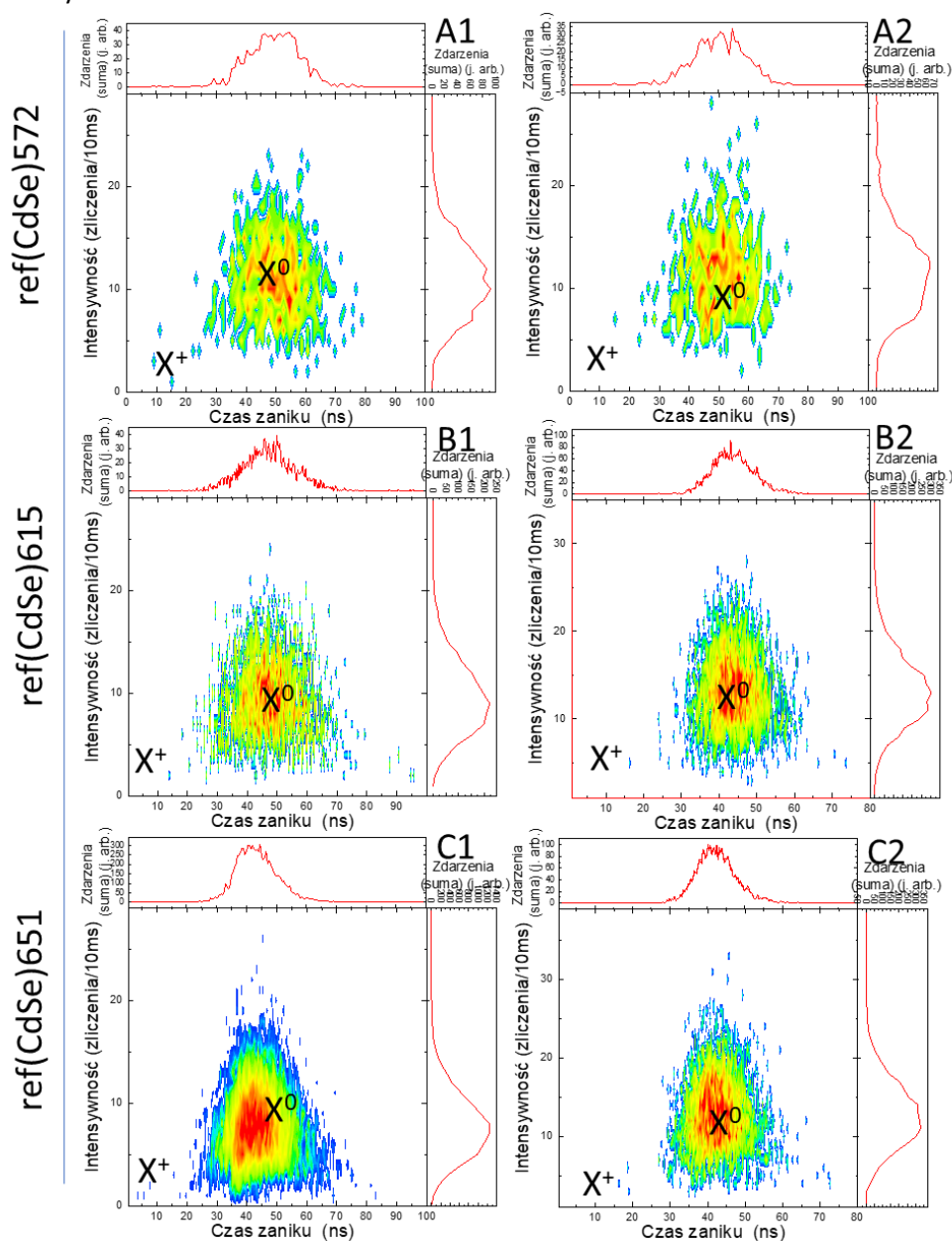
Kolejna seria dotyczy pomiaru dimerów zsyntezowanych z wykorzystaniem KK CdSe bez powłoki ZnS. Reprezentatywne wyniki dla referencyjnych KK serii 3, tj. ref(CdSe)626, ref(CdSe)556 i ref(CdSe)527 zostały przedstawione na rys. 53.



Rys. 53. Pomiary TCSPC referencyjnych KK serii 3: ref(CdSe)527 (A1 i A2), ref(CdSe)556 (B1 i B2) oraz ref(CdSe)626 (C1 i C2). Wyniki z pomiaru przedstawiono w postaci dyspersji FLID. Populacja fotonów w poszczególnych przedziałach czasowych jest reprezentowana za pomocą palety barw, która zmienia się od niebieskiego, przez zielony i żółty, aż do czerwonego.

Bezpowłokowe KK wykazują dość podobny charakter kinetyki w ramach całej serii 3. Zależnie od punktu, uzyskane dyspersje manifestują omawiany wcześniej mieszany typ migotania, który obejmuje migotanie mieszane typu-A+C. Cechą charakterystyczną map FLID dla tych KK jest duże, rozciągnięte maksimum ekscytonowe X^0 oraz zanikający ogon w kierunku prawie niewidocznego stanu ciemnego X^+ . Pewnym problemem w przypadku pomiaru tych KK jest stosunkowo niska intensywność emisji, która nie przekracza zwykle 20 fotonów/10 ms. Z tego też powodu, niemożliwym było wykonanie pomiarów anty-korelacji dla KK i dimerów z serii 3 i 4. Poziom ekscytonowy tworzy dość

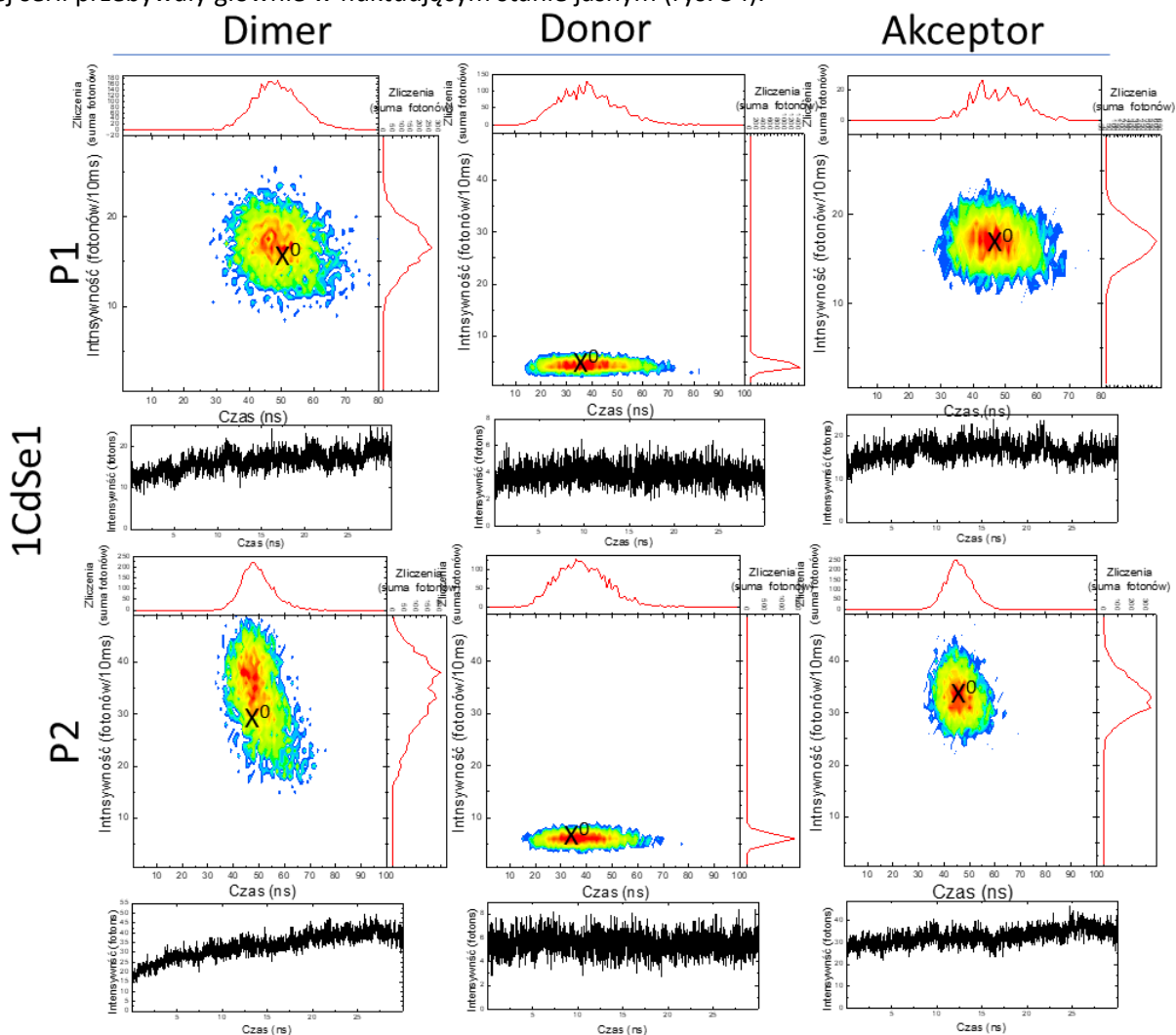
szerokie maksimum, dla którego stany ciemne nie są dobrze widoczne. W przypadku KK ref(CdSe)626 centralny czas zaniku znajduje się na poziomie 45 ns lub 38 ns, zależnie od punktu pomiarowego. Rozpiętość czasowa dla tego maksimum jest jednak dość szeroka i mieści się w granicach 30 ns – 70 ns dla punktu na rys. 53 A1 oraz 25 ns – 50 ns dla punktu na rys. 53 A2. Ma on też najniższą intensywność emisji mieszczącą się w zakresie 2 - 15 fotonów/10 ms. KK pochodzące z próbki ref(CdSe)556 charakteryzują się nieco mniejszą dyspersją dla maksimum ekscytonowego i średnimi czasami zaniku na poziomie 35 ns - 65 ns dla obu punktów pomiarowych. Natomiast intensywność emisji wzrasta do 5 – 20 fotonów/10 ms. Ostatnia próbka ref(CdSe)626 wpasowuje się w trend zawężenia dyspersji emisji, która jest obserwowana na poziomie 35 ns - 60 ns. Znacząco wzrasta również intensywność emisji i wynosi 18 - 26 fotonów/10 ms. Dla serii 3 można zauważyć trend wzrostu intensywności emisji oraz zwężania szerokości maksimum emisji. Jest to wynikiem mniejszej liczby przejść nieradiacyjnych w kinetyce tych KK wraz ze wzrostem wielkości, co wynika z mniejszego udziału defektów powierzchniowych.



Rys. 54. Pomiary TCSPC referencyjnych KK serii 4: ref(CdSe)672 (A1 i A2), ref(CdSe)615 (B1 i B2) oraz ref(CdSe)651(C1 i C2). Wyniki z pomiaru przedstawiono w postaci dyspersji FLID.

Populacja fotonów w poszczególnych przedziałach czasowych jest reprezentowana za pomocą palety barw, która zmienia się od niebieskiego, przez zielony i żółty, aż do czerwonego.

Próbki referencyjne serii 4 wykazują analogiczne zachowanie do próbek omawianych dla serii 3. Typem migotania zarejestrowanym dla tej serii próbek jest również mieszany typ A+C. Można zaobserwować maksimum emisji ekscytonowej rozciągnięte w przedziale 2 - 18 fotonów/10 ms dla próbki ref(CdSe)651, 4 - 20 fotonów/10 ms dla ref(CdSe)615 oraz 5 - 22 fotonów/10 ms dla ref(CdSe)572. Daje się również zauważyć obniżanie poziomu intensywności emisji wraz ze zwiększeniem rozmiaru KK. Jest to odwrotny trend niż w serii 3. KK wykorzystane w serii 4 są większe niż serii 3, dlatego efekt obniżania intensywności emisji w wyniku wzrostu przejść nieradiacyjnych z wykorzystaniem powierzchniowych stanów defektowych ma mniejszy wpływ na kinetykę relaksacji w tych KK. Wzrost obserwowanej intensywności emisji dla mniejszych KK związany jest ze wzrostem przekroju czynnego absorpcji tych KK wraz ze zmniejszeniem rozmiaru.¹³⁷ Czasy zaniku dla próbek z serii 4 są nieco dłuższe w porównaniu do wartości obserwowanych w serii 3 i znajdują się na poziomie 40 ns – 50 ns. Nie zaobserwowano dużej różnicy w poziomie tych emisji, która byłaby zależna od rozmiaru kropek. Zlokalizowanie stanu ciemnego jest trudne ze względu na małą intensywność poziomu jasnego. Nie daje się również zaobserwować istotnie licznej populacji zdarzeń dla poziomu bliskiego zerowej emisji. Korespunduje to ze zmierzonymi pomiarami śladów luminescencji, gdzie KK tej serii przebywały głównie w fluktuującym stanie jasnym (rys. 54).

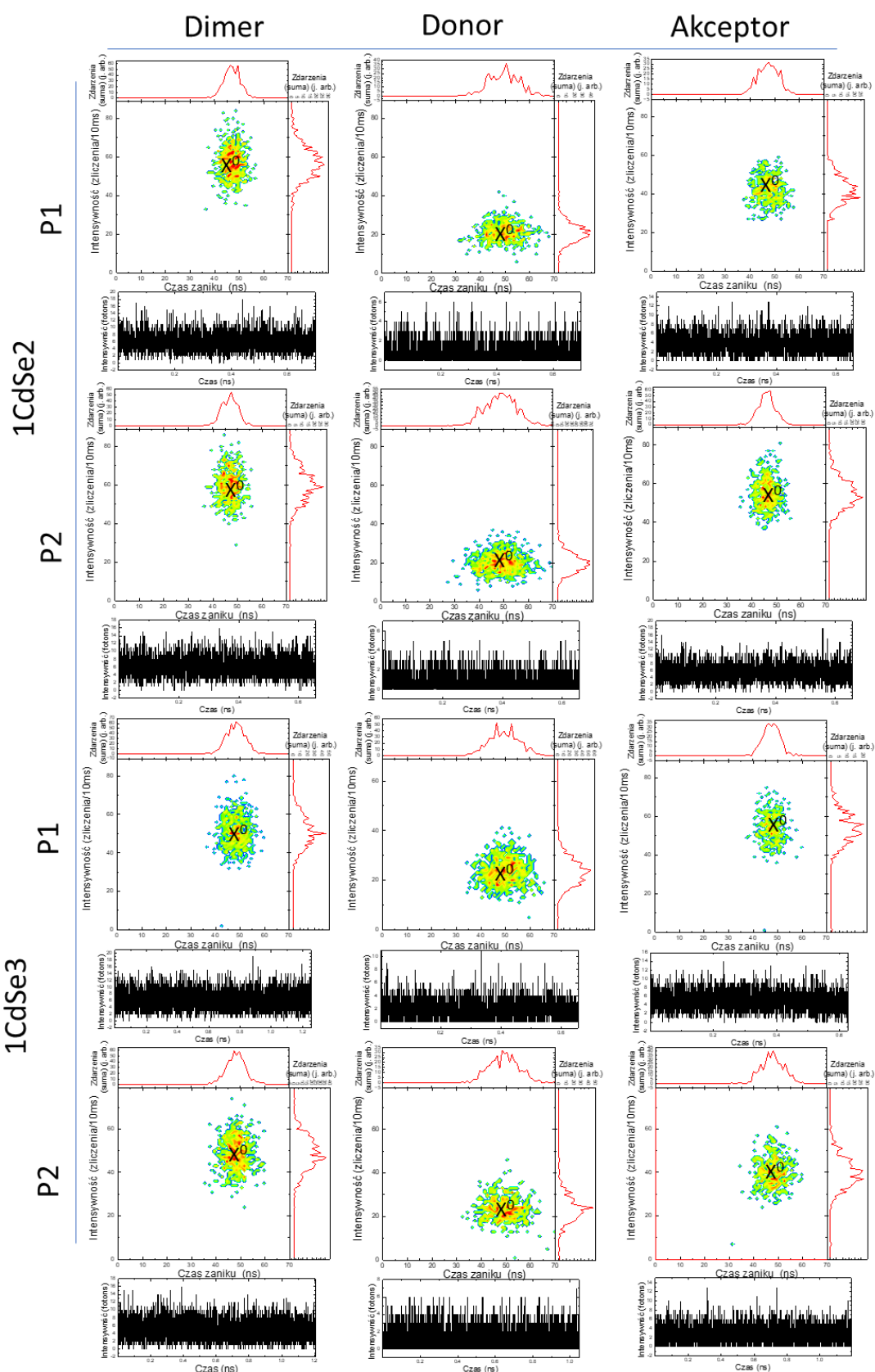


Rys. 55. Reprezentatywne mapy FLID uzyskane dla dimeru 1CdSe1 zmierzone dla dwóch punktów, tj. P1 i P2, które tożsame są z dwiema różnymi cząstkami. Dla każdej próbki przedstawiono

po trzy pomiary, które dotyczą detekcji wszystkich emitowanych przez dimer fotonów, oraz pomiary emisji mierzone osobno dla długości fali charakterystycznej dla donora i akceptora w dimerze. Poniżej dyspersji FLID przedstawiono pomiar śladu intensywności dla danego punktu.

Dyspersje FLID uzyskane dla dimerów serii 3 są analogiczne do pomiarów uzyskanych dla dimeru 1CdSe/ZnS1 syntezowanego z KK ref(R/P)556 – ref(R/P)626. Wyniki pomiaru pierwszej z próbek, tj. 1CdSe1 zostały przedstawione na rys. 55 P1 i P2. Niska intensywność emisji oraz stosunkowo szybkie foto-wybielanie nie pozwoliły na wykonanie pomiarów anty-korelacji dla tych próbek. Podobnie jak miało to miejsce dla próbek typu rdzeń-powłoka, nie da się jednoznacznie określić poziomu stanu ciemnego. Poziom emisji donorowej KK jest obniżony w stosunku do ref(CdSe)556 i znajduje się w przedziale 2 - 7 fotonów/10 ms dla P1 oraz 3 - 9 fotonów/10 ms dla P2 (rys. 55). Związane jest to z depopulacją ekscytonów dla donora. W KK donora dochodzi do wyraźnego rozmycia maksimum ekscytonowego, które dla P1 znajduje się między 15 ns - 70 ns, a dla P2 między 15 ns - 60 ns. Rozmycie to koreluje z wynikami symulacji i jest związane z procesami transferu ekscytonu. Wyższy poziom emisji obserwowany jest dla akceptorowej KK. W stosunku do ref(CdSe)626 obserwujemy wzrost intensywności emisji do poziomu 12 - 24 fotonów/10 ms dla P1. Dla punktu P2 poziom ten wzrasta do wartości 25 - 45 fotonów/10 ms. Czas zaniku luminescencji pozostaje bez zmian i znajduje się na poziomie 30 ns - 60 ns. Emisja z dimeru nie jest prostą sumą emisji z donora i akceptora. Dyspersja FLID uzyskana dla przypadku detekcji wszystkich fotonów (rys. 55) wskazuje na znacznie silniejsze podniesienie intensywności dla maksimum ekscytonowego oraz nieco większe rozmycie dla charakterystycznego czasu zaniku luminescencji. Jest to konsekwencją zliczania znacznie większej liczby fotonów, jakie przypadają na każdy interwał czasowy (10 ms). Każdy taki interwał jest populowany przez fotony pochodzące z KK donora oraz akceptora. Wynikające z tego różnice są naturalną konsekwencją reprezentacji danych z wykorzystaniem histogramowania FLID.

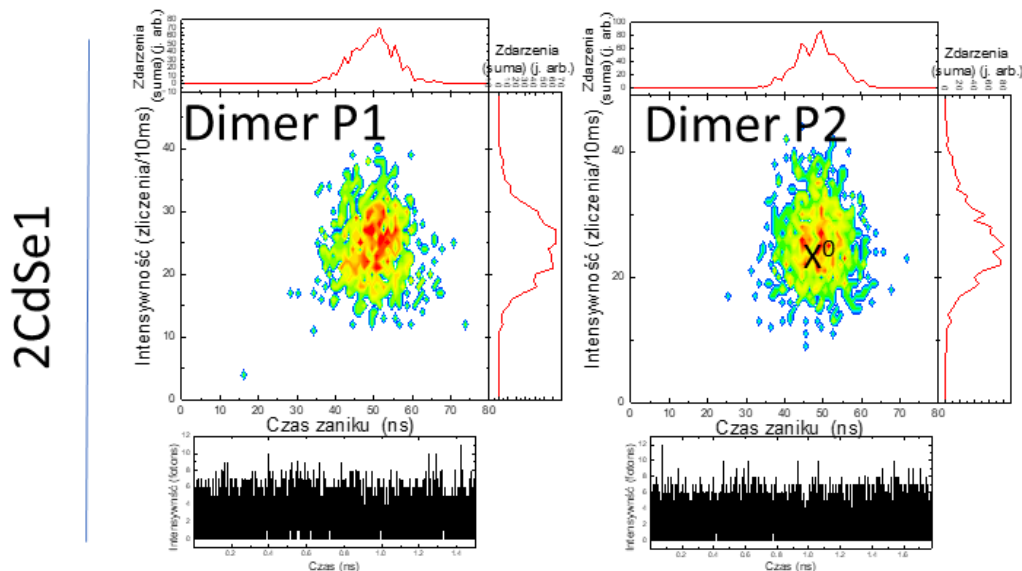
Wyniki pomiaru dla dimeru 1CdSe2 zbudowanego z KK, KK₁ ref(CdSe)527 – KK₂ ref(CdSe)626 przedstawiono na rys. 56. Dyspersje FLID uzyskane dla fotonów emitowanych przez donor oraz akceptor są bliźniaczo podobne do wyników otrzymanych dla dimeru 1CdSe1. Maksimum ekscytonowe zlokalizowane jest dla niskich intensywności, jednak w zakresie stosunkowo długich czasów zaniku, tj. 40 ns - 60 ns. Maksimum ekscytonowe na dyspersji FLID utworzonej z fotonów emitowanych przez KK akceptora zlokalizowane jest dla stosunkowo szerokiego przedziału liczby fotonów przypadających na interwał 10 ms. Przedział ten obejmuje zakres wartości od 40 fotonów/10 ms do blisko 80 fotonów/10 ms. Dyspersja ta nie wykazuje jakichkolwiek zmian dla średniego czasu zaniku, który cechuje się dość wąską dyspersją, której maksimum znajduje się dla 50 ns. Oznacza to, że ekscytony rekombinują ze swoim charakterystycznym czasem zaniku, a ich liczba podlega silnym wahaniom. Wydaje się uzasadnione, aby źródła podwyższonej intensywności dopatrywać się w procesach relaksacji transferowanych ekscytonów. Daje się zauważyć, że najwyższe intensywności (górną część maksimum na dyspersji FLID) dotyczą pojedynczych zdarzeń. Te pojedyncze zdarzenia (liczba zliczeń na histogramie 2D) o wysokiej intensywności odpowiadają krótko trwającym paczkom fotonów, które obserwuje się na śladach luminescencji. Przykładowo, wyniki dla tej samej próbki, jednak dla innego dimeru (P1) pokazują nieco bardziej symetryczne maksima. Czasowe ślady emisji wykreślone dla tej próbki (rys. 56 P2) ukazują duży udział stanów ciemnych.



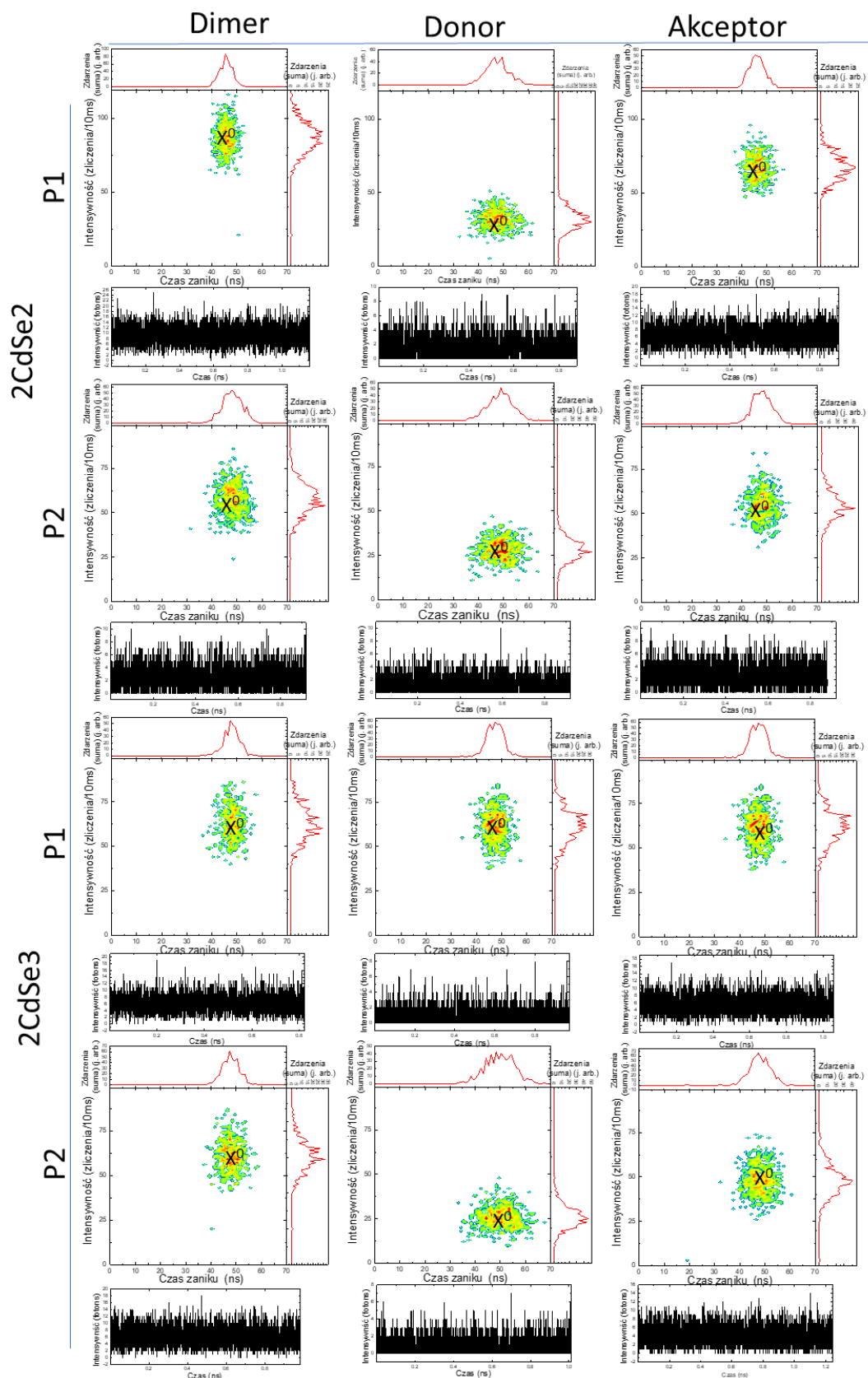
Rys. 56. Reprezentatywne mapy FLID uzyskane dla dimeru 1CdSe2 oraz 1CdSe3 zmierzone dla dwóch punktów, tj. P1 i P2, które tożsame są z dwiema różnymi cząstkami. Dla każdej próbki przedstawiono po trzy pomiary, które dotyczą detekcji wszystkich emitowanych przez dimer fotonów

oraz pomiary emisji mierzone osobno dla długości fali charakterystycznej dla donora i akceptora w dimerze. Poniżej dyspersji FLID przedstawiono pomiar śladu intensywności dla danego punktu.

Ostatnim dimerem dla serii 3 jest próbka 1CdSe3 zawierająca dimery $\text{KK}_1 \text{ ref(CdSe)527} - \text{KK}_2 \text{ ref(CdSe)556}$ (rys. 56). Podobnie jak dla wcześniejszych dimerów z tej serii, dla KK akceptora obserwowane jest rozciągnięcie pasma ekscytonowego X^0 w szerszy przedział intensywności, co jest wynikiem transferu ekscytonów. Maksimum emisji dla donora jest dość symetryczne i pozostaje zlokalizowane dla stosunkowo niskich intensywności, aczkolwiek wyższych niż dla wcześniejszych próbek. Poziom emisji donorowej KK wzrósł z 10 – 20 fotonów/10 ms do 15 - 35 fotonów/10 ms. Charakterystyczny czas zaniku znajduje się w przedziale 40 ns – 60 ns. Wydaje się, że może to wskazywać na nieco niższą siłę sprzężenia między KK lub możliwością dwukierunkowego transferu ekscytonów. Podobnie jak dla poprzednich próbek, można zaobserwować wzrost intensywności emisji dla akceptorowej KK, odpowiednio do 40 -75 fotonów/10 ms dla P1 oraz 35 - 55 fotonów/10 ms dla punktu P2. Czasy średniego zaniku przypadające na interwał zliczania fotonów (10 ms) pozostają dość dobrze określone i mieszczą się w przedziale od 40 ns do 55 ns. Jak można się było spodziewać, kierunkowość transferu ekscytonów jest zależna od różnicy w szerokości przerwy wzbronionej oddziałujących KK. Należy mieć jednak na uwadze fakt stosunkowo słabego sprzężenia KK, które łączone są za pośrednictwem organicznych molekuł. Ten dystans może się różnić zależnie od metody pomiaru. W roztworze koloidalnym odległości te mogą fluktuować. W przypadku pomiaru z pojedynczych molekuł, odległości między KK mogą być mniejsze ze względu na wysuszenie próbki z rozpuszczalnika przed pomiarem. W tym przypadku, szczególnie istotna jest obecność warstwy płaszcza wprowadzająca pewien poziom izolacji KK rdzenia od otoczenia zewnętrznego. Można jednak stwierdzić, że pomiar emisji fotonów z dimeru może skutkować wyższą intensywnością niż suma intensywności izolowanych KK. Jest to bowiem konsekwencją uszeregowania procesów relaksacyjnych w pewne łańcuchy zdarzeń, które prowadzą do krótkotrwałych emisji o wysokiej intensywności.



Rys. 57. Reprezentatywne mapy FLID uzyskane dla dimeru 2CdSe1 zmierzone dla dwóch punktów, tj. P1 i P2, które tożsame są z dwiema różnymi cząstkami. Przedstawiono tylko wynik pomiaru detekcji wszystkich emitowanych przez dimer fotonów. Poniżej dyspersji FLID przedstawiono pomiar śladu intensywności dla danego punktu.



Rys. 58. Reprezentatywne mapy FLID uzyskane dla dimeru 2CdSe2 oraz 2CdSe3 zmierzone dla dwóch punktów, tj. P1 i P2, które tożsame są z dwiema różnymi cząstkami. Dla każdej próbki przedstawiono po trzy pomiary, które dotyczą detekcji wszystkich emitowanych przez dimer fotonów

oraz pomiary emisji mierzone osobno dla długości fali charakterystycznej dla donora i akceptora w dimerze. Poniżej dyspersji FLID przedstawiono pomiar śladu intensywności dla danego punktu.

Wyniki pomiaru dimerów utworzonych z KK serii 4 zostały przedstawione na rys. 57 i 58. Mapy FLID dla próbki 2CdSe1 utworzonej z kropek KK_1 ref(CdSe)615 – KK_2 ref(CdSe)651 przedstawiono na rys. 57. Niska emisja dla próbki 2CdSe1 uniemożliwiła przeprowadzenie oddzielnych pomiarów dla KK donora i akceptora. Zastosowanie filtrów krawędziowych sprowadza poziom emisji na granicę szumu. Ta próbka wykazuje największe wygaszenie emisji dimerów spośród tej serii. Poziom emisji znajduje się w przedziale 15 - 40 fotonów/10 ms i jest podwojeniem emisji obserwowanej dla pojedynczych, izolowanych KK. Średni czas zaniku luminescencji uległ jednak rozmyciu i lokalizuje się w przedziale 40 ns – 60 ns. Podobne wyniki obserwowano dla pomiarów z użyciem kamery smugowej, gdzie obserwowano wydłużenie czasu zaniku dla KK donora. Dla próbki tej obserwowany jest również największy udział stanów ciemnych na śladach luminescencji.

Dimery 2CdSe2 utworzone z kropek KK_1 ref(CdSe)572 – KK_2 ref(CdSe)651 charakteryzowały się znacznie wyższą intensywnością emisji, co pozwalało na separację emitowanych fotonów względem KK je emitujących. Eksperymentalne mapy FLID dla tych dimerów zostały pokazane na rys. 58. Zauważalny jest znaczny wzrost poziomu emisji dimeru od 50 do nawet 100 zliczeń/10 ms. Za ten wzrost poziomu emisji odpowiedzialna jest głównie akceptorowa KK, która stanowi 70% intensywności emisji rejestrowanej dla wszystkich fotonów. Jest to jeden z bardziej spektakularnych przypadków wzrostu emisji z poziomu ekscytonowego, wywołanego transferem ze strony kropki donora. KK donora nie jest silnie wygaszona, a jej poziom intensywności znajduje się w zakresie 25 fotonów/10 ms. Można zatem przypuszczać, że dimer 2CdSe2 oddziałuje w sposób umiarkowanie silny. Oznacza to, że liczba transferowanych ekscytonów jest na tyle duża, aby zwiększyć intensywność emisji z KK akceptora, ale nie na tyle duża by zaburzać wewnętrzny stan ładunkowy KK i doprowadzać do intensywnej relaksacji niepromienistej.

Wyniki dla ostatniego z dimerów dla serii 4, tj. 2CdSe3 utworzony z KK_1 ref(CdSe)572 – KK_2 ref(CdSe)615, zostały pokazane na rys. 58. Obserwowany poziom emisji z dimeru, rejestrowany dla zliczania wszystkich emitowanych fotonów jest niższy niż dla dimeru 2CdSe2. Wpływ różnicy w szerokości przerwy energetycznej pomiędzy KK tworzącymi dimer jest większy niż wpływ wzrostu sprzężenia wynikający z małego rozmiaru (wzrostu lokalizacji ekscytonu) użytych KK. Poziom emisji dimeru wzrósł jednak do poziomu 45-75 fotonów/10 ms względem referencyjnych KK. Poziom emisji donorowej KK wzrósł do poziomu 15 - 35 fotonów/10 ms względem 5 – 22 fotonów/10 ms dla kropki referencyjnej ref(CdSe)572. Zaobserwowano również wydłużenie czasu zaniku do 40 ns – 60 ns. Poziom emisji akceptorowej KK odpowiada w większości za emisję z dimeru i znajduje się na poziomie 40 - 75 fotonów/10 ms. Obserwowany wzrost intensywności poziomu ekscytonowego związany jest najprawdopodobniej z tłumieniem stanów ciemnych wywołanych rekombinacją Augera.¹³⁸

Pomiary wykonane dla serii 4 są w dużej mierze tożsame do wyników uzyskanych dla serii 3. Zaobserwowano zarówno wzrost intensywności transferu w wyniku wzrostu różnicy rozmiaru pomiędzy KK, jak i większy wpływ transferu dla mniejszych KK.

Wykonanie pomiarów z wykorzystaniem technik TCSPC pozwoliło na lepsze zrozumienie procesów kinetycznych zarówno dla izolowanych KK jak i dla KK oddziałujących w ramach układów dimerowych. Wykonane pomiary wskazały na obecność transferu ekscytonu między donorową i akceptorową KK. Depopulacja stanów w wyniku transferu ekscytonów była głównym powodem obniżenia intensywności emisji donorowej KK. Niemal dla wszystkich próbek zaobserwowano wzrost intensywności emisji dimeru, za który w głównej mierze odpowiedzialny był wzrost intensywności emisji z KK akceptora. Emisja z KK akceptora miała zwykle charakter krótkotrwałych paczek fotonowych cechujących się wysoką intensywnością. Nie zaobserwowano jednak tworzenia nowego maksimum

emisji, dla którego średni czas zaniku stanowiłby wielokrotność charakterystycznego czasu dla ekscytonu jak przewidują symulacje KMC (maksimum X_β). Może to być spowodowane większą złożonością procesów kinetycznych obserwowanych w rzeczywistych KK. Dla niektórych próbek obserwowano nietypowe korelacje czasowe emitowanych fotonów. Szczególnym przypadkiem jest próbka 2CdSe/ZnS₂, gdzie obserwowano bardzo silną korelację czasową emitowanych fotonów, która wskazuje na emisję skorelowanych czasowo par fotonowych. Zjawisko to jednak nie zostało do końca poznane i nie udało się zidentyfikować przyczyn odpowiedzialnych za tego typu emisję.

5. Podsumowanie i wnioski

Głównym celem pracy było głębsze zrozumienie wpływu sprzężenia blisko-polowego na kinetykę procesów relaksacyjnych w kwazi-molekułach budowanych w oparciu o koloidalne KK. Sprzężenie blisko-polowe jest tu rozumiane jako możliwość wymiany/tunelowania ekscytonów między KK w konsekwencji bardzo bliskiej odległości (graniczącej ze stycznością), która zdefiniowana jest przez długość molekuł łączących KK. Ze względu na efekt rozmiarowy, właściwości optyczne (struktura elektronowa) KK mogą być „przestrajane” w szerokim zakresie spektralnym. Pozwala to budować kwazi-molekuły z wykorzystaniem szerokiej gamy KK, które będą posiadały nieco inne właściwości.

Zagadnienia te są tym bardziej interesujące, że KK wykazują bogatą fizykę odnośnie możliwych procesów relaksacyjnych, co przekłada się na złożony charakter migotania. Wprowadzenie oddziaływania związanego z możliwością wymiany ekscytonów między KK, wprowadza kolejny punkt swobody do i tak złożonego układu, jakim jest rzeczywista KK. Zagadnienie to jest trudne do przewidzenia, ponieważ prawdopodobieństwo zmiany stanu w KK jest zależne od tego w jakim stanie KK znajduje się w bieżącej chwili. Pojawienie się dodatkowego ekscytonu, którego obecność nie jest konsekwencją procesu generacji doprowadzi do istotnych zaburzeń w rozkładzie prawdopodobieństw dla procesów relaksacyjnych. Identyfikacja zmian wprowadzonych przez oddziaływanie jest zatem istotna pod względem potencjalnych zastosowań kwazi-molekuł budowanych w oparciu o KK.

Teza pracy zakłada, że możliwe jest lepsze zrozumienie tych zaburzeń na drodze analizy fotonów emitowanych przez każdą z KK, która tworzy kwazi-molekułę. Zadanie to jest możliwe do wykonania realizując pomiary spektroskopowe z pojedynczych cząstek. Bazując na zbiorach fotonów rozdzielonych względem źródła ich emisji istnieje możliwość rejestracji kinetyki procesów radiacyjnych, które pośrednio niosą również informację o zmianach w procesach optycznych.

Realizację założonych celów pracy rozpoczęto od opracowania protokołów syntezy najprostszych form kwazi-molekuł bazujących na oddziaływaniu dwóch KK, z uwzględnieniem dwóch jednakowych KK (homo-dimeru) oraz dwóch różnych KK (hetero-dimeru). Bazowanie na przykładzie najprostszych form oddziaływania jest korzystne, ponieważ ułatwia identyfikację potencjalnych zmian wynikających ze sprzężenia.

W pracy zdecydowano się bazować na KK grupy II-VI, w szczególności CdSe oraz ich odpowiednikach typu rdzeń/płaszcz w postaci CdSe/ZnS. Wykorzystanie KK CdSe oraz CdSe/ZnS niesie ze sobą szereg korzyści. Jedną z podstawowych zalet jest doskonałe rozpoznanie fizyko-chemii tych układów, które traktowane są wręcz jako układy referencyjne. Wykorzystanie doskonale poznanych KK jest bardzo pomocne w analizie nierozpoznanych zachowań. Ich istotną zaletą jest również wysoka wydajność kwantowa, co w znacznej mierze ułatwia realizację pomiarów eksperymentalnych.

W celu syntezy założonych kwazi-molekuł opracowano własną syntezę dimerowych KK z wykorzystaniem szablonu stratnego w postaci nanocząstek SiO₂, która jest modyfikacją procedury zaproponowanej oryginalnie przez Cui i in.⁹⁵ Uzyskane wyniki wykazały, że zmodyfikowany szablon o ograniczonej ilości ligandów merkaptanowych na powierzchni pozwala na skuteczne osadzanie KK na powierzchni nanocząstek SiO₂. Korzystając z mikroskopii TEM oraz mapowania EDS wskazano na dużą kontrolę nad poszczególnymi etapami syntezy. Uzyskana wydajność syntezy jest na zadowalającym poziomie i oscyluje pomiędzy 30% - 50% dla KK płaszcz-powłoka oraz 20% - 37% dla bezpowłokowych KK. Dzięki eliminacji kwasów trawiących podłoże, opracowana synteza pozwoliła na prowadzenie syntez bezpowłokowych koloidalnych KK, które nie były otrzymywane w literaturze. Wykonano szereg syntez polegających na otrzymaniu dimerów KK CdSe/ZnS o różnym rozmiarze oraz z wykorzystaniem szeregu di-tiolowych linkerów (et-SH, oct-SH oraz hex-SH), a także linkera tetra-tiolowego PTMS. Wykonano również syntezę KK CdSe niezawierające powłoki.

Otrzymane kwazi-molekuły analizowano pod względem spektroskopowym (emisji, absorpcji oraz czasów zaniku), a także względem pomiarów pojedynczych cząstek w technice TCSPC i SPS. Na

podstawie otrzymanych wyników eksperymentalnych udało się wykazać możliwość kontrolowania procesów transferu, jak również uzyskania kontrolowanych transferów kierunkowych między KK różniącymi się rozmiarem. W ogólności efekt ten manifestowany jest przez obniżenie intensywności emisji dla donorowej KK, kosztem podwyższonej intensywności emisji dla akceptorowej KK. Przedstawione wyniki wskazują również na przesunięcia pasm absorpcji i emisji ku czerwieni dla KK typu rdzeń/płaszcz podlegających sprzężeniu. Efekt ten był interpretowany jako kolejna przesłanka wskazująca na obecność sprzężenia między KK. Tożsame efekty były również raportowane przez innych badaczy.^{95,116,133} Mniej jednoznaczne trendy były obserwowane dla dimerów budowanych w oparciu o bezpowłokowe KK. Dla tych KK znacznie częściej obserwowano przesunięcia w kierunku wyższych energii. Efekt ten jest najprawdopodobniej związany jest z silniejszym udziałem powierzchni w procesach kinetycznych. W przypadku KK typu rdzeń/płaszcz, układ jest dość dobrze zdefiniowany. KK rdzenia jest dość dobrze izolowana barierą potencjału pochodzącą od materiału płaszcza. Co więcej, bariera ta jest również dobrze zdefiniowana i raczej powtarzalna. Oddziaływanie tego typu KK w ramach dimeru sprowadza się do tunelowania elektronów przez barierę potencjału, która może być modyfikowana przez szerokości płaszcza ZnS oraz odległość między KK. W przypadku KK bezpowłokowych sytuacja jest znacznie bardziej skomplikowana. Bariera potencjału ograniczającego ładunek w KK nie jest tak dobrze zdefiniowana. Udział stanu ładunkowego powierzchni na elektrony znajdujące się w KK ma istotny wpływ na procesy kinetyczne zachodzące w KK. W dodatku, rodzaj oraz ilość ligandów powierzchniowych stabilizujących KK w roztworze ma również wpływ na potencjał bariery powierzchniowej. Ich rola nie jest już tak dobrze zdefiniowana jak ma to miejsce dla powłoki z ZnS. Wzajemne oddziaływanie tego typu KK jest mniej przewidywalne. W dodatku transferowany ładunek będzie oddziaływał z molekułami liganda oraz linkera KK.¹¹⁶

Kolejną z przesłanek spektroskopowych odnośnie do obecności oddziaływania między KK jest skracanie czasu zaniku luminescencji. Skracanie to jest obserwowane zarówno dla donora jak i dla akceptora. Jednak mechanizmy, które do tego prowadzą są różne, zależnie od roli jaką pełni dana KK. W przypadku donorowej KK jest to wynikiem depopulacji liczby wygenerowanych ekscytonów w wyniku dodatkowego kanału relaksacji jakim jest transfer do KK akceptora. W przypadku KK akceptora, skracanie czasu zaniku luminescencji jest wynikiem wzmocnienia procesów relaksacji niepromienistej. Jest to naturalna konsekwencja obecności dodatkowych ekscytonów, które nie są wynikiem generacji. Warto wspomnieć o tym, że relaksacja ekscytonu dana przez stałą k_X w obecności innego ekscytonu dana jest jako $r_X = k_X np = 4k_X = 1/4 \tau_X$ i jest czterokrotnie szybsza niż dla relaksacji pojedynczego ekscytonu. Co więcej, obecność dodatkowych ekscytonów w KK promuje procesy Augera, które będą odpowiedzialne za szybkie wygaszanie luminescencji.

Lepsze zrozumienie zdolności adaptacyjnych KK akceptora do obecności nadmiarowych ekscytonów było realizowane na drodze symulacji numerycznych. Symulacje procesów kinetycznych w ramach układu oddziałujących KK były realizowane w ramach metod statystycznych, takich jak kinetyczne Monte Carlo (KMC). Zaletą tej metody jest odseparowanie problematyki związanej ze składem chemicznym i położeniem poziomów energetycznych od problematyki dotyczącej czasowej ewolucji układu, która jest determinowana w sposób probabilistyczny. W ramach symulacji KMC, układ definiowany jest w sposób całkowity poprzez podanie zbioru stałych procesu oraz równań stanu. W oparciu o te parametry istnieje możliwość wykonania analizy ewolucji czasowej zadanego systemu. Analizę wykonano w oparciu o autorski algorytm KMC przygotowany przez promotora, który pozwalał na wprowadzenie oddziaływania oraz analizę sprzężonych KK z uwzględnieniem geometrii/symetrii układu.

W ramach przeprowadzonej analizy ograniczono się do historycznie pierwszego oraz jednocześnie najprostszego modelu kinetyki w KK, jakim jest migotanie typu-A. Nawet dla najprostszego modelu kinetyki, wyniki uzyskane w ramach symulacji KMC przewidują szereg nietypowych zachowań, które wymykają się intuicji. Już w przypadku KK donora obserwujemy

nietypowe zmiany. Intuicyjnie spodziewamy się spadku intensywności w wyniku ubytku generowanych ekscytonów. Wyniki KMC wskazują jednak na bardziej złożony charakter tego procesu. Intensywność maksimum dla X^0 faktycznie ulega redukcji dla silniejszych sprzężeń, jednak w pierwszej kolejności obserwuje się spadek zdarzeń tworzących stan jasny X^0 . Dodatkowo, na dyspersji A_α typowej dla migotania typu-A obserwuje się pojawienie dwóch dodatkowych maksimów, których obecność wymyka się prostej intuicji. Ich obecność jest jednak bezpośrednim wynikiem sprzężenia, które wymaga, aby procesy kinetyczne rozpatrywać w ramach całego układu KK-KK, a nie jedynie z perspektywy pojedynczej KK. Obecność dodatkowych maksimów jest bowiem wynikiem uwzględnienia dodatkowego zdarzenia, jakim jest prawdopodobieństwo transferu ekscytynu. Prawdopodobieństwo to z kolei będzie zależeć od stanu układu, czyli tego czy KK będą puste, czy też będą w nich znajdowały się ekscytony. Dyspersje FLID dla KK akceptora są bardziej złożone i wskazują na formowanie się dodatkowego poziomu emisji X_β , który charakteryzowany jest dłuższym czasem zaniku oraz podwyższoną intensywnością w stosunku do X^0 . Jak wskazują wyniki symulacji KMC, jego obecność jest wynikiem możliwości kaskadowej emisji ekscytonów. Proces ten należy rozumieć jako możliwość sekwencyjnej relaksacji więcej niż jednego ekscytynu w czasie między następującymi po sobie procesami generacji. Wraz ze wzrostem prędkości transferu maksimum tu przesuwają się w kierunku dłuższych czasów zaniku i większych intensywności, jednak udział zdarzeń je tworzących silnie maleje. Na podstawie wyników KMC daje się również zauważyć, że w przypadku dimerów KK akceptora zmienia on charakter swojej emisji, przebywając większość czasu w stanie ciemnym oraz emitując fotony w postaci paczek o wysokiej intensywności. Jest to naturalną konsekwencją wzmocnienia procesów nieradiacyjnych, które dla migotania typu-A obejmują procesy Augera, definiujące położenie poziomu stanu ciemnego X^+ . Satelitarne maksimum X_{XX} tworzące kolejny stan ciemny o wyższej intensywności jest związane z silną relaksacją promienistą ekscytynu w obecności innego ekscytynu.

Pomiary eksperymentalne wykonane dla pojedynczych cząstek typu KK-KK w większości przypadków potwierdzają ogólne przewidywania uzyskane w ramach symulacji KMC. Pomimo ograniczeń symulacji KMC, które dotyczą tylko migotania typu-A można sądzić, że uzyskane wyniki mają charakter bardziej ogólny i można je ekstrapolować na przypadki kinetyki innego typu. Na podstawie wykonanych pomiarów eksperymentalnych z pojedynczych dimerów daje się wyraźnie zaobserwować silną depopulację stanów dla donorowej KK oraz wzrost poziomu emisji dla akceptorowej KK. Obserwuje się również wzrost intensywności emisji z akceptorowej KK w odniesieniu do poziomu referencyjnego, jakim jest emisja z izolowanej KK wchodzącej w skład dimeru. Pomimo zwiększenia intensywności, daje się również zaobserwować skracanie czasu zaniku luminescencji dla KK akceptora. Efekt ten jest przewidziany w ramach KMC i powinno się go wiązać ze zwiększonym udziałem procesów nieradiacyjnych. Obserwowany charakter emisji dla KK donora przejmował również postać przewidzianą przez symulacje KMC. Dla KK akceptora obserwowano bowiem zwiększenie udziału stanu ciemnego w całym śladzie luminescencji oraz emisję w postaci krótko trwających paczek fotonów o wysokiej lub bardzo wysokiej intensywności.

W pracy starano się również przeanalizować w sposób eksperymentalny wpływ siły sprzężenia na procesy kierunkowe transferu ekscytonów. W tym celu wykonano modelowe dimery z KK, które były łączone z wykorzystaniem łańcuchów molekularnych o różnej długości. Nie udało się jednak zaobserwować dobrze określonych trendów w funkcji długości łańcucha dla zastosowanego linkera. Zaobserwowano jednak, że intensywność emisji akceptorowej KK wzrastała w zależności od siły sprzężenia. Ze wszystkich badanych próbek najintensywniejsze sprzężenie obserwowano przy zastosowaniu linkera o średniej długości (hex-SH).

W przypadku pomiarów z wykorzystaniem techniki TCSPC zaobserwowano znaczne różnice dla dimerów budowanych w oparciu o KK typu rdzeń/płaszcz oraz KK bezpowłokowych. KK typu rdzeń/płaszcz powielały wyniki przewidywane w ramach symulacji KMC. Obserwowano znaczące

obniżenie lub wygaszenie emisji dla donorowej KK. Dodatkowo, przy silnym poziomie sprzężenia między KK, charakterystyczny czas zaniku ulega silnemu rozmyciu i mieści się w granicach 25 - 30 ns do 10 - 90 ns. Efekt ten został przewidziany w ramach symulacji KMC. Na dyspersjach FLID uzyskanych z detekcji fotonów emitowanych przez akceptorową KK obserwuje się znaczne podwyższenie poziomu emisji. Dla próbek wskazujących na silne oddziaływanie, poziom ekscytonowy podniesiony jest nawet do 1700 fotonów/10 ms (60-150 fotonów/10 ms dla izolowanej KK).

Mniej spektakularne zmiany obserwowano dla bezpowłokowych KK. Emisja z KK traktowanych jako donor nie była wygaszana w tak wyraźny sposób. Dotyczyło to obu serii, tj. 3 i 4, które tworzą z różnych bezpowłokowych KK. W przypadku donorowej KK obserwowano obniżenie intensywności emisji oraz silne poszerzenie maksimum ekscytonowego dla średniego czasu zaniku luminescencji, które wzrastało wraz z wzrostem siły sprzężenia. Z kolei dla akceptorowej KK obserwowano wzrost intensywności emisji nawet powyżej intensywności emisji próbek referencyjnych. Najintensywniejszy, bo aż 5 krotny wzrost emisji zaobserwowano dla próbki 2CdSe2.

Podsumowując uzyskane wyniki można stwierdzić, że możliwe jest uzyskanie kierunkowego transferu ekscytonów w ramach kwazi-molekuł budowanych z KK. Udało się również potwierdzić postawioną tezę pracy, wskazując na eksperymentalną możliwość separacji fotonów emitowanych przez dimer KK-KK względem źródła emisji. W przypadku pomiarów prowadzonych w szerokim polu, fotony te były rozdzielane z wykorzystaniem elementu dyspersyjnego jakim jest siatka dyfrakcyjna i rejestrowane za pomocą specjalnej kamery EM CCD, wykazującej czułość na pojedyncze fotony. W przypadku techniki TCSPC, separacja ta była możliwa z wykorzystaniem odpowiednich filtrów krawędziowych oraz wykorzystaniem KK emitujących w założonym zakresie spektralnym. Pokazano eksperymentalnie, że rejestracja fotonów separowanych spektralnie pozwala na lepsze zrozumienie procesów kinetycznych, tj. umożliwia rozróżnianie donora i akceptora w KK tworzących kwazi-molekuły.

6. Dorobek naukowy Autora

a) Projekty badawcze

1. **Wykonawca** w projekcie badawczym Narodowego Centrum Nauki nr **2018/30/E/ST3/00580** Wykonane w ramach projektu SONATA BIS 8 pod tytułem: „Transfer ładunku/energii pomiędzy kropkami kwantowymi sprzężonymi w bliskim polu - wstęp do kwantowych sieci neuronowych i obliczeń opartych o konfiguracje”.

Kierownik: **dr hab. inż. Bartłomiej Cichy**

Czas trwania projektu: **48 miesięcy.**

Data rozpoczęcia: **19.04.2019 r.**

Uzyskane finansowanie: **1 614 400 PLN.**

b) Publikacje

1. R. Kosman, A. Olejniczak, M. Pawłyta, O. Bezkravnyi & B. Cichy “Spectroscopic and structural implications of hosting Zn^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} ions in the $AgInS_2$ quantum dots” **J. Alloys and Compounds** 911, 164977 (2022)

2. Kosman R, D. Wawrzyńczyk, M. Nyk, M. Pawłyta, O. Bezkravnyi & B. Cichy “Zn, Cd and Hg doping of $AgInS_2$ quantum dots – efficient strategy to modify nonlinear absorption” **J. Mater. Chem. C** 11, 10758–10769 (2023).

3. B. Cichy, R. Kosman, and A. Olejniczak “Exciton kinetics within two interacting quantum dots featuring the A-type blinking – Kinetic Monte Carlo approach for coupled QDs simulation, **Annalen der Physik** (Berlin), 2025, 2400409, <https://doi.org/10.1002/andp.202400409>

c) Konferencje

1. PhoBia Annual Nanophotonics International Conference PANIC, 12-14.10.2020

The influence of Cd and Hg doping on $AgInS_2$ quantum dots

Rafał Kosman, Bartłomiej Cichy

Rodzaj udziału: wykład

2. The 31st International Conference on Defects in Semiconductors, 26-30.09.2021

The influence of Cd and Hg doping on defect state in $AgInS_2$ quantum dots

Rafał Krzysztof Kosman, Bartłomiej Cichy, i Adam Olejniczak

Rodzaj udziału: plakat

3. 21st International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids 4-9.09.2022

Three photon absorption induced of doping Cd or Hg doping in ternary quantum dots $AgInS_2$

Rafał Kosman, Bartłomiej Cichy, Dominika Wawrzyńczyk, Marcin Nyk

Rodzaj udziału: plakat

4. PANIC Summer School 2023, 15-19.05.2023

Coupled colloidal molecules $CdSe/ZnS@CdSe/ZnS$ and $CdSe@CdSe$

Rafał Kosman, Bartłomiej Cichy

Rodzaj udziału: wykład

5. 10th Nanoscience with nanocrystal NaNaX10 3-7.07.2023

New synthesis of coupled molecules CdSe/ZnS@CdSe/ZnS and CdSe@CdSe with used silica template

Rafał Krzysztof Kosman, Bartłomiej Cichy

Rodzaj udziału: plakat

7. Spis skrótów

0D- obiekt zero-wymiarowy
1D- obiekt jedno-wymiarowy
2D- obiekt dwuwymiarowy
 a - promień cząsteczki
 A^0 - defekt akceptorowy
 a_{A^0} - efektywny promień Bohra dla akceptora
 a_{D^0} - efektywny promień Bohra dla donora
 a_B – promień ekscytonu Bohra
AFM – mikroskopia sił atomowych (ang. atomic force microscope)
bin- interwał czasowy (ang. binning time)
BS - zestaw filtrów fluorescencyjnych wraz z filtrem dichroicznym
CB –pasmo przewodnictwa (ang. conductive band)
CCD- kamera z matrycą sprzężonych fotodiod (ang. charge-coupled device camera)
CdSe/ZnS – kropka kwantowa typu płaszcz-powłoka z rdzeniem CdSe i powłoką ZnS
 Cl^- - jony chloru
CMOS – matryca komplementarna metalo-tleno-półprzewodnikowa (ang. complementary metal-oxide-semiconductor)
CW- pobudzenie ciągłe (ang. continuous wave)
 D^0 - defekt donorowy
DFT - teoria funkcjonałów gęstości (ang. density functional theory)
 e - elementarny ładunek elektryczny
EDS - spektrometria dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (ang. energy dispersive spectroscopy)
EM CCD – matryca multiplikująca elektrony z wzmocnieniem elektrycznym (ang. electron multiplying charge coupled device)
 E_{ph} – energia fotonu
 $E_{l,n}^{e,h}$ - energia pary electron-dziura
et-SH – etylenoditiol
eV- elektronowolty
 ϵ_0 - stała dielektryczną próżni
FLID – mapy rozkładu dystrybucji czasu zaniku od intensywności (ang. fluorescence lifetime - intensity distribution)
FWHM – szerokość połówkowa (ang. full width at half maximum)
HC-gorące ekscytony (ang. hot carrier)
hex-SH – heksylenoditiol
HF- kwas fluorowodorowy
HOMO - najwyżej obsadzony orbital molekularny (ang. highest occupied molecular orbital)
HSAB – teoria twardych i miękkich kwasów i zasad (ang. hard and soft acids and bases)
 I – intensywność wzbudzenia/luminescencji
j. arb. – jednostka arbitralna
 κ - stała dielektryczna półprzewodnika
KK- kropka kwantowa
KMC -kinetyka Monte Carlo (ang. kinetic Monte Carlo)
 k_A - szybkość relaksacji akceptora
 k_D - szybkość relaksacji donora
 k_X - szybkość relaksacji ekscytonu
 k_{dt} - stała szybkości relaksacji procesu deupakowania
 k_{nr} - stała procesów radiacyjnych i nieradiacyjnych
 k_{nrt} - stała procesów nieradiacyjnych

k_r - stała procesów radiacyjnych
 k_t - stała szybkości relaksacji procesu
 l - poboczna liczba kwantowa
 L - soczewka
 LUMO - najniższy niezapełniony orbital atomowy (ang. lowest unoccupied molecular orbital)
 MBE - epitaksja z wiązek molekularnych (ang. molecular beam epitaxy)
 meV- milielektronowolty
 MPTMS- (3-merkaptopropyl)trimetoksylan (ang. (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane)
 MRC – wielokanałowe centrum rekombinacji (ang. multiple recombination center)
 ms- milisekundy
 $m_{e,h}$ -masa efektywna elektronu lub dziury
 n - liczba elektronów
 nm-nanometry
 NPs- nanocząstki (nanoparticles)
 nr -numer
 ns- nanosekundy
 oct-SH – oktylenoditiol
 OFF- stan ciemny
 ON- stan jasny
 p - liczba protonów
 PALM - fotoaktywna mikroskopia lokalizacyjna (ang. photoactivated localization microscopy)
 PCL- poli- ϵ -kaprolakton(SH)₂ (ang. poli- ϵ -caprolakton(SH)₂)
 P-R₃- fosfiny trzeciorzędowe
 PTMS – (tetra(3-merkapo-propionian) pentaerytrytu) (ang. pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate))
 QDM- molekuly oparte na kropkach kwantowych (ang. quantum dots molecules)
 QY- wydajność kwantowa (ang. quantum yield)
 R/P- rdzeń/powłoka
 R-NH₂- aminy
 r_A – miara prawdopodobieństwa wystąpienia procesu, liczba należy do przedziału $r_A \in (0,1)$
 RS⁻tiolany
 s - sekundy
 s^- - zajęte centrum pułapkowe
 s^0 - puste centrum pułapkowe
 SILAR- metodą adsorpcji jonowej kolejnych warstw (ang. successive ionic layer adsorption and reaction)
 SiO₂ – tlenek krzemu (IV)
 SNOM - mikroskopia bliskiego pola (ang. scanning near-field optical microscopy)
 SPS – spektroskopia pojedynczych cząstek (ang. single particle spectroscopy)
 STED – stymulowana emisja wymuszona (ang. stimulated emission depletion)
 STEM - skaningowy transmisyjny mikroskop elektronowy (ang. scanning transmission electron microscope)
 STORM - mikroskopia stochastycznej rekonstrukcji optycznej (ang. stochastic optical reconstruction microscopy)
 TCSPC - czasowo-rozdzielcze zliczanie i korelacja pojedynczych fotonów (ang. time-correlated single photon counting)
 TDC - konwerter czasu na wartości cyfrowe (ang. time-to-digital converter)
 TEM -transmisyjny mikroskop elektronowy
 TEOS – tetraetyloortokrzemian (ang. tetraethyl orthosilicate)
 THF - tetrahydrofuran
 tj.- to jest

TOP- trioctylofosfina
 T^+ - dodatni trion
 t_{sync} – elektryczny impuls synchronizacji
 τ_X - czas relaksacji ekscytanu
 tzw.- tak zwane
 w/w – wyżej wymienione
 VB- pasmo walencyjne (ang. valence band)
 V_{Se}, V_{Cd} - luka defektowa (ang. vacants) selenowa lub kadmowa
 X^- - ujemny ekscyton
 X^+ - dodatni ekscyton
 X^0 – neutralny ekscyton
 μ - masa zredukowana party dla elektron-dziura
 σ - przekrój czynny na absorpcji
 I-III-VI₂ – grupa związków o charakterze półprzewodnikowym syntezowanych z pierwiastków grupy 11(I), 13(III) i 16 (VI)
 II-VI – grupa związków o charakterze półprzewodnikowym syntezowanych z pierwiastków grupy 12(II) i 16 (VI)
 $\phi_{n,l}$ -wartość dla n -tego punktu zerowego sferycznej funkcji Bessela rzędu l ($\phi_{0,0} = \pi$)

8. Wykaz ilustracji

- Rys. 1. (A) Schematyczne przedstawienie zmiany przerwy energetycznej wywołanej efektem rozmiarowym oraz skutkiem oddziaływania kulombowskiego pary elektron-dziura w zależności od rozmiaru półprzewodnikowej KK (a_B - ekscytonowy promień Bohra). (B) Zależność rozmiarowa odnośnie położenia kolejnych poziomów energetycznych przedstawiona dla KK CdSe o rozmiarze CdSe-1 = 2,7 nm; CdSe-2 = 3,5 nm; CdSe-3 = 3,7 nm; CdSe-4 = 4,5 nm.⁴str. 8
- Rys. 2. Widmo emisji z pojedynczych KK CdSe/ZnS. Niebieskim kolorem zaznaczono widmo najmniejszej KK, pomarańczowym KK średniej wielkości i czerwonym KK o dużej wielkości.str. 9
- Rys. 3. (A) Efekt rozmiarowy na przykładzie serii KK CdSe w obrazie widm absorpcyjnych i emisyjnych. KK o średnicy 20 nm można postrzegać jako materiał lity ze względu na większe rozmiary od ekscytonowego promienia Bohra.³² (B) Schematyczne przedstawienie struktury elektronowej obejmującej poziomy defektowe w materiale litym oraz dla KK podlegających efektowi rozmiarowemu. Poziomy defektowe również podlegają efektowi uwięzienia kwantowego. (C) Widma emisji KK CdSe wykazujących silne uwięzienie, na których widoczny jest udział procesów relaksacyjnych z udziałem defektów. C1 oznacza KK o najmniejszym rozmiarze, natomiast C6 to największe KK o najmniejszym udziale poziomów defektowych.³³str. 10
- Rys. 4. Graficzny schemat wzajemnego położenia krawędzi pasma walencyjnego i krawędzi pasma przewodnictwa w KK typu rdzeń/powłoka z podziałem na typ I (a), typ II (b1 i b2) oraz odwrócony typ I (c).....str. 12
- Rys. 5. Schemat układu do syntezy koloidalnych KK metodą wstrzykiwania na gorąco, gdzie 1- to kolba trój szyjna, 2- termopara, 3 chłodnica powietrzna, 4- mieszanina reakcyjna, 5- mieszałko magnetyczne, 6- strzykawka.....str. 14
- Rys. 6. Reprezentatywny obraz czasowej fluktuacji intensywności fotonów emitowanych z pojedynczej KK typu CdSe/ZnS (emisja dla 620 nm). Obraz uzyskany w ramach zliczania pojedynczych fotonów, które zostały zsumowane dla dyskretnych interwałów czasowych o długości 20 ms, na które została podzielona oś czasu.....str. 16
- Rys. 7. (a) Ideogramy przedstawiające charakterystyczne wzorce map FLID jakie obserwuje się dla znanych obecnie typów migotania. Przedstawiono również eksperymentalne mapy FLID kolejno dla (b) migotania typu-A i typu-B,⁶⁴ (c) typu-C⁶⁶ oraz (d) typu-D opisującego możliwość rekombinacji promienistej w ramach dwóch kanałów relaksacji, tj. relaksacji ekscytonowej oraz relaksacji z udziałem jasných defektów.²⁷str. 18
- Rys. 8.(a)Fotografia mikroskopu fluorescencyjnego wykorzystanego w badaniach, stanowiącego kluczowy element dwóch układów pomiarowych dla pojedynczych cząstek (SPS). Schemat układu SPS wraz z przykładowym pomiarem przedstawiono na rysunku (b), natomiast schemat układu TCSPC wraz z przykładowym wynikiem pomiaru zaprezentowano na rysunku (c).⁷²str. 20
- Rys. 9. Pomiary widm absorpcji (a) i emisji (B) oraz zaniku luminescencji (C) dla sprzężonych KK syntezowanych w roztworze z wykorzystaniem linkera 1,6-heksyloдитiol nadań prowadzonych przez R. Koole.⁹⁷str. 23
- Rys. 10. Efekt sprzęgania blisko-polowego między dwoma KK (a) w obrazie stacjonarnej oraz czasowo-rozdzielczej spektroskopii luminescencji z układu koloidalnego. Kolorem niebieskim oznaczono koloidalne KK, kolorem zielonym dimer z KK CdSe/ZnS o cienkiej powłoce ZnS oraz kolorem czerwonym dimer o pogrubionej powłoce ZnS. (b) Ślad zmian intensywności luminescencji dla izolowanej KK CdSe/ZnS oraz (c) ślad luminescencji dla dimeru CdSe/ZnS-CdSe/ZnS.⁹⁵.....str. 24
- Rys. 11. Zmiana zawartości frakcji agregatów KK wraz ze zmianą zawartości linkera 1,6-heksyloдитiol podczas syntezy QDM.⁹⁷str. 26
- Rys. 12. Przedstawienie procesu tworzenia połączonych cząsteczek KK-KK (a) Etap 1: Wytworzenie cząsteczek SiO₂. Etap 2: Przyczepienie KK do powierzchni cząsteczki SiO₂. Etap 3: Pokrycie powierzchni dodatkową cienką warstwą SiO₂ na QDs@SiO₂. Etap 4: Przytwierdzenie do powierzchni KK linkerami tetratiolowymi PTMS. Etap 5: Przyłączanie drugiej KK na powierzchni krzemionki. Etap 6: Trawienia podłoża stałego. Etap 7: Wzrost powłoki CdS na dimerach KK@KK.⁹⁵

(b) Reprezentatywne zdjęcie TEM połączonych nanocząstek Au za pomocą skręconego ligandu poli-ε-kaprolakton(SH)₂.¹⁰⁶str. 28

Rys. 13. Opracowany schemat syntezy dimerów CdSe/ZnS. (A) Synteza nanocząstek SiO₂ z wykorzystaniem metody Strübera, które aktywowane są za pomocą MPTMS. (B) Przyłączanie pierwszej porcji KK do powierzchni szablonu. (C) Wymiana ligandów powierzchniowych KK na dwu- lub cztero-tiolowe linkery. (D) Przyłączanie drugiej porcji KK, tworzenie dimerów KK. (E) Schematyczne przedstawienie próbki, w której obecne są zarówno dimery kropek kwantowych jak i niepołączone pojedyncze KK.str. 34

Rys. 14 Schemat układu do pomiaru pojedynczych cząstek. Niebieskie strzałki symbolizują wiązkę wzbudzenia, natomiast pomarańczowe wiązkę emisji.str. 35

Rys. 15. Zdjęcia TEM kolejnych etapów syntezy dimerowych KK dla próbek z serii 1 i 2 (CdSe/ZnS). Na zdjęciach A i B przedstawiono czystą próbkę krzemionki niezawierającą KK na powierzchni. Próbką po osadzeniu pojedynczej warstwy KK została przedstawiona na zdjęciach C i D. Dystrybucje dimerów na powierzchni krzemionki można zaobserwować na zdjęciach E i F. Wybrane wysokorozdzielcze obrazy dimerów na powierzchni krzemionki zostały przedstawione na rys G-I.str. 38

Rys. 16. (A) Reprezentatywne zdjęcie TEM wykonane w ciemnym polu dla próbki KK na krzemionce. Mapy EDS uwzględniające obecność (B) Si (linia widmowa K α), (C) Cd (linia widmowa L α) oraz (D) Se (linia widmowa K α).str. 39

Rys. 17. Obrazy TEM dimerowych KK typu rdzeń/płaszcz ze zidentyfikowanymi płaszczyznami krystalograficznymi próbki 1CdSe/ZnS1 (zdjęcie A) oraz 1CdSe/ZnS3 (zdjęcie C). Przedstawiono dodatkowe zdjęcia dimerów próbek 1CdSe/ZnS2 (zdjęcie B) oraz 1CdSe/ZnS3 (zdjęcie D).str. 40

Rys. 18. Reprezentatywne obrazy TEM dla próbek (A) 1CdSe/ZnS1 oraz (B, C) 1CdSe/ZnS2. Obrazy B i C przedstawiają procentowy udział dimerowych KK w próbce. Pomarańczowym kształtem owalnym zaznaczono układy dimerowe natomiast niebieskimi okręgami pojedyncze KK.str. 41

Rys. 19. Obrazy TEM bezpowłokowych dimerów próbki 1CdSe1 (A-C i F) oraz 1CdSe3 (D-E). Dla części KK wyznaczone zostały odległości międzypłaszczyznowe. Zdjęcia AFM próbki 2CdSe1 przedstawiono na obrazie F. Pojedyncze KK zaznaczono okręgiem o kolorze niebieskim, natomiast dimery zaznaczono kolorem żółtym.str. 42

Rys. 20. Wyniki dotyczące próbki dimerów KK z serii 1CdSe/ZnS, połączonych za pomocą linkera tetratiolowego (PTMS). (A) Widma fotoluminescencji dla trzech referencji KK CdSe/ZnS wykorzystanych do syntezy dimerów, (B) Widmo emisji dla dimeru 1CdSe/ZnS1 utworzonego z KK CdSe/ZnS(580) i CdSe/ZnS(620), (C) Widmo emisji dla dimeru 1CdSe/ZnS2 zbudowanego z KK CdSe/ZnS(620) i CdSe/ZnS(540), (D) Widmo emisji dla dimeru 1CdSe/ZnS3 syntezowanego z KK CdSe/ZnS(580) i CdSe/ZnS(540). Widma absorpcji przedstawiono analogicznie na rysunkach od E do H. Dla każdego maksimum zaznaczono położenie pasm w funkcji energii (eV).str. 46

Rys. 21. Wyniki absorpcji i emisji próbki dimerów KK z serii 2, połączonych za pomocą linkerów di-tiolowych. (A) Widma fotoluminescencji zastosowanych referencji KK CdSe/ZnS wykorzystanych do syntezy dimerów CdSe/ZnS(580) i CdSe/ZnS(620), (B) Widmo emisji dla dimeru 2CdSe/ZnS1 syntezowanego za pomocą linkera etylenoditiolowego, (C) Widmo emisji dla dimeru 2CdSe/ZnS2 z wykorzystaniem dimeru heksylenoditiolowego, (D) Widmo emisji dla dimeru 2CdSe/ZnS3 syntezowanego z użyciem linkera oktylenoditiolowego. Widma absorpcji przedstawiono analogicznie na rysunkach od e do h. Dla każdego maksimum zaznaczono położenie pasm w funkcji energii (eV)..str. 48

Rys. 22. Widmo absorpcji i emisji dimerów KK serii 3 (oznaczone cyfrą 1) i serii 4 (oznaczone cyfrą 2). Referencyjne widmo emisji (oznaczone jako A), absorpcji (oznaczone jako H). Widma emisji dla kolejnych próbek dimera od 1-3 zamieszczono na wykresie na widmach B-D, analogiczne widma absorpcji zamieszczono na wykresach F-H, odpowiednio dla serii 3 i 4. Na wykresie absorpcji przybliżono obszar poniżej krawędzi pasma ekscytonowego.str. 50

Rys. 23. Widma fotoluminescencji rozdzielonej w czasie uzyskane z kamery smugowej dla serii 1. Na widmie zaznaczono pasma charakterystyczne dla emisji ekscytonowej dla referencyjnych KK CdSe/ZnS (A-C) oraz dla zmierzonych dimerów serii 1 (D-F). Podano czas zaniku pierwszej i drugiej

składowej wyliczonych zgodnie z dwuwykładniczym modelem $I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$ dla zlokalizowanych pasm donora lub akceptora.	str. 54
Rys. 24. Widma fotoluminescencji rozdzielonej w czasie uzyskane z kamery smugowej dla serii 2. Na widmie zaznaczono pasma charakterystyczne dla emisji ekscytonowej dla referencyjnych KK CdSe/ZnS (A-B) oraz dla zmierzonych dimerów serii 2 (C-E). Podano czas zaniku pierwszej i drugiej składowej wyliczonych zgodnie z dwuwykładniczym modelem $I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$ dla zlokalizowanych pasm donora lub akceptora.	str. 55
Rys. 25. Widma fotoluminescencji rozdzielonej w czasie uzyskane z kamery smugowej dla serii 3. Na widmie zaznaczono pasma charakterystyczne dla emisji ekscytonowej dla referencyjnych KK CdSe (A-C) oraz dla zmierzonych dimerów serii 3 (D-F). Podano czas zaniku pierwszej i drugiej składowej wyliczonych zgodnie z dwuwykładniczym modelem $I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$ dla zlokalizowanych pasm donora lub akceptora.	str. 57
Rys. 26. Widma fotoluminescencji rozdzielonej w czasie uzyskane z kamery smugowej dla serii 4. Na widmie zaznaczono pasma charakterystyczne dla emisji ekscytonowej dla referencyjnych KK CdSe (A-C) oraz dla zmierzonych dimerów serii 4 (D-F). Podano czas zaniku pierwszej i drugiej składowej wyliczonych zgodnie z dwuwykładniczym modelem $I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$ dla zlokalizowanych pasm donora lub akceptora.	str. 59
Rys. 27. Przykładowe wyniki symulacji Monte Carlo dla (a) izolowanej KK wykazującej migotanie typu-A wraz z przykładową dyspersją FLID. (b) Zmiany w procesach kinetycznych na skutek oddziaływania związanego z transferem ekscytynu przedstawione na mapach FLID dla donorowej i akceptorowej KK. (c) Zależność znormalizowanej intensywności (I/I_0) maksimów X_0 , S_1 i S_2 w funkcji zredukowanej szybkości transferu ekscytynu (k_T/k_X). (d) Zmiana znormalizowanej intensywności oraz znormalizowanego czasu życia fotoluminescencji X_β w funkcji zredukowanej szybkości transferu ekscytynu. Szybkość transferu ekscytynu jest tutaj równa szybkości radiacyjnej relaksacji ekscytynu, która została wybrana jako $k_X = 10^8 \text{ s}^{-1}$	str. 62
Rys. 28. Zmiana kinetyki w KK donora wykazującego migotanie typu-A. (a) Rozkład prawdopodobieństwa transferu ekscytynu z KK donora do KK akceptora w zależności od stanu układu KK-KK. Prawdopodobieństwa zostały obliczone dla siedmiu różnych stanów (S_1 do S_7) sprzężonych KK, przy założeniu jednokierunkowego transferu ekscytynów. (b1-b6) Symulowane mapy FLID KK donora dla szybkości transferu ekscytynów T_{1-2} ze zbioru ($4 \cdot 10^7$, $8 \cdot 10^7$, $1 \cdot 10^8$, $2 \cdot 10^8$, $6 \cdot 10^8$, $8 \cdot 10^8$). Stała procesu dla rekombinacji ekscytonowej została przyjęta jako $k_r = 1 \cdot 10^8$. (c1-c6) Ślady intensywności luminescencji obliczone dla fotonów emitowanych z KK donora.	str. 64
Rys. 29. Mapy FLID dla akceptorowej KK z uwzględnieniem jednokierunkowego transferu ekscytynu. Mapy zostały przedstawione dla szybkości transferu (a) $4 \cdot 10^7$, (b) $8 \cdot 10^7$, (c) $1 \cdot 10^8$, (d) $2 \cdot 10^8$, (e) $6 \cdot 10^8$ i (f) $8 \cdot 10^8$. Mapy FLID o indeksie 1 są reprezentacją pełnego stanu, indeks 2 oznacza zbliżenie na obszar stanu ciemnego (a_2 - b_2) oraz na gałąź A_α (d_2 - f_2).	str. 66
Rys. 30. Reprezentatywne ślady intensywności fotoluminescencji symulowane dla dimeru KK-KK z jednokierunkowym transferem ekscytynu od donorowej KK (wykres żółty) do akceptorowej KK (wykres niebieski), tj. T_{1-2} oraz dla sumarycznej emisji wszystkich fotonów z dimeru (wykres czarny). Wyniki przedstawiono dla reprezentatywnych prędkości transferu (a, d i g) $T_{1-2} = 4 \cdot 10^7$, (b, e i h) $1 \cdot 10^8$ i (c, f i i) $8 \cdot 10^8$	str. 67
Rys. 31. Mapy FLID uzyskane dla dwukierunkowego transferu ekscytynów w ramach układu KK_1 - KK_2 , wykonane oddzielnie dla fotonów emitowanych z KK_1 (jasny brąz) i KK_2 (granatowy). Obliczenia wykonane dla $T_{2-1} = 2 \cdot 10^7$ (a_1 i a_2), $6 \cdot 10^7$ (b_1 i b_2), $1 \cdot 10^8$ (c_1 i c_2) i $2 \cdot 10^8$ (d_1 i d_2).	str. 68
Rys. 32. Mapy dyspersji FLID dla bardzo szybkiego transferu T_{2-1} . Dyspersje przedstawione zostały dla KK_1 (jasnobrązowy kolor) i KK_2 (ciemnogramatowy kolor) w dwukierunkowym procesie transmisji. Prędkość transferu ekscytynu T_{1-2} pozostała stała i wynosiła $1 \cdot 10^8$. Natomiast prędkość T_{2-1} była zmieniana w reżimie szybkich transferów, przyjmując wartości (a) $4 \cdot 10^8$, (b) $6 \cdot 10^8$ i (c) $8 \cdot 10^8$. Aby lepiej przedstawić te histogramy FLID dla KK_1 , zostały one przedstawione na dwóch różnych skalach intensywności.	str. 70

Rys. 33. Reprezentatywne ślady migotania przedstawione dla trzech różnych prędkości transferu wstecznego T_{2-1} , (a) $6 \cdot 10^7$, (b) $1 \cdot 10^8$ i (c) $4 \cdot 10^8$. Ślady luminescencji zostały wykreślone oddzielnie dla fotonów emitowanych tylko przez KK_1 (jasnobrązowy kolor) i KK_2 (niebieski kolor) oraz dla emisji z obu KK (czarny kolor).str. 71

Rys. 34. Schemat pomiaru pojedynczych cząstek w szerokim polu. (a) Widok bezpośrednio z kamery EM CCD przedstawiający widmo emisji dimeru z KK o różnym rozmiarze. (b) Przykładowe trzy widma zebrane dla trzech różnych punktów czasowych. (c) Reprezentatywny wynik ewolucji czasowej dimeru z uwzględnieniem odpowiedzi spektralnej, tzw. ślad spektralny. (d) Porównanie eksperymentalnej ewolucji intensywności emitowanych fotonów z wynikami uzyskanymi w ramach symulacji KMC.str. 73

Rys. 35. Reprezentatywne pomiary śladów spektralnych dla pojedynczych KK referencyjnych typu rdzeń/powłoka $CdSe/ZnS$, tj. (A) ref(R/P)620, (B) ref(R/P)580, (C) ref(R/P)540. Intensywność zliczeń reprezentowana jest kolorem niebieskim, po prawej stronie śladu emisji przedstawiono reprezentatywne widmo emisji. Powyżej wykresu przedstawiono reprezentatywny ślad intensywności emitowanych fotonów zmierzony dla maksimum emisji KKstr. 75

Rys. 36. Reprezentatywne wyniki śladów spektralnych uzyskane dla pojedynczych dimerów z serii 1, tj. (A) $1CdSe/ZnS1$, (B) $1CdSe/ZnS2$, (C) $1CdSe/ZnS3$. Intensywność zliczeń reprezentowana jest kolorem niebieskim. Po prawej stronie śladu przedstawiono reprezentatywne widmo emisji dimeru. Powyżej wykresu przedstawiono reprezentatywny ślad intensywności, który zmierzono dla maksimum emisji KKstr. 76

Rys. 37. Procentowy udział poszczególnych poziomów emisji dla pomiarów śladów spektralnych serii 1. Stany ciemne reprezentowane są szarą kolumną, stany pośrednie niebieską kolumną natomiast stany jasne przedstawione są kolorem żółtym.str. 77

Rys. 38. Reprezentatywne ślady spektralne uzyskane dla dimerów z serii 2, które obejmują próbki (A) $2CdSe/ZnS1$, (B) $2CdSe/ZnS2$ oraz (C) $2CdSe/ZnS3$. Intensywność zliczeń reprezentowana jest kolorem niebieskim. Po prawej stronie śladu spektralnego przedstawiono reprezentatywne widmo emisji dimeru. Powyżej wykresu przedstawiono reprezentatywny ślad intensywności zmierzony dla maksimum emisji donora i akceptora.str. 78

Rys. 39. Procentowy udział poszczególnych poziomów emisji dla pomiarów uzyskanych ze śladów spektralnych z serii 2. Stany ciemne reprezentowane są kolorem szarym, stany pośrednie kolorem niebieskim, natomiast stany jasne kolorem żółtym.str. 79

Rys. 40. Pomiary śladów emisji pojedynczych cząstek dla referencyjnych KK dla serii 3. Pomiary przedstawiono w postaci śladu emisji ref($CdSe$)626 (A), ref($CdSe$)556 (B), ref($CdSe$)527 (C). Intensywność zliczeń reprezentowana jest kolorem niebieskim, po prawej stronie śladu emisji przedstawiono reprezentatywne widmo emisji dimeru. Powyżej wykresu przedstawiono reprezentatywny ślad spektralny zmierzony w maksimum emisji KKstr. 80

Rys. 41. Reprezentatywne wyniki śladów spektralnych uzyskane dla pojedynczych dimerów z serii 3, tj. $1CdSe1$ (A), $1CdSe2$ (B), $1CdSe3$ (C). Intensywność zliczeń reprezentowana jest kolorem niebieskim. Po prawej stronie śladu przedstawiono reprezentatywne widmo emisji dimeru. Powyżej wykresu przedstawiono reprezentatywny ślad intensywności, który zmierzono dla maksimum emisji KKstr. 82

Rys. 42. Procentowy udział poszczególnych poziomów emisji dla pomiarów śladów spektralnych serii 3. Stany ciemne reprezentowane są szarą kolumną, stany pośrednie niebieską kolumną natomiast stany jasne przedstawione są kolorem żółtym.str. 83

Rys. 43. Pomiary śladów emisji pojedynczych cząstek dla referencyjnych KK serii 4. Pomiary przedstawiono w postaci śladu emisji ref($CdSe$)651 (A), ref($CdSe$)615 (B), ref($CdSe$)572 (C). Intensywność zliczeń reprezentowana jest kolorem niebieskim, po prawej stronie śladu emisji przedstawiono reprezentatywne widmo emisji. Powyżej wykresu przedstawiono reprezentatywny ślad intensywności emitowanych fotonów zmierzony dla maksimum emisji KKstr. 84

Rys. 44. Reprezentatywne wyniki śladów spektralnych uzyskane dla pojedynczych dimerów z serii 4, tj. $2CdSe1$ (A), $2CdSe2$ (B), $2CdSe3$ (C). Intensywność zliczeń reprezentowana jest kolorem

niebieskim. Po prawej stronie śladu przedstawiono reprezentatywne widmo emisji dimeru. Powyżej wykresu przedstawiono reprezentatywny ślad intensywności, który zmierzono dla maksimum emisji KK.str.85

Rys. 45. Procentowy udział poszczególnych poziomów emisji dla pomiarów śladów spektralnych serii 4. Stany ciemne reprezentowane są szarą kolumną, stany pośrednie niebieską kolumną, natomiast stany jasne przedstawione są kolorem żółtym.str. 86

Rys. 46. Pomiary TCSPC referencyjnych KK ref(R/P)620 (A1 i A2), ref(R/P)580 (B1 i B2) oraz ref(R/P)540 (C1 i C2). Wyniki z pomiaru przedstawiono w postaci dyspersji FLID. Populacja fotonów w poszczególnych przedziałach czasowych jest reprezentowana za pomocą palety barw która zmienia się od niebieskiego, przez zielony i żółty, aż do czerwonego. Dodatkowo, na bocznych krawędziach map FLID przedstawiona jest suma emitowanych fotonów z poszczególnych próbek. Zamieszczono również pomiary autokorelacji dla każdej próbki (a1-c3). Odpowiednie pomiary anty-korelacji są oznaczone przez małą literę wykorzystaną do oznaczenia pomiaru FLID. Poniżej pomiaru anty-korelacji zamieszczono pomiary śladów emisji dla mierzonego punktu (a1-c2).str. 89

Rys. 47. Reprezentatywne mapy FLID uzyskane dla dimeru 1CdSe/ZnS1 zmierzone dla dwóch punktów, tj. P1 i P2, które tożsame są z dwiema różnymi cząstkami. Dla każdej próbki przedstawiono po trzy pomiary, które dotyczą detekcji wszystkich emitowanych przez dimer fotonów, oraz pomiary emisji mierzone osobno dla długości fali charakterystycznej dla donora i akceptora w dimerze. Poniżej dyspersji FLID przedstawiono pomiar śladu intensywności dla danego punktu. Dla fotonów emitowanych przez KK akceptora wykonano również pomiary anty-korelacji.str. 90

Rys. 48. Reprezentatywne mapy FLID uzyskane dla dimeru 1CdSe/ZnS2 zmierzone dla dwóch punktów, tj. P1 i P2, które tożsame są z dwiema różnymi cząstkami. Dla każdej próbki przedstawiono po trzy pomiary, które dotyczą detekcji wszystkich emitowanych przez dimer fotonów, oraz pomiary emisji mierzone osobno dla długości fali charakterystycznej dla donora i akceptora w dimerze. Poniżej dyspersji FLID przedstawiono pomiar śladu intensywności dla danego punktu. Dla fotonów emitowanych przez KK akceptora pomiaru P1 wykonano również pomiary anty-korelacji.str. 92

Rys. 49. Reprezentatywne mapy FLID uzyskane dla dimeru 1CdSe/ZnS3 zmierzone dla dwóch punktów, tj. P1 i P2, które tożsame są z dwiema różnymi cząstkami. Dla każdej próbki przedstawiono po trzy pomiary, które dotyczą detekcji wszystkich emitowanych przez dimer fotonów, oraz pomiary emisji mierzone osobno dla długości fali charakterystycznej dla donora i akceptora w dimerze. Poniżej dyspersji FLID przedstawiono pomiar śladu intensywności dla danego punktu. Dla fotonów emitowanych przez KK akceptora pomiaru P1 i P2 wykonano również pomiary anty-korelacji.str. 94

Rys. 50. Reprezentatywne mapy FLID uzyskane dla dimeru 2CdSe/ZnS1 zmierzone dla dwóch punktów, tj. P1 i P2, które tożsame są z dwiema różnymi cząstkami. Dla każdej próbki przedstawiono po trzy pomiary, które dotyczą detekcji wszystkich emitowanych przez dimer fotonów, oraz pomiary emisji mierzone osobno dla długości fali charakterystycznej dla donora i akceptora w dimerze. Poniżej dyspersji FLID przedstawiono pomiar śladu intensywności dla danego punktu. Dla fotonów emitowanych przez KK akceptora pomiaru P1 i P2 wykonano również pomiary anty-korelacji.str. 95

Rys. 51. Reprezentatywne mapy FLID uzyskane dla dimeru 2CdSe/ZnS2 zmierzone dla dwóch punktów, tj. P1 i P2, które tożsame są z dwiema różnymi cząstkami. Dla każdej próbki przedstawiono po trzy pomiary, które dotyczą detekcji wszystkich emitowanych przez dimer fotonów, oraz pomiary emisji mierzone osobno dla długości fali charakterystycznej dla donora i akceptora w dimerze. Poniżej dyspersji FLID przedstawiono pomiar śladu intensywności dla danego punktu. Dla fotonów emitowanych przez KK akceptora pomiaru P1 i P2 wykonano również pomiary anty-korelacji.str. 97

Rys. 52. Reprezentatywne mapy FLID uzyskane dla dimeru 2CdSe/ZnS3 zmierzone dla dwóch punktów, tj. P1 i P2, które tożsame są z dwiema różnymi cząstkami. Dla każdej próbki przedstawiono po trzy pomiary, które dotyczą detekcji wszystkich emitowanych przez dimer fotonów, oraz pomiary emisji mierzone osobno dla długości fali charakterystycznej dla donora i akceptora w dimerze. Poniżej dyspersji FLID przedstawiono pomiar śladu intensywności dla danego punktu. Dla fotonów emitowanych przez KK akceptora pomiaru P1 i P2 wykonano również pomiary anty-korelacji.str. 98

- Rys. 53. Pomiary TCSPC referencyjnych KK serii 3: ref(CdSe)527 (A1 i A2), ref(CdSe)556 (B1 i B2) oraz ref(CdSe)626 (C1 i C2). Wyniki z pomiaru przedstawiono w postaci dyspersji FLID. Populacja fotonów w poszczególnych przedziałach czasowych jest reprezentowana za pomocą palety barw, która zmienia się od niebieskiego, przez zielony i żółty, aż do czerwonego.str. 99
- Rys. 54. Pomiary TCSPC referencyjnych KK serii 4: ref(CdSe)672 (A1 i A2), ref(CdSe)615 (B1 i B2) oraz ref(CdSe)651(C1 i C2). Wyniki z pomiaru przedstawiono w postaci dyspersji FLID. Populacja fotonów w poszczególnych przedziałach czasowych jest reprezentowana za pomocą palety barw, która zmienia się od niebieskiego, przez zielony i żółty, aż do czerwonego.str. 100
- Rys. 55. Reprezentatywne mapy FLID uzyskane dla dimeru 1CdSe1 zmierzone dla dwóch punktów, tj. P1 i P2, które tożsame są z dwiema różnymi cząstkami. Dla każdej próbki przedstawiono po trzy pomiary, które dotyczą detekcji wszystkich emitowanych przez dimer fotonów, oraz pomiary emisji mierzone osobno dla długości fali charakterystycznej dla donora i akceptora w dimerze. Poniżej dyspersji FLID przedstawiono pomiar śladu intensywności dla danego punktu.str. 101
- Rys. 56. Reprezentatywne mapy FLID uzyskane dla dimeru 1CdSe2 oraz 1CdSe3 zmierzone dla dwóch punktów, tj. P1 i P2, które tożsame są z dwiema różnymi cząstkami. Dla każdej próbki przedstawiono po trzy pomiary, które dotyczą detekcji wszystkich emitowanych przez dimer fotonów oraz pomiary emisji mierzone osobno dla długości fali charakterystycznej dla donora i akceptora w dimerze. Poniżej dyspersji FLID przedstawiono pomiar śladu intensywności dla danego punktu.str.103
- Rys. 57. Reprezentatywne mapy FLID uzyskane dla dimeru 2CdSe1 zmierzone dla dwóch punktów, tj. P1 i P2, które tożsame są z dwiema różnymi cząstkami. Przedstawiono tylko wynik pomiaru detekcji wszystkich emitowanych przez dimer fotonów. Poniżej dyspersji FLID przedstawiono pomiar śladu intensywności dla danego punktu.str. 104
- Rys. 58. Reprezentatywne mapy FLID uzyskane dla dimeru 2CdSe2 oraz 2CdSe3 zmierzone dla dwóch punktów, tj. P1 i P2, które tożsame są z dwiema różnymi cząstkami. Dla każdej próbki przedstawiono po trzy pomiary, które dotyczą detekcji wszystkich emitowanych przez dimer fotonów oraz pomiary emisji mierzone osobno dla długości fali charakterystycznej dla donora i akceptora w dimerze. Poniżej dyspersji FLID przedstawiono pomiar śladu intensywności dla danego punktu.str. 105

9. Literatura

1. *Optical Properties of Semiconductor Nanostructures*. (Springer Netherlands, Dordrecht, 2000). doi:10.1007/978-94-011-4158-1.
2. Katz, D. *et al.* Size-Dependent Tunneling and Optical Spectroscopy of CdSe Quantum Rods. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 086801 (2002).
3. Pu, Y., Cai, F., Wang, D., Wang, J.-X. & Chen, J.-F. Colloidal Synthesis of Semiconductor Quantum Dots toward Large-Scale Production: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 1790–1802 (2018).
4. Kim, S. H., Man, M. T., Lee, J. W., Park, K.-D. & Lee, H. S. Influence of Size and Shape Anisotropy on Optical Properties of CdSe Quantum Dots. *Nanomaterials* **10**, 1589 (2020).
5. Nordell, K. J., Boatman, E. M. & Lisensky, G. C. A Safer, Easier, Faster Synthesis for CdSe Quantum Dot Nanocrystals. *J. Chem. Educ.* **82**, 1697 (2005).
6. Smith, A. M. & Nie, S. Bright and Compact Alloyed Quantum Dots with Broadly Tunable Near-Infrared Absorption and Fluorescence Spectra through Mercury Cation Exchange. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 24–26 (2011).
7. Senellart, P., Solomon, G. & White, A. High-performance semiconductor quantum-dot single-photon sources. *Nat. Nanotechnol.* **12**, 1026–1039 (2017).
8. *Advanced Photon Counting: Applications, Methods, Instrumentation*. vol. 15 (Springer International Publishing, Cham, 2015).
9. García de Arquer, F. P. *et al.* Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges. *Science* **373**, eaaz8541 (2021).
10. Snee, P. T. *et al.* A Ratiometric CdSe/ZnS Nanocrystal pH Sensor. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 13320–13321 (2006).
11. Ellingson, R. J. *et al.* Highly Efficient Multiple Exciton Generation in Colloidal PbSe and PbS Quantum Dots. *Nano Lett.* **5**, 865–871 (2005).
12. Hildebrandt, N. Biofunctional Quantum Dots: Controlled Conjugation for Multiplexed Biosensors. *ACS Nano* **5**, 5286–5290 (2011).
13. Wu, P., Zhao, T., Wang, S. & Hou, X. Semiconductor quantum dots-based metal ion probes. *Nanoscale* **6**, 43–64 (2014).
14. Aharonovich, I., Englund, D. & Toth, M. Solid-state single-photon emitters. *Nat. Photonics* **10**, 631–641 (2016).
15. Emin, S., Singh, S. P., Han, L., Satoh, N. & Islam, A. Colloidal quantum dot solar cells. *Sol. Energy* **85**, 1264–1282 (2011).
16. Pandey, S. & Bodas, D. High-quality quantum dots for multiplexed bioimaging: A critical review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **278**, 102137 (2020).
17. Cichy, B., Wawrzynczyk, D., Bednarkiewicz, A., Samoc, M. & Strek, W. Optical nonlinearities and two-photon excited time-resolved luminescence in colloidal quantum-confined CuInS₂/ZnS heterostructures. *RSC Adv.* **4**, 34065 (2014).
18. Ekimov, A. I., Efros, L. & Onushchenko, A. A. QUANTUM SIZE EFFECT IN SEMICONDUCTOR MICROCRYSTALS.
19. Henglein, A. Photo-Degradation and Fluorescence of Colloidal-Cadmium Sulfide in Aqueous Solution. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **86**, 301–305 (1982).
20. Brus, L. Zero-dimensional ‘excitons’ in semiconductor clusters. *IEEE J. Quantum Electron.* **22**, 1909–1914 (1986).
21. Brus, L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.* **80**, 4403–4409 (1984).
22. Efros, A. L. & Rosen, M. The Electronic Structure of Semiconductor Nanocrystals. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 475–521 (2000).

23. Chatterjee, R., Pavlovets, I. M., Aleshire, K. & Kuno, M. Single Semiconductor Nanostructure Extinction Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **122**, 16443–16463 (2018).
24. Miller, D. A. B. *et al.* Band-Edge Electroabsorption in Quantum Well Structures: The Quantum-Confined Stark Effect. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2173–2176 (1984).
25. Heiba, Z. K., Mohamed, M. B., Imam, N. G. & Mostafa, N. Y. Optical and electrical properties of quantum composite of polyvinyl alcohol matrix with CdSe quantum dots. *Colloid Polym. Sci.* **294**, 357–365 (2016).
26. Heiba, Z. K., Mohamed, M. B. & Imam, N. G. Structural tuning of CdS nanoparticles with nucleation temperature and its reflection on the optical properties. *J. Mol. Struct.* **1094**, 91–97 (2015).
27. Olejniczak, A., Rich, R., Gryczynski, Z. & Cichy, B. Non-excitonic defect-assisted radiative transitions are responsible for new D-type blinking in ternary quantum dots. *Nanoscale Horiz.* **7**, 63–76 (2022).
28. Babentsov, V. & Sizov, F. Defects in quantum dots of IIB–VI semiconductors. *Opto-Electron. Rev.* **16**, (2008).
29. Mroziewicz, B. External cavity wavelength tunable semiconductor lasers - a review. *Opto-Electron. Rev.* **16**, (2008).
30. Kuçur, E., Bücking, W., Giernoth, R. & Nann, T. Determination of Defect States in Semiconductor Nanocrystals by Cyclic Voltammetry. *J. Phys. Chem. B* **109**, 20355–20360 (2005).
31. Valavanis, A., Grier, A., Cooper, J., Evans, C. & Harrison, P. Quantum Wells, Wires and Dots (QWWAD): Free and open-source simulation tools for intersubband devices.
32. Petryayeva, E., Algar, W. R. & Medintz, I. L. Quantum Dots in Bioanalysis: A Review of Applications across Various Platforms for Fluorescence Spectroscopy and Imaging. *Appl. Spectrosc.* **67**, 215–252 (2013).
33. Samuel, B. *et al.* Surface defect assisted broad spectra emission from CdSe quantum dots for white LED application. *Mater. Res. Express* **5**, 025009 (2018).
34. Silva, F. O. *et al.* Effect of surface ligands on the optical properties of aqueous soluble CdTe quantum dots. (2012).
35. Effect of Ligands and Solvents on the Stability of Electron Charged CdSe Colloidal Quantum Dots. *J Phys Chem C* (2021).
36. Zhou, J., Liu, Y., Tang, J. & Tang, W. Surface ligands engineering of semiconductor quantum dots for chemosensory and biological applications. *Mater. Today* **20**, 360–376 (2017).
37. Kilina, S. V., Tamukong, P. K. & Kilin, D. S. Surface Chemistry of Semiconducting Quantum Dots: Theoretical Perspectives. *Acc. Chem. Res.* **49**, 2127–2135 (2016).
38. Regulacio, M. D. *et al.* Aqueous synthesis of highly luminescent AgInS₂–ZnS quantum dots and their biological applications. *Nanoscale* **5**, 2322 (2013).
39. Reiss, P., Protiere, M. & Li, L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. (2009).
40. Zhou, Y. Harnessing the properties of colloidal quantum dots in luminescent solar concentrators. *Chem Soc Rev* (2018).
41. *Core/Shell Quantum Dots: Synthesis, Properties and Devices.* (Springer, Cham, 2020).
42. Clapp, A. R., Goldman, E. R. & Mattoussi, H. Capping of CdSe–ZnS quantum dots with DHLA and subsequent conjugation with proteins.
43. Linkov, P. High Quantum Yield CdSe/ZnS/CdS/ZnS Multishell Quantum Dots for Biosensing and Optoelectronic Applications. *Mater. Today* (2016).
44. Leonard, D., Krishnamurthy, M., Reaves, C. M., Denbaars, S. P. & Petroff, P. M. Direct formation of quantum-sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3203–3205 (1993).
45. Murray, C. B., Norris, D. J. & Bawendi, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706–8715 (1993).

46. Nakanishi, T., Ohtani, B. & Uosaki, K. Fabrication and Characterization of CdS-Nanoparticle Mono- and Multilayers on a Self-Assembled Monolayer of Alkanedithiols on Gold. *J. Phys. Chem. B* **102**, 1571–1577 (1998).
47. Chen, D. & Gao, L. Microemulsion-mediated synthesis of cadmium zinc sulfide nanocrystals with composition-modulated optical properties. *Solid State Commun.* **133**, 145–150 (2005).
48. Achtstein, A. W. *et al.* Linear Absorption in CdSe Nanoplates: Thickness and Lateral Size Dependency of the Intrinsic Absorption. *J. Phys. Chem. C* **119**, 20156–20161 (2015).
49. Subila, K. B., Kishore Kumar, G., Shivaprasad, S. M. & George Thomas, K. Luminescence Properties of CdSe Quantum Dots: Role of Crystal Structure and Surface Composition. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2774–2779 (2013).
50. Ogawa, T., Kuzuya, T., Hamanaka, Y. & Sumiyama, K. Synthesis of Ag–In binary sulfide nanoparticles—structural tuning and their photoluminescence properties. (2010).
51. Pradhan, N., Reifsnnyder, D., Xie, R., Aldana, J. & Peng, X. Surface Ligand Dynamics in Growth of Nanocrystals.
52. Kameyama, T. *et al.* Controlling the Electronic Energy Structure of ZnS–AgInS₂ Solid Solution Nanocrystals for Photoluminescence and Photocatalytic Hydrogen Evolution. *J Phys Chem C* (2015).
53. Liu, X. Synthesis of high quality and stability CdS quantum dots with overlapped nucleation-growth process in large scale. *J. Colloid Interface Sci.* (2011).
54. Zheng, J. *et al.* Correlation between the Photoluminescence and Oriented Attachment Growth Mechanism of CdS Quantum Dots.
55. Zhao, H., Chaker, M. & Ma, D. Bimodal Photoluminescence during the Growth of PbS Quantum Dots.
56. Talapin, D. V. *et al.* CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core–Shell–Shell Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **108**, 18826–18831 (2004).
57. Huang, X. Rational design of colloidal core/shell quantum dots for optoelectronic applications. (2020).
58. Pearson, R. Hard and Soft Acids and Bases. **85**,.
59. Shrestha, A., Batmunkh, M., Tricoli, A., Qiao, S. Z. & Dai, S. Near-Infrared Active Lead Chalcogenide Quantum Dots: Preparation, Post-Synthesis Ligand Exchange, and Applications in Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 5202–5224 (2019).
60. Wei, N. *et al.* Characterization of the Ligand Exchange Reactions on CdSe/ZnS QDs by Capillary Electrophoresis. *Langmuir* **35**, 4806–4812 (2019).
61. Efros, Al. L. & Rosen, M. Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1110–1113 (1997).
62. Seabury, A. G. *et al.* Blinking characteristics of organic fluorophores for blink-based multiplexing. *Commun. Chem.* **7**, 18 (2024).
63. Kuno, M., Fromm, D. P., Hamann, H. F., Gallagher, A. & Nesbitt, D. J. Nonexponential “blinking” kinetics of single CdSe quantum dots: A universal power law behavior. *J. Chem. Phys.* **112**, 3117–3120 (2000).
64. Galland, C. *et al.* Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots. *Nature* **479**, 203–207 (2011).
65. Efros, Al. L. & Rosen, M. Quantum size level structure of narrow-gap semiconductor nanocrystals: Effect of band coupling. *Phys. Rev. B* **58**, 7120–7135 (1998).
66. Yuan, G., Gómez, D. E., Kirkwood, N., Boldt, K. & Mulvaney, P. Two Mechanisms Determine Quantum Dot Blinking. *ACS Nano* **12**, 3397–3405 (2018).
67. Galland, C. *et al.* Lifetime blinking in nonblinking nanocrystal quantum dots. *Nat. Commun.* **3**, 908 (2012).
68. Chen, Y. *et al.* “Giant” Multishell CdSe Nanocrystal Quantum Dots with Suppressed Blinking. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5026–5027 (2008).

69. Frantsuzov, P. A., Volkán-Kacsó, S. & Jankó, B. Model of Fluorescence Intermittency of Single Colloidal Semiconductor Quantum Dots Using Multiple Recombination Centers. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 207402 (2009).
70. Zhao, J., Nair, G., Fisher, B. R. & Bawendi, M. G. Challenge to the Charging Model of Semiconductor-Nanocrystal Fluorescence Intermittency from Off-State Quantum Yields and Multiexciton Blinking. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 157403 (2010).
71. Rosen, S., Schwartz, O. & Oron, D. Transient Fluorescence of the Off State in Blinking CdSe/CdS/ZnS Semiconductor Nanocrystals Is Not Governed by Auger Recombination. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 157404 (2010).
72. Cordones, A. A. & Leone, S. R. Mechanisms for charge trapping in single semiconductor nanocrystals probed by fluorescence blinking. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3209 (2013).
73. Moerner, W. E. & Fromm, D. P. Methods of single-molecule fluorescence spectroscopy and microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3597–3619 (2003).
74. Giblin, J. & Kuno, M. Nanostructure Absorption: A Comparative Study of Nanowire and Colloidal Quantum Dot Absorption Cross Sections. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 3340–3348 (2010).
75. Beier, H. T. & Ibey, B. L. Experimental Comparison of the High-Speed Imaging Performance of an EM-CCD and sCMOS Camera in a Dynamic Live-Cell Imaging Test Case. *PLoS ONE* **9**, e84614 (2014).
76. Kuno, M., Fromm, D. P., Hamann, H. F., Gallagher, A. & Nesbitt, D. J. “On”/“off” fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots. *J. Chem. Phys.* **115**, 1028–1040 (2001).
77. Becker, W. *et al.* Time-resolved detection and identification of single analyte molecules in microcapillaries by time-correlated single-photon counting (TCSPC). *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 1835–1841 (1999).
78. Trinh, C. T., Minh, D. N., Ahn, K. J., Kang, Y. & Lee, K.-G. Verification of Type-A and Type-B-HC Blinking Mechanisms of Organic–Inorganic Formamidinium Lead Halide Perovskite Quantum Dots by FLID Measurements. *Sci. Rep.* **10**, 2172 (2020).
79. Savage, N. Single-photon counting. *Nat. Photonics* **3**, 738–739 (2009).
80. Vicidomini, G., Bianchini, P. & Diaspro, A. STED super-resolved microscopy. *Nat. Methods* **15**, 173–182 (2018).
81. Almada, P., Culley, S. & Henriques, R. PALM and STORM: Into large fields and high-throughput microscopy with sCMOS detectors. *Methods* **88**, 109–121 (2015).
82. Bazylewski, P., Ezugwu, S. & Fanchini, G. A Review of Three-Dimensional Scanning Near-Field Optical Microscopy (3D-SNOM) and Its Applications in Nanoscale Light Management. *Appl. Sci.* **7**, 973 (2017).
83. *Quantum Dot Molecules*. vol. 14 (Springer New York, New York, NY, 2014).
84. Panfil, Y. E., Shamalia, D., Cui, J., Koley, S. & Banin, U. Electronic coupling in colloidal quantum dot molecules; the case of CdSe/CdS core/shell homodimers. *J. Chem. Phys.* **151**, 224501 (2019).
85. Reich, K. V. & Shklovskii, B. I. Exciton Transfer in Array of Epitaxially Connected Nanocrystals. *ACS Nano* **10**, 10267–10274 (2016).
86. Robledo, L. *et al.* Conditional Dynamics of Interacting Quantum Dots. *Science* **320**, 772–775 (2008).
87. Pacifici, D., Lezec, H. J. & Atwater, H. A. All-optical modulation by plasmonic excitation of CdSe quantum dots. *Nat. Photonics* **1**, 402–406 (2007).
88. Kagan, C. R., Murray, C. B. & Bawendi, M. G. Long-range resonance transfer of electronic excitations in close-packed CdSe quantum-dot solids. *Phys. Rev. B* **54**, 8633–8643 (1996).
89. Kagan, C. R., Murray, C. B., Nirmal, M. & Bawendi, M. G. Electronic Energy Transfer in CdSe Quantum Dot Solids. *Phys. Rev. Lett.* **76**, (1996).
90. Kagan, C. R., Lifshitz, E., Sargent, E. H. & Talapin, D. V. Building devices from colloidal quantum dots. *Science* **353**, aac5523 (2016).

91. Erdem, O. *et al.* Orientation-Controlled Nonradiative Energy Transfer to Colloidal Nanoplatelets: Engineering Dipole Orientation Factor. *Nano Lett.* **19**, 4297–4305 (2019).
92. Guzelturk, B., Erdem, O., Olutas, M., Kelestemur, Y. & Demir, H. V. Stacking in Colloidal Nanoplatelets: Tuning Excitonic Properties. *ACS Nano* **8**, 12524–12533 (2014).
93. Sui, X. *et al.* Zone-Folded Longitudinal Acoustic Phonons Driving Self-Trapped State Emission in Colloidal CdSe Nanoplatelet Superlattices. *Nano Lett.* **21**, 4137–4144 (2021).
94. Hughes, B. K. *et al.* Synthesis and Spectroscopy of PbSe Fused Quantum-Dot Dimers. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 4670–4679 (2014).
95. Cui, J. *et al.* Colloidal quantum dot molecules manifesting quantum coupling at room temperature. *Nat. Commun.* **10**, 5401 (2019).
96. Ondry, J. C., Hauwiller, M. R. & Alivisatos, A. P. Dynamics and Removal Pathway of Edge Dislocations in Imperfectly Attached PbTe Nanocrystal Pairs: Toward Design Rules for Oriented Attachment. *ACS Nano* **12**, 3178–3189 (2018).
97. Koole, R., Liljeroth, P., de Mello Donegá, C., Vanmaekelbergh, D. & Meijerink, A. Electronic Coupling and Exciton Energy Transfer in CdTe Quantum-Dot Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10436–10441 (2006).
98. Kim, D., Carter, S. G., Greulich, A., Bracker, A. S. & Gammon, D. Ultrafast optical control of entanglement between two quantum-dot spins. *Nat. Phys.* **7**, 223–229 (2011).
99. Loss, D. & DiVincenzo, D. P. Quantum computation with quantum dots. *Phys. Rev. A* **57**, 120–126 (1998).
100. Schedelbeck, G., Wegscheider, W., Bichler, M. & Abstreiter, G. Coupled Quantum Dots Fabricated by Cleaved Edge Overgrowth: From Artificial Atoms to Molecules. *Science* **278**, 1792–1795 (1997).
101. Battaglia, D., Blackman, B. & Peng, X. Coupled and Decoupled Dual Quantum Systems in One Semiconductor Nanocrystal. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10889–10897 (2005).
102. Mews, A., Eychmueller, A., Giersig, M., Schooss, D. & Weller, H. Preparation, characterization, and photophysics of the quantum dot quantum well system cadmium sulfide/mercury sulfide/cadmium sulfide. *J. Phys. Chem.* **98**, 934–941 (1994).
103. Deutsch, Z., Neeman, L. & Oron, D. Luminescence upconversion in colloidal double quantum dots. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 649–653 (2013).
104. Hu, Y. & Sun, Y. A Generic Approach for the Synthesis of Dimer Nanoclusters and Asymmetric Nanoassemblies. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 2213–2221 (2013).
105. Lu, Z. *et al.* Direct Assembly of Hydrophobic Nanoparticles to Multifunctional Structures. *Nano Lett.* **11**, 3404–3412 (2011).
106. Zhou, T., Dong, B., Qi, H., Lau, H. K. & Li, C. Y. One-step formation of responsive “dumbbell” nanoparticle dimers via quasi-two-dimensional polymer single crystals. *Nanoscale* **6**, 4551–4554 (2014).
107. Feng, J. *et al.* Self-Aligned Anisotropic Plasmonic Nanostructures. *Adv. Mater.* **31**, 1900789 (2019).
108. Cha, H., Yoon, J. H. & Yoon, S. Probing Quantum Plasmon Coupling Using Gold Nanoparticle Dimers with Tunable Interparticle Distances Down to the Subnanometer Range. *ACS Nano* **8**, 8554–8563 (2014).
109. Zhu, H. *et al.* Synthesis and Optical Properties of Thiol Functionalized CdSe/ZnS (Core/Shell) Quantum Dots by Ligand Exchange. *J. Nanomater.* **2014**, 1–14 (2014).
110. Kim, G.-H. *et al.* Statistical Modeling of Ligand-Mediated Multimeric Nanoparticle Assembly. *J. Phys. Chem. C* **123**, 21195–21206 (2019).
111. Hao, J., Zhou, J. & Zhang, C. A tri-n-octylphosphine-assisted successive ionic layer adsorption and reaction method to synthesize multilayered core-shell CdSe–ZnS quantum dots with extremely high quantum yield. *Chem. Commun.* **49**, 6346 (2013).
112. Mi, W. *et al.* Temperature dependent synthesis and optical properties of CdSe quantum dots. *Ceram. Int.* **38**, 5575–5583 (2012).

113. Chen, D., Li, L., Tang, F. & Qi, S. Facile and Scalable Synthesis of Tailored Silica “Nanorattle” Structures. *Adv. Mater.* **21**, 3804–3807 (2009).
114. Tan, G. L. & Liu, R. H. Preparation of pure CdSe nanocrystals through mechanical alloying. *J. Nanoparticle Res.* **12**, 605–614 (2010).
115. Nath, D., Singh, F. & Das, R. X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study. *Mater. Chem. Phys.* **239**, 122021 (2020).
116. Panfil, Y. E., Cui, J., Koley, S. & Banin, U. Complete Mapping of Interacting Charging States in Single Coupled Colloidal Quantum Dot Molecules. *ACS Nano* **16**, 5566–5576 (2022).
117. Yang, C. *et al.* Efficient, Stable, and Photoluminescence Intermittency-Free CdSe-Based Quantum Dots in the Full-Color Range. *ACS Photonics* **8**, 2538–2547 (2021).
118. Jasieniak, J., Smith, L., van Embden, J., Mulvaney, P. & Califano, M. Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* **113**, 19468–19474 (2009).
119. Bryant, G. W. & Jaskolski, W. Surface Effects on Capped and Uncapped Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **109**, 19650–19656 (2005).
120. Spanhel, L., Haase, M., Weller, H. & Henglein, A. Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5649–5655 (1987).
121. Koley, S., Cui, J., Panfil, Y. E. & Banin, U. Coupled Colloidal Quantum Dot Molecules. *Acc. Chem. Res.* **54**, 1178–1188 (2021).
122. Knowles, K. E., McArthur, E. A. & Weiss, E. A. A Multi-Timescale Map of Radiative and Nonradiative Decay Pathways for Excitons in CdSe Quantum Dots. *ACS Nano* **5**, 2026–2035 (2011).
123. Rabouw, F. T. *et al.* Delayed Exciton Emission and Its Relation to Blinking in CdSe Quantum Dots. *Nano Lett.* **15**, 7718–7725 (2015).
124. Sher, P. H. *et al.* Power law carrier dynamics in semiconductor nanocrystals at nanosecond timescales. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 101111 (2008).
125. Jones, M., Lo, S. S. & Scholes, G. D. Quantitative modeling of the role of surface traps in CdSe/CdS/ZnS nanocrystal photoluminescence decay dynamics. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106**, 3011–3016 (2009).
126. Cheng, C., Li, J. & Cheng, X. Photoluminescence lifetime and absorption spectrum of PbS nanocrystal quantum dots. *J. Lumin.* **188**, 252–257 (2017).
127. Kratzer, P. & Duisburg-Essen, U. Monte Carlo and kinetic Monte Carlo methods – a tutorial.
128. Landau, D. P. & Binder, K. A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics, Third Edition.
129. Efros, A. L. & Nesbitt, D. J. Origin and control of blinking in quantum dots. *Nat. Nanotechnol.* **11**, 661–671 (2016).
130. Empedocles, S. A. & Bawendi, M. G. Quantum-Confined Stark Effect in Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots. *Science* **278**, 2114–2117 (1997).
131. Sharma, D. K. *et al.* Single-particle spectroscopy of I–III–VI semiconductor nanocrystals: spectral diffusion and suppression of blinking by two-color excitation. *Nanoscale* **8**, 13687–13694 (2016).
132. Bennett, A. J. *et al.* Giant Stark effect in the emission of single semiconductor quantum dots. *Appl Phys Lett* (2024).
133. Koley, S. *et al.* Photon correlations in colloidal quantum dot molecules controlled by the neck barrier. *Matter* **5**, 3997–4014 (2022).
134. Dai, J. *et al.* Charge Transport between Coupling Colloidal Perovskite Quantum Dots Assisted by Functional Conjugated Ligands. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 5754–5758 (2018).
135. Li, J. *et al.* The role of surface charges in the blinking mechanisms and quantum-confined Stark effect of single colloidal quantum dots. *Nano Res.* **15**, 7655–7661 (2022).

136. Rodary, G. *et al.* Real Space Observation of Electronic Coupling between Self-Assembled Quantum Dots. *Nano Lett.* **19**, 3699–3706 (2019).
137. De Mello Donegá, C. & Koole, R. Size Dependence of the Spontaneous Emission Rate and Absorption Cross Section of CdSe and CdTe Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C* **113**, 6511–6520 (2009).
138. Cragg, G. E. & Efros, A. L. Suppression of Auger Processes in Confined Structures. *Nano Lett.* **10**, 313–317 (2010).