



INSTYTUT NISKICH TEMPERATUR I BADAŃ STRUKTURALNYCH

IM. WŁODZIMIERZA TRZEBIATOWSKIEGO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

**Wpływ domieszkowania metalami przejściowymi
na procesy optyczne w kwazi-dwuwymiarowych
koloidalnych nanopłytkach selenku kadmu**

Mgr inż. Piotr Żemojtel

Rozprawa doktorska w formie monografii
wykonana w Oddziale Spektroskopii Optycznej
INTiBS PAN pod kierunkiem
prof. dr hab. Wiesława Stręka

Wrocław 2026

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania Promotorowi, prof. dr. hab. Wiesławowi Strękowi, za merytoryczne wsparcie, poświęcony czas oraz nieocenione wskazówki towarzyszące realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej, a także za pełnienie roli naukowego drogowskazu i dawanie przykładu rzetelności oraz pracowitości, bez których powstanie tej pracy nie byłoby możliwe.

Wyrazy wdzięczności kieruję również do promotora pracy magisterskiej, dr inż. Łukasza Radościńskiego, za inspirujące rozmowy i cenne sugestie naukowe, zachęcenie mnie do podjęcia dalszej ścieżki akademickiej poprzez aplikowanie o realizację studiów doktoranckich w instytucie oraz za stałą motywację do poszerzania moich horyzontów badawczych.

Dziękuję Współpracownikom i Członkom zespołów badawczych za pomoc eksperymentalną, inspirujące dyskusje oraz życzliwą atmosferę pracy, w szczególności dr. Piotrowi Woźniakowi oraz dr. Oleksijowi Bezkrovnemu za wykonanie wysokiej jakości obrazów TEM, dr. Bogusławowi Macalikowi za pomoc przy pomiarach absorpcji, a także mgr. inż. Robertowi Kowalskiemu za wiele godzin rozmów oraz wsparcie przy pomiarach luminescencji czasowo-rozdzielczej.

Podziękowania kieruję także do Kolegów z zespołu badawczego: dr. inż. Adama Olejniczaka za wprowadzenie mnie w tematykę koloidalnych kropek kwantowych oraz pomiary z pojedynczych cząstek, dr. Rafała Kosmana za wprowadzenie w pracę laboratoryjną. Podziękowania kieruję również do mgr. inż. Jastina Popławskiego, którego sam miałem okazję wprowadzać do laboratorium, za niezliczone godziny wspólnej pracy wieczorami oraz wspólne dyskusje o cesarstwie rzymskim przy dźwiękach breakcore'u. Chciałbym również serdecznie podziękować wszystkim współautorom publikacji powstałych w trakcie realizacji niniejszej rozprawy za przekazaną wiedzę, poświęcony czas oraz owocną współpracę naukową.

Szczególne i osobiste podziękowania kieruję do dr. hab. inż. Bartłomieja Cichego, pomysłodawcy niniejszej pracy, za nieskończone pokłady cierpliwości, wielokrotne i wytrwałe wyjaśnianie tych samych zagadnień aż do ich pełnego zrozumienia, a także za możliwość współpracy przy projekcie NCN *Inter quantum dots near-field mediated energy/charge transfers — introduction to quantum neural networks and computation based on configu-*

rations (nr 2018/30/E/ST3/00580). Nauczyłem się od niego postawy prawego człowieka, nie tylko w kontekście naukowym.

Dziękuję Pracownikom Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk za zapewnienie dostępu do infrastruktury badawczej oraz stworzenie sprzyjających warunków do pracy naukowej, w szczególności dr hab. Małgorzacie Samsel-Czekale (prof. INTiBS PAN) za wielogodzinne rozmowy i cenne wskazówki dotyczące interpretacji wyników oraz zagadnień technicznych metod obliczeniowych, prof. dr. hab. Przemysławowi Dereniowi, kierownikowi Oddziału Spektroskopii Optycznej, za żywe zainteresowanie i wsparcie mojej pracy, a także Dyrektorowi Instytutu, prof. dr. hab. Dariuszowi Kaczorowskiemu, za umożliwienie mi dokończenia rozprawy doktorskiej w instytucie pomimo znacznego opóźnienia jej realizacji spowodowanego narodzinami mojej córki.

Słowa wdzięczności kieruję również do dr hab. Anny Łukowiak (prof. INTiBS PAN) za wieloletnie współdzielenie pokoju w instytucie, życzliwość oraz codzienne wsparcie okazywane w trakcie realizacji doktoratu.

Obliczenia numeryczne w większości wykonano przy użyciu zasobów obliczeniowych udostępnionych przez Wrocławskie Centrum Sieciowo-Superkomputerowe (WCSS, <https://wcss.pl>), w ramach grantu NCN (nr 2018/30/E/ST3/00580).

Dziękuję również Bratu, za życzliwość i wsparcie, Przyjaciołom za zrozumienie i obecność w trakcie realizacji pracy doktorskiej. Przede wszystkim dziękuję mojej rodzinie — Karolinie, za pomoc przy składaniu pracy i rysunkach, nieskończone pokłady cierpliwości i trwanie przy mnie, w momentach, gdy było ciężko. Dziękuję również córce Zofii, która chociaż jeszcze tego nie wie, stanowiła dla mnie źródło motywacji i wsparcia na tej drodze. Podziękowania kieruję również do mojego taty, który był mi głosem rozsądku podczas ostatnich miesięcy i mam nadzieję, że przyniosę tym chociaż trochę dumy.

Na koniec, chciałbym podziękować mojej Mamie, która chociaż nie doczekała się tej dysertacji, jako pierwsza tknęła mnie aby zainteresować się chemią, jeszcze gdy byłem dzieckiem. Dziękuję, za dar życia, miłość okazywaną mi przez te wszystkie lata i przepraszam, że to tyle trwało. Cieszę się, że zdążyłaś chociaż poznać wnuczkę. Mam wrażenie jakbym przez ostatnie pół roku poruszał się jak sparaliżowany, ale rzeczywiście zawinił nawyk kończenia wszystkiego na ostatnią chwilę. Obiecuję już nie marnować czasu.

*„Proszę bardzo, służę Ci następną definicję, niezmiernie wzniosłą i szlachetną.
Rozum jest to umiejętność wykorzystywania potencjału otaczającego nas świata,
bez uciekania się do zniszczenia tego świata.”*

A. i B. Strugaccy, Piknik na skraju drogi

Streszczenie

Przedmiotem rozprawy są właściwości emisji defektowej i zmiany dynamiki rekombinacji wywołane domieszkowaniem koloidalnych nanopłytek CdSe jonami Cu i Ag. Te kwazi-dwuwymiarowe nanostruktury łączą atomowo zdefiniowaną grubość, dotąd zarezerwowaną dla studni kwantowych wytwarzanych epitaksjalnie, z przetwarzalnością właściwą nanocząstkom koloidalnym. Dynamika optyczna takich struktur na poziomie pojedynczych nanokryształów pozostaje słabo poznana, a synteza koloidalna pozwala dodatkowo przekształcać je po wytworzeniu, na przykład w nanopierścienie, czego nie umożliwiają techniki epitaksjalne. Domieszkowanie takich nanostruktur jonami Cu lub Ag nie sprowadza się do prostego podstawienia. Wprowadzenie pojedynczego jonu wywołuje naprężenia ściskające i rozciągające mieszające podpasma walencyjne, tworzy defekty punktowe i zmienia chemię powierzchni, od której zależy statystyka procesów optycznych. Powstające stany defektowe wychwytyują nośniki oraz otwierają promieniste i bezpromieniste procesy rekombinacji konkurujące z emisją ekscytonową.

Celem pracy jest scharakteryzowanie i wyjaśnienie skutków, jakie w nanopłytkach CdSe wywołują jony Cu i Ag: preferencji w tworzeniu defektów punktowych, zaburzeń struktury i zmian w kinetyce relaksacji ekscytonu, rozpatrywanych na tle chemii CdSe i obu domieszek. Otwarte pozostaje pytanie, na ile te jony są dopasowane do matrycy nie tylko pod względem promienia jonowego, lecz także stopnia utlenienia i preferowanego położenia w sieci. Badania prowadzono, łącząc precyzyjną syntezę, modyfikację geometrii nanostruktury, obliczenia *ab initio* i spektroskopię pojedynczych cząstek, aby powiązać obserwowane pasma fotoluminescencji z konfiguracją defektów i ich stanami ładunkowymi przewidywanymi w obliczeniach.

Zastosowano procedury syntezy nanopłytek CdSe o różnej grubości i kontrolowanych wymiarach w płaszczyźnie. Szczególną uwagę poświęcono strukturom czterowarstwowym, dla których uzyskano najbardziej jednorodne próbki i najwyższy stopień kontroli parametrów syntezy. Domieszkowanie prowadzono jonami Cu i Ag w niskich stężeniach, ograniczających ich klasteryzację. Wzorując się na przedstawionych w literaturze protokołach kontrolowanego trawienia, otrzymano nanopierścienie o średnicy zależnej od pierwotnych wymiarów nanopłytek, w sposób niedostępny technikom epitaksjalnym. Zmiana kształtu wpływa na profil potencjału i dostępność stanów powierzchniowych. Same nanopierścienie okazały się jednak zbyt podatne na fotodegradację, by przeprowadzić na nich wiarygodną analizę dynamiki emisji. Kontrola wymiarów w płaszczyźnie przekłada się na strojenie położenia i szerokości pasma emisji.

Domieszkowane nanopłytki czterowarstwowe wytypowano do badań kinetyki dlatego, że wąskie zielone pasmo ekscytonowe i szerokie pasmo defektowe przesunięte ku czerwieni są dobrze rozdzielone spektralnie i wyraźnie różnią się czasami zaniku, co widać

już w pomiarze z roztworu koloidalnego. Spektroskopia pojedynczych nanokryształów, łącząca selekcję spektralną z dwuwymiarowymi histogramami czasu zaniku i intensywności luminescencji, pozwoliła rozdzielić kinetykę obu emisji na poziomie pojedynczego emitera. Taka prezentacja danych umożliwia analizę rekombinacji promienistej, a także wnioskowanie o rekombinacji bezpromienistej w tych nanokryształach.

Emisja pojedynczych nanopłytek ma charakter nieciągły: losowo przełącza się między poziomami defektowymi i przechodzi w stan ciemny, w którym fotoluminescencja gaśnie. Mechanizm tej nieciągłości odpowiada modelowi opracowanemu wcześniej dla trójskładnikowych kropek kwantowych, w którym o nośniki konkurują procesy promieniste i pułapkowe, na co wskazuje silna antykorelacja intensywności i czasów zaniku. Dobierając domieszkę i jej stężenie, można wpływać na występowanie stanu ciemnego w sposób kontrolowany, a następnie mierzyć wywołane tym zmiany kinetyki.

Jony Cu dają dłuższą i bardziej złożoną dynamikę relaksacji, jony Ag krótszą i prostszą, między innymi za sprawą skłonności do aglomeracji na krawędziach, a różnice w emisji wynikają z proporcji między czynnymi procesami, nie z pojedynczego sztywnego stanu pułapkowego. Wynik ten wsparto obliczeniami *ab initio*, które przy silnym wpływie powierzchni i uwięzienia kwantowego w nanopłytkach wskazują raczej kierunek niż rozstrzygnięcie. Energie tworzenia i wzajemne ułożenie poziomów ładunkowych w warunkach nadmiaru i niedomiaru selenu pozwalają przypuszczać, że za emisję defektową mogą odpowiadać domieszki międzywęzłowe Ag_i i Cu_i , najprawdopodobniej w postaci kompleksów defektowych.

Izolowane poziomy defektowe, dające długie czasy zaniku i wyraźne oddzielenie spektralne od emisji ekscytonowej, czynią domieszkowane nanopłytki CdSe kandydatami na stabilne źródła światła w temperaturze pokojowej. Powiązanie fizykochemii domieszek z kinetyką pojedynczych nanokryształów dla tej klasy układów nie było wcześniej przedmiotem badań. Praca porządkuje obraz relaksacji i defektów w dwuwymiarowym CdSe i wskazuje, jak dobierać parametry syntezy pod kątem pożądanych właściwości optycznych.

Abstract

This dissertation concerns the properties of defect emission and the changes in recombination dynamics brought about by doping colloidal CdSe nanoplatelets with Cu and Ag ions. These quasi-two-dimensional nanostructures combine an atomically defined thickness, until now reserved for epitaxially grown quantum wells, with the processability characteristic of colloidal nanoparticles. The optical dynamics of such structures at the single-nanocrystal level remains poorly understood, and colloidal synthesis additionally allows them to be reshaped after growth, for instance into nanorings, which epitaxial techniques cannot achieve. Doping such nanostructures with Cu or Ag ions amounts to more than simple substitution. A single ion introduces compressive and tensile strain that mixes the valence subbands, creates point defects, and alters the surface chemistry that governs the statistics of the optical processes. The resulting defect states capture carriers and open radiative and nonradiative recombination channels that compete with excitonic emission.

The aim of this work is to characterise and explain the effects that Cu and Ag ions produce in CdSe nanoplatelets. These include the ions' preference for forming point defects, the structural perturbations they cause, and the changes in exciton relaxation kinetics, all considered against the chemistry of CdSe and of both dopants. An open question is how well these ions fit the host, not only in ionic radius but also in oxidation state and preferred position in the lattice. The study combined precise synthesis, modification of the nanostructure geometry, *ab initio* calculations, and single-particle spectroscopy in order to link the observed photoluminescence bands to the configuration of defects and to their charge states predicted by the calculations.

The work applied synthesis procedures for CdSe nanoplatelets of varying thickness and controlled in-plane dimensions. Four-monolayer structures received particular attention, as they gave the most uniform samples and the highest degree of control over the synthesis parameters. Doping used Cu and Ag ions at low concentrations that limited their clustering. Following controlled-etching protocols reported in the literature, the work obtained nanorings whose diameter depends on the original nanoplatelet dimensions, in a manner inaccessible to epitaxial techniques. The change of shape affects the potential profile and the availability of surface states. The nanorings themselves, however, proved too prone to photodegradation for a reliable analysis of their emission dynamics. Controlling the in-plane dimensions tunes the position and width of the emission band.

The doped four-monolayer nanoplatelets were chosen for the kinetic study because their narrow green excitonic band and broad red-shifted defect band are spectrally well separated and differ clearly in decay time, as is already apparent in a measurement on the colloidal solution. Single-nanocrystal spectroscopy, which combines spectral selection with

two-dimensional histograms of decay time and luminescence intensity, made it possible to separate the kinetics of the two emissions at the single-emitter level. This way of presenting the data supports the analysis of radiative recombination and also allows inferences about nonradiative recombination in these nanocrystals.

The emission of single nanoplatelets is intermittent. It switches randomly between defect levels and passes into a dark state in which the photoluminescence is quenched. The mechanism of this intermittency matches a model developed earlier for ternary quantum dots, in which radiative and trapping processes compete for the carriers, as indicated by a strong anticorrelation between intensity and decay times. By choosing the dopant and its concentration, one can influence the occurrence of the dark state in a controlled way and then measure the resulting changes in the kinetics.

Cu ions give longer and more complex relaxation dynamics, Ag ions shorter and simpler dynamics, partly because of their tendency to agglomerate at the edges. The differences in emission follow from the proportions among the active processes rather than from a single rigid trap state. This result is supported by *ab initio* calculations which, given the strong influence of the surface and of quantum confinement in the nanoplatelets, indicate a direction rather than a resolution. The formation energies and the relative ordering of the charge levels under selenium-rich and selenium-poor conditions suggest that the defect emission may originate from the interstitial dopants Ag_i and Cu_i , most likely in the form of defect complexes.

The isolated defect levels, which give long decay times and a clear spectral separation from the excitonic emission, make doped CdSe nanoplatelets candidates for stable room-temperature light sources. Linking the physicochemistry of the dopants to the kinetics of single nanocrystals has not been studied before for this class of systems. This work organises the picture of relaxation and defects in two-dimensional CdSe and shows how to choose the synthesis parameters for the desired optical properties.

Dokonania

Publikacje wchodzące w skład rozprawy:

- [1] **Piotr Żemojtel**, Bartłomiej Cichy, Wiesław Stręk, *Fine tuning of the spectroscopic properties of semiconductor CdSe nanorings by size*, *Journal of Molecular Structure*, 2026, **1351**, 144127, Elsevier, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.144127>.
- [2] Bartłomiej Cichy, **Piotr Żemojtel**, Manoj Sharma, Adam Olejniczak, Mirosława Pawlyta, Oleksii Bezkrovnyi, Marcin Nyk, *Predicated D-type blinking singularities observed in Ag-and Cu-doped CdSe quasi-2D nanoparticles — single-particle spectroscopy based on wavelength-selected photons*, w przygotowaniu.
- [3] **Piotr Żemojtel**, Bartłomiej Cichy, Dominika Wawrzyńczyk, Robert Kowalski, Piotr Woźniak, Paulina Sobierajska, Wiesław Stręk, *Nonlinear Optical Properties of Strontium-Doped Colloidal CdSe Nanoplatelets*, w przygotowaniu.

Pozostałe publikacje autora:

- [1] Łukasz Radosiński, Karolina Labus, **Piotr Żemojtel**, Jakub W. Wojciechowski, *Development and Validation of a Virtual Gelatin Model Using Molecular Modeling Computational Tools*, *Molecules*, 2019, **24**(18), 3365, <https://doi.org/10.3390/molecules24183365>.
- [2] Adam Olejniczak, Robert Tomala, **Piotr Żemojtel**, A. F. de Araujo Maia, O. Bezkrovnyi, B. Macalik, Oleg Ignatenko, D. Beben, Wiesław Stręk, *Structural and optical characteristics of synthetic diamonds at nano-, micro-and millimeter scales*, *Optics and Spectroscopy*, 2022, <https://doi.org/10.21883/OS.2022.01.51907.39-21>.
- [3] **Piotr Żemojtel**, Adam Olejniczak, Robert Tomala, Bartłomiej Cichy, Łukasz Radosiński, Alison Felix de Araujo Maia, Oleksii Bezkrovnyi, Wiesław Stręk, *Understanding Continuous Wave Laser-Induced Chemical Reactions at Micro-and Nano-Diamond-Glass Interface under Infrared Excitation*, *Materials Research Express*, 2023, **9**, 095601, IOP Publishing, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/acf8af>.

Wystąpienia konferencyjne:

Prezentacje ustne

- **Piotr Żemojtel**, Adam Olejniczak, Rafał Kosman, Bartłomiej Cichy, Wiesław Stręk, *First-principles analysis of the point-defects influence on spectroscopic properties of CdSe*, 21st International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC 2022), Wrocław, Polska, 4 – 9 września 2022.
- **Piotr Żemojtel**, Adam Olejniczak, Bartłomiej Cichy, Wiesław Stręk, *First-principles analysis of the point-defects influence on spectroscopic properties of CdSe nanoplatelets*, Defects in Two-dimensional Materials, 750th WE-Heraeus-Seminar, Physikzentrum Bad Honnef, Niemcy, 8 – 12 maja 2023.
- **Piotr Żemojtel**, Adam Olejniczak, Bartłomiej Cichy, Wiesław Stręk, *First-principles analysis of the point-defects influence on CdSe nanoplatelets spectroscopic properties*, PANIC Summer School 2023, PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference, Wrocław, Polska, 15 – 19 maja 2023.
- **Piotr Żemojtel**, Bartłomiej Cichy, Wiesław Stręk, *Tuning of the spectroscopic properties of semiconductor nanorings by size*, XVII International Conference on Molecular Spectroscopy, 22 – 25 września 2024.

Postery:

- **Piotr Żemojtel**, Adam Olejniczak, Robert Tomala, Oleg Ignatenko, Wiesław Stręk, *Broadband laser-induced white emission from micro and nano diamonds confined in glass*, 31st International Conference on Diamond and Carbon Materials, forma online, 6 – 9 września 2021
- **Piotr Żemojtel**, *Photo-induced phenomena due to continuous wave laser excitation on glass-diamond interface*, 21st International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC 2022), Wrocław, Polska, 4 – 9 września 2022.
- **Piotr Żemojtel**, Adam Olejniczak, Bartłomiej Cichy, Wiesław Stręk, *First-principles analysis of the point-defects influence on spectroscopic properties of CdSe*, International Conference on Excited States of Transition Elements, Świeradów-Zdrój, Polska, 3 – 8 września 2023.

Udział w projektach:

- *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**, Kierownik projektu: dr. hab. inż. Bartłomiej Cichy

Spis treści

1	Wstęp	1
1.1	Struktura pasmowa półprzewodników	1
1.2	Nanostruktury półprzewodnikowe	7
1.3	Wpływ domieszkowania na właściwości nanopłytek CdSe	13
1.4	Procesy relaksacji w półprzewodnikach	18
1.5	Metodyka pomiarowa	23
1.5.1	Spektroskopia absorpcyjna	23
1.5.2	Spektroskopia fotoluminescencji	24
1.5.3	Czasowo-rozdzielcza spektroskopia luminescencji	25
1.5.4	Spektroskopia pojedynczych emiterów	26
1.6	Metodyka obliczeniowa	42
1.6.1	Formalizm Kohna–Shama teorii funkcjonału gęstości (DFT)	42
1.6.2	Modelowanie defektów w superkomórce	44
1.6.3	Energia tworzenia defektu	46
2	Synteza nanopłytek CdSe	55
2.1	Konstrukcja układu do syntezy	55
2.2	Kontrola morfologii nanopłytek CdSe	56
2.2.1	Kontrola grubości	58
2.2.2	Preparatyka rozdzielania mieszaniny poreakcyjnej	59
2.3	Kontrola wymiarów i synteza nanopierścieni CdSe	60
2.4	Domieszkowanie Cu i Ag jako metoda wprowadzania stanów defektowych w nanopłytkach CdSe	63
3	Właściwości spektroskopowe roztworów koloidalnych	67
3.1	Referencyjne nanopłytki CdSe	67
3.1.1	Nanopłytki nedomieszkowane	67
3.1.2	Nanopłytki domieszkowane srebrem	68
3.1.3	Nanopłytki domieszkowane miedzią	70

3.2	Badania otrzymanych nanopłytek CdSe	73
3.2.1	Nanopłytki niedomieszkowane	73
3.2.2	Nanopierścienie CdSe	75
3.2.3	Nanopłytki domieszkowane srebrem	76
3.2.4	Nanopłytki domieszkowane miedzią	78
4	Energia tworzenia defektu	81
4.1	Rozważane defekty punktowe	81
4.1.1	Stabilność termodynamiczna i fazy pasożytnicze	81
4.1.2	Energie tworzenia defektów	83
4.1.3	Poziomy przejść termodynamicznych	85
5	Właściwości spektroskopowe cząstek pojedynczych	89
5.1	Ewolucja czasowa luminescencji pojedynczych nanopłytek	89
5.1.1	Referencyjne nanopłytki CdSe	90
5.1.2	Nanopłytki CdSe z syntezy własnej	98
5.2	Kinetyka zaniku fotoluminescencji pojedynczych nanopłytek	109
5.2.1	Rozkłady FLID z płytek niedomieszkowanych	109
5.2.2	Rozkłady FLID z płytek domieszkowanych	111
	Podsumowanie	119
A	Moduły i kod użyty do obsługi spektrofotometru StellarNet	125
B	Synteza prekursorów	127
	Spis akronimów	129
	Spis stosowanych oznaczeń	131
	Zakres wkładu autorów i współpracowników	135
	Literatura	137

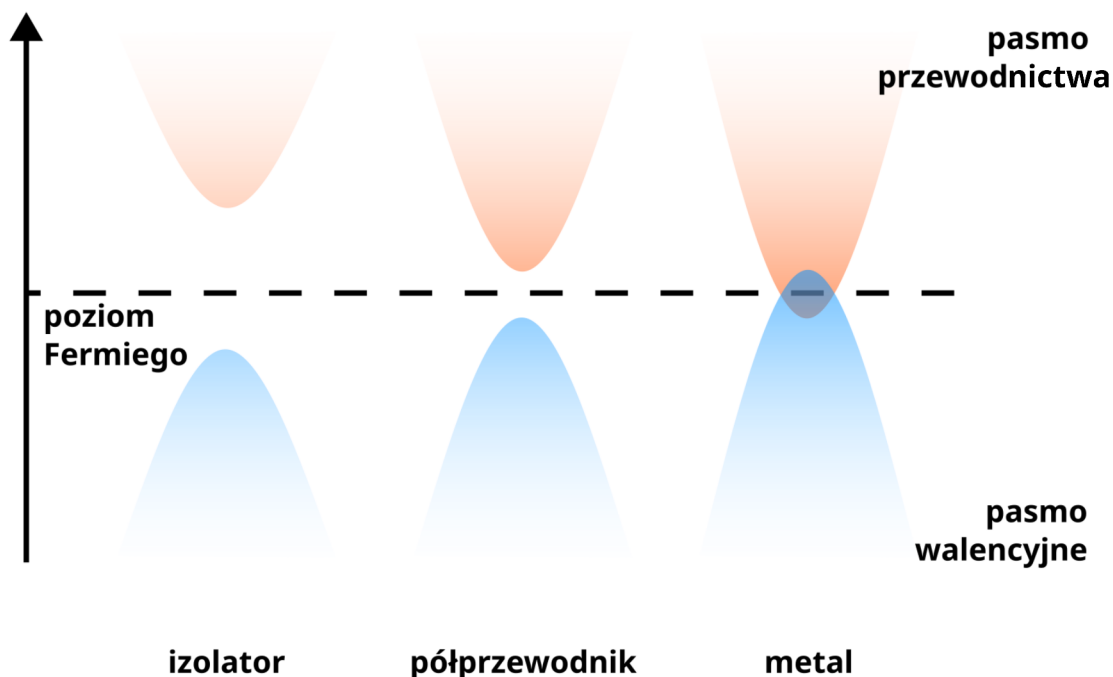
Rozdział 1

Wstęp

Przyznanie Nagrody Nobla w dziedzinie chemii w 2023 roku (M. G. Bawendi, L. E. Brus, A. I. Ekimov)¹ za syntezę i rozwój półprzewodnikowych kropek kwantowych (ang. *quantum dots*, QDs) zwieńczyło ponad 30 lat badań nad tymi układami, obejmujących zastosowania w znakowaniu biologicznym,²⁻⁴ urządzeniach optoelektronicznych⁵⁻⁷ czy ogniwach słonecznych.⁸⁻¹⁰ Rozwój syntezy i technik charakteryzacji nanokryształów z grupy II–VI pozwolił szczegółowo opisać ich właściwości spektroskopowe wynikające z efektu uwięzienia kwantowego. Dużo gorzej rozpoznane pozostają natomiast pułapki i stany defektowe, decydujące o rekombinacji bezpromienistej i wydajności emisji w tych układach.

1.1 Struktura pasmowa półprzewodników

Kryształy półprzewodnikowe to materiały, których przewodnictwo elektryczne mieści się między przewodnikami a izolatorami. Metale i półmetale nie mają przerwy wzbronionej, a izolatory mają ją zazwyczaj szerszą niż 3 eV. Rysunek 1.1 ilustruje przerwę wzbronioną, czyli minimalną energię potrzebną do wzbudzenia elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Proces ten zachodzi przez absorpcję fotonu lub termicznie, a w paśmie walencyjnym pozostaje wówczas dodatnio naładowana dziura. Gdy przerwa wzbroniona jest węższa niż 1,63 eV, materiał absorbuje cały zakres widzialny i dlatego w postaci objętościowej wydaje się czarny.



Rysunek 1.1: Schematyczny rysunek modelu pasmowego. Przerwa wzbroniona to zakres energii między pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa. Poziom Fermiego (E_F) oznacza energię, dla której prawdopodobieństwo zajęcia stanu przez elektron w warunkach równowagi termodynamicznej wynosi dokładnie $\frac{1}{2}$.¹¹

Stany elektronowe (e^-) w półprzewodniku opisuje się energią (E) i wektorem falowym (kwazi-pęd, $\mathbf{k}$). W przestrzeni $(\mathbf{k}, E)$ układają się one w ciągłe pasma energetyczne. W pobliżu krawędzi pasm zależność między energią a pędem przybliża parabola:¹¹

$$E = E_c + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_e}, \quad (1.1)$$

gdzie E_c to minimum pasma przewodnictwa (ang. *conduction band minimum*, CBM), m_e — masa efektywna elektronu, a $\hbar$ — stała Diraca.

Analogicznie energia stanu dziury (h^+) w paśmie walencyjnym wyraża się jako:¹¹

$$E = E_v - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_h}, \quad (1.2)$$

gdzie E_v to maksimum pasma walencyjnego (ang. *valence band maximum*, VBM), a m_h to masa efektywna dziury.

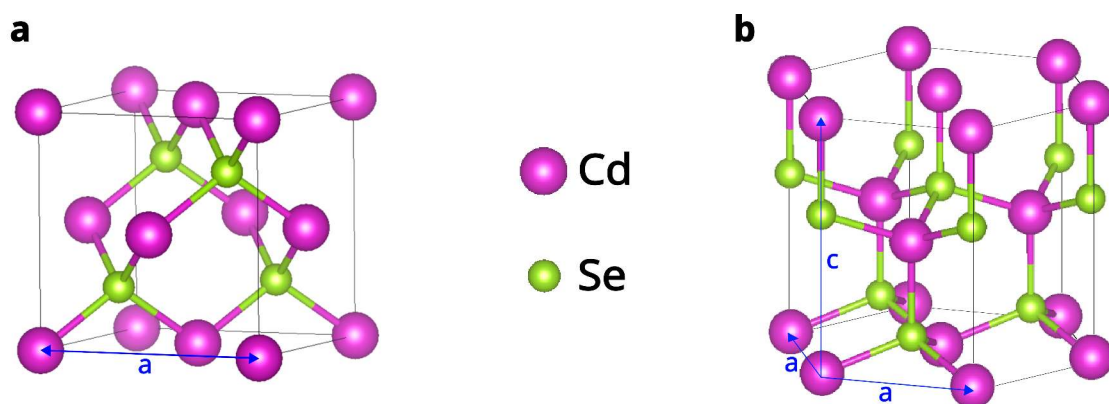
W układach molekularnych odpowiednikami CBM i VBM są kolejno LUMO (ang. *lowest unoccupied molecular orbital*) i HOMO (ang. *highest occupied molecular orbital*).

Struktura krystaliczna CdSe

Własności materiału zależą od jego struktury krystalicznej. Widać to na przykładzie węgla, który występuje w wielu odmianach alotropowych — diament, grafit, grafen, fullereny, nanorurki węglowe.¹² Mimo identycznego składu chemicznego odmiany te różnią się właściwościami fizycznymi, bo atomy inaczej układają się w komórce elementarnej. Diament krystalizuje w grupie przestrzennej $Fd\bar{3}m$, opartej na sieci sześcienniej centrowanej powierzchniowo, i tworzy czworościenną sieć atomów połączonych wiązaniami kowalencyjnymi. Dzięki tym wiązaniom diament jest twardy, a szeroka przerwa wzbroniona ($\sim 5,5$ eV) sprawia, że jest przezroczysty dla światła widzialnego i zachowuje się jak izolator elektryczny. Grafit natomiast krystalizuje w heksagonalnej grupie przestrzennej $P6_3/mmc$, a atomy węgla tworzą w niej warstwy o strukturze plastra miodu. Oddziaływania van der Waalsa między warstwami i zdelokalizowane elektrony π pozwalają na wysoką przewodność elektryczną wzdłuż płaszczyzn. Dostępne stany elektronowe w zakresie widzialnym zmieniają też jego właściwości optyczne, przez co grafit jest czarny i nieprzezroczysty.

Selenek kadmu występuje w dwóch fazach krystalicznych: sfaleryt (blenda cynkowa) i wurcyt przedstawione na rys. 1.2. Sfaleryt tworzą dwie przeplatające się podsieci sześciennie centrowane powierzchniowo (fcc), przesunięte o $\frac{1}{4}$ przekątnej przestrzennej komórki elementarnej (rys. 1.2a). Wurcyt ma dwie podsieci heksagonalne ściśle upakowane (hcp), przesunięte o $\frac{3}{8}$ stałej sieciowej wzdłuż osi c (rys. 1.2b). Fazy różnią się sekwencją ułożenia warstw atomów kadmu (Cd) i selenu (Se) — ABCABC wzdłuż kierunku $[111]$ dla sfalerytu i ABAB wzdłuż kierunku $[0001]$ dla wurcytu. Dlatego struktury pasm elektronowych obu faz różnią się, a każda z nich ma odrębne właściwości.

Syntezywane nanocząstki krystalizują w fazie sfalerytu, dlatego dalej omawiana jest tylko ta faza i jej właściwości optoelektroniczne.

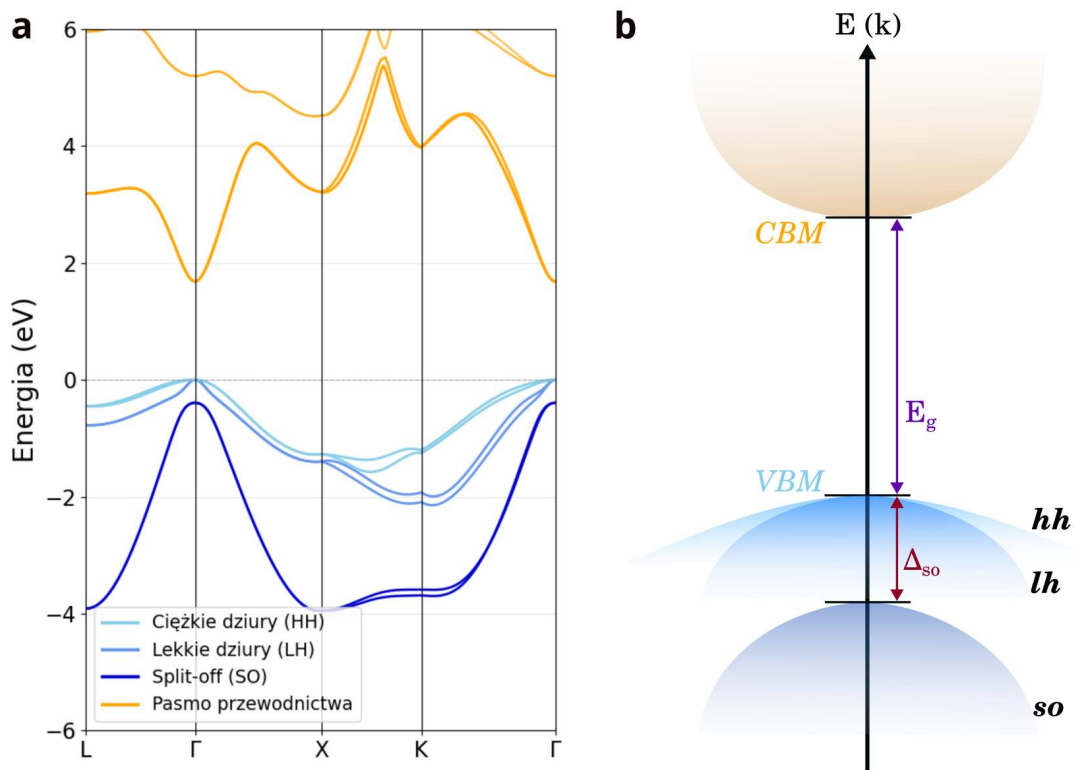


Rysunek 1.2: Struktura sfalerytu i wurcytu. (a) Dwie przeplatające się podsieci regularne ściennie centrowane (fcc). (b) Dwie podsieci heksagonalne ściśle upakowane (hcp).

Struktura elektronowa CdSe

Wektory falowe rozpinają przestrzeń odwrotną, w której okresowa struktura kryształu wyznacza sieć odwrotną o komórce prymitywnej zwanej strefą Brillouina.¹¹ Zgodnie z twierdzeniem Blocha funkcja falowa elektronu w kryształach ma postać fali płaskiej zmodyfikowanej funkcją o okresowości sieci. Stany różniące się o wektor sieci odwrotnej są wówczas równoważne, dlatego do pełnego opisu struktury pasmowej wystarcza pierwsza strefa Brillouina.¹¹ Wyróżnia się w niej punkty wysokiej symetrii sieci odwrotnej, w których pobliżu zwykle leżą ekstrema pasm energetycznych. Punkty takie jak X czy L leżą na granicy strefy i wyznaczają kierunki krystalograficzne, wzdłuż których analizuje się zmienność energii elektronów.

Spośród punktów wysokiej symetrii szczególne znaczenie ma punkt Γ w środku strefy Brillouina ($\mathbf{k} = 0$), ponieważ pęd fotonu jest pomijalny w skali strefy i przejścia optyczne zachowują wektor falowy elektronu. W półprzewodniku o przerwie prostej, takim jak CdSe, VBM i CBM leżą właśnie w punkcie Γ , a rekombinacja pary elektron–dziura zachodzi tam bez udziału fononów. Jeśli ekstrema pasm znajdują się przy różnych wektorach falowych, półprzewodnik ma przerwę skośną (np. krzem), a przejście promieniste wymaga absorpcji lub emisji fononu.



Rysunek 1.3: Struktura pasmowa sfalerytu CdSe. (a) Obliczenia metodą empirycznego pseudopotencjału.¹³ (b) Zestawienie z przybliżeniem parabolicznym w otoczeniu punktu Γ .

Struktura pasmowa CdSe, przedstawiona poglądowo na rys. 1.3a, wynika z hybrydyzacji orbitali atomowych kadmu i selenu. Dno pasma przewodnictwa ma charakter antywiązący i tworzą je głównie orbitale $5s$ kadmu ($[Kr] 4d^{10}5s^2$). Wierzchołek pasma walencyjnego ma charakter wiążący i tworzą go głównie orbitale $4p$ selenu ($[Ar] 3d^{10}4s^24p^4$).^{11,14} Pasma walencyjne nie sprowadza się jednak do pojedynczej paraboli, gdyż jego charakter sprawia, że dzieli się ono na podpasma o różnych masach efektywnych. Każde z nich wnosi odrębne przejście do pasma przewodnictwa, dlatego widma optyczne CdSe powyżej krawędzi przerwy mają bardziej złożoną strukturę niż pojedyncze przejście CBM–VBM.

Dla niezerowego wektora falowego pasmo walencyjne rozdziela się na podpasma dziur ciężkich (hh) i lekkich (lh), różniące się krzywizną, a więc i masą efektywną nośników (rys. 1.3b). W strukturze sfalerytu wierzchołki tych podpasm są zdegenerowane w punkcie Γ , a rozróżnienie między nimi ujawnia się dopiero dla $\mathbf{k} \neq 0$.¹⁵

Na pasma wpływa też oddziaływanie spin–orbita. W punkcie Γ znosi ono częściowo degenerację pasma walencyjnego i wyodrębnia pasmo rozszczepione (*split-off*) oddalone o około 0,42 eV.^{14,16}

Przejścia optyczne i transport nośników

Oddziaływanie pola elektromagnetycznego z nośnikami ładunku i procesy ich rozpraszania sprowadzają się do przejść elektronów (lub dziur) między dozwolonymi stanami w pasmach półprzewodnika. Prawdopodobieństwo takiego przejścia, określane przez złotą regułę Fermiego, zależy od siły sprzężenia stanu początkowego ze stanem końcowym i od gęstości dostępnych stanów końcowych o odpowiedniej energii.^{17,18}

Każde takie przejście musi spełniać bilans energetyczny: w procesach elastycznych nośnik zachowuje energię i zmienia tylko kierunek ruchu, a w nieelastycznych wymienia ją z fotonem lub fononem. Sama dostępność odpowiedniego poziomu energetycznego nie gwarantuje jednak, że przejście nastąpi. Decydują o tym reguły wyboru wynikające z symetrii układu i zasada zachowania pędu krystalicznego. Innymi słowy, bilans energii mówi, czy przejście jest możliwe, a symetria układu decyduje, czy faktycznie zajdzie.^{14,17}

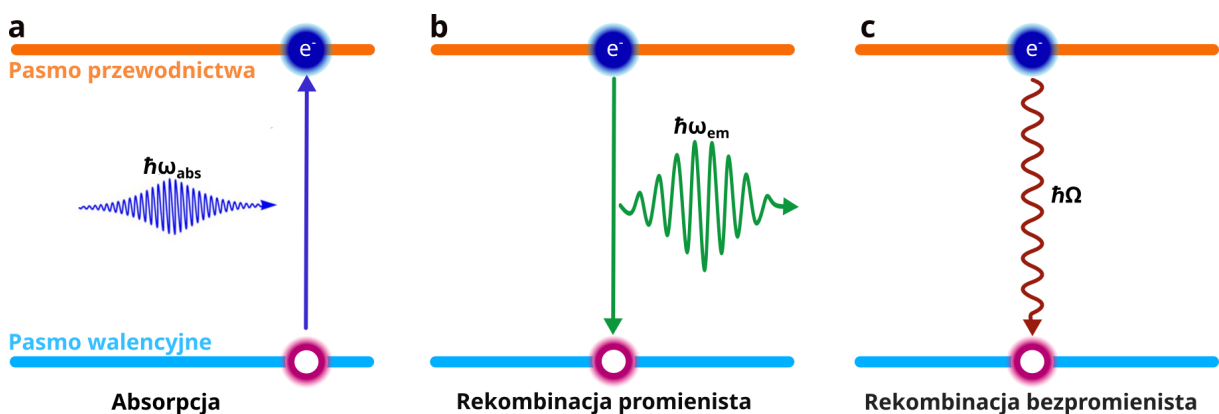
Procesy wzbudzenia i rekombinacji

Wzbudzenie optyczne generuje nośniki ładunku, które relaksują do stanu podstawowego promieniście lub bezpromieniście, co prezentuje rysunek 1.4. W półprzewodnikach przejście optyczne zachodzi, gdy energia padającego fotonu $E_{\text{abs}} = \hbar\omega_{\text{abs}} = h\nu_{\text{abs}}$ przekracza szerokość przerwy wzbronionej E_g . Pierwszym etapem jest wzbudzenie (rys. 1.4a) — przeniesienie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa i utworzenie pary elektron–dziura (e^- , h^+). W materiałach o złożonej strukturze elektronowej wzbudzenie zachodzi z różnych poziomów w pasmach i generuje nośniki o różnych energiach początkowych.^{14,19}

Kwant drgań sieci krystalicznej, o energii $E_{\text{ph}} = \hbar\Omega$, nazywa się fononem.^{14,20} Rozpraszanie nadmiaru energii przez emisję fononów do sieci określa się mianem termalizacji, a same fonony odpowiadają również za transport ciepła w materiale.

Powrót układu do stanu podstawowego zachodzi dwiema drogami. Pierwszą jest rekombinacja promienista (rys. 1.4b), w której para elektron–dziura anihiluje, a układ emituje foton o energii $E_{\text{em}} = \hbar\omega_{\text{em}} = h\nu_{\text{em}}$. Po szybkiej relaksacji wewnątrzpaśmie emisja zachodzi niemal wyłącznie z najniższego stanu wzbudzonego, niezależnie od energii fotonu wzbudzającego.¹⁹

Drugą jest rekombinacja bezpromienista (rys. 1.4c), podczas której energia wzbudzenia rozprasza się bez emisji światła, przez drgania sieci lub procesy wielocząstkowe (np. rekombinację Augera). Mechanizmy te i ich wpływ na wydajność kwantową omawia sekcja 1.4.



Rysunek 1.4: Schemat podstawowych procesów optycznych w półprzewodniku: (a) wzbudzenie — absorpcja fotonu o energii $\hbar\omega_{\text{abs}}$ generująca nośniki ładunku, (b) rekombinacja promienista z emisją fotonu o energii $\hbar\omega_{\text{em}}$, (c) rekombinacja bezpromienista, w której nadmiar energii przekazywany jest do sieci w postaci fononów o energii $\hbar\Omega$.

1.2 Nanostruktury półprzewodnikowe

Uwięzienie kwantowe nośników w nanostrukturach półprzewodnikowych modyfikuje ich właściwości optoelektroniczne względem materiału objętościowego. Dwuwymiarowa geometria koloidalnych nanopłytek (ang. *nanoplatelets*, NPLs) CdSe silnie ogranicza ruch nośników wzdłuż jednej osi. Widma absorpcji i fotoluminescencji NPLs mają dzięki temu wąskie, wyraźnie rozdzielone linie, co odróżnia je od innych nanocząstek. Opis tych zjawisk opiera się na pojęciu ekscytonu.

Ekscyton w półprzewodnikach

Para elektron–dziura powstała po wzbudzeniu optycznym może utworzyć stan związany — ekscyton — stabilizowany oddziaływaniem kulombowskim. Zależnie od siły oddziaływania między nośnikami i właściwości dielektrycznych materiału wyróżnia się dwa graniczne modele:^{14,19}

- **ekscytony Frenkla** — silnie związane, o promieniu porównywalnym z rozmiarem komórki elementarnej. Występują głównie w izolatorach i kryształach molekularnych o niskiej przenikalności dielektrycznej,
- **ekscytony Wanniera–Motta** — słabiej związane, o dużym promieniu obejmującym wiele komórek elementarnych. Występują w półprzewodnikach o wysokiej przenikalności dielektrycznej κ , takich jak CdSe, gdzie oddziaływanie kulombowskie jest silnie ekranowane.

Ekscyton Wanniera–Motta modelowany jest jako układ wodoropodobny, czyli elektronu i dziury poruszających się wokół wspólnego środka masy, a ich masa zredukowana wynosi:^{21–24}

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}, \quad (1.3)$$

gdzie m_e i m_h to masy efektywne elektronu i dziury.

Energia potrzebna do rozdzielenia ekscytonu na swobodną parę elektron–dziura to energia wiązania ekscytonu.²⁵ Parametr ten kształtuje właściwości optyczne nanocząstek koloidalnych.²³

Podobnie jak atom wodoru, ekscyton można opisać liczbami kwantowymi: główną (n), poboczną (l) i magnetyczną (m).¹⁹ W półprzewodniku objętościowym ekscytony Wanniera–Motta tworzą serię rydbergowską poziomów energetycznych, analogicznie do atomu wodoru. Energia wiązania jest odwrotnie proporcjonalna do kwadratu głównej liczby kwantowej i skalowana przez stałą Rydberga $R_y = 13,6$ eV:^{19,20}

$$E_b^{3D}(n) = \frac{m_r}{m_0 \kappa^2} \cdot \frac{R_y}{n^2}, \quad (1.4)$$

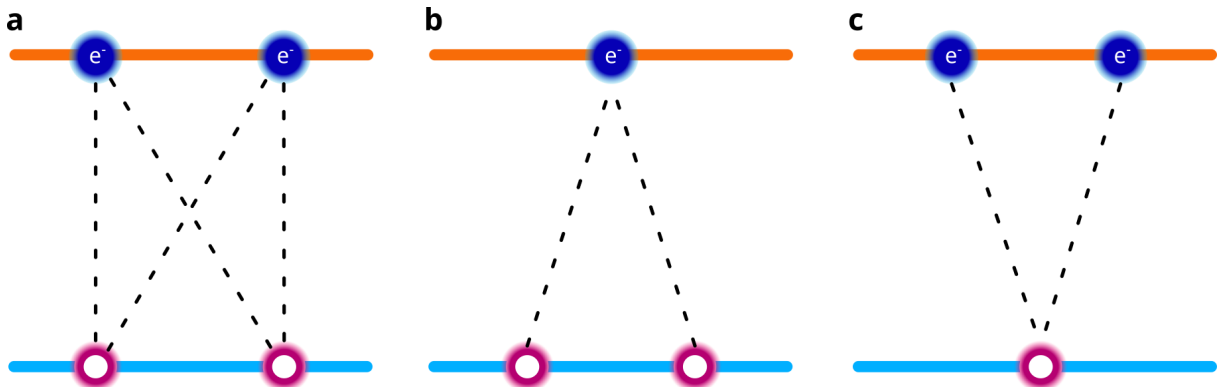
gdzie m_r to masa zredukowana ekscytynu, m_0 to masa spoczynkowa elektronu, a κ to statyczna przenikalność dielektryczna materiału.

W układach o obniżonej wymiarowości, takich jak NPL, problem wodorowy zmienia się: dla stanów dwuwymiarowych serii rydbergowskiej w mianowniku zamiast n^2 pojawia się $(n - \frac{1}{2})^2$, a ekscyton jest silniej zlokalizowany. W idealnym ograniczeniu 2D dla stanu podstawowego ($n = 1$) daje to czterokrotny wzrost energii w porównaniu z materiałem objętościowym:

$$E_b^{2D}(n) = \frac{m_r}{m_0 \kappa^2} \cdot \frac{R_y}{(n - 1/2)^2}. \quad (1.5)$$

Kompleksy ekscytonowe

Ekscytony Wanniera–Motta mogą tworzyć kompleksy wielocząstkowe, które da się rozpatrywać analogicznie do cząsteczek chemicznych lub jonów. Rolę jąder pełnią wówczas dziury (h^+), a elektrony (e^-) odpowiadają za potencjał przyciągający dziury i odpychający inne elektrony. Energia wiązania takich kompleksów silnie zależy od stosunku mas efektywnych m_e/m_h . Schematy podstawowych kompleksów przedstawia rysunek 1.5.



Rysunek 1.5: Schemat trzech podstawowych swobodnych kompleksów ekscytonowych w półprzewodniku. Od lewej: (a) biekscyton (XX), (b) trion dodatni (X^+), (c) trion ujemny (X^-).

Ekscyton swobodny (X) to układ jednego elektronu i jednej dziury (e^-, h^+). Analogicznie do cząsteczki wodoru H_2 dwa ekscytony mogą się związać w biekscyton (XX , rys. 1.5a), czyli układ dwóch par ($2e^-, 2h^+$). Dodatkowe oddziaływania kulombowskie między czterema nośnikami obniżają energię całego kompleksu: $E_{XX} < 2E_X$. Oprócz biekscytonów istnieją triony — ekscytony naładowane pojedynczym dodatkowym nośnikiem. Trion dodatni (X^+ , rys. 1.5b) to układ jednego elektronu i dwóch dziur ($e^-, 2h^+$), analogiczny do kationu H_2^+ . Trion ujemny (X^- , rys. 1.5c) to układ dwóch elektronów i jednej dziury ($2e^-, h^+$), odpowiadający anionowi H^- .²⁶

Opisane kompleksy są swobodne, to znaczy nie są związane z żadnym konkretnym miejscem w kryształ. W rzeczywistych półprzewodnikach nośniki mogą być jednak loka-

lizowane na defektach sieci, co omawia sekcja 1.3.

Efekt uwięzienia kwantowego

Charakterystyczną skalę przestrzenną ekscytynu w kryształach określa efektywny promień Bohra (a_B):²²

$$a_B = \frac{\hbar^2 \kappa}{m_r q_e^2}, \quad (1.6)$$

gdzie $\hbar$ to stała Diraca, q_e to ładunek elementarny, a m_r to masa zredukowana ekscytynu. Dla selenku kadmu $a_B \approx 5,4$ nm.²⁷ Gdy wymiar nanostruktury L staje się porównywalny lub mniejszy od a_B , ruch nośników w kryształach jest ograniczony przestrzennie. Występuje wtedy efekt uwięzienia kwantowego.

Promień Bohra ekscytynu zależy od właściwości dielektrycznych materiału. W półprzewodnikach o wysokiej przenikalności, takich jak CdSe ($\kappa \approx 9,4$), oddziaływanie kulombowskie jest silnie ekranowane, a energia wiązania ekscytynu w materiale objętościowym jest niska i a_B osiąga dużą wartość. Dzięki temu efekty uwięzienia kwantowego widać już dla nanostruktur o rozmiarach rzędu kilku nanometrów, co pozwala precyzyjnie kontrolować właściwości optyczne przez zmianę geometrii układu.

Model studni potencjału

Model studni o nieskończonej wysokości barier opisuje uwięzienie kwantowe w dowolnym kierunku nanostruktury. W NPLs uwięziona jest składowa ruchu wzdłuż osi z wyznaczonej przez grubość L , a w płaszczyźnie nośniki poruszają się swobodnie. Funkcja falowa musi wtedy znikać na brzegach nanostruktury (dla $z = 0$ i $z = L$), co ogranicza dozwolone wartości składowej wektora falowego k_z :¹⁴

$$k_z = \frac{n_z \pi}{L}, \quad (1.7)$$

gdzie n_z to liczba kwantowa uwięzienia ($n_z = 1, 2, 3, \dots$). Poziomy energii dla ruchu w tym kierunku przyjmują postać:^{14,22,27}

$$E_{n_z} = \frac{k_z^2 \hbar^2}{2m^*} = \frac{n_z^2 \pi^2 \hbar^2}{2m^* L^2}, \quad (1.8)$$

gdzie m^* to masa efektywna elektronu lub dziury. Każda wartość n_z wyznacza dno kolejnego podpasma energetycznego. Energia uwięzienia kwantowego silnie zależy od wymiaru nanostruktury ($E_{n_z} \propto L^{-2}$), co jest istotne dla NPLs, w których grubość kontroluje się co do pojedynczej warstwy atomowej.

Uwięzienie kwantowe znosi zarazem degenerację pasm dziur ciężkich i lekkich w punkcie

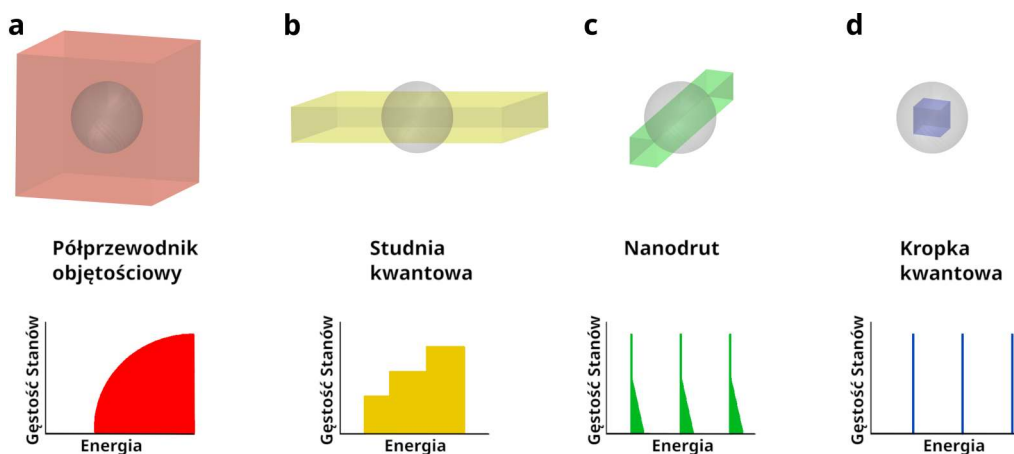
Γ . Ze wzoru (1.8) wynika, że energia uwięzienia skaluje się odwrotnie do masy efektywnej, więc wierzchołek podpasma lh (o mniejszej masie) przesuwają się mocniej w głąb pasma walencyjnego niż wierzchołek podpasma hh . W widmach absorpcji pojawiają się przez to dwa oddzielne maksima odpowiadające przejściom ekscytonowym z udziałem obu typów dziur. Emisja fotoluminescencji pochodzi niemal wyłącznie z przejścia $e-hh$, bo nośniki relaksują do stanów o najniższej energii.

Zjawisko uwięzienia dielektrycznego

Przenikalność dielektryczna CdSe ($\kappa_{in} \approx 9,4$) jest wyraźnie wyższa niż przenikalność ligandów i rozpuszczalnika organicznego otaczających koloidalne NPLs ($\kappa_{out} \approx 2$). Przy grubości $L_z = 1,2$ nm (4 ML) linie pola elektrycznego łączące elektron i dziurę przebiegają w dużej części przez ośrodek zewnętrzny o niskiej przenikalności, gdzie są słabiej ekranowane.²⁸ Wzmocnione w ten sposób oddziaływanie kulombowskie wewnątrz NPL względem materiału objętościowego nazywa się uwięzieniem dielektrycznym. Energia wiązania ekscytynu wzrasta z około 15 meV dla objętościowego CdSe do 200 meV do 250 meV dla NPLs CdSe.²⁹⁻³¹ Energia przejść rejestrowana w pomiarach optycznych zależy zarówno od uwięzienia kwantowego, jak i dielektrycznego.

Klasyfikacja nanostruktur i gęstość stanów

Wymiarowość nanostruktury określa się przez liczbę kierunków przestrzennych, w których rozmiar układu przekracza promień Bohra ekscytynu a_B . Funkcja gęstości stanów (ang. *density of states*, DOS) opisuje liczbę dostępnych stanów elektronowych na jednostkę energii. Uwięzienie kwantowe kształtuje jej przebieg, co ilustruje rysunek 1.6.



Rysunek 1.6: Klasyfikacja nanostruktur półprzewodnikowych według stopnia uwięzienia kwantowego: (a) materiał objętościowy (3D), (b) nanopłytki (2D), (c) druty kwantowe (1D), (d) kropki kwantowe (0D). Sfera oznacza promień Bohra ekscytynu. Poniżej — odpowiadające funkcje DOS.²¹

W miarę ograniczania ruchu nośników gęstość stanów zmienia swój przebieg względem materiału objętościowego (3D):

- **materiały objętościowe (3D)** — ruch nośników nie jest ograniczony w żadnym kierunku, a DOS jest funkcją ciągłą rosnącą z energią jak $\sqrt{E}$ (rys. 1.6a),²⁷
- **nanopłytki i studnie kwantowe (2D)** — uwięzienie zachodzi w jednym kierunku ($L_z \ll a_B$), a w płaszczyźnie prostopadłej nośniki poruszają się swobodnie. DOS ma wtedy przebieg schodkowy, gdzie każdy stopień odpowiada kolejnemu poziomowi uwięzienia (rys. 1.6b),²⁸
- **druty kwantowe (1D)** — ruch nośników jest ograniczony w dwóch kierunkach ($L_y, L_z \ll a_B$). DOS ma rozbieżności przy energiach odpowiadających poziomom uwięzienia i maleje między nimi jak $1/\sqrt{E}$ (rys. 1.6c),
- **kropki kwantowe (0D)** — ruch nośników jest ograniczony we wszystkich trzech kierunkach ($L_x, L_y, L_z \ll a_B$), a poziomy energii są w pełni dyskretne. DOS składa się z odizolowanych, ostrych maksimów przy dozwolonych energiach, przez co kropki kwantowe przypominają izolowane atomy (rys. 1.6d).²²

Schodkowy DOS w układach dwuwymiarowych ma charakterystyczną cechę: wysokość każdego stopnia wynosi $m^*/(\pi\hbar^2)$ i nie zależy od energii.¹⁹ Takie uporządkowanie gęstości stanów kształtuje widma absorpcji i emisji, które składają się z wąskich linii przypisanych kolejnym przejściom między podpasmami.

Termin *2D* obejmuje dwie zasadniczo różne klasy układów. Studnie kwantowe to heterostruktury epitaksjalne (np. GaAs/AlGaAs), w których uwięzienie wynika z różnicy energii pasm sąsiadujących półprzewodników. W odróżnieniu od nich, koloidalne NPLs to swobodne nanokryształy o grubości rzędu kilku monowarstw atomowych i z powierzchniami stabilizowanymi przez ligandy organiczne. Z punktu widzenia DOS oba układy są dwuwymiarowe, ale w koloidalnych NPLs uwięzienie jest silniejsze, ponieważ warstwa emitera jest cieńsza, a bariera potencjału na jej brzegach wyższa.

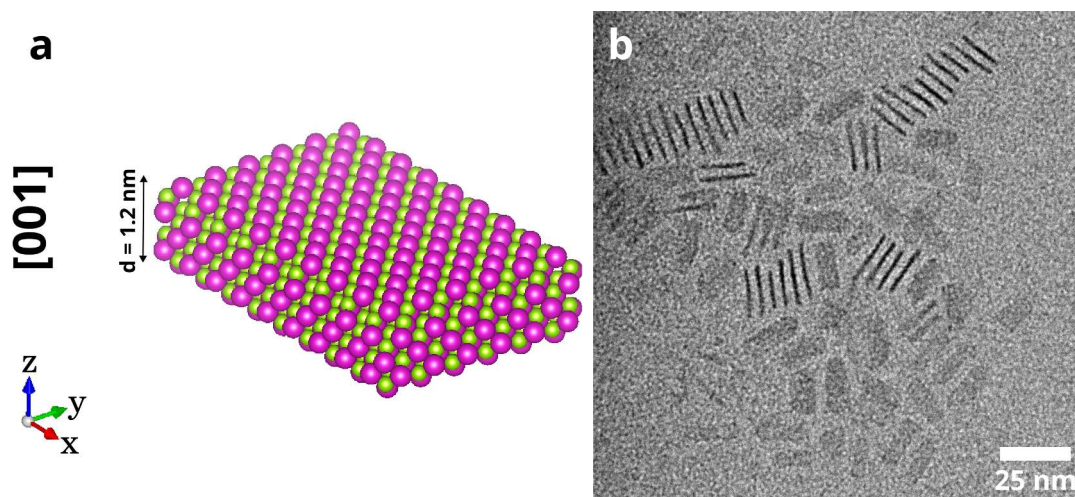
W NPL CdSe ekscyton jest zlokalizowany w kierunku uwięzienia na odcinku kilku angstromów, znacznie mniejszym od a_B materiału objętościowego. Energia wiązania przekracza $k_B T$ w temperaturze pokojowej o ponad rząd wielkości, dzięki czemu ekscyton jest stabilny termicznie.³² Silne przekrycie funkcji falowych elektronu i dziury, wymuszone ograniczeniem kwantowym w kierunku grubości, zwiększa moment dipolowy przejścia promienistego. Siła oscylatora skaluje się ponadto z polem powierzchni NPL, na której koherentnie rozciąga się ekscyton. Zjawisko to określane jest mianem gigantycznej siły oscylatora (ang. *giant oscillator strength*).³³

Koloidalne nanopłytki CdSe

Strukturalnie NPLs mają kształt prostokątnego stosu płaszczyzn Cd–Se, zakończonego z obu stron warstwą atomów Cd związanych z ligandami organicznymi. Grubość NPLs wyraża się w monowarstwach (ang. *monolayers*, ML). Zwieńczenie obu powierzchni atomami kadmu sprawia, że w literaturze spotyka się zapis $n, 5$ ML (odpowiadający n warstwom Se i $n + 1$ warstwom Cd). W dalszej części pracy używany jest zapis indeksem całkowitym, gdzie n ML oznacza liczbę warstw chłogenu.^{28,30,34} Trójwymiarowy model NPL CdSe i zdjęcie TEM próbki 4 ML przedstawia rysunek 1.7.

Pierwsze ultracienkie struktury CdSe w fazie wurcytu uzyskano metodą niskotemperaturową,³⁵ a opracowana wkrótce potem synteza koloidalnych NPLs o strukturze sfalerytu pozwoliła kontrolować grubość na poziomie pojedynczej monowarstwy.³⁶ Dalszy rozwój syntezy pozwolił uzyskiwać NPLs o grubościach od 2 do 8ML i modulować maksimum emisji w zakresie od 393 nm (3,16 eV) do 625 nm (1,98 eV).^{34,37–39} Dobór temperatury, czasu reakcji i stosunku prekursorów pozwala sterować też wzrostem w płaszczyźnie i uzyskiwać płytki o kształcie prostokątnym lub kwadratowym.⁴⁰

Wąskie pasma emisyjne (szerokość połowkowa rzędu 10 nm do 12 nm) i szeroki zakres przestrajania emisji sprawiają, że NPLs CdSe są rozważane jako materiał do diod elektroluminescencyjnych (ang. *light-emitting diode*, LED).^{41,42} Nakładanie powłok zwiększa sprawność i stabilność NPLs.^{43,44} Dwuwymiarowa geometria obniża też próg laserowania w nanokryształach koloidalnych. Działanie tych układów opiera się na wzmocnionej emisji spontanicznej (ang. *amplified spontaneous emission*, ASE). Progi ASE w NPLs CdSe należą do najniższych notowanych wśród nanomateriałów optycznych.^{29,31}



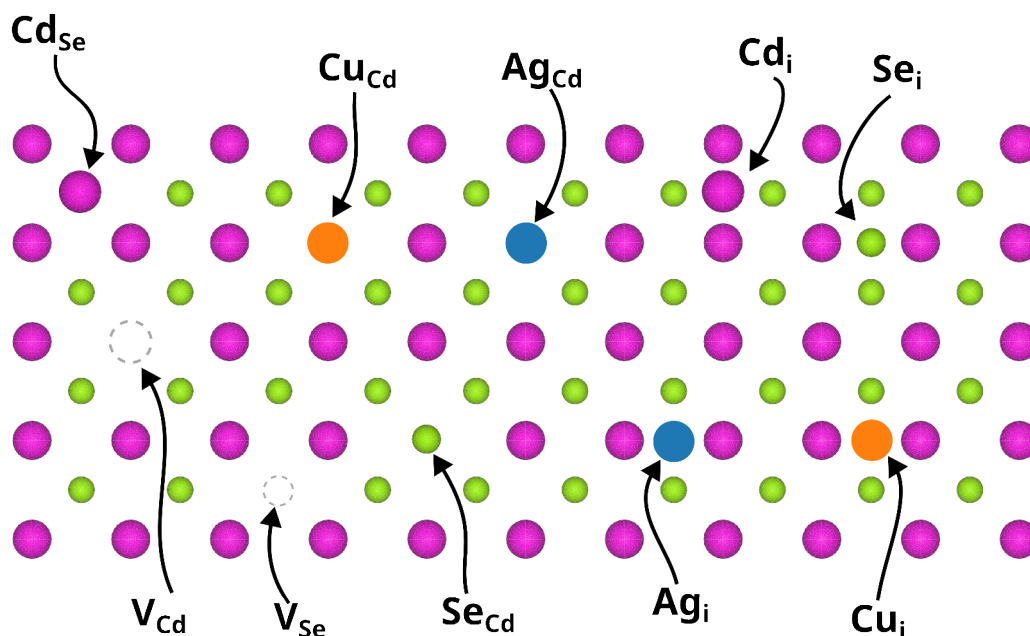
Rysunek 1.7: (a) Model struktury CdSe NPL o grubości 1,2 nm odpowiadającej 4 ML. (b) Przykładowe zdjęcie TEM jednej z próbek zsyntetyzowanych na potrzeby pracy.

1.3 Wpływ domieszkowania na właściwości nanopłytek CdSe

W idealnej sieci krystalicznej każdy atom zajmuje ściśle określone miejsce zgodnie z periodycznym potencjałem kryształu. W rzeczywistości kryształy półprzewodnikowe zawsze zawierają pewną liczbę zaburzeń tej periodyczności — defektów punktowych — których charakter i koncentracja zależą od warunków syntezy i składu materiału. Celowe wprowadzanie atomów domieszki kształtuje właściwości elektronowe i optyczne półprzewodnika przez tworzenie nowych stanów energetycznych w przerwie wzbronionej. Domieszkowanie NPLs CdSe jonami metali przejściowych, takimi jak Cu czy Ag, skutkuje pojawieniem się szerokiego pasma emisji o niższej energii niż emisja ekscytonowa — nośniki są przechwytywane przez stany domieszkowe, zanim zdążą zrekombinować ekscytonowo. Charakter tych centrów zależy od rodzaju defektu i jego umiejscowienia w sieci krystalicznej.

Defekty punktowe w sieci krystalicznej

Defekty punktowe zapisuje się zwykle w notacji Krögera–Vinka. W tym schemacie defekt oznacza się symbolem X_S^q , gdzie X to pierwiastek w miejscu defektu (lub V dla luki), S to pozycja sieciowa (Cd, Se lub i dla międzywęzła), a q to efektywny ładunek defektu względem sieci idealnej. Warianty dla domieszkowanego Cu i Ag CdSe przedstawiono na rysunku 1.8.



Rysunek 1.8: Schematyczne przedstawienie typowych defektów punktowych w sieci CdSe: luki (V_{Cd} , V_{Se}), domieszki substytucyjne (np. Ag_{Cd}) i defekty międzywęzłowe.

Wyróżnia się trzy podstawowe typy defektów:¹¹

- **luka (wakans)** — brak atomu w węźle sieci krystalicznej. Sąsiednie atomy mają wtedy niewysyczone wiązania (ang. *dangling bonds*), które zmieniają lokalną strukturę elektronową,
- **atom międzywęzłowy** — atom (macierzysty lub obcy) wciśnięty w lukę między regularnymi węzłami sieci. Taki defekt odkształca lokalnie sieć i zmienia potencjał elektrostatyczny,
- **atom substytucyjny** — obcy atom zastępujący atom macierzysty w jego węźle sieciowym. Gdy atom jednego z pierwiastków macierzystych zajmuje pozycję drugiego pierwiastka macierzystego (np. Cd w miejscu Se), mówi się o defekcie anty-strukturalnym (ang. *antisite defect*).

Oprócz pojedynczych defektów w kryształach występują też kompleksy, czyli układy dwóch lub więcej defektów punktowych w ścisłym sąsiedztwie. Parę wakansów kationowego i anionowego określa się jako defekt Schottky’ego, a układ luki i atomu międzywęzłowego — jako parę Frenkla.¹¹ Atomy domieszek często wiążą się z naturalnymi lukami w sieci, co relaksuje naprężenia i obniża energię całkowitą układu.²⁴ Takie kompleksy mogą tworzyć zarówno głębokie, jak i płytkie poziomy w przerwie wzbronionej.¹⁴ Kompensacja ładunków może dać centrum elektrycznie obojętne, choć optycznie aktywne.¹⁹

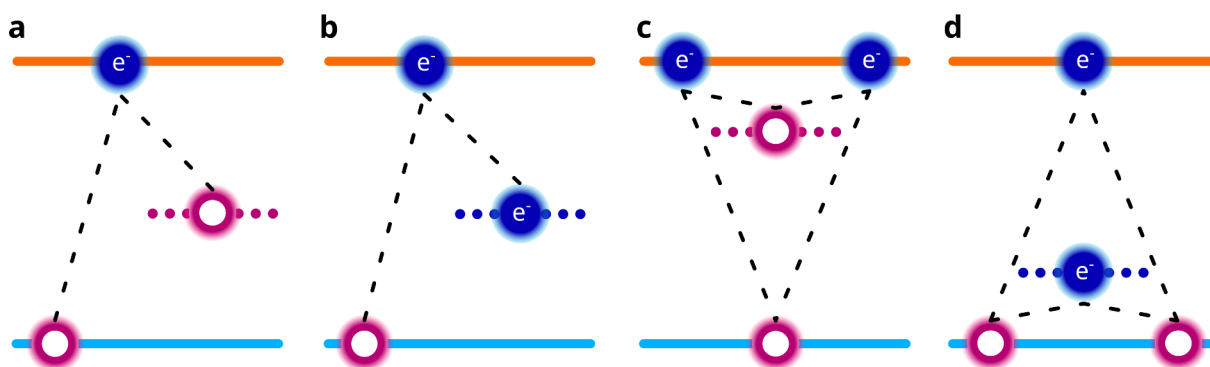
Domieszkowanie półprzewodników

Defekty punktowe zarówno modyfikują, jak i ograniczają właściwości elektronowe i optyczne półprzewodników. Półprzewodniki samoistne zawsze zawierają defekty rodzime. Kontrolowane wprowadzanie obcych atomów, czyli domieszkowanie, pozwala precyzyjnie modulować przewodnictwo i właściwości optoelektroniczne materiału.¹¹ Niepożądane defekty działają z kolei jako centra rekombinacji bezpromienistej, co obniża wydajność urządzeń, takich jak ogniwa słoneczne i diody LED.

Domieszkowanie dzieli się na dwa typy według charakteru elektrycznego wprowadzanych defektów. Donory (D , typ n) tworzą poziomy energetyczne poniżej krawędzi pasma przewodnictwa. Dla domieszek płytkich elektron z poziomu donorowego przechodzi termicznie do pasma przewodnictwa już w temperaturze pokojowej, a centrum uzyskuje ładunek dodatni ($\oplus$). Akceptory (A , typ p) tworzą poziomy powyżej krawędzi pasma walencyjnego. Elektron z pasma walencyjnego przechodzi termicznie na poziom akceptorowy i pozostawia w paśmie dziurę, a centrum uzyskuje ładunek ujemny ($\ominus$). Zjonizowane centra domieszkowe mogą wiązać swobodne nośniki lub ekscytyny, tworząc zlokalizowane kompleksy ekscytonowe.

Zlokalizowane kompleksy ekscytonowe

Cztery podstawowe kompleksy ekscytonowe na centrach domieszkowych przedstawia rysunek 1.9. Ekscyton związany ze zjonizowanym donorem (D^+X , rys. 1.9a) to układ, w którym elektron jest związany w polu dwóch centrów dodatnich — zjonizowanego donora i dziury ($\oplus, e^-, h^+$) — formalnie analogiczny do jonu H_2^+ . Ekscyton związany z akceptorem (A^-X , rys. 1.9b) tworzy elektron w polu neutralnego kompleksu akceptora z dowiązaną dziurą ($\ominus, h^+, e^-$), co odpowiada jonowi H^- . Oprócz tych kompleksów występują triony zlokalizowane na centrach domieszkowych: trion ujemny związany z donorem (D^+X^- , zapis $\oplus, 2e^-, h^+$, rys. 1.9c) i trion dodatni związany z akceptorem (A^-X^+ , zapis $\ominus, 2h^+, e^-$, rys. 1.9d). Oba odpowiadają w modelu wodoropodobnym cząsteczce H_2 .²⁶



Rysunek 1.9: Schemat czterech kompleksów ekscytonowych zlokalizowanych na centrach domieszkowych. Od lewej: (a) ekscyton związany ze zjonizowanym donorem (D^+X), (b) ekscyton związany ze zjonizowanym akceptorem (A^-X), (c) trion ujemny związany z donorem (D^+X^-), (d) trion dodatni związany z akceptorem (A^-X^+).

Umiejscowienie defektów w przerwie energetycznej

Defekty dzieli się na płytkie i głębokie w zależności od ich położenia względem krawędzi pasm. Poziomy płytkie leżą blisko krawędzi pasma przewodnictwa lub walencyjnego. Ich energia jonizacji jest niska, więc w temperaturze pokojowej jonizują się termicznie i dostarczają swobodnych nośników. W domieszkowaniu pełnią rolę donorów lub akceptorów i decydują o typie przewodnictwa.

Poziomy głębokie leżą daleko od krawędzi pasm i tworzą silnie zlokalizowany potencjał. Funkcja falowa elektronu związanego z takim defektem mieści się w obszarze porównywalnym z pojedynczą komórką elementarną.^{14,45} Z zasady nieoznaczoności Heisenberga wynika, że silna lokalizacja w przestrzeni rzeczywistej oznacza zarazem dużą rozciągłość w przestrzeni pędów — funkcja falowa defektu głębokiego składa się ze stanów z całej strefy Brillouina.^{14,46}

Osobną kategorię tworzą defekty rezonansowe — ich poziomy energetyczne leżą poza przerwą wzbronioną, powyżej CBM lub poniżej VBM, w obrębie kontinuum stanów pasmowych. W materiałach objętościowych nie działają one jako centra pułapkowania, choć mogą być optycznie aktywne w zależności od struktury elektronowej układu.^{14,45}

Lokalizacja nośników na głębokich i płytkich defektach

W idealnym kryształ ekscyton Wanniera–Motta może się swobodnie poruszać w objętości materiału. Defekt łamie lokalnie symetrię translacyjną sieci i wiąże parę $e-h$ w ograniczonym obszarze przestrzeni. Staje się przez to dla nośników pułapką (ang. *trap*), której charakter zależy od głębokości poziomu defektowego względem krawędzi pasm.

Płytki defekt wnosi do kompleksu ekscytonowego dodatkowy nośnik. Neutralny donor (D^0X) wnosi elektron, neutralny akceptor (A^0X) dziurę.^{19,47} Energia wiązania takich kompleksów jest niska, rzędu kilku do kilkunastu meV. W widmach kompleksy te widoczne są jako wąskie linie emisyjne przesunięte o energię wiązania względem linii ekscytonu swobodnego. Kompleksy tego typu opisuje się jako stany wodoropodobne z dodatkowym potencjałem domieszki, o promieniu zbliżonym do promienia ekscytonu Wanniera–Motta.

Głęboki defekt wiąże preferencyjnie tylko jeden typ nośnika. Pułapkuje na przykład dziurę, ale nie tworzy stabilnego dwucząstkowego kompleksu ekscytonowego. Zlokalizowany potencjał takiego defektu dysocjuje ekscyton, a emisja przybiera charakter przejścia z pasma do poziomu defektowego (ang. *free-to-bound*).²⁶ Im głębszy poziom defektowy, tym silniejsza asymetria wiązania i tym bardziej zlokalizowana funkcja falowa uwięzionego nośnika, co zmienia dynamikę rekombinacji w porównaniu z płytkimi kompleksami ekscytonowymi.

Defekty niezmieniające ładunku sieci lokalizują ekscytyny przez miejscową deformację sieci krystalicznej. Mechanizm wiązania jest tu niekulombowski. W półprzewodnikach objętościowych wąskie linie ekscytonowe w widmach świadczą o wysokiej jakości strukturalnej kryształu. W nanokryształach przewaga emisji defektowej nad ekscytonową oznacza, że defekty efektywnie przejmują procesy rekombinacji.^{23,27}

Wpływ efektu uwięzienia kwantowego na poziomy defektowe

Uwięzienie kwantowe w koloidalnych NPLs zwiększa energię wiązania ekscytonu — dla stanu podstawowego ($n = 1$) idealny limit 2D daje czterokrotny wzrost w porównaniu z materiałem objętościowym.²⁷ W rzeczywistości uwięzienie dielektryczne jeszcze wzmacnia ten efekt, bo ogranicza ekranowanie oddziaływań kulombowskich. Większa energia wiązania kompleksu domieszka–ekscyton zwiększa też energię jonizacji defektu.

Poziomy defektowe domieszek w półprzewodniku dzielą się na dwa typy ze względu na ich położenie w strukturze pasmowej. Poziomy głębokie leżą w przerwie wzbronionej

i, zgodnie z modelem Caldas–Zungera, są stabilne względem poziomu próżni niezależnie od matrycy.⁴⁸ Poziomy rezonansowe leżą w obrębie kontinuum pasm i hybrydyzują z jego stanami. Gdy krawędzie pasm przesuwają się (np. w wyniku uwięzienia kwantowego), poziom głęboki pozostaje na miejscu, a jego względna głębokość w przerwie wzbronionej rośnie. Poziom rezonansowy przesuwa się razem z krawędzią pasma, dzięki czemu jego położenie względem CBM pozostaje w przybliżeniu niezmienione. Silniejsze uwięzienie kwantowe zwiększa równocześnie energię wiązania ekscytonu i zmniejsza efektywny promień Bohra wokół domieszki. W układzie 2D nośnik lokalizuje się bliżej defektu, przez co przekrywanie funkcji falowych elektronu i dziury rośnie.

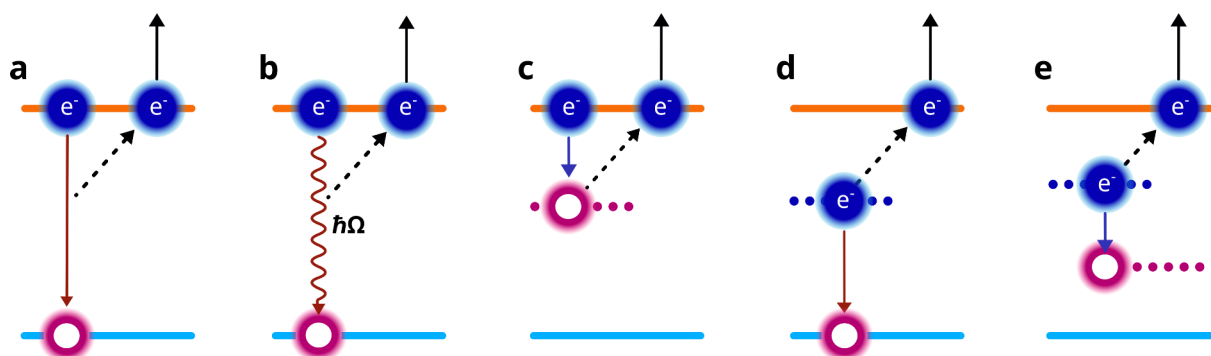
Energia wiązania ekscytonu zależy też od położenia defektu w samej NPL. Nie jest stała w objętości NPL, a osiąga maksimum w środku płytki, gdzie funkcja falowa uwięzionego ekscytonu ma największą amplitudę.^{49,50} Defekt bliżej powierzchni wiąże nośnik słabiej, bo przekrywanie z funkcją falową maleje, a sama funkcja musi zanikać pod barierą potencjału na zewnątrz płytki.

1.4 Procesy relaksacji w półprzewodnikach

Relaksacja nośników w półprzewodnikach zachodzi na drodze kilku równoległych mechanizmów, których względny udział zależy od struktury pasmowej materiału i gęstości nośników. W nanocząstkach koloidalnych wpływ mają też geometria układu i deformacje sieci.

Efekt Augera

Równolegle do termalizacji fononowej nośniki tracą energię w procesach wielonośnikowych,⁵¹ głównie na drodze efektu Augera,⁵² w którym nośnik przekazuje nadmiar energii innemu nośnikowi i wzbudza go wewnątrzpaśmie. Silna lokalizacja funkcji falowych w nanostrukturach zwiększa ich przekrywanie i element macierzowy oddziaływania kulombowskiego, co wielokrotnie wzmacnia efekt. Rekombinacja Augera konkuruje z promienistą i ogranicza wydajność emisji, a jej formy różnią się zależnie od charakteru stanów uczestniczących (rys. 1.10).



Rysunek 1.10: Wybrane mechanizmy rekombinacji Augera w półprzewodniku: (a) międzypasmowy, (b) wspomagany fononowo, (c) pałpkowy typu 1 (relaksacja na poziom pałpkowy), (d) pałpkowy typu 2 (wzbudzenie nośnika z pałpki), (e) rekombinacja donorowo–akceptorowa (DAP).

Na efekt Augera składa się dziesięć podstawowych mechanizmów, pięć par symetrycznych względem kanału elektronowego i dziurowego:

- **proces międzypasmowy** — energia rekombinacji pary elektron–dziura trafia w całości do swobodnego nośnika. Wyróżnia się procesy, w których energię przejmuje elektron (eeh) lub dziura (ehh) (rys. 1.10a),
- **proces wspomagany fononowo** — absorpcji lub emisji fononu towarzyszy przekazanie energii między nośnikami, co kompensuje różnicę ich pędów (rys. 1.10b). Mechanizm ten decyduje o temperaturowej zależności szybkości rekombinacji bezpromienistej,

- **procesy z udziałem poziomów pułapkowych:**
 - **typ 1** — nośnik swobodny rekombinuje z nośnikiem uwięzionym na poziomie pułapkowym, a inny swobodny nośnik przejmuje uwolnioną energię (rys. 1.10c),
 - **typ 2** — swobodna para elektron–dziura rekombinuje, oddając energię nośnikowi zlokalizowanemu na pułapce, który zostaje wzbudzony wewnątrzpaśmowo (rys. 1.10d),
- **proces donorowo–akceptorowy** — energia relaksacji pary donor–akceptor przekazywana jest bezpromieniście do swobodnego elektronu lub dziury (rys. 1.10e).

Procesem odwrotnym do efektu Augera jest jonizacja zderzeniowa (ang. *impact ionization*), w którym wysokoenergetyczny nośnik generuje nową parę elektron–dziura.¹⁷

Wpływ defektów na kinetykę relaksacji

Wpływ defektów na kinetykę relaksacji zależy od ich położenia względem krawędzi pasm. Defekty płytkie wprowadzają wąskie linie w widmach emisji i absorpcji tuż przy krawędzi pasma — pochodzą one z rekombinacji ekscytonów związanych na domieszkach (A^0X , D^0X), leżących energetycznie poniżej ekscytonu swobodnego. Płytkie poziome defektowe mogą też generować linie DAP, pochodzące z rekombinacji elektronu zlokalizowanego na donorze z dziurą zlokalizowaną na akceptorze. Energia emitowanych w tym procesie fotonów zależy od oddziaływania kulombowskiego między zjonizowanymi centrami, a więc od ich wzajemnej odległości w sieci krystalicznej.²⁶

Klasycznym opisem kinetycznym jest model Shockleya–Reada–Halla,^{53–56} w którym pułapka wychwytuje kolejno dwa nośniki przeciwnego znaku. Model opisuje samą kinetykę pułapkowania i nie precyzuje, jak uwolniona energia jest rozpraszana. Wychwyt może być promienisty albo bezpromienisty. W przypadku bezpromienistym najczęstszym procesem jest emisja wielofononowa. Przy wysokich koncentracjach nośników pojawia się też rekombinacja Augera z udziałem pułapek (ang. *trap-assisted Auger recombination*, TAAR),⁵⁶ w której energia uwolniona przy wychwycie nie idzie do sieci, lecz wzbudza wewnątrzpaśmowo swobodny nośnik. Szybkość TAAR skaluje się jak $n^2 N_t$ dla wariantu z udziałem dwóch elektronów, więc mechanizm dominuje w warunkach silnego pobudzenia. W reżimie wielofononowym kinetyka rekombinacji z udziałem defektów głębokich jest zwykle o rzędy wielkości wolniejsza niż rekombinacja ekscytonowa. Wynika to z dwóch powodów: silna lokalizacja funkcji falowej nośnika na defekcie ogranicza jej przekrycie z funkcjami falowymi nośników w pasmach, a sam proces wymaga wychwycenia nośnika i relaksacji sieci.⁴⁷

Szerokie pasmo emisji defektowej, przesunięte o kilkaset meV ku czerwieni względem emisji ekscytonowej, tradycyjnie przypisywano rozkładowi wielu głębokich stanów pułapkowych wewnątrz przerwy wzbronionej. Mooney i współpracownicy wykazali, że ta interpretacja jest niespójna z obserwowaną zależnością temperaturową: stosunek emisji defektowej do ekscytonowej przy obniżaniu temperatury rośnie, osiąga maksimum i maleje, czego model nieodwracalnego uwięzienia nie tłumaczy.⁵⁷ Zaproponowali opis pułapkowania jako transferu elektronu w ujęciu półklasycznej teorii Marcusa–Jortnera,⁵⁸ uwzględniającej kwantowe sprzężenie z wysokoczęstotliwościowymi fononami sieci. Teoria wywodzi się z chemii transferu elektronowego w molekułach i układach biologicznych, do nanokryształów stosuje się dzięki dyskretnemu charakterowi ich stanów elektronowych: silne uwięzienie kwantowe lokalizuje funkcje falowe w rdzeniu, a zlokalizowany stan powierzchniowy zachowuje się jak akceptor. W tym podejściu pojedynczy stan powierzchniowy silnie sprzężony z lokalnymi drganiami sieci w mechanizmie Francka–Condon’a odtwarza wszystkie obserwowane właściwości: temperaturową kinetykę wymiany nośników między rdzeniem a powierzchnią, przesunięcie emisji i poszerzenie pasma.^{57,59} Poszerzenie pasma emisji ma więc charakter jednorodny i wynika ze sprzężenia elektron–fonon, a nie z niejednorodnego rozkładu energii defektów. Dynamika wymiany nośników między stanem rdzeniowym a powierzchniowym jest kontrolowana przez wibracyjne bariery aktywacji, a nie przez statyczną głębokość poziomu defektowego w przerwie wzbronionej.

Mechanizmy relaksacji i wydajność kwantowa

O mierzonych parametrach emisyjnych nanostruktur decyduje prawdopodobieństwo procesu optycznego na tle pozostałych procesów relaksacji. Po wzbudzeniu para elektron–dziura ulega jednemu z kilku równoległych procesów relaksacji, a ich wypadkową szybkość opisuje całkowita stała szybkości zaniku fotoluminescencji k_{tot} . Jest ona sumą stałej szybkości rekombinacji promienistej (k_r) i stałych odpowiadających poszczególnym procesom bezpromienistym ($k_{\text{nr},i}$):^{60,61}

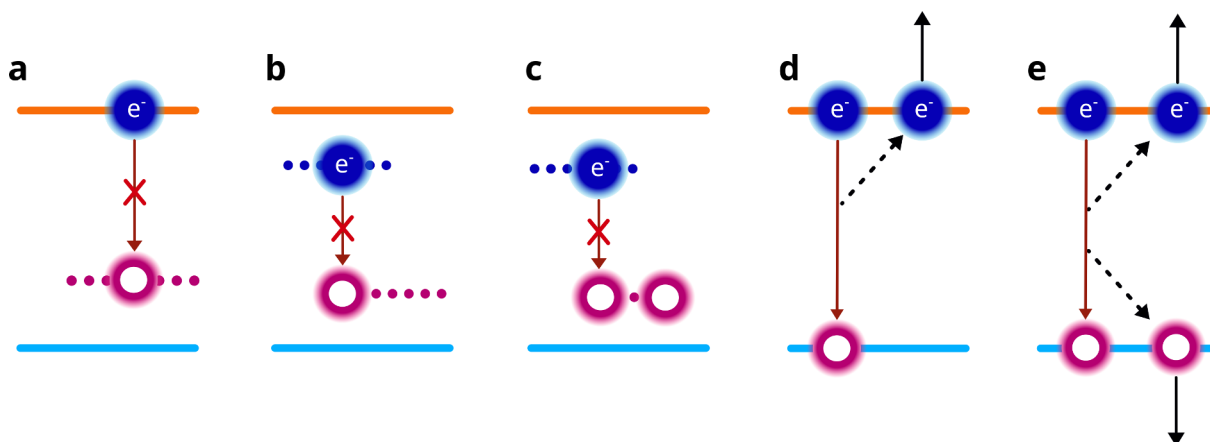
$$k_{\text{tot}} = k_r + \sum_i k_{\text{nr},i}. \quad (1.9)$$

Stąd wyprowadza się mierzony czas zaniku fotoluminescencji τ_{PL} i wydajność kwantową η_{QY} (ang. *quantum yield*):⁶⁰

$$\tau_{\text{PL}} = \frac{1}{k_{\text{tot}}}, \quad \eta_{\text{QY}} = \frac{k_r}{k_{\text{tot}}} = \frac{\tau_{\text{PL}}}{\tau_r}, \quad (1.10)$$

gdzie $\tau_r = 1/k_r$ to charakterystyczny czas rekombinacji promienistej. Wydajność kwantowa odpowiada więc prawdopodobieństwu, że relaksacja zakończy się emisją fotonu.

Rysunek 1.11 pokazuje uogólniony schemat głównych procesów bezpromienistych. Procesy te można podzielić na dwie grupy: mechanizmy lokalizacji nośników na defektach (rys. 1.11a–c) i bezpromienne oddziaływania wielocząstkowe (rys. 1.11d–e).



Rysunek 1.11: Schemat głównych procesów bezpromienistych w nanokryształach. Wszystkie przedstawione mechanizmy (a–e) zachodzą symetrycznie dla elektronów i dziur. Od lewej: (a) przechwycenie pojedynczego nośnika, (b) lokalizacja ekscytonu na osobnych centrach, (c) uwięzienie trionu na pojedynczym defekcie, (d) trionowa i (e) bieksytonowa rekombinacja Augera.

W najprostszym wariantcie (rys. 1.11a) stan pułapkowy, związany zwykle z niewysycenymi wiązaniami na powierzchni nanokryształu, przechwytyuje jeden z nośników. Drugi pozostaje zdelokalizowany w rdzeniu, przekrywanie funkcji falowych pary maleje, co blokuje rekombinację promienistą i pozostawia nanokryształ z nieskompensowanym ładunkiem. Uwieczony nośnik może uwolnić się z pułapki i wrócić do stanów pasmowych. Może też zrekombinować z nośnikiem przeciwnego znaku: promieniście, co daje przesuniętą ku czerwieni emisję defektową, albo bezpromieniście, z emisją wielu fononów do sieci. Gdy oba nośniki zostaną przechwycone na osobnych centrach (rys. 1.11b), rekombinację ogranicza resztkowe przekrywanie funkcji falowych, a rozdzielona para zanika powoli i przeważnie bezpromieniście, w przejściach wielofononowych. Defekt z uwięzionym nośnikiem może również wiązać cały ekscyton (rys. 1.11c). Powstały kompleks odpowiada zlokalizowanemu trionowi: energia rekombinacji pary elektron–dziura trafia wtedy do uwięzionego nośnika. Mechanizm ten należy do grupy defektowej ze względu na udział pułapki, choć samo wygaszenie przebiega jak proces Augera.

W drugiej grupie nośniki pozostają swobodne i nierozdzielone przestrzennie, a rekombinacja zachodzi bezpromieniście, bo uwalnianą w niej energię przejmuje inna cząstka. Trion (rys. 1.11d) powstaje na przykład wtedy, gdy kolejne wzbudzenie zastaje w rdzeniu nadmiarowy ładunek pozostały po wcześniejszym przechwyceniu nośnika. W takim układzie rekombinująca para przekazuje energię trzeciemu nośnikowi zamiast wyemitować

foton, a wyniesiony wysoko w pasmo nośnik oddaje nadmiar energii w kaskadzie fononowej i wraca na jego krawędź. Analogicznie zanika biekscyton (rys. 1.11e): jedna z par rekombinuje, przekazując energię elektronowi albo dziurze drugiej pary. W obu grupach końcowym odbiornikiem energii jest sieć krystaliczna, a różnica sprowadza się do drogi, którą energia do niej trafia: przez stany defektowe albo przez gorący nośnik.

Schemat pomija relaksację fononową gorących nośników następującą bezpośrednio po wzbudzeniu. Wydajność przedstawionych procesów zależy od temperatury i gęstości mocy wzbudzenia.^{61,62} W NPLs CdSe silne uwięzienie w jednym wymiarze i wzmocnione oddziaływania kulombowskie sprawiają, że dominują procesy wielocząstkowe: powstawanie i rozpad trionów⁶³ oraz biekscytonów⁶⁴ stają się głównymi procesami rekombinacji.

1.5 Metodyka pomiarowa

Metodyka badawcza łączy charakteryzację strukturalną ze spektroskopią optyczną, co pozwala powiązać warunki preparatyki i parametry strukturalne CdSe NPLs z ich właściwościami optycznymi. Pierwszym etapem weryfikacji otrzymanych materiałów była ocena ich morfologii przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej (ang. *transmission electron microscope*, TEM). Pomiary wykonano za pomocą mikroskopu Philips CM20 SuperTwin, co pozwoliło na szybką ocenę wielkości, kształtu i jednorodności struktur w skali nanometrycznej. Ponieważ głównym przedmiotem rozprawy jest analiza procesów optycznych, szczegółowa dokumentacja fotograficzna potwierdzająca powtarzalność syntez została zamieszczona w rozdziale poświęconym preparatyce materiałów.

Potwierdzona jakość strukturalna próbek stanowiła podstawę do szczegółowej charakteryzacji spektroskopowej układów koloidalnych. W pierwszym kroku rejestrowano widma absorpcji i fotoluminescencji rozcieńczonych roztworów, co dostarczyło informacji o rozkładzie rozmiarów, położeniu pasm ekscytonowych i udziale emisji defektowej. Porównanie próbek o zróżnicowanej geometrii (w tym struktur pierścieniowych) oraz różnym stopniu domieszkowania (Ag i Cu) pozwoliło na wyznaczenie korelacji parametrów stacjonarnych, takich jak przesunięcie Stokesa czy zmiany położenia maksimum emisji defektowej. Zawartość domieszki została określona z wykorzystaniem metody optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ang. *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, ICP-OES). Wyniki te stanowiły bazę do dalszych badań dynamiki nośników w funkcji czasu oraz pomiarów na poziomie pojedynczych emiterów.

1.5.1 Spektroskopia absorpcyjna

Rozmiar i jakość próbek wstępnie określono na podstawie widm absorpcji roztworów koloidalnych. Gdy próbka jest oświetlana światłem o intensywności I_0 , część promieniowania zostaje zaabsorbowana, co prowadzi do zmniejszenia intensywności I po przejściu przez materiał (wkład odbicia i rozproszenia jest w tym układzie pomijalny). Dla próbki o grubości L_o zmiana intensywności opisana jest prawem Lamberta–Beera:⁶⁵

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\alpha L_o), \quad (1.11)$$

gdzie α jest współczynnikiem absorpcji, a λ długością fali promieniowania padającego na próbkę. Absorbancję A wyznacza się z transmitancji $T = I/I_0$:⁶⁶

$$A = -\log_{10} T = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right). \quad (1.12)$$

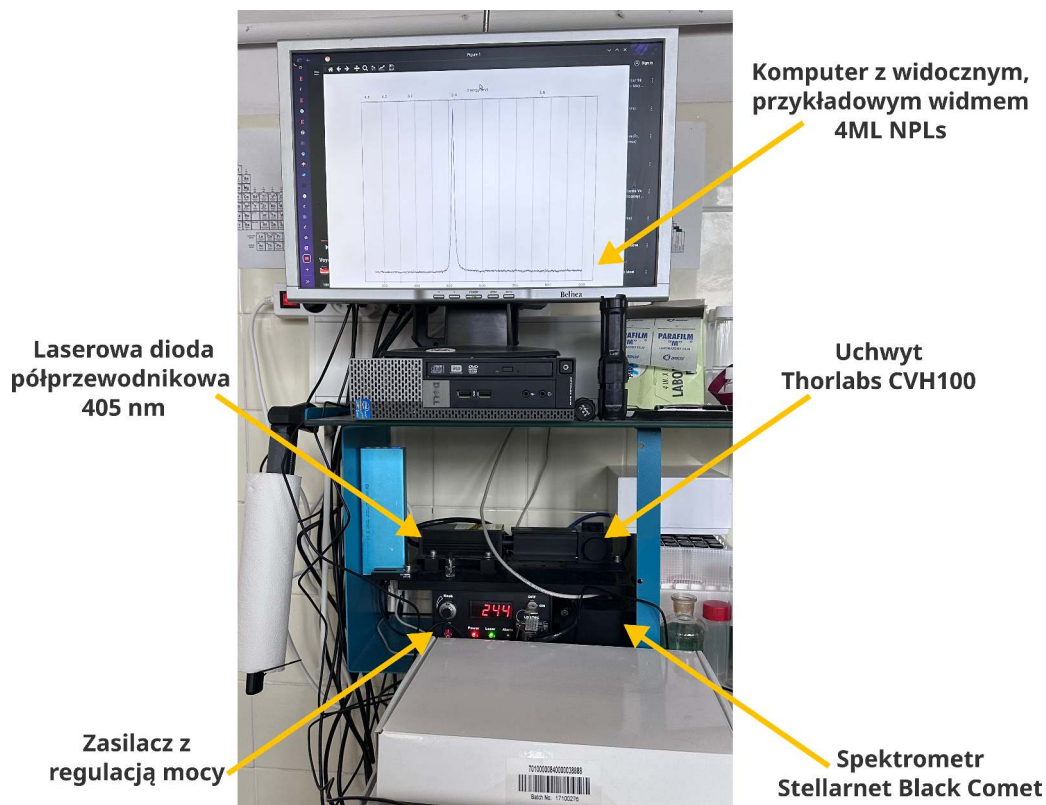
Widma absorpcji rejestrowano za pomocą spektrofotometru Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR. Pomiary prowadzono typowo w zakresie 350 nm do 700 nm (w razie potrzeby w szerszym przedziale). Widma normalizowano w obrębie danej serii próbek, dlatego bezwzględne intensywności pasm absorpcji nie są porównywalne między różnymi seriami. Ponieważ próbki podczas pomiaru są rozcieńczane, wkład rozpuszczalnika kompensowano przez rejestrację widma bazowego z kuetą wypełnioną wyłącznie rozpuszczalnikiem. Jeśli konieczna jest ocena stężenia, korzysta się z relacji:⁶⁶

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) c L_o, \quad (1.13)$$

gdzie $\varepsilon(\lambda)$ to molowy współczynnik ekstynkcji, c — stężenie, a L_o — długość drogi optycznej. Dla znanych $\varepsilon(\lambda)$ i L_o stężenie wyznacza się jako $c = \frac{A(\lambda)}{\varepsilon(\lambda) L_o}$.

1.5.2 Spektroskopia fotoluminescencji

Widma optyczne rejestrowano przy użyciu widocznego na rys. 1.12 układu pomiarowego opartego na komercyjnych komponentach optycznych oraz autorskim oprogramowaniu sterującym. Próbki umieszczano w uchwycie Thorlabs CVH100, przeznaczonym do standardowych kuwet kwarcowych i wyposażonym w gniazdo na filtr optyczny, co pozwalało



Rysunek 1.12: Układ do pomiarów optycznych: dioda laserowa 405 nm, uchwyt na kuwetę Thorlabs CVH100, filtr optyczny, światłowód oraz spektrometr Stellarnet Black Comet.

na kontrolę pasma rejestrowanego sygnału. Do wzbudzenia zastosowano diodę laserową o długości fali 405 nm, zasilaną prądem do 400 mA, której wiązka była kierowana bezpośrednio na próbkę umieszczoną w uchwycie.

Emisja generowana przez próbkę była zbierana pod kątem 90° względem wiązki wzbudzającej, co ograniczało wkład światła rozproszonego z wiązki wzbudzającej. Zarejestrowane promieniowanie doprowadzano światłowodem do spektrometru Stellarnet Black Comet, umożliwiającego analizę widm fotoluminescencji w zakresie widmowym 300 nm do 900 nm. W spektrometrze sygnał jest rozszczepiany na siatce dyfrakcyjnej, a następnie rejestrowany przez liniowy sensor CCD, co pozwala na uzyskanie pełnego widma w czasie rzeczywistym.

Do akwizycji i wizualizacji danych wykorzystano autorskie oprogramowanie napisane w języku Python z użyciem biblioteki `matplotlib`, co umożliwiało bieżącą kontrolę jakości widm i przygotowanie danych do dalszej analizy. Kod programu został dołączony do pracy w załączniku (Dodatek A).

1.5.3 Czasowo-rozdzielcza spektroskopia luminescencji

Dla syntezowanych materiałów przeprowadzono pomiary fotoluminescencji rozdzielonej w czasie (ang. *time-resolved photoluminescence*, TRPL) w roztworze koloidalnym. Rejestrowano krzywe zaniku w wybranych zakresach spektralnych, co pozwoliło na rozdzielenie szybkich komponentów emisji ekscytonowej od wolniejszych składowych związanych z poziomami defektowymi. Zestawienie czasów zaniku i udziałów obu składowych pozwoliło sprawdzić, jak domieszkowanie i kształt wpływają na szybkość zaniku emisji.

Do rejestracji ultraszybkich procesów wykorzystano kamerę smugową, a za źródło wzbudzenia służył wzmacniacz regeneratywny COHERENT Libra-S generujący impulsy laserowe o czasie trwania około 89 fs przy długości fali 800 nm i repetycji 1 kHz. Następnie wiązka była kierowana do parametrycznego wzmacniacza optycznego Coherent OPerA-Solo, który dostarczał przestrajalne wzbudzenie w zakresie UV–Vis–NIR, pozwalając dobrać długość fali do maksimum absorpcji badanych próbek. Wiazkę wzbudzającą ogniskowano na próbce układem dwóch soczewek, kontrolując gęstość mocy tak, aby ograniczyć efekty nieliniowe i nagrzewanie przy pracy z zadaną częstotliwością powtarzania impulsów. Fotoluminescencję obrazowano na szczelinę wejściową kamery smugowej.

Dopasowanie modelu czasu zaniku oraz uśrednianie

Ze względu na statystyczny charakter procesów rekombinacji w roztworach koloidalnych, uzyskane dane eksperymentalne poddano dopasowaniu w programie Origin za pomocą modelu wielowykładniczego, co pozwala rozdzielić wkłady poszczególnych procesów

rekombinacji:⁶⁷

$$I(t) = \sum_{i=1}^n A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) + y_0, \quad (1.14)$$

gdzie τ_i odpowiadają stałym czasowym zaniku, A_i są ich amplitudami w chwili $t = 0$, a parametr y_0 jest uwzględnieniem tła instrumentalnego.

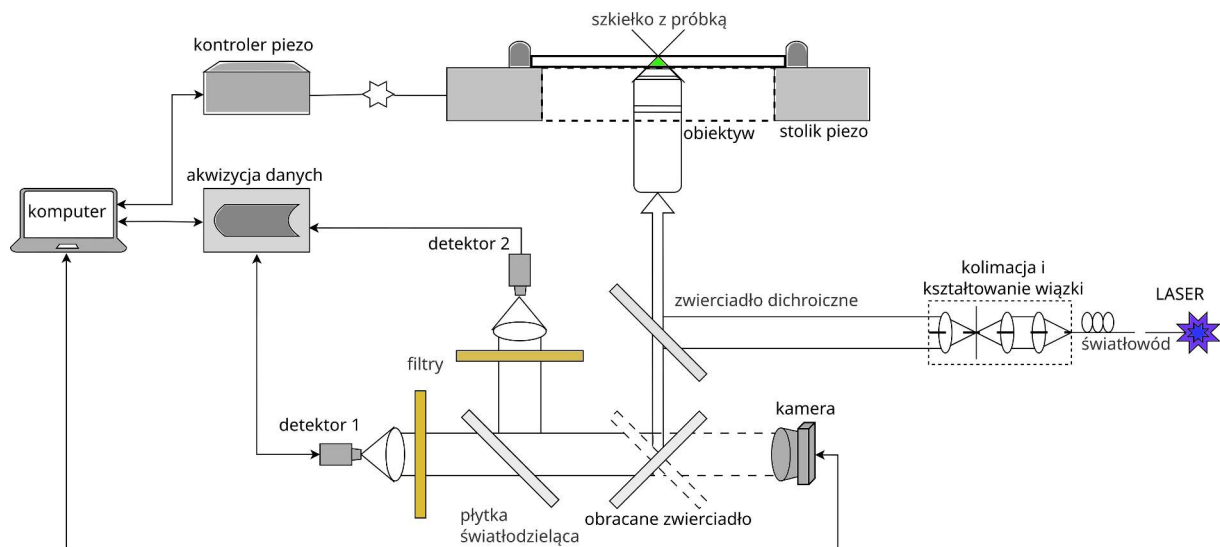
W celu porównania dynamiki emisji ekscytonowej, wyznaczano średni czas zaniku fotoluminescencji $\langle\tau\rangle$. Zastosowano uśrednianie ważone amplitudami, które zgodnie z modelem statystycznym najlepiej oddaje średni czas trwania procesów emisyjnych w roztworach koloidalnych nanokryształów półprzewodnikowych.⁶⁷

$$\langle\tau\rangle = \frac{\sum A_i \tau_i}{\sum A_i}. \quad (1.15)$$

1.5.4 Spektroskopia pojedynczych emiterów

Główne wyniki dotyczące dynamiki fotoluminescencji pochodzą z pomiarów na poziomie pojedynczych emiterów (SPS, ang. *single-particle spectroscopy*) sprzężonych z pomiarami czasowo-rozdzielczymi w układzie mikroskopii konfokalnej, którego schemat przedstawiono na rys. 1.13. Izolowane NPLs analizowano w trybie rejestracji znaczników czasowych poszczególnych fotonów (ang. *time-tagged time-resolved*, TTTR), co pozwoliło na analizę statystyk migotania. Pozwoliło to zidentyfikować pojedyncze centra defektowe odpowiedzialne za emisję. Zestawienie wyników SPS z danymi TRPL pozwala wiązać czasy zaniku i cechy widmowe z konkretnymi mechanizmami rekombinacji.

W prezentowanym układzie wiązka wzbudzająca jest sprzężana do ścieżki optycznej



Rysunek 1.13: Schemat układu do pomiaru widm z cząstek pojedynczych z mikroskopek konfokalnym oraz torem TCSPC opartym na płytce światłodzielną i aparaturą do rejestracji czasów przylotu fotonów.

w geometrii epifluorescencyjnej za pomocą zwierciadła dichroicznego. Procedura przygotowania próbek polegała na naniesieniu 4 μL rozcieńczonego roztworu koloidalnego na szkiełko nakrywkowe, co po odparowaniu rozpuszczalnika pozwalało na uzyskanie gęstości powierzchniowej rzędu jednego emitera na kilka mikrometrów kwadratowych.

Emisja z próbki zbierana była tym samym obiektywem o wysokiej aperturze numerycznej, a następnie, po odfiltrowaniu światła rozproszonego na filtrach typu long-pass, kierowana do układu detekcji. Pomiar przeprowadzono z wykorzystaniem odwróconego mikroskopu luminescencyjnego Nikon Eclipse Ti2-E wyposażonego w obiektyw Plan Apo VC 100 $\times$ /1,40. Precyzyjne pozycjonowanie oraz skanowanie próbki realizowane było przez piezoelektryczny stolik XYZ (PI P-545.3R8H) o rozdzielczości 1 nm, co zapewnia stabilność ogniska podczas długotrwałych pomiarów.

W układzie dostępne są źródła pracy ciągłej (405 nm, 150 mW; 450 nm, 80 mW), jednak w pomiarach przedstawionych w niniejszej pracy zastosowano wzbudzenie impulsowe przy użyciu laserowej diody pikosekundowej Edinburgh Instruments serii EPL o regulowanym okresie repetycji w zakresie 200 ns do 1000 ns (tj. 1 MHz do 5 MHz). Dwa komplementarne tryby pracy pozwalają na szczegółową charakteryzację pojedynczych emitterów. W szerokim polu (ang. *wide-field*) obraz rejestrowany jest kamerą EMCCD Andor iXon Ultra 888, sprzężoną ze spektrografem Andor Kymera 193i-B1-SIL i wyposażoną w matrycę o rozdzielczości 1024 $\times$ 1024 (px), co umożliwia jednoczesną lokalizację i pomiar spektrum wielu obiektów.

W konfiguracji konfokalnej sygnał przechodzi przez aperturę przestrzenną (ang. *pin-hole*), a następnie kierowany jest do układu Hanbury’ego Browna i Twissa (HBT). Pomiar polega na rozdzieleniu wiązki na płytce światłodzielącej 50:50 i wyznaczaniu korelacji czasów przybycia fotonów w dwóch niezależnych kanałach detekcji. Za zliczanie fotonów odpowiadały moduły fotopowielaczowe (ang. *photomultiplier tube*, PMT) Hamamatsu H7828-62, ustawione pod kątem 90° względem siebie, pracujące w trybie zliczania pojedynczych fotonów (ang. *single photon counting mode*). Każdy foton wywołuje w fotokatodzie kaskadę elektronową, przetwarzaną wewnątrz modułu na impuls cyfrowy.

Impulsy z obu detektorów oraz sygnał synchronizacji z toru wzbudzenia przesyłano następnie do wielokanałowego licznika quTools quTAU (H+). Urządzenie to pełni rolę precyzyjnego przetwornika rejestrującego czasy przybycia impulsów w postaci cyfrowej (ang. *time-to-digital converter*, TDC).

Zastosowanie architektury TTTR pozwala na przypisanie każdemu zarejestrowanemu fotonowi dwóch niezależnych współrzędnych czasowych. Opóźnienie detekcji względem impulsu wzbudzającego rejestrowane jest przez quTAU z rozdzielczością czasową 81 ps, co pozwala na konstrukcję histogramów kinetyki zaniku luminescencji. Drugą współrzędną, czas od początku eksperymentu, dostarcza sprzężony ze spektrografem układ kamery

EMCCD przez oprogramowanie SOLIS, pozwalając śledzić dynamikę emisji w długich przedziałach czasu.

Rejestracja czasowa realizowana jest techniką zliczania pojedynczych fotonów skorelowaną w czasie (ang. *time-correlated single photon counting*, TCSPC). Zapis surowych danych w formacie znaczników czasowych umożliwia elastyczną analizę po zakończeniu pomiaru, ponieważ pozwala odtworzyć krzywe zaniku luminescencji i histogramy korelacji dla dowolnie wybranych emiterów i przedziałów czasowych. To samo nagranie posłużyło zarówno do wyznaczenia rozkładów opóźnień między detekcjami w układzie HBT, jak i do konstrukcji krzywych zaniku luminescencji dla wybranych nanokryształów.

Kinetyka zaniku fotoluminescencji

Nanostruktury półprzewodnikowe pod wpływem wzbudzenia optycznego wykazują charakterystyczną, losową zmienność intensywności fotoluminescencji, polegającą na przełączaniu się emisji między stanem wysokiej wydajności („on”, *jasnym*) a stanem wygaszonym („off”, *ciemnym*). Proces ten, zwany migotaniem (ang. *blinking*), opiera się na konkurencji między promienistymi i bezpromienistymi procesami rekombinacji, o której decyduje zmieniające się w czasie obsadzenie pułapek i przemieszczanie ładunków w otoczeniu emitera.^{61,68–71} Choć obserwuje się je dla wielu klas emiterów, najszerszej opisano je dla koloidalnych QDs, gdzie utrudnia m.in. bioobrazowanie^{72,73} i konstrukcję diod elektroluminescencyjnych (QD-LED).⁷

W NPLs CdSe emisja rzadko gaśnie całkowicie. Znacznie częściej pojawiają się tzw. stany „szare”,⁷⁴ wynikające z konkurencji szybkości rekombinacji promienistej (k_r) i bezpromienistej (k_{nr}).

Zgodnie z relacją (1.10) każda zmiana wydajności kwantowej znajduje odzwierciedlenie w mierzonym czasie zaniku τ_{PL} i w intensywności emisji I_{PL} :⁷⁴

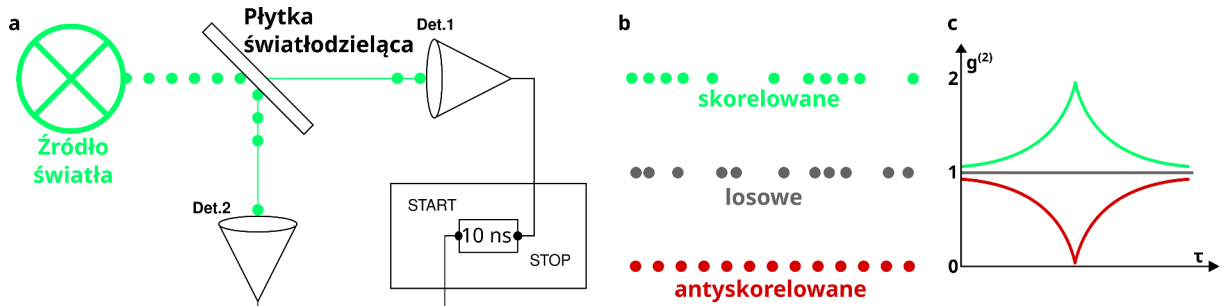
$$I_{PL} \propto \eta_{QY} = \frac{\tau_{PL}}{\tau_r}, \quad (1.16)$$

gdzie wielkości η_{QY} , τ_{PL} i τ_r zdefiniowano w równaniu (1.10), a I_{PL} to intensywność emisji.

Jeśli czas rekombinacji promienistej pozostaje stały, mierzony czas zaniku jest wprost proporcjonalny do intensywności fotoluminescencji. Na tej zależności opiera się odczyt rozkładów FLID (ang. *fluorescence lifetime intensity distribution*), przedstawiających rozkład zdarzeń w płaszczyźnie czas zaniku–intensywność. Skorelowane zmiany obu wielkości wskazują na fluktuacje wydajności kwantowej, a odstępstwa od tej zależności ujawniają zmiany przekroju czynnego na wzbudzenie lub struktury poziomów energetycznych emitera. Zestawienie rozkładu FLID z przebiegiem intensywności i funkcją korelacji drugiego rzędu jest podstawą klasyfikacji mechanizmów migotania w badanych NPLs CdSe.

Warunkiem koniecznym dla poprawnej interpretacji powyższych zależności jest jednak potwierdzenie, że rejestrowany sygnał pochodzi od pojedynczego obiektu. Sama możliwość potwierdzenia, że sygnał pochodzi od jednego emitera, opiera się na kwantowej naturze światła.

Schemat układu pomiarowego HBT, przykładowe ciągi fotonów dla różnych typów źródeł i odpowiadające im funkcje korelacji drugiego rzędu przedstawiono na rys. 1.14. Gdy funkcja falowa pojedynczego fotonu wchodzi w superpozycję na obu wyjściach płytki 50:50 (rys. 1.14a), jest ona obecna na obu detektorach. Detektory ustawione w równej drodze optycznej od emitera rejestrują zdarzenia probabilistycznie. W momencie oddziaływania fotonu z materią w jednym z kanałów następuje natychmiastowa redukcja stanu kwantowego — proces ten zwany jest kolapsem funkcji falowej. W efekcie prawdopodobieństwo jednoczesnej rejestracji tego samego fotonu przez drugi detektor spada do zera. Niepodzielność kwantu światła prowadzi do zaniku sygnału w funkcji $g^{(2)}(\tau)$ przy $\tau = 0$.



Rysunek 1.14: (a) Schematyczny rysunek układu zastosowanego do eksperymentu HBT, (b) przykładowe ciągi fotonów dla przypadków skorelowanego, losowego oraz antyskorelowanego promieniowania oraz (c) odpowiadające im funkcje korelacji drugiego rzędu w zależności od opóźnienia.

Podstawowym parametrem opisującym naturę statystyczną emitowanego promieniowania jest funkcja korelacji drugiego rzędu $g^{(2)}(\tau)$ (rys. 1.14c), opisująca prawdopodobieństwo zarejestrowania kolejnego fotonu po upływie czasu opóźnienia τ , pod warunkiem wykrycia fotonu w chwili $t = 0$. Funkcję tę definiuje się jako:⁷⁵

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}, \quad (1.17)$$

gdzie $I(t)$ oznacza intensywność mierzona w chwili t , a nawiasy trójkątne symbolizują uśrednianie po czasie obserwacji.

Wartość $g^{(2)}(\tau)$ pozwala zidentyfikować typ źródła światła (rys. 1.14b):⁴⁷

- $g^{(2)}(0) > 1$: emisja fotonów skorelowanych (ang. *bunched*), typowe dla źródeł chaotycznych, w tym termicznych.
- $g^{(2)}(\tau) = 1$: brak zależności czasowej między detekcjami, charakterystyczny dla światła koherentnego (np. laserowego).
- $g^{(2)}(0) < 1$: emisja fotonów antyskorelowanych (ang. *antibunched*), charakterystyczne dla pojedynczego emitera.

W reżimie wzbudzenia impulsowego funkcja korelacji przyjmuje postać periodycznych maksimum oddalonych o okres repetycji lasera T_{rep} . Maksimum centralne przy $\tau = 0$ pochodzi od par fotonów wyemitowanych w trakcie tego samego impulsu wzbudzającego, a maksima boczne od par pochodzących z różnych impulsów. W implementacji opartej na histogramach zdarzeń mianownik $\langle I(t) \rangle^2$ zastępuje się tłem zdarzeń przypadkowych D , wyznaczanym na podstawie średnich częstości zliczeń w obu kanałach detekcji. Definiując $r_0 = N_0/T$ i $r_1 = N_1/T$ jako średnie częstości zliczeń przy całkowitym czasie obserwacji T , teoretyczne tło zdarzeń przypadkowych w oknie czasowym $\Delta\tau$ przyjmuje postać:⁷⁶

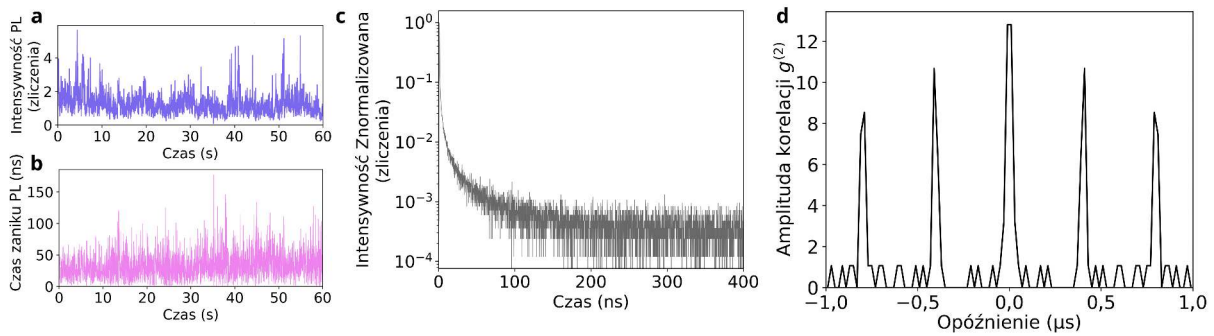
$$D = r_0 r_1 T \Delta\tau. \quad (1.18)$$

Stopień antykorelacji fotonów wyznacza parametr R definiowany jako stosunek pola maksimum centralnego A_0 do średniego pola maksimum bocznego $\langle A_{n \neq 0} \rangle$. Od obu pól odejmuje się wkład promieniowania tła B , co daje:⁷⁶

$$g^{(2)}(0) \approx R = \frac{A_0 - B}{\langle A_{n \neq 0} - B \rangle}. \quad (1.19)$$

Kryterium $R < 0,5$ potwierdza, że obserwowany sygnał pochodzi od pojedynczego centrum emisyjnego. Dla N niezależnych identycznych emiterów zachodzi $g^{(2)}(0) = 1 - 1/N$, więc $R < 0,5$ wyklucza obecność więcej niż jednego emitera. Normalizacja przez średnie pole maksimum bocznych uniezależnia wynik od szerokości okna czasowego i fluktuacji intensywności wzbudzenia.

Rysunek 1.15 przedstawia zestaw projekcji czasowych uzyskanych z surowych danych TTTR dla 4 ML NPL CdSe.



Rysunek 1.15: Projekcje czasowe danych TTTR dla 4 ML NPL: (a) przebieg intensywności zliczeń w czasie pomiaru, (b) czas zaniku fotoluminescencji wyznaczony dla kolejnych okien, (c) histogram rozkładu czasów zaniku z całego przebiegu, (d) funkcja korelacji drugiego rzędu $g^{(2)}(\tau)$.

Takie zestawienie danych pozwala na jednoczesną ocenę stabilności emisji i weryfikację wpływu rozdzielczości czasowej na precyzję wyznaczanych parametrów kinetycznych. W NPLs często obserwuje się szerokie składowe korelacyjne funkcje $g^{(2)}(\tau)$, wynikające z dynamiki procesów migotania. Wiarygodna interpretacja stopnia antykorelacji fotonów wymaga równoległej analizy przebiegów intensywności, zaniku i rozkładów FLID, które pozwalają zidentyfikować składowe procesów relaksacji o powolnej dynamice.

Rozkłady FLID i klasyfikacja mechanizmów migotania

Korelacja intensywności z czasem zaniku niesie informację o kinetyce rekombinacji: odrębnym schematom kinetycznym odpowiadają odrębne rozkłady FLID, co pozwala przypisać obserwowany rozkład konkretnemu kanałowi relaksacji stanu wzbudzonego. Szerokość interwału czasowego jest kompromisem między rozdzielczością a niepewnością statystyczną. Zbyt krótkie interwały dają małą liczbę zliczeń, przez co rozrzut wyznaczanych czasów zaniku rośnie i struktura mapy się rozmywa. Zbyt długie interwały uśredniają natomiast odcinki o odmiennej dynamice.

Liczba znanych schematów kinetyki migotania, różniących się sposobem formowania stanów ciemnych, pozwala zaklasyfikować obserwacje do czterech typów (A, B, C, D), przedstawionych na rysunku 1.16. Każdemu schematowi odpowiada odrębny rozkład FLID, choć przyporządkowanie obserwowanego rozkładu do schematu kinetycznego bywa niejednoznaczne, gdy typy współlistnieją w jednym emiterze.^{69,77}

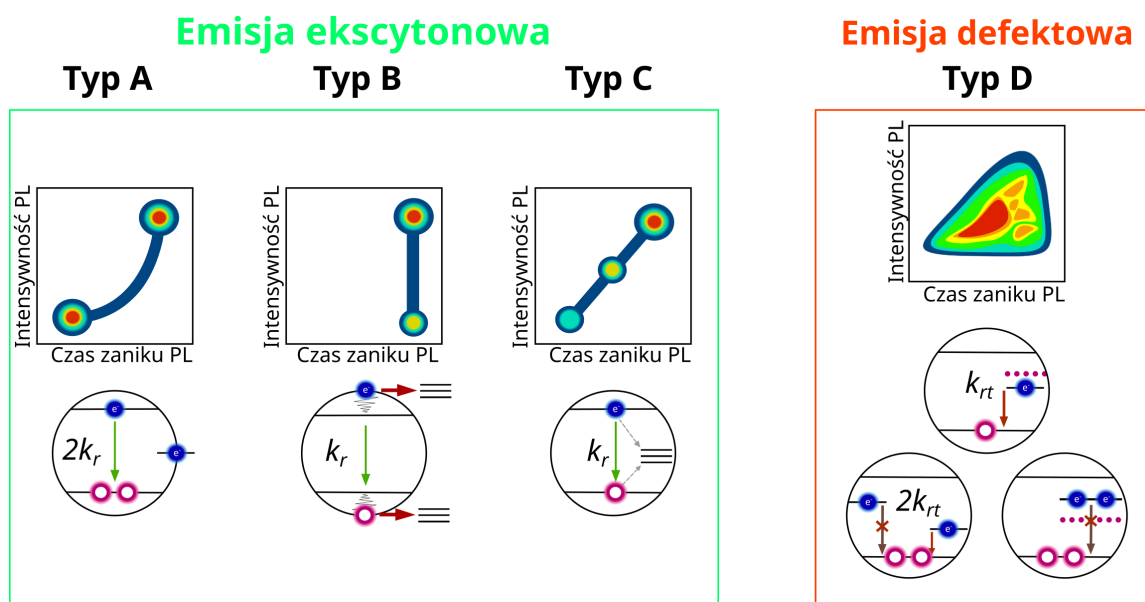
Analiza intensywności i czasu zaniku na rozkładzie FLID pozwala rozdzielić procesy promieniste od bezpromienistych. Intensywność emisji w danym interwale czasowym jest proporcjonalna do wydajności kwantowej emitera, a mierzony czas zaniku odpowiada odwrotności sumy stałych szybkości wszystkich aktywnych procesów relaksacji. Zmiany samego procesu bezpromienistego objawiają się jako skorelowane przesunięcia intensywności

ności i czasu zaniku, a stany o tej samej wydajności kwantowej, lecz różnych szybkościach rekombinacji promienistej, zajmują różne punkty na wykresie.

W dalszej części każdy z mechanizmów migotania opisano za pomocą równań stanu dla procesów elementarnych zachodzących w emiterze.^{77,78} Szybkość dowolnego procesu i ma postać $\gamma_i = k_i \cdot N_i$, gdzie k_i jest stałą szybkości charakteryzującą dany proces, a N_i iloczynem liczby nośników i liczby dostępnych stanów. Symbole e i h oznaczają liczbę swobodnych elektronów i dziur w nanokryształach, a obsadzenia stanów pułpkowych rozróżnia się indeksami odpowiadającymi ich ładunkowi. Konwencja ta pozwala zapisać wszystkie cztery typy migotania w jednolitej formie i wskazać, który człon kinetyczny odpowiada za przejście między stanem jasnym a ciemnym.

Mechanizm typu A: kinetyka Efrosa–Rosena

Migotanie typu A (ang. *Auger-type blinking*) wynika ze zmiany stanu ładunkowego emitera.^{68,69} Proces ten zapoczątkowuje fotojonizacja, w wyniku której jeden z nośników opuszcza objętość emitera i przechodzi do stanu pułpkowego w otoczeniu. Naładowanie następuje najczęściej poprzez rezonansowe tunelowanie nośnika ze stanu ekscytonowego do pułapki albo poprzez jonizację zderzeniową w stanie bieksytonowym. W tym drugim przypadku energia rekombinacji jednego z ekscytonów składowych bieksytonu jest przekazywana trzeciemu nośnikowi, który opuszcza nanocząstkę.^{61,62,79}



Rysunek 1.16: Schemat mechanizmów migotania wraz z odpowiadającymi im wzorcami na rozkładach FLID: (A) mechanizm Augera indukowany jonizacją nanocząstki, (B) przechwytywanie „gorących” nośników przed termalizacją, (C) przechwytywanie nośników z krawędzi pasma, (D) mechanizm defektowy oparty na emisji nieekscytonowej. Reprodukowano z pracy Olejniczak i wsp.⁷⁸

Mechanizm typu A (rys. 1.16 typ A) przełącza emiter między dwoma dobrze określonymi stanami: jasnym, w którym każde wzbudzenie prowadzi do rekombinacji promienistej ekscytonu, oraz ciemnym, w którym dominuje szybka rekombinacja Augera trionu. Przejście między tymi stanami odbywa się przez rzadkie akty pułapkowania i uwalniania nośników z głębokich stanów pułpkowych zlokalizowanych na powierzchni nanokryształu, w warstwie ligandów lub w otaczającej matrycy dielektrycznej.^{68,69} Obserwowalność dwóch rozdzielonych stanów wymaga hierarchii skal czasowych, w której pułapkowanie i opróżnianie pułapki następują raz na wiele okien pomiarowych i są znacznie wolniejsze od procesów rekombinacyjnych zachodzących w obrębie pojedynczego przedziału czasowego. Gdy szybkości pułapkowania są porównywalne z odwrotnością przedziału czasowego pomiaru, przełączenia zachodzą wielokrotnie w pojedynczym przedziale, co prowadzi do powstania pośrednich poziomów intensywności zamiast dyskretnych stanów.⁷⁷

Dynamikę kanałów promienistego i Augera opisują szybkości:

$$\gamma_r = k_r e h, \quad (1.20)$$

$$\gamma_A = k_A e h^2, \quad (1.21)$$

gdzie e i h oznaczają liczbę swobodnych elektronów i dziur w nanokryształach, a k_r i k_A są stałymi szybkości rekombinacji promienistej i bezpromienistej Augera. Kwadratowa zależność szybkości procesu Augera od liczby dziur opisuje jego trójcząstkową naturę w stanie naładowanym, w którym rekombinującej parze elektron–dziura towarzyszy nadmiarowy nośnik przejmujący uwolnioną energię.

W stanie naładowanym intensywność fotoluminescencji I_{PL} jest proporcjonalna do wydajności kwantowej rekombinacji trionu, danej wyrażeniem:⁶⁹

$$I_{PL} \propto \eta_{QY}^{tri} = \frac{k_r}{k_r + k_A}, \quad (1.22)$$

które zakłada, że w stanie naładowanym jedynymi istotnymi kanałami relaksacji są rekombinacja promienista i Augera. Ponieważ stała szybkości procesu Augera przewyższa szybkość rekombinacji promienistej o co najmniej rząd wielkości, przejście do stanu naładowanego objawia się gwałtownym wygaszeniem emisji i silnym skróceniem czasu zaniku do wartości $\tau_{off} \approx k_A^{-1}$. Czas zaniku w stanie jasnym odpowiada odwrotnie proporcjonalnej wartości stałej rekombinacji promienistej $\tau_{on} \approx k_r^{-1}$. Na rozkładach FLID mechanizm ten odznacza się jako potęgowy rozkład punktów z dwoma dominującymi regionami granicznymi, odpowiadającymi stanom jasnemu i ciemnemu. Przedział czasowy obejmujący częściowe przełączenia między tymi stanami daje pośrednie wartości intensywności wypełniające przestrzeń między regionami granicznymi.

Mechanizm typu B: pułapkowanie gorących nośników

W odróżnieniu od typu A, w którym nośnik pozostaje uwięziony w pułapce na tyle długo, że nanokryształ utrzymuje wypadkowy ładunek, a emisja gaśnie wskutek trionowej rekombinacji Augera, mechanizm typu B (rys. 1.16 typ B) opiera się na przejściowych aktach pułapkowania. Nośniki, najczęściej elektrony, są szybko przechwytywane przez pułapki powierzchniowe i odprowadzane z kanału promienistego, bez trwałego naładowania nanokryształu.⁷⁷

Przechwytywanie zachodzi tuż po wzbudzeniu, zanim nośniki zrelaksują do dna pasma przewodnictwa. Kinetykę typu B opisuje model Gallanda,⁷⁷ tu zapisany w notacji przyjętej w pracy. Wprowadza on populację e_{hot} gorących elektronów, które mogą ulec relaksacji z wewnątrz pasma do krawędzi z szybkością:

$$\gamma_{\text{rel}} = k_{\text{rel}} e_{\text{hot}}, \quad (1.23)$$

albo zostać przechwycone przez pułapki dostępne energetycznie dla nośników gorących, zanim zdążą zrelaksować. Szybkość pułapkowania ma postać:

$$\gamma_{\text{hot}} = k_{\text{hot}}(t) e_{\text{hot}} s_0, \quad (1.24)$$

gdzie s_0 jest liczbą pustych pułapek dostępnych dla nośników gorących,^{53,54} a stała $k_{\text{hot}}(t)$ podlega fluktuacjom w czasie związanym z reorganizacją ligandów powierzchniowych lub dynamiką stanów pułpkowych. Nośniki, które unikną pułapkowania, przechodzą do stanu krawędziowego o populacji e i rekombinują z ustaloną stałą szybkości k_r . Prawdopodobieństwo pułapkowania określa stosunek konkurujących szybkości:

$$P_{\text{trap}} = \frac{\gamma_{\text{hot}}}{\gamma_{\text{hot}} + \gamma_{\text{rel}}}, \quad (1.25)$$

a intensywność emisji z krawędzi pasma jest proporcjonalna do prawdopodobieństwa uniknięcia pułapkowania:

$$I_{\text{PL}} \propto 1 - P_{\text{trap}}. \quad (1.26)$$

Ponieważ proces pułapkowania konkuruje z relaksacją wewnątrzpasmową, a nie z rekombinacją promienistą, mierzony czas zaniku fotoluminescencji pozostaje w przybliżeniu stały i bliski czasowi życia ekscytynu, niezależnie od chwilowej wartości $k_{\text{hot}}(t)$. Wartość $k_{\text{hot}}(t)$ zmienia się między kolejnymi przedziałami zliczeń, więc w każdym z nich do krawędzi pasma dociera inna część nośników. Na rozkładach FLID mechanizm ten widoczny jest jako pionowy rozkład punktów, w którym przy zbliżonym czasie zaniku obserwuje się szeroki zakres intensywności.⁷⁷

Mechanizm typu C: pułapkowanie nośników z krawędzi pasma

Mechanizm typu C (ang. *band-edge carrier trapping*) polega na pułapkowaniu nośników dopiero po ich relaksacji do stanów krawędziowych.⁸⁰ W odróżnieniu od typu A nanokryształ pozostaje przy tym neutralny, a stan emisji nie wynika z trwałego naładowania, lecz ze zmiennej w czasie szybkości rekombinacji bezpromienistej. Kanał promienisty o stałej szybkości:

$$\gamma_r = k_r eh, \quad (1.27)$$

konkuruje z bezpromienistą rekombinacją na powierzchniowych centrach rekombinacji, której szybkość:

$$\gamma_{nr}(t) = k_{nr}(t)eh, \quad (1.28)$$

fluktuuje w czasie, ponieważ centra te losowo przełączają się między stanem aktywnym i nieaktywnym. Intensywność emisji i czas zaniku zależą jednocześnie od chwilowej szybkości rekombinacji bezpromienistej.⁸⁰

$$I_{PL} \propto \frac{k_r}{k_r + k_{nr}(t)} \quad \text{ i } \quad \tau_{PL} = \frac{1}{k_r + k_{nr}(t)}. \quad (1.29)$$

Z porównania tych wyrażeń wynika liniowa zależność $I_{PL} \propto k_r \tau_{PL}$. Na rozkładach FLID migotanie typu C (rys. 1.16 typ C) tworzy zatem ukośne pasmo, po którym punkt pomiarowy przesuwają się w sposób ciągły, podążając za chwilową wartością szybkości rekombinacji bezpromienistej. Liniowa relacja oznacza, że o stanie emisji decyduje bieżący stosunek szybkości kanału promienistego i bezpromienistego, a nie trwałe naładowanie prowadzące do rekombinacji Augera.

Typ C bywa utożsamiany z modelem wielokrotnych centrów rekombinacji (MRC, ang. *multiple recombination centers*),⁸⁰ lecz oba pojęcia odnoszą się do różnych poziomów opisu: typ C to kategoria wyróżniana po samym kształcie rozkładu FLID, a model MRC to tylko jedna z jego mikroskopowych realizacji. W tym modelu zmienna w czasie szybkość bezpromienista pochodzi od zbioru wielu centrów, a spułapkowana dziura rekombinuje bezpromieniście z pozostałym elektronem dopiero w skali mikrosekundowej. Szeroki zakres szybkości przełączania centrów ma odtwarzać potęgowy rozkład czasów trwania stanów jasnego i ciemnego, a mikroskopowe źródło samego przełączania pozostaje niewyjaśnione. Wyniki pomiarów zgadzają się z modelem MRC tylko częściowo i wskazują na pułapki krótkożyciowe, dla których pułapkowanie i rekombinacja bezpromienista zachodzą w skali zbliżonej do rekombinacji promienistej, a nie mikrosekundowej.⁶² Szybkość promienista pozostaje taka sama jak w stanie jasnym, co dowodzi, że przyciemnione stany emisji typu C to neutralne ekscytyny krawędziowe z dodatkowym kanałem bezpromienistym, a nie triony, dla których byłaby ona około dwukrotnie większa. Pułapki

długożyciowe odpowiadają natomiast za przejście między ekscytonem a trionem, charakterystyczne dla typu A.

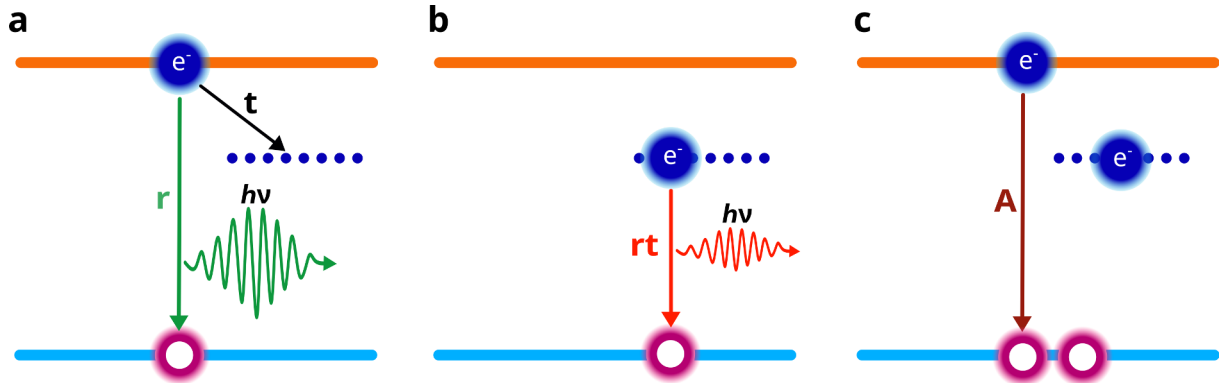
Mechanizm typu D: dynamika emisji zlokalizowanej na defektach

Mechanizmy typu A, B i C różnią się strukturą procesu prowadzącego do stanu ciemnego, ale opierają się na wspólnym fundamencie: fotony stanu jasnego pochodzą wyłącznie z rekombinacji promienistej swobodnego ekscytonu. Stany pułapkowe, zwykle związane z powierzchnią, jedynie modulują ten kanał, wprowadzając nierównowagę ładunkową albo otwierając szybkie ścieżki bezpromieniste, a stan ciemny powstaje zawsze wskutek wygaszenia rekombinacji ekscytonu. Mechanizmy te nie wykluczają się wzajemnie: pomiary spektroelektrochemiczne pojedynczych nanokryształów CdSe/CdS pokazały, że ten sam emiter może wykazywać migotanie typu A i typu B.⁷⁷ Założenie to przestaje obowiązywać w nanostrukturach, w których kanał ekscytonowy jest silnie stłumiony, a za relaksację promienistą odpowiadają przejścia z udziałem defektów. Warunki te spełniają kropki trójskładnikowe z grupy I–III–VI, których własności optyczne kształtuje wysoka gęstość defektów rodzimych.^{81,82}

Schematy ekscytonowe przeniesione na takie układy prowadzą do błędnych wniosków, ponieważ nie obejmują równoczesnych procesów optycznych, w których fotony powstają w kilku kanałach o różnych energiach i szybkościach rekombinacji (rys. 1.16 typ D).⁷⁸ Konsekwencje ujawniają się już na poziomie analizy FLID: czas zaniku wyznaczony z całkowitego strumienia fotonów w danym przedziale czasowym jest średnią po wszystkich kanałach emisji i może być o rząd wielkości krótszy od czasu zaniku samej emisji defektowej, nawet gdy dominuje ona w rejestrowanym sygnale. Analiza całkowitej emisji może więc błędnie wskazać jej pochodzenie. Dla takich układów zaproponowano mechanizm typu D (ang. *defect-type blinking*), w którym kanał defektowy traktuje się jako równoprawny kanał promienisty z własną kinetyką migotania.⁷⁸ Symulacje kinetyczne pokazują, że rekombinacja promienista z pułapki sama w sobie nie wytwarza stanów ciemnych, ponieważ szybkie opróżnianie pułapki nie zapewnia długotrwałej blokady ładunkowej (model M1). Stany ciemne w emisji defektowej wymagają subtelniejszych zależności: czasowej korelacji zdarzeń pułapkowania, przełączającej centrum między stanem emisyjnym a nieemisyjnym (model M2), albo konkurencji z szybszymi centrami bezpromienistymi (model M3). Warunkiem migotania w kanale ekscytonowym jest nierównowaga ładunkowa, natomiast w kanale defektowym zastępują ją korelacja i konkurencja. Na rozkładzie FLID typ D przejawia się szeroką dyspersją zarówno intensywności, jak i czasu zaniku, której nie odzwierciedla żaden z mechanizmów ekscytonowych.⁷⁸

Model M1: schemat typu A rozszerzony o rekombinację promienistą z pułapki

Punktem wyjścia dla opisu typu D jest model M1, w którym schemat ładowania znany z typu A uzupełniono o rekombinację promienistą z pułapki, co przedstawiono na rysunku 1.17.



Rysunek 1.17: Schemat modelu M1⁷⁸: model ładowania (typ A) uzupełniony o rekombinację promienistą z pułapki. (a) Rekombinacja ekscytonowa (γ_r). (b) Pułapkowanie elektronu na centrum defektowym (γ_t) i rekombinacja promienista z pułapki (γ_{rt}). (c) Obsadzone centrum (s^-) i rekombinacja Augera po absorpcji kolejnego fotonu.

Kinetykę opisują te same równania szybkości co w modelu ładowania, a jedyną zmianą jest możliwość emisji fotonu z obsadzonego centrum. Konstrukcja ta sprawdza, czy taka modyfikacja wystarcza do wytworzenia stanów ciemnych. W kropkach z grupy I–III–VI rolę takich centrów przypisuje się rodzimym defektom punktowym i ich klastrom.^{78,81} Wzbudzenie optyczne generuje pary elektron–dziura, a w notacji przyjętej dla całej klasyfikacji szybkość rekombinacji ekscytonowej (rys. 1.17a) wynosi:

$$\gamma_r = k_r e h. \quad (1.30)$$

Z rekombinacją ekscytonową konkuruje pułapkowanie elektronów na pustych centrach defektowych (rys. 1.17b), których liczba wynosi s^0 . Szybkość tego procesu dana jest wyrażeniem:

$$\gamma_t = k_t e s^0. \quad (1.31)$$

Drugim kanałem emisji jest rekombinacja promienista uwięzionego elektronu z dziurą w paśmie walencyjnym, której szybkość zależy od liczby obsadzonych centrów s^- :

$$\gamma_{rt} = k_{rt} s^- h. \quad (1.32)$$

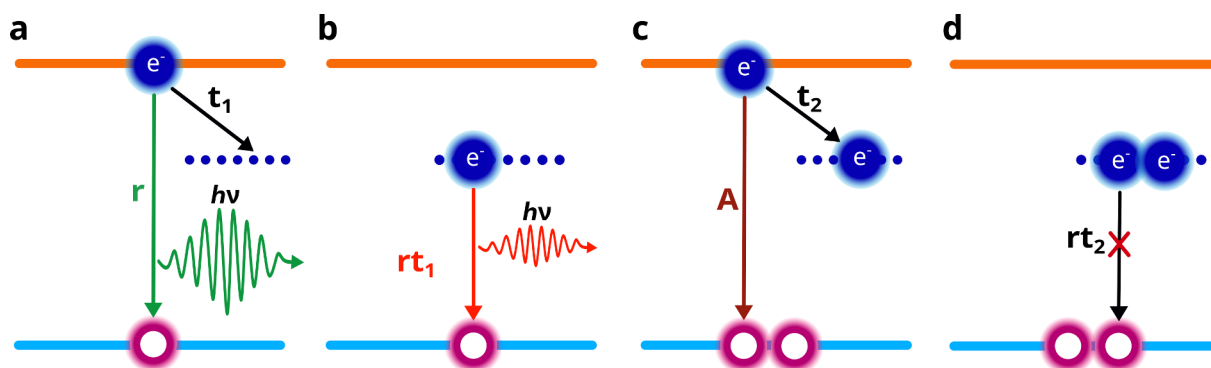
Cechą charakterystyczną modelu M1 jest szybkie opróżnianie pułapek na drodze rekombinacji promienistej, ze stałą szybkości k_{rt} rzędu $1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ do $1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, znacznie

przewyższającą typowe szybkości generacji kolejnych par elektron–dziura.^{83–86} Pułapki nie utrzymują ładunku wystarczająco długo, aby wytworzyć trwałe zaburzenie neutralności nanocząstki przed następnym aktem absorpcji, co eliminuje udział bezpromienistych procesów Augera (rys. 1.17c) i utrzymuje emiter w stabilnym stanie jasnym. Sam model M1 opisuje więc ciągłą emisję bez fluktuacji intensywności i nie odtwarza migotania. Migotanie pojawia się w tym schemacie dopiero wtedy, gdy zarówno pułapkowanie, jak i rekombinacja promienista z pułapki zachodzą na tyle wolno, że model M1 redukuje się do wyjściowego schematu ładowania.⁷⁸ Rekombinacja promienista pełni wówczas rolę dodatkowego kanału uwalniania nośnika z pułapki, a po rzadkim zdarzeniu pułapkowania zaburzenie neutralności utrzymuje się przez czas porównywalny z przedziałem czasowym lub dłuższy. Obserwowane w tej granicy migotanie jest więc zwykłym migotaniem typu A w kanale ekscytonowym, a nie migotaniem emisji defektowej.

Warunki konieczne do uformowania stanu ciemnego w emisji defektowej definiują dwa kolejne modele: w modelu M2 blokadę tworzy skorelowany w czasie wychwyt drugiego elektronu, po którym pojedyncze centrum zmienia charakter na nieemisyjny, a w modelu M3 o migotaniu decyduje konkurencja odrębnych centrów promienistych i bezpromienistych.

Model M2: skorelowane pułapkowanie dwóch elektronów

Model ten opisuje fluktuacje wynikające z korelacji między czasową zmianą stanu ładunkowego konkretnego centrum defektowego a jego zdolnością do emisji fotonów. Przełączanie centrum między stanem aktywnym a nieaktywnym ma w tym modelu konkretne podłoże fizyczne: dotyczy kanału defektowego i wiąże się ze zmianą typu samego defektu, co przedstawiono na rysunku 1.18.



Rysunek 1.18: Schemat modelu M2⁷⁸: skorelowane pułapkowanie dwóch elektronów na tym samym centrum. (a) Rekombinacja promienista z pojedynczo obsadzonego centrum (γ_{rt_1}). (b) Przechwycenie drugiego elektronu (γ_{t_2}). (c) Podwójnie obsadzone centrum (s^{2-}): rekombinacja promienista wzbroniona ($\gamma_{rt_2} = 0$). (d) Uwolnienie elektronu (γ_{dt_2}) i powrót do cyklu emisyjnego.

W półprzewodnikach trójskładnikowych, wraz ze zmianą stanu ładunkowego defektów rodzimych i klastrów defektowych, zmieniać może się także ich charakter. Uwięzienie dodatkowego nośnika może na przykład przekształcić płytki donor w płytki akceptor.^{78,87,88} Dopóki centrum defektowe jest obsadzone przez pojedynczy nośnik, zachodzi wydajna rekombinacja promienista (rys. 1.18a) z szybkością:

$$\gamma_{rt1} = k_{rt1} s^- h. \quad (1.33)$$

Jeśli przed rekombinacją promienistą zostanie przechwycony drugi elektron (rys. 1.18b), centrum przechodzi w stan podwójnie obsadzony o liczbie obsadzeń s^{2-} . Szybkość tego procesu wynosi:

$$\gamma_{t2} = k_{t2} e s^-. \quad (1.34)$$

Zaburzenie neutralności nanokryształu pojawia się już przy pojedynczym obsadzeniu centrum: kolejne wzbudzenia generują wtedy triony, których promienista rekombinacja ekscytonowa jest wygaszana poprzez procesy Augera. Na emisję defektową ta nierównowaga ładunkowa nie wpływa, a podwójne obsadzenie jedynie pogłębia wygaszanie kanału ekscytonowego, ponieważ szybkość procesu Augera rośnie kwadratowo z liczbą swobodnych dziur. Stan ciemny kanału defektowego powstaje, gdy przechwycenie drugiego elektronu zmienia charakter poziomu defektowego, a rekombinacja promienista z podwójnie obsadzonego centrum jest wzbroniona (rys. 1.18c). Wyraża się to warunkiem $\gamma_{rt2} = 0$. Powrót do cyklu emisji defektowej wymaga uwolnienia jednego z elektronów (ang. *detraping*, rys. 1.18d), którego szybkość wynosi:

$$\gamma_{dt2} = 2k_{dt2} s^{2-}. \quad (1.35)$$

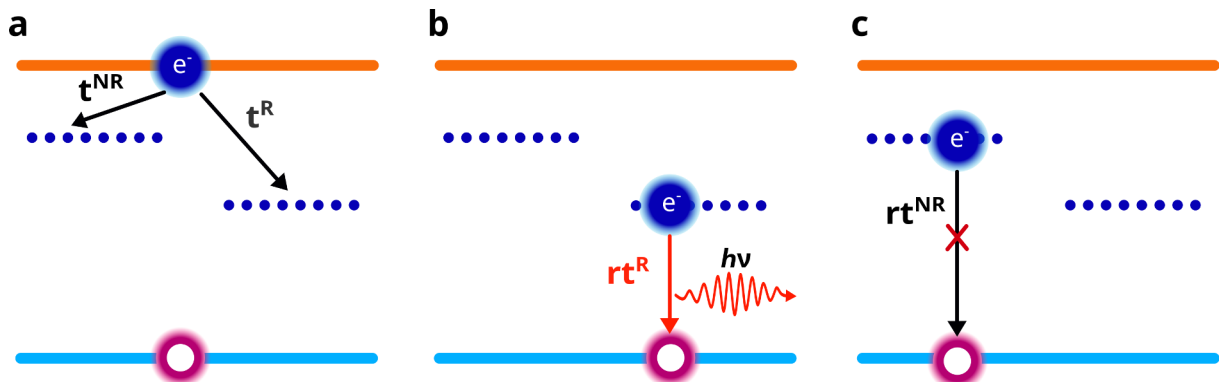
Stany ciemne emisji defektowej powstają w modelu M2 tylko przy określonej relacji szybkości procesów. Rekombinacja promienista z pojedynczo obsadzonego centrum musi być na tyle wolna, aby pułapka pozostała obsadzona do kolejnego wzbudzenia. Wygenerowany wtedy swobodny elektron musi zostać przechwycony, zanim ulegnie rekombinacji Augera, wydajnej w naładowanym nanokryształ. Konkurencja ta dotyczy wyłącznie nośników swobodnych, ponieważ rekombinacja defektowa nie jest zależna od procesów Augera. Jeśli pułapkowanie drugiego elektronu jest zbyt wolne, dominuje proces Augera i układ pozostaje w cyklu emisji defektowej bez stabilnych stanów ciemnych, a model M2 redukuje się do schematu M1.

W odróżnieniu od naładowanego stanu ciemnego w typie A, stan ciemny emisji defektowej w modelu M2 jest mniej stabilny, ponieważ opróżnianie podwójnie obsadzonego centrum pułpkowego może zachodzić przez większą liczbę kanałów, wynikającą z obecności

dwóch elektronów i dwóch dziur w nanocząstce. Przełączenia między jasnym a ciemnym stanem emisji defektowej mogą więc zachodzić wielokrotnie w czasie trwania pojedynczego przedziału czasowego. Gdy średni czas między przełączeniami jest porównywalny z długością przedziału czasowego, uśrednianie krótkich stanów ciemnych w obrębie zbioru zdarzeń przypisanych do jednego przedziału prowadzi do szerokiej dyspersji zarówno czasów zaniku, jak i intensywności obserwowanych na rozkładach FLID.^{82,89} Taka dyspersja tworzy szeroki i ciągły rozkład punktów, charakterystyczny dla migotania typu D. Tworzenie stanu ciemnego i emisja defektowa są zatem procesami wzajemnie skorelowanymi. Zachodzą przez ten sam rodzaj centrum defektowego, które w zależności od stanu ładunkowego pełni funkcję emitera lub pułapki blokującej.

Model M3: konkurencja przestrzenna i redystrybucja ładunku

W kontraście do modelu M2, opisującego korelacyjną zmianę stanu pojedynczego centrum, model M3 opisuje migotanie jako wynik konkurencji między niezależnymi przestrzennie centrami rekombinacji, co przedstawiono na rysunku 1.19.



Rysunek 1.19: Schemat modelu M3⁷⁸: konkurencja centrów promienistych (R) i bezpromienistych (NR). (a) Przechwycenie elektronu przez centrum R (γ_t^R) i rekombinacja promienista (γ_{rt}^R). (b) Obsadzone centrum NR (z_-): trwała blokada ładunku i rekombinacja Augera po kolejnym wzbudzeniu. (c) Centra R pozostają aktywne mimo naładowania nanokryształu, dając resztkową emisję defektową.

W nanokryształach trójskładnikowych współistnieją centra o przeciwnych właściwościach: promieniste (R) i bezpromieniste (NR) pułapki, przy czym każde z nich może być obsadzone wyłącznie przez jeden elektron. W tym mechanizmie wzbudzony nośnik może zostać przechwycony przez jeden z dostępnych kanałów relaksacji.⁷⁸

Liczba pustych centrów R wynosi s^0 . Przechwycenie elektronu przez takie centrum zachodzi z szybkością:

$$\gamma_t^R = k_t^R e s^0, \quad (1.36)$$

podczas gdy konkurencyjny kanał bezpromienisty charakteryzuje się szybkością:

$$\gamma_t^{\text{NR}} = k_t^{\text{NR}} e z_0, \quad (1.37)$$

gdzie z_0 oznacza liczbę pustych centrów bezpromienistych.

Centra R pośredniczą w emisji promienistej (rys. 1.19a) z szybkością:

$$\gamma_{\text{rt}}^{\text{R}} = k_{\text{rt}}^{\text{R}} s^- h, \quad (1.38)$$

analogicznie do modelu M1, gdzie s^- jest liczbą obsadzonych centrów R . Dla centrów NR rekombinacja promienista jest wzbroniona, a powrót uwięzionego nośnika do cyklu następuje przez uwalnianie do stanu wzbudzonego lub zanik bezpromienisty.

W odróżnieniu od modelu M2 centra bezpromieniste w modelu M3 zapewniają trwałe zablokowanie ładunku, analogicznie do pułapek powierzchniowych w mechanizmie typu A. Każde obsadzone centrum NR wprowadza emiter w stan naładowany (rys. 1.19b). W obecności takiego centrum kolejne wzbudzenie generuje stan z nadmiarem dziur, który ulega szybkiej rekombinacji Augera o szybkości $\gamma_{\text{A}} = k_{\text{A}} e h^2$. W odróżnieniu jednak od typu A emisja nie zostaje zupełnie wygaszona, ponieważ centra R rozmieszczone w innych miejscach nanokryształu pozostają aktywne i dostarczają resztkowej emisji defektowej (rys. 1.19c). Stan ciemny w modelu M3 odpowiada zatem obniżonemu, lecz niezerowemu poziomowi intensywności, a nie zupełnemu zanikowi emisji.

Każde obsadzone centrum NR obniża intensywność emisji o ułamek zależny od geometrii i gęstości centrów. Ponieważ liczba obsadzonych centrów NR przyjmuje wartości całkowite, na rozkładach FLID powstaje zbiór dyskretnych poziomów intensywności. Czas zaniku obejmują szeroki zakres, wynikający z różnych kombinacji aktywnych centrów R i stopnia wygaszenia przez proces Augera. W wariancie z co najmniej dwoma centrami R o różnych energiach zablokowanie jednego z nich wymusza relaksację przez drugie, co prowadzi do antykorelacji intensywności w różnych oknach spektralnych i przeskoków czasu zaniku.^{90–92}

Migotanie typu D obserwowane eksperymentalnie w kropkach AgInS_2 i CuInS_2 wynika z równoczesnego działania mechanizmów opisanych przez modele M2 i M3.^{78,82,89} Rozkład FLID, obejmujący szeroką dyspersję intensywności i czasu zaniku, pochodzi z szybkich przełączeń między stanami pojedynczo i podwójnie obsadzonymi. Dyskretny poziomy intensywności z modelu M3 nakładają się na tę dyspersję, tworząc dodatkową podstrukturę. Wspólną cechą mechanizmów migotania jest blokada ładunku. W kanale ekscytonowym wynika z naładowania całego nanokryształu, w kanale defektowym z sekwencyjnego pułapkowania na tym samym centrum w modelu M2 lub z konkurencji centrów promienistych i bezpromienistych w modelu M3.

1.6 Metodyka obliczeniowa

1.6.1 Formalizm Kohna–Shama teorii funkcjonału gęstości (DFT)

Teoria funkcjonału gęstości jest podstawowym narzędziem współczesnych obliczeń struktury elektronowej układów wielociałowych.^{93–95} Punktem wyjścia do opisu układu N elektronów jest nierelatywistyczne równanie Schrödingera:

$$\hat{H} \Psi(x_1, \dots, x_N) = E \Psi(x_1, \dots, x_N), \quad (1.39)$$

gdzie operator Hamiltona $\hat{H}$ w jednostkach atomowych przyjmuje postać:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i). \quad (1.40)$$

Poszczególne człony odpowiadają energii kinetycznej elektronów, ich wzajemnemu oddziaływaniu kulombowskiemu i oddziaływaniu z potencjałem zewnętrznym v_{ext} .⁹⁶ W zapisie tym przyjęto przybliżenie Borna–Oppenheimera, które oddziela ruch elektronów od znacznie wolniejszego ruchu jąder atomowych, traktowanych jako stacjonarne centra potencjału.⁹⁶

Rozwiązanie równania (1.39) dla układów rzeczywistych jest obliczeniowo niewykonalne ze względu na ogromną liczbę stopni swobody. Teoria DFT rozwiązuje problem wielociałowy w oparciu o twierdzenia Hohenberga–Kohna, które dowodzą, że gęstość elektronowa stanu podstawowego $n(\mathbf{r})$ jednoznacznie determinuje wszystkie właściwości układu.⁹⁷ Praktyczną realizację tej koncepcji stanowią równania Kohna–Shama.⁹⁸ Pozwalają one na odwzorowanie układu oddziałujących cząstek na pomocniczy układ nieoddziałujących fermionów, poruszających się w efektywnym potencjale $v_{\text{KS}}(\mathbf{r})$. Szczegółowe wyprowadzenie tego formalizmu oraz dyskusję przybliżeń funkcjonałów korelacyjno-wymiennych można znaleźć w literaturze przedmiotowej.⁹⁴

Baza funkcji i pseudopotencjały

Obliczenia wykonano w pakiecie CRYSTAL17, w formalizmie liniowej kombinacji orbitali atomowych (ang. *linear combination of atomic orbitals*, LCAO). Wybór podyktowany jest precyzyjnym opisem silnie zlokalizowanych stanów d -elektronowych domieszek metali przejściowych (Ag, Cu). W odróżnieniu od metod opartych na bazach fal płaskich, LCAO reprezentuje przestrzennie zlokalizowane orbitale d za pomocą zlokalizowanych funkcji typu gaussowskiego (ang. *Gaussian-Type Orbitals*, GTO). Pozwala to uniknąć

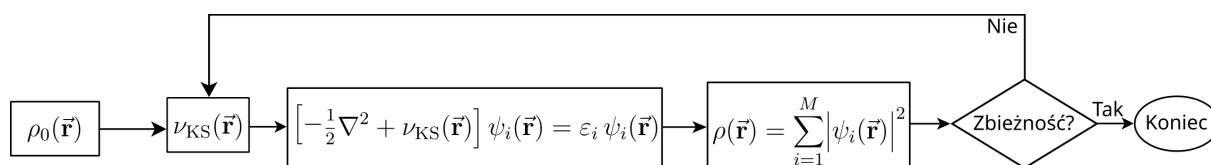
wysokich energii odcięcia i ograniczyć koszt obliczeniowy opisu zlokalizowanych centrów defektowych bez utraty dokładności w opisie struktury elektronowej domieszki.

Funkcje falowe rozwinięto w bazie GTO z relatywistycznymi pseudopotencjałami efektywnymi (ang. *Effective Core Potential*, ECP) typu SBKJC (Stevens–Basch–Krauss–Jasien–Cundari).⁹⁹ Użyto walencyjnych zestawów baz dla atomów Cu, Ag, Cd i Se, w których rdzenie opisano potencjałami efektywnymi, a jawnie uwzględniono jedynie elektrony walencyjne. Podejście to obniża koszt obliczeniowy, jednocześnie prawidłowo odwzorowując efekty relatywistyczne wpływające na bezwzględne położenie poziomów energetycznych.¹⁰⁰

Funkcjonał korelacyjno-wymienny i procedura SCF

Zastosowano funkcjonal hybrydowy B3PW, łączący trójparametrową wymianę Beckego z korelacją Perdew–Wang 91.^{101,102} Funkcjonał ten umożliwia wiarygodny opis struktury elektronowej i przerwy energetycznej w półprzewodnikach z grupy II–VI, redukując błąd samo-oddziaływania (ang. *self-interaction error*, SIE) typowy dla standardowych przybliżeń gradientowych.¹⁰³ Wybór korelacji PW91 jest szczególnie uzasadniony w obliczeniach układów periodycznych, gdyż zapewnia ona lepszą spójność wyników dla fazy skondensowanej niż parametryzacje dedykowane układom molekularnym.

Samouzgodnianie gęstości elektronowej (ang. *self-consistent field*, SCF) prowadzono iteracyjnie, aż zmiana energii całkowitej między iteracjami spadła poniżej 1×10^{-7} Ha. Schemat tego algorytmu przedstawiono na rys. 1.20. Dokładność obliczania całek dwuelektronowych kontrolowano zestawem progów TOLINTEG (7 7 7 7 14). Ze względu na rozmiar układu (216 atomów) parametry BIPOSIZE i EXCHSIZE zwiększono do 1×10^7 słów maszynowych, a zbieżność SCF wsparto metodą DIIS (ang. *Direct Inversion in the Iterative Subspace*).¹⁰⁴



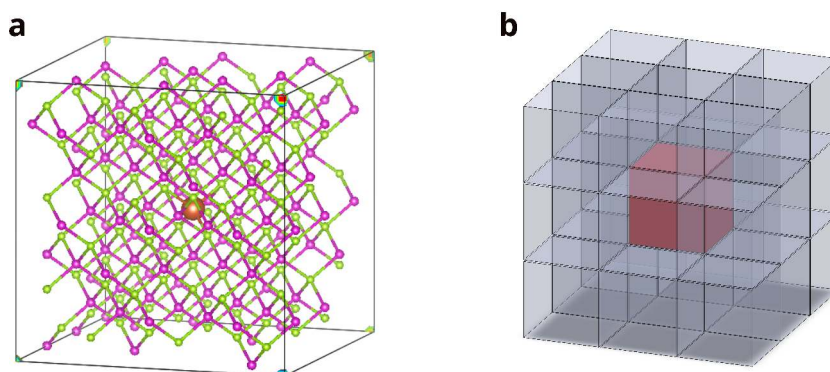
Rysunek 1.20: Schemat blokowy algorytmu SCF: od definicji gęstości próbnej, poprzez rozwiązanie równań Kohna–Shama, aż po test zbieżności i uzyskanie gęstości stanu podstawowego.

1.6.2 Modelowanie defektów w superkomórce

Metoda superkomórki i periodyczne warunki brzegowe

Modelowanie izolowanych defektów punktowych w strukturze krystalicznej wymaga metody superkomórki, w której komórkę elementarną powiela się, by uzyskać układ o odpowiednim rozmiarze.¹⁰⁵ Periodyczne warunki brzegowe (ang. *periodic boundary conditions*, PBC) pozwalają symulować nieskończony kryształ skończonym zestawem atomów i stosować techniki oparte na twierdzeniu Blocha.^{100,106}

Modelem strukturalnym była superkomórka CdSe o strukturze sfalerytu, powstała przez trzykrotne powielenie konwencjonalnej komórki elementarnej w każdym kierunku sieci ($3 \times 3 \times 3$), co zaprezentowano na rysunku 1.21. Układ liczy 216 atomów (108 Cd i 108 Se), co zapewnia minimalną odległość ok. 18 Å między periodycznymi obrazami defektu. Taka odległość eliminuje niefizyczne oddziaływania między domieszkami i sztuczną dyspersję poziomów defektowych w pasma energetyczne.



Rysunek 1.21: Schemat metody superkomórki: (a) superkomórka $3 \times 3 \times 3$ CdSe z atomem domieszki Cu, który został powiększony dla lepszej widoczności. (b) Ilustracja warunków PBC — komórka obliczeniowa (zaznaczona na czerwono) otoczona swoimi periodycznymi obrazami.

W superkomórce modelowano defekty punktowe poprzez modyfikację obsadzeń konkretnych węzłów sieciowych lub pozycji międzywęzłowych, których pełen zestaw wyszczególniony jest w rozdziale opisującym wyniki obliczeń. Defekty analizowano w pięciu stanach naładowania, w zakresie od -2 do 2 .

Dla domieszki podstawieniowej srebra (Ag_{Cd}) i luki kadmowej (V_{Cd}) zmodyfikowano atom o indeksie 50, położony blisko geometrycznego środka superkomórki (współrzędne ułamkowe: 0,50, 0,33, 0,50). Dla luki selenowej (V_{Se}) wybrano węzeł w pozycji (0,4167, 0,4167, 0,4167). Dla domieszek międzywęzłowych (Cu_i , Ag_i) atom umieszczano w pozycji o wysokiej symetrii tetraedrycznej (0,50, 0,50, 0,50), co ilustruje rys. 1.21a. Dla każdej konfiguracji przeprowadzono pełną relaksację pozycji atomowych (opcja **ATOMONLY**) przy

zachowanych stałych parametrach sieciowych komórki niezakłóconej.

Jak pokazano na rys. 1.21b, lokalny defekt jest w tym ujęciu periodycznie powielany, co prowadzi do sztucznych oddziaływań między jego kopiami. Dla defektów obojętnych dominują oddziaływania elastyczne wynikające z lokalnych naprężeń sieci, a dla defektów naładowanych pojawiają się dalekozasięgowe efekty elektrostatyczne obejmujące oddziaływanie ładunku z jego własnymi obrazami i z tłem kompensującym (ang. *jellium background*).¹⁰⁷ Wymaga to poprawki elektrostatycznej przy wyznaczaniu energii tworzenia defektu. Formalizm poprawek i definicję potencjałów chemicznych opisano w sekcji poświęconej wyznaczaniu energii tworzenia.

W kryształach funkcje falowe zależą od wektora falowego $\mathbf{k}$, a wielkości całkowite po strefie Brillouina wymagają próbkowania w punktach $\mathbf{k}$.¹⁰⁸ Choć idealnie zlokalizowane stany defektowe nie powinny zależeć od wyboru punktu $\mathbf{k}$, skończona wielkość superkomórki wprowadza resztkową dyspersję pasmową poziomów defektowych, którą gęste próbkowanie pozwala prawidłowo uśrednić. Strefę Brillouina próbkowano siatką Monkhorsta–Packa¹⁰⁹ wygenerowaną w pakiecie CRYSTAL17 poleceniem SHRINK, które przyjmuje dwa parametry: IS — parametr gęstości siatki w przestrzeni odwrotnej, i ISP — parametr gęstszej siatki Gilata wykorzystywanej przy wyznaczaniu energii Fermiego i macierzy gęstości. Przyjęto IS = 2 i ISP = 4. Dla superkomórki 216 atomów, której wymiary w przestrzeni rzeczywistej wynoszą ok. 18 Å w każdym kierunku, takie zagęszczenie zapewnia zbieżność energii całkowitej i eliminuje niefizyczne przenoszenie ładunku pomiędzy periodycznymi obrazami defektu.¹¹⁰

Twierdzenie Janaka i interpretacja poziomów energetycznych

Fizyczne uzasadnienie dla porównywania wartości własnych ε_i^{KS} z wynikami doświadczalnymi daje twierdzenie Janaka,¹¹¹ wiążące pochodną energii całkowitej po obsadzeniu orbitalu z jego energią Kohna–Shama:

$$\frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon_i^{KS}, \quad (1.41)$$

gdzie n_i przyjmuje wartości z przedziału $[0, 1]$. Gdy zależność $E(n_i)$ jest w tym przedziale liniowa, scałkowanie powyższej relacji prowadzi do analogu twierdzenia Koopmansa w formalizmie DFT — energia orbitalu ε_i^{KS} odpowiada wówczas energii jonizacji lub powinowactwa elektronowego. Zakrzywienie $E(n_i)$ wynikające z błędu samo-oddziaływania jest w standardowych funkcjonalach GGA znaczne. Funkcjonał hybrydowy B3PW częściowo kompensuje SIE i linearyzuje $E(n_i)$, co pozwala precyzyjnie zlokalizować stany domieszkowe wewnątrz przerwy wzbronionej.¹⁰³

Ograniczenia metody i zbieżność procedury SCF

Mimo wysokiej efektywności DFT ma systematyczne ograniczenia. Najpoważniejsze z nich to niedoszacowanie przerwy energetycznej i błędny opis energii wzbudzeń z przeniesieniem ładunku.¹¹² Wynika to głównie z przybliżonego charakteru funkcjonałów korelacyjno-wymiennych i niepełnej kompensacji błędu SIE.¹¹³ Trudność tę łagodzi tu hybrydowy funkcjonal B3PW, który wierniej odwzorowuje strukturę pasmową CdSe.¹¹⁴

Zbieżność procedury SCF przyspieszono metodą DIIS¹⁰⁴, przyjmując próg zbieżności energii całkowitej 1×10^{-7} Ha. Tak ciasny próg zapewnia precyzję numeryczną energii całkowitych, potrzebną przy wyznaczaniu energii formowania defektów jako różnic dużych wartości energii.

Dostatecznie duża superkomórka (216 atomów) z właściwymi korekcjami elektrostatycznymi pozwala wiarygodnie wyznaczyć energie poziomów defektowych.⁴⁸ Umożliwia to precyzyjną identyfikację stanów biorących udział w rekombinacji i powiązanie wyników obliczeń *ab initio* z obserwowanymi doświadczalnie zmianami czasu zaniku i natężenia fotoluminescencji. W rzeczywistym układzie koloidalnych NPLs dochodzą jeszcze oddziaływania dalekozasięgowe van der Waalsa i obecność ligandów organicznych na powierzchni.¹¹⁵ Ich wpływ na lokalną strukturę elektronową głębokich centrów defektowych wewnątrz matrycy uznaje się zwykle za mniejszy niż oddziaływań elektrostatycznych, mogą one natomiast rzutować na stabilność strukturalną i oddziaływania międzycząsteczkowe.¹¹⁶

1.6.3 Energia tworzenia defektu

Defekty punktowe są wymagające obliczeniowo, ponieważ ich obecność zaburza idealną symetrię sieci i wymusza użycie dużych superkomórek oraz zaawansowanych technik numerycznych. Szczególne trudności pojawiają się w przypadku defektów naładowanych, dla których konieczne jest uwzględnienie poprawek elektrostatycznych wynikających z zastosowania PBC. Pomimo tych ograniczeń, metody *ab initio* oparte na DFT pozostają podstawowym narzędziem do przewidywania energii tworzenia defektów oraz analizy ich właściwości elektronowych w skali atomowej.¹¹⁷

Dla przypadku defektów obojętnych, energia tworzenia (E_{form}) jest definiowana jako:^{87,117,118}

$$E_{\text{form}}[X^0] = E_{\text{tot}}[X^0] - E_{\text{tot}}[\text{bulk}] - \sum_i n_i \mu_i, \quad (1.42)$$

gdzie $E_{\text{tot}}[X^0]$ oznacza całkowitą energię superkomórki zawierającej neutralny defekt X , natomiast $E_{\text{tot}}[\text{bulk}]$ odpowiada energii idealnego kryształu (*bulk*), tj. układu bez defektów. Parametry n_i i μ_i oznaczają odpowiednio liczbę wprowadzonych (lub usuniętych)

atomów danego pierwiastka oraz jego potencjał chemiczny.

Potencjał chemiczny μ_i jest odniesieniem do zewnętrznego rezerwuaru atomowego i pozwala określić stabilność defektu w różnych warunkach chemicznych. W praktyce oznacza to, że atomy w trakcie wzrostu materiału preferują rejony o niższym potencjale chemicznym, a zatem ujemny gradient tego potencjału działa jako siła napędowa migracji atomów w kierunku bardziej stabilnych konfiguracji. Ponieważ potencjał chemiczny jest równy dla defektu, objętości oraz środowiska zewnętrznego w stanie równowagi, parametr ten jest podstawowym elementem przy teoretycznym opisie diagramów fazowych i stabilności termodynamicznej domieszek.

Potencjał chemiczny

Potencjały chemiczne prostych pierwiastków i cząsteczek oblicza się stosunkowo łatwo — są one równe średniej energii przypadającej na cząstkę. W związkach półprzewodnikowych sytuacja jest bardziej złożona, ponieważ trzeba określić granice dopuszczalnych wartości potencjałów chemicznych poszczególnych pierwiastków, by zapewnić stabilność kryształu i uniknąć wytrącania się faz pasożytniczych.

Dla CdSe górne ograniczenie potencjału chemicznego kadmu i selenu wyznaczają ich wartości w fazach czystych:

$$\mu_{\text{Cd}} \leq \mu_{\text{Cd}}^{\text{bulk}}, \quad (1.43)$$

$$\mu_{\text{Se}} \leq \mu_{\text{Se}}^{\text{bulk}}. \quad (1.44)$$

W przeciwnym razie stabilniejsza stawałaby się faza czystego Cd lub Se, co prowadziłoby do wydzielenia odpowiednich faz krystalicznych zamiast wzrostu związku. Energie $\mu_{\text{Cd}}^{\text{bulk}}$ i $\mu_{\text{Se}}^{\text{bulk}}$ pochodzą z obliczeń DFT dla czystych faz referencyjnych (metaliczny kadm i krystaliczny selen). W równowadze suma potencjałów chemicznych pierwiastków odpowiada energii stanu podstawowego komórki elementarnej CdSe:

$$\mu_{\text{Cd}} + \mu_{\text{Se}} = E_{\text{tot}}[\text{CdSe}], \quad (1.45)$$

gdzie $E_{\text{tot}}[\text{CdSe}]$ wyznaczono z obliczeń DFT dla idealnej komórki elementarnej. Stabilność CdSe względem rozpadu na pierwiastki wymaga:

$$E_{\text{tot}}[\text{CdSe}] < \mu_{\text{Cd}}^{\text{bulk}} + \mu_{\text{Se}}^{\text{bulk}}, \quad (1.46)$$

a różnicę tę wyraża entalpia tworzenia związku, liczona na atom:

$$E_{\text{tot}}[\text{CdSe}] = \mu_{\text{Cd}}^{\text{bulk}} + \mu_{\text{Se}}^{\text{bulk}} + N_{\text{at}} \Delta H_f[\text{CdSe}], \quad (1.47)$$

gdzie $N_{\text{at}} = 2$ jest liczbą atomów w jednostce formuły, a $\Delta H_f[\text{CdSe}] < 0$. W dalszej części pracy wszystkie entalpie formacji są podawane są w przeliczeniu na atom.

W dalszej analizie wygodnie jest posługiwać się odchyłkami potencjałów chemicznych od wartości fazy czystej:

$$\Delta\mu_i \equiv \mu_i - \mu_i^{\text{bulk}}, \quad (1.48)$$

gdzie $\Delta\mu_i \leq 0$ na mocy nierówności (1.43)–(1.44). W notacji tej warunek równowagi (1.45) przyjmuje zwartą postać:

$$\Delta\mu_{\text{Cd}} + \Delta\mu_{\text{Se}} = 2 \Delta H_f[\text{CdSe}], \quad (1.49)$$

a skrajne przypadki $\Delta\mu_{\text{Cd}} = 0$ i $\Delta\mu_{\text{Se}} = 0$ odpowiadają kolejno warunkom nadmiaru kadmu (ang. *Cd-rich*) i nadmiaru selenu (ang. *Se-rich*). Wartości pośrednie parametryzują jednowymiarowy odcinek w przestrzeni potencjałów chemicznych, w granicach którego kryształ CdSe pozostaje stabilny. Obecność faz pasożytniczych domieszek (Ag_2Se , CuSe_2 , Cu_3Se_2) dodatkowo zawęża ten zakres, co szczegółowo przeanalizowano w rozdziale poświęconym wynikom obliczeń.

Defekty naładowane i energia tworzenia

Określenie stabilnych stanów naładowania defektów punktowych stanowi wyzwanie, gdyż ich konfiguracja elektronowa prowadzi do powstawania stanów lokalnych w przerwie energetycznej, co determinuje właściwości elektryczne i optyczne materiału. Stabilność stanu ładunkowego q analizuje się poprzez wyznaczenie zakresu poziomu Fermiego, dla którego dana konfiguracja jest energetycznie najkorzystniejsza. Stan ładunkowy q można zdefiniować jako:

$$q = N_X - n_e, \quad (1.50)$$

gdzie N_X jest liczbą elektronów walencyjnych atomu domieszkowego (lub atomu w miejscu luki), a n_e oznacza obsadzenie poziomów defektowych. Przykładowo, w CdSe luka kadmowa (V_{Cd}) powstaje poprzez usunięcie atomu o konfiguracji $5s^2$, natomiast domieszka srebra w miejscu kadmu (Ag_{Cd}) zastępuje atom o dwóch elektronach walencyjnych atomem o $N_{\text{Ag}} = 1$, co narzuca preferencje określonych stanów ładunkowych.

Obliczenie energii tworzenia defektu naładowanego wymaga uwzględnienia kosztu wymiany elektronów z rezerwuarem oraz poprawek wynikających z nadmiaru ładunku w superkomórce.^{105,117}

$$E_{\text{form}}[X^q] = E_{\text{tot}}[X^q] - E_{\text{tot}}[\text{bulk}] - \sum_i n_i \mu_i + q(E_F + E_V) + E_{\text{corr}}^q, \quad (1.51)$$

gdzie E_F jest potencjałem Fermiego liczonym względem wierzchołka pasma walencyjnego E_V , a E_{corr}^q to korekcja elektrostatyczna. W przeciwieństwie do układów obojętnych, konieczne jest zdefiniowanie potencjału chemicznego dla elektronów, μ_e , odpowiadającego energii dodania lub usunięcia elektronu z układu. Dodatkowo, w obliczeniach z warunkami PBC pojawia się konieczność wyrównania potencjałów (ΔV), wynikająca z faktu, że naładowana superkomórka jest stabilizowana przez jednorodne tło kompensujące, które zmienia punkt odniesienia potencjału elektrostatycznego.

Poprawka elektrostatyczna

W obliczeniach defektów naładowanych z zastosowaniem PBC pojawia się problem sztucznych oddziaływań pomiędzy obrazami defektu. Prowadzi to do powstania niefizycznego wkładu energetycznego E_{corr}^q , który musi zostać skorygowany, aby uzyskać energię izolowanego defektu. Przyjmuje się, że poprawka ta skaluje się z rozmiarem układu L_c jako $F(L_c) \propto (1/L_c + 1/L_c^3)$.¹⁰⁷

W literaturze zaproponowano wiele metod korekcji, takich jak model Makova–Payne’a¹⁰⁷ czy korekcja Lany’ego–Zungera.⁸⁷ Najbardziej uniwersalnym schematem, zastosowanym w niniejszej pracy, jest metoda Freysoldta, Neugebauera i Van de Walle (FNV).¹¹⁹ Wykorzystuje ona dopasowanie potencjału elektrostatycznego w pobliżu defektu do modelowego rozkładu ładunku, a całkowita poprawka w tym formalizmie wyraża się jako:

$$E_{\text{corr}}^{\text{FNV}} = E^{\text{model}} - q \Delta \tilde{V}_{q/0}, \quad (1.52)$$

gdzie E^{model} odpowiada energii oddziaływań w modelu ładunku punktowego, natomiast $\Delta \tilde{V}_{q/0}$ oznacza różnicę potencjałów pomiędzy stanem naładowanym i neutralnym, wyznaczoną w obszarze dalekim od defektu (ang. *potential alignment*). Wielkość tę wyznacza się z potencjału elektrostatycznego uśrednionego po płaszczyznach (ang. *planar-averaged potential*) wzdłuż wybranego kierunku krystalograficznego, co pozwala na jednoznaczne wyrównanie poziomów odniesienia między defektem a idealnym kryształem w obszarze niezaburzonym strukturalnie.

W pracy wykorzystano implementację FNV dostępną w pakiecie COFFEE.¹²⁰ Jako test spójności przeprowadzono dodatkowo obliczenia z użyciem modelu Makova–Payne’a,¹⁰⁷ stwierdzając, że różnice w energiach formacji względem wartości FNV nie przekraczają 0,1 eV w rozpatrywanym zakresie stanów ładunkowych. Pomimo występowania pewnych odchyłeń w przebiegu potencjałów uśrednionych, jako referencyjne przyjęto wartości skorygowane metodą FNV. Wybór ten podyktowany jest lepszą kontrolą nad wyrównaniem poziomu odniesienia oraz szerokim zastosowaniem tego schematu w nowoczesnej analizie defektów w półprzewodnikach.^{87,119}

Wykresy stabilności defektów naładowanych

Potencjał chemiczny elektronów, utożsamiany z poziomem Fermiego, można traktować jako niezależną zmienną, której wartość decyduje o stabilności poszczególnych stanów ładunkowych defektu. W przypadku półprzewodnika bogatego w elektrony (materiał typu n), poziom Fermiego znajduje się bliżej minimum pasma przewodnictwa, a dostępne stany defektowe w przerwie energetycznej mogą być wówczas obsadzone elektronami. Odwrotna sytuacja zachodzi dla materiałów typu p , w których poziom Fermiego zbliża się do wierzchołka pasma walencyjnego, a stany defektowe pozostają w większości puste.

$$E_{\text{form}}[X^q] = E_{\text{tot}}[X^q] - E_{\text{tot}}[\text{bulk}] - \sum_i n_i \mu_i + q(E_F + E_v) + E^{\text{model}} - q \Delta \tilde{V}_{q/0}$$

Rysunek 1.22: Schemat ilustrujący zasadę wyznaczania energii tworzenia defektów punktowych w funkcji potencjału Fermiego.

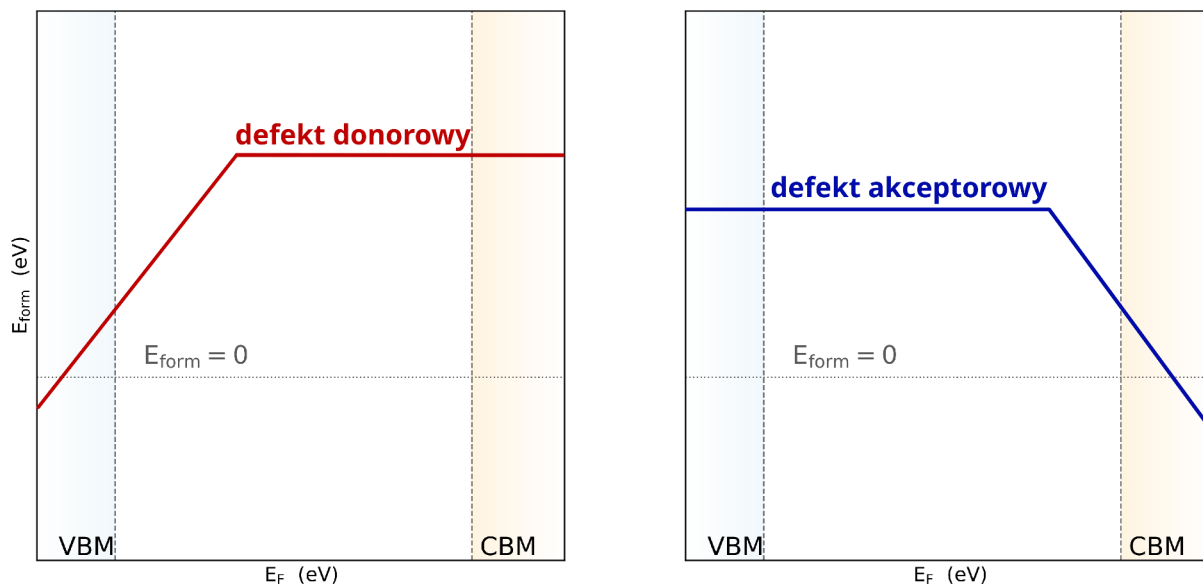
Poszczególne człony energii formacji ilustruje rys. 1.22. Pierwsze dwa wkłady to różnica energii całkowitych superkomórki z defektem $E_{\text{tot}}(X^q)$ i superkomórki idealnej $E_{\text{tot}}(\text{bulk})$. Trzeci człon $-\sum_i n_i \mu_i$ uwzględnia wymianę atomów z rezerwuarami o ustalonych potencjałach chemicznych μ_i , gdzie n_i oznacza liczbę atomów typu i dodanych do superkomórki lub z niej usuniętych. Czwarty człon $q(E_F + E_V)$ odpowiada energii ładunku q wymienionego z rezerwuarem elektronowym, w którym poziom Fermiego E_F jest liczony względem wierzchołka pasma walencyjnego E_V . Dwa ostatnie człony tworzą wprowadzoną wcześniej poprawkę $E_{\text{corr}}^q = E^{\text{model}} - q \Delta \tilde{V}_{q/0}$ na sztuczne oddziaływania między obrazami defektu: E^{model} to człon modelu ładunku, a $q \Delta \tilde{V}_{q/0}$ to dopasowanie referencji potencjału elektrostatycznego.

Typowym sposobem wizualizacji stabilności różnych stanów ładunkowych jest wykres stabilności defektów naładowanych (ang. *charged defect stability diagram*), przedstawiający energię formacji defektu w funkcji potencjału Fermiego. Z wykresu można odczytać stabilny stan ładunkowy dla każdej wartości E_F i położenie poziomów defektowych w przerwie energetycznej. Punkty przecięcia prostych odpowiadających różnym stanom ładunkowym określają poziomy przebieg termodynamiczny pomiędzy nimi.

Z punktu widzenia projektowania materiałów funkcjonalnych analiza energii formacji defektów pozwala określić ich charakter: donorowy lub akceptorowy. Na wykresach energii tworzenia defektów w funkcji potencjału Fermiego o naturze defektu informuje nachylenie prostych odpowiadających poszczególnym stanom ładunkowym.

Jak pokazano schematycznie na rys. 1.23, energia formacji defektów donorowych

(typ n) rośnie ze wzrostem potencjału Fermiego, a energia formacji defektów akceptorowych (typ p) maleje. Defekty donorowe powstają więc preferencyjnie, gdy poziom Fermiego leży bliżej minimum pasma przewodnictwa, a akceptorowe, gdy leży bliżej wierzchołka pasma walencyjnego.



Rysunek 1.23: Schemat interpretacji wykresów energii tworzenia defektów dla defektów typu n oraz p .

Taki sposób interpretacji wykresów pozwala nie tylko na określenie stabilnych stanów ładunkowych defektów, ale również na przewidywanie rodzaju przewodnictwa w danym materiale w zależności od warunków syntezy i równowagi chemicznej. Jest to szczególnie istotne w kontekście projektowania półprzewodników o określonych właściwościach optoelektronicznych oraz kontrolowanego domieszkowania, gdzie określenie relacji pomiędzy poziomem Fermiego a energią formacji defektu jest podstawą inżynierii pasmowej.

Teza oraz cele rozprawy

Tezą niniejszej pracy jest założenie, że **model kinetyki typu D może mieć zastosowanie do szerszej klasy półprzewodnikowych nanostruktur niż układy, dla których został pierwotnie opracowany, w szczególności do domieszkowanych koloidalnych NPLs CdSe**. Warunkiem koniecznym jego adekwatności jest współwystępowanie relaksacji ekscytonowej i promienistych przejść zachodzących z udziałem poziomów defektowych. Migotanie typu D rozwija się przy tym w kanale defektowym, w którym o nośnik konkurują rekombinacja promienista i bezpromieniste pułapkowanie, a nie z rywalizacji obu kanałów emisji.

Celem pracy jest analiza natury stanów defektowych powstających w koloidalnych NPLs CdSe w wyniku domieszkowania atomami Cu i Ag oraz zbadanie ich roli w kształtowaniu właściwości optycznych tych nanostruktur. W szczególności rozważane jest, jakie defekty punktowe mogą powstawać w sieci CdSe na skutek domieszkowania, oraz jak wpływają one na położenie i szerokość pasma emisji, czasy zaniku i stabilność luminescencji NPLs.

Istotnym zagadnieniem podejmowanym w pracy jest również określenie, czy obserwowana emisja domieszkowa związana jest z udziałem pojedynczego poziomu defektowego, czy też z konkurencją kilku stanów o odmiennych właściwościach kinetycznych. W tym kontekście badane jest, czy dynamika emisji z pojedynczych NPLs jest zgodna z modelem migotania typu D i czy w domieszkowanych NPLs CdSe ujawniają się procesy kinetyczne wykraczające poza ten model.

Zakres pracy obejmuje:

- **Syntezę materiałów modelowych:** wytworzenie serii NPLs CdSe o kontrolowanej grubości i wymiarze w płaszczyźnie oraz ich domieszkowanie Cu/Ag w niskim zakresie stężeń, przygotowanie próbek referencyjnych niedomieszkowanych.
- **Modyfikację geometrii nanopłytek ukierunkowaną na właściwości optyczne:** rozpoznanie możliwości przekształcania koloidalnych NPLs CdSe w bardziej złożone nanostruktury, takie jak nanopierścienie, w oparciu o kontrolowane procesy trawienia oraz określenie zależności średnicy powstających pierścieni od rozmiaru wyjściowych NPLs. Analiza wpływu geometrii na modyfikację położenia pasma emisji badanych nanostruktur.
- **Charakteryzację optyczno-strukturalną wytworzonych nanocząstek:** podstawowe widma absorpcyjne i emisyjne oraz metryki morfologiczne (grubość, rozmiar, dystrybucja) w celu powiązania warunków syntezy/domieszkowania i geometrii z odpowiedzią optyczną.
- **Obliczenia z zasad pierwszych:** wyznaczenie energii tworzenia defektów i poziomów energii dla przejść związanych ze zmianą ładunku oraz powiązanie przewidywanych poziomów z obserwowanymi pasmami emisyjnymi.
- **Spektroskopię i analizę kinetyki pojedynczych nanopłytek:** pomiary spektroskopii pojedynczych cząstek oraz czasowo-rozdzielczej detekcji pojedynczych fotonów na poziomie pojedynczych nanostruktur w celu analizy rozkładów czasów zaniku luminescencji, dynamiki migotania oraz zmian widmowych w czasie, a także jakościowego odniesienia obserwowanych procesów relaksacyjnych do modelu migotania typu D w kontekście domieszkowanych NPLs CdSe.

Rozdział 2

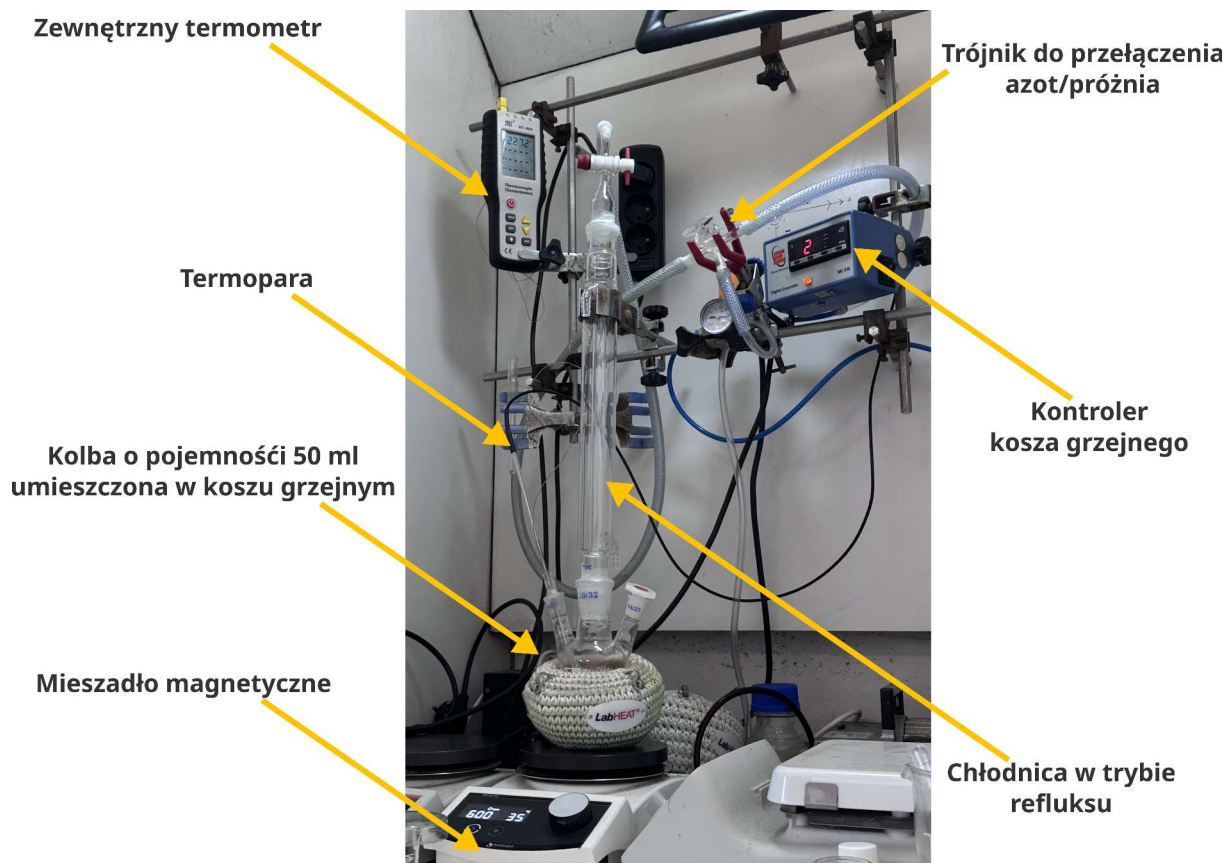
Synteza nanopłytek CdSe

Synteza koloidalnych NPLs CdSe polega na termicznym rozkładzie prekursorów kadmu i selenu w wysokowrzącym rozpuszczalniku organicznym, w atmosferze obojętnej. Reakcję prowadzi się metodą wstrzykiwania na gorąco, a anizotropowy wzrost kryształu wynika z selektywnej pasywacji powierzchni przez ligandy karboksylanowe. Otrzymanie populacji o jednorodnej grubości wymaga precyzyjnej kontroli temperatury i składu mieszaniny reakcyjnej.

2.1 Konstrukcja układu do syntezy

Do przygotowania próbek wykorzystano standardowy zestaw szkła laboratoryjnego oraz elementy dodatkowe, których konfigurację przedstawiono na rysunku [2.1](#). Reakcję prowadzono w niewielkiej kolbie umieszczonej w koszu grzejnym, który w porównaniu z płytą grzejną mieszała magnetycznego zapewnia łagodniejszy gradient temperatury wzdłuż ścian naczynia, a mała objętość kolby sprzyja skoncentrowanemu rozkładowi ciepła wymaganemu do wydajnego rozpuszczania granulek selenu w 1-oktadecenie (ODE). Na kolbie osadzono chłodnicę refluksową z wyłączonym obiegiem wody. Wylot chłodnicy łączy się ze szklanym trójnikiem przełączającym układ między linią próżni i azotu, co pozwala prowadzić reakcję w atmosferze obojętnej.

Do sterownika kosza grzejnego podłączono termoparę regulującą parametry grzania, a w tej samej kieszeni pomiarowej umieszczono dodatkową sondę typu K zewnętrznego termometru o większej czułości i krótszym czasie odpowiedzi. Precyzyjna kontrola temperatury jest niezbędna, ponieważ wzrost NPLs CdSe reaguje już na odchylenia rzędu kilku stopni. Niedostateczna stabilizacja termiczna prowadzi do współistnienia frakcji o różnej grubości w jednej syntezie.



Rysunek 2.1: Układ do syntezy próbek: kolba w koszu grzejnym, mieszadło magnetyczne, chłodnica w trybie refluksu, podłączenie pompy próżniowej oraz dościsnięcie azotu.

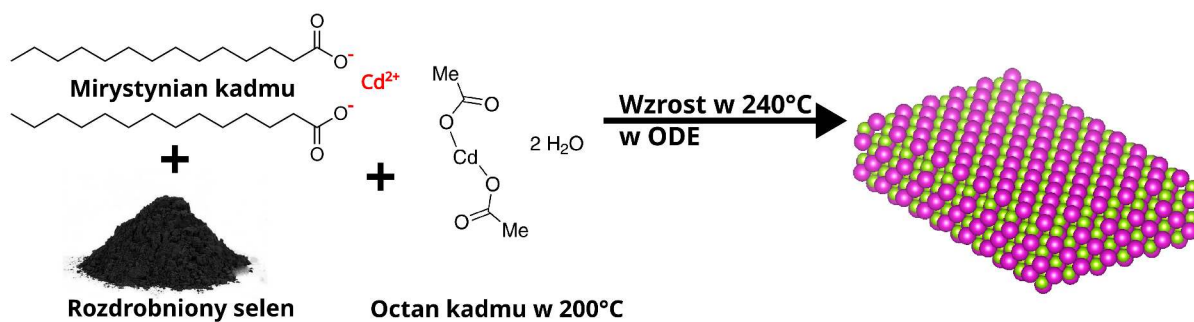
2.2 Kontrola morfologii nanopłytek CdSe

W typowym protokole syntezy NPLs CdSe stosuje się mirystynian kadmu ($\text{Cd}(\text{Myr})_2$) jako prekursor o długim łańcuchu karboksylowym, a octan kadmu jako krótkołańcuchowy modyfikator środowiska reakcyjnego. Selen wprowadza się w postaci elementarnej (granulki) lub prekursorów rozpuszczalnych, a wzrost prowadzi się w warunkach wstrzykiwania na gorąco (ang. *hot-injection*).^{34,121} Zwiększenie udziału octanu oraz podniesienie temperatury sprzyja otrzymywaniu NPLs o większej liczbie warstw, podczas gdy obniżona temperatura i ograniczona ilość krótkołańcuchowych karboksylanów (ang. *short-chain ligand salt*) prowadzą do formowania cieńszych populacji.¹²² W praktyce obserwuje się, że mirystynian stabilizuje zarodki, natomiast octan katalizuje szybki wzrost w płaszczyźnie.^{122,123} Właściwy dobór obu ligandów warunkuje selektywną kontrolę grubości. Anizotropowy wzrost NPLs wynika z selektywnej pasywacji powierzchni przez ligandy karboksylanowe. W strukturze sfalerytu, w której krystalizują NPLs CdSe, płaszczyzny (001) tworzące górną i dolną powierzchnię płytki są zakończone poprzez atomy kadmu, z którymi mirystyniany wiążą się w gęstej, uporządkowanej warstwie blokującej wzrost wzdłuż osi [001]. Octan, krótszy i słabiej związany z powierzchnią, szybciej wymienia się

na bocznych ścianach płytki, umożliwiając tam przyłączanie kolejnych atomów kadmu i selenu.

W początkowym etapie syntezy zachodzi nukleacja drobnych zarodków, które następnie rozwijają się w kierunku dwuwymiarowym. Ostateczny kształt i grubość cząstek determinowane są równowagą pomiędzy szybkością przyłączania monomerów do krawędzi krystalitu a szybkością ich dyfuzji w roztworze.

Schemat przebiegu syntezy NPLs przedstawiono na rys. 2.2.



Rysunek 2.2: Schemat syntezy czterowarstwowych NPLs CdSe.

Jednym z celów części eksperymentalnej niniejszej pracy było zbadanie zarówno możliwości kontroli rozmiaru, jak i wpływu domieszkowania na właściwości elektronowe i luminescencyjne NPLs. Ponieważ problematyka kontroli grubości NPLs CdSe została już szeroko opisana w literaturze, głównym przedmiotem badań stał się wpływ domieszkowania jonami metali przejściowych. Jako materiał odniesienia do dalszej modulacji właściwości optycznych wybrano NPLs o grubości odpowiadającej czterem monowarstwom. Emisja ekscytonowa dla płytek o tej grubości, w zależności od wymiarów lateralnych przypada w granicach 500 nm do 515 nm.

W przypadku cieńszych, trójwarstwowych struktur ograniczeniem jest intensywna emisja defektów rodzimych widoczna w widmach fotoluminescencji. Natomiast dla 5 ML NPLs problemem pozostaje trudność separacji od sferycznych kropek kwantowych, których pasma emisyjne nakładają się w zakresie około 540 nm. Oprócz tego, emisja defektowa domieszkowanych 5 ML NPLs przesunęła się znacznie bardziej w stronę podczerwieni,^{124,125} a czułość detektora używanego w technice TCSPC obniża się w tamtym zakresie. Z tego względu czterowarstwowe NPLs stanowią kompromis pomiędzy stabilnością procesu syntezy a możliwością skutecznego oczyszczenia właściwych cząstek z produktów ubocznych.

2.2.1 Kontrola grubości

Synteza koloidalna metodą wstrzykiwania na gorąco pozwala na precyzyjną kontrolę grubości NPLs poprzez proste parametry reakcji, takie jak temperatura, rodzaj i ilość prekursorów oraz sposób ich dozowania. Optymalizacja tych warunków umożliwia selektywne otrzymywanie populacji o grubości 3, 4 lub 5 ML. W szczególności, niższa temperatura sprzyja formowaniu cieńszych struktur trójwarstwowych, natomiast podwyższona temperatura w połączeniu z odpowiednią stechiometrią prekursorów kadmu promuje wzrost NPLs CdSe o grubości czterech i pięciu monowarstw.

Poniższe sekcje przedstawiają trzy protokoły, po jednym dla każdej grubości, wraz z parametrami decydującymi o jednorodności otrzymywanych populacji.

Nanopłytki o grubości 3 monowarstw

NPLs CdSe 3 ML (rys. 2.3a) otrzymywano metodą wstrzykiwania na gorąco z wykorzystaniem prekursorów kadmu wytwarzanych *in situ*. Do kolby reakcyjnej wprowadzano 240 mg (0,90 mmol) $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz 135 mg (0,48 mmol) kwasu oleinowego, które następnie odgazowywano w temperaturze 80°C przez jedną godzinę. W tym etapie część octanu kadmu ulegała przemianie w oleinian kadmu. Po zakończeniu odgazowywania układ ogrzewano do 180°C w atmosferze azotu, a następnie wstrzykiwano 150 μL roztworu TOPSe o stężeniu 1 mol L^{-1} . Proces nukleacji i wzrostu NPLs w tej temperaturze przebiegał powoli i trwał około 20 min. Otrzymane nanostruktury charakteryzowały się regularną morfologią typową dla koloidalnych NPLs CdSe. Nadmiar prekursorów organicznych oraz produkty uboczne usuwano w procesie oczyszczania poprzez trzykrotną dekantację z użyciem mieszaniny heksanu i etanolu.

Nanopłytki o grubości 4 monowarstw

NPLs CdSe 4 ML (rys. 2.3b) syntezowano według zmodyfikowanego przepisu literaturowego. Do kolby reakcyjnej wprowadzano 35 mg (0,27 mmol) CdO oraz 170 mg (0,75 mmol) kwasu mirystynowego, które rozpuszczano w 15 mL ODE, prowadząc do powstania $\text{Cd}(\text{Myr})_2$. Po całkowitym rozpuszczeniu prekursorów wprowadzano 12 mg (0,15 mmol) proszku Se, zdyspergowanego wcześniej w 1 mL ODE w 100°C. Układ odgazowywano, a następnie szybko ogrzewano do 240°C w atmosferze azotu. W temperaturze około 190°C roztwór przyjmował barwę pomarańczowo-czerwoną, co wskazywało na początek formowania się nanostruktur, po czym dodawano 40 mg (0,15 mmol) drobno sproszkowanego $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Reakcję prowadzono w 240°C przez 5 min, a następnie gwałtownie chłodzono mieszaninę do 150°C i wprowadzano 2 mL kwasu oleinowego, dla ustabilizowania otrzymanych nanostruktur i chłodzono dalej, do temperatury poko-

jowej. Następnie Powstałe NPLs oczyszczano metodą iteracyjnego wytrącania poprzez wirowanie i redyspergowano w heksanie.

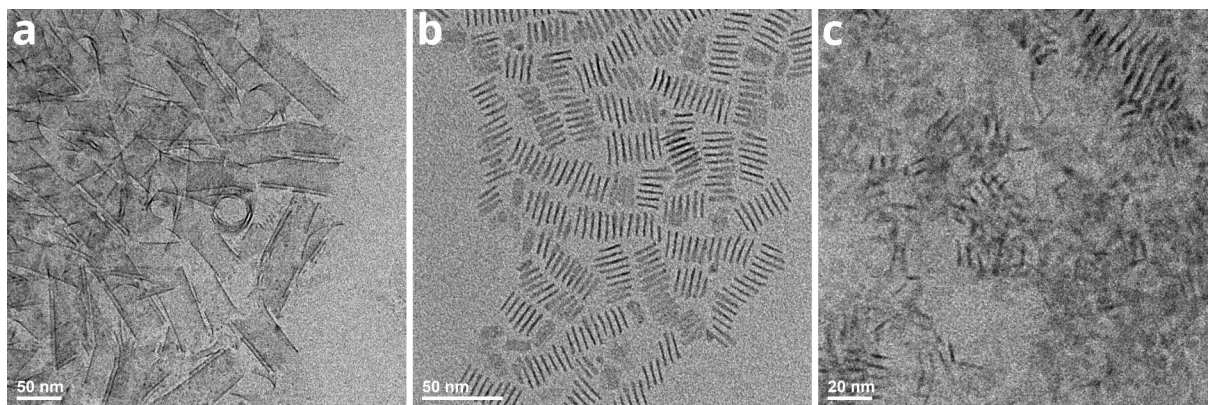
Nanopłytki o grubości 5 monowarstw

NPLs CdSe 5 ML (rys. 2.3c) otrzymywano metodą gorącego wtrysku z wykorzystaniem prekursorów przygotowanych *in situ*. Do kolby reakcyjnej wprowadzano 35 mg (0,27 mmol) CdO oraz 170 mg (0,75 mmol) kwasu mirystynowego, które rozpuszczano w ODE i ogrzewano do 250°C, prowadząc do utworzenia Cd(Myrist)₂. Następnie dodawano 12 mg (0,15 mmol) proszku Se zawieszonego w ODE, po czym w krótkim odstępie czasu (ok. 20 s) wsypywano 120 mg (0,45 mmol) drobno sproszkowanego Cd(OAc)₂ · 2H₂O. Wyższa temperatura reakcji sprzyjała formowaniu grubszych NPLs charakterystycznych dla tej rodziny. W produktach często pojawiały się także cząstki uboczne o nieregularnej morfologii, które w obrazach TEM dawały projekcje trójkątne lub kwadratowe. Obecność tych domieszek można ograniczyć poprzez zastosowanie selektywnej precypitacji frakcyjnej, pozwalającej na skuteczne rozdzielenie pożądanych NPLs od zanieczyszczeń.

2.2.2 Preparatyka rozdzielania mieszaniny poreakcyjnej

Produkty syntezy NPLs CdSe stanowią zwykle mieszaninę właściwych struktur płytowych oraz kropek kwantowych, które powstają jako produkty uboczne w wyniku równoległych procesów nukleacji. W celu ich rozdzielania stosuje się kilkustopniową procedurę wirowania z udziałem odpowiednio dobranych rozpuszczalników.

W pierwszym etapie roztwór poreakcyjny miesza się z etanolem i heksanem w przybliżonym stosunku 1 : 1 : 1, a następnie poddaje wirowaniu przy obrotach wyższych, niż 7000 obr./min. Na tym etapie następuje wstępna separacja składników mieszaniny. Etanol pełni rolę czynnika strącającego, który obniża stabilność koloidalną układu i prowadzi



Rysunek 2.3: Obrazy TEM zsyntezowanych próbek o grubościach kolejno: (a) 3 ML, (b) 4 ML, (c) 5 ML.

do agregacji cząstek.

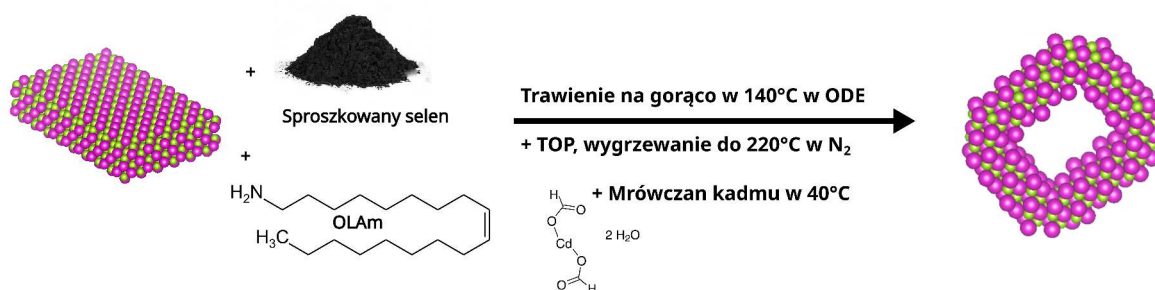
Podczas dodawania etanolu należy kontrolować moment pojawienia się opalescencji, czyli delikatnego zmętnienia roztworu, które stanowi wczesny sygnał osiągnięcia granicy stabilności koloidalnej. W tym punkcie zaczyna się rozdzielanie faz i inicjuje się proces sedymentacji większych cząstek, takich jak NPLs. Dalsze dodawanie etanolu może prowadzić do niepożądanego współstrącania kropek kwantowych, dlatego ilość rozpuszczalnika powinna być dobierana empirycznie.

Kolejne etapy obejmują powtarzane wirowania przy niższych prędkościach, z ograniczonym udziałem etanolu w roztworze. Pozwala to iteracyjnie usuwać kropki kwantowe, które ze względu na większą stabilność koloidalną pozostają w przesączu i nie opadają przy zbyt niskiej prędkości wirowania. NPLs, jako cięższe i mniej stabilne struktury, osadzają się jako pierwsze.

Tak prowadzona preparatyka umożliwia uzyskanie frakcji wzbogaconych w NPLs CdSe przy jednoczesnym skutecznym ograniczeniu udziału kropek kwantowych w końcowym materiale.

2.3 Kontrola wymiarów i synteza nanopierścieni CdSe

Oprócz grubości na właściwości optyczne NPLs CdSe wpływają także ich wymiary w płaszczyźnie. W czterowarstwowych NPLs reguluje się je czasem trwania reakcji i stężeniem octanu kadmu dodawanego w trakcie syntezy. W strukturach o współczynniku kształtu (ang. *aspect ratio*) do około 1,25 powierzchnię (001) można selektywnie trawić gorącym prekursorem selenu, otrzymując strukturę pierścieniową (rys. 2.4).



Rysunek 2.4: Schemat chemicznego trawienia NPLs CdSe prowadzącego do powstawania nanopierścieni. Proces przebiega w obecności Se-OLAm i TOP, a jego najważniejszymi etapami są częściowe rozpuszczenie krawędzi NPL i jej późniejsza rekonstrukcja w pierścieni.

Wpływ parametrów syntezy na współczynnik kształtu

Wzrost czterowarstwowych NPLs CdSe rozpoczyna się już w okolicy 210°C. Podawany w literaturze czas 10 min w 240°C służy tylko zwiększeniu wydajności reakcji, a czasami inicjuje wzrost fazy pięciowarstwowej, dlatego stosowano krótsze czasy reakcji. Małe NPLs otrzymuje się, przerywając wzrost jeszcze podczas ogrzewania, przy około 215°C. Struktury średnie powstają po 1 min do 2 min w temperaturze docelowej, a wydłużenie reakcji do 4 min do 5 min daje największe. Wyższe stężenie octanu kadmu względem prekursora selenu przyspiesza wzrost w płaszczyźnie i prowadzi do szerszych nanocząstek.⁴⁰ Z tego względu protokół syntezy zmodyfikowano: zamiast samego hydratu $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ użyto mieszaniny 55 mg hydratu i 25 mg bezwodnej soli $\text{Cd}(\text{OAc})_2$, według opublikowanej procedury.¹²⁶ Sól bezwodną otrzymano, ogrzewając sproszkowany hydrat w piecu w temperaturze około 130°C.

Rozmiar NPLs można wyznaczyć metodami spektroskopowymi: subtelne przesunięcia maksimum absorpcji i emisji (rzędu kilku nanometrów) pozwalają odróżnić NPLs o różnych rozmiarach. Zjawisko to jest skutkiem zmiany długości drogi ekscytonu w płaszczyźnie NPLs i modyfikacji warunków uwięzienia kwantowego.⁴⁰ Ponadto, kontrolując ilość dodawanej soli krótkołańcuchowego ligandu, można precyzyjnie modyfikować współczynnik kształtu.¹²⁶

Na podstawie wcześniejszych doniesień o chemicznym trawieniu NPLs CdSe¹²⁷ opracowano zmodyfikowaną metodę otrzymywania nanostruktur pierścieniowych o kontrolowanej średnicy. O końcowym rozmiarze pierścienia decydują wymiary w płaszczyźnie wyjściowej NPL, dlatego właściwości optyczne produktu można zadawać już na etapie doboru nanostruktur macierzystych. Wyniki te przedstawiono w publikacji autora rozprawy.¹²⁸

Trawienie nanopłytek do nanopierścieni

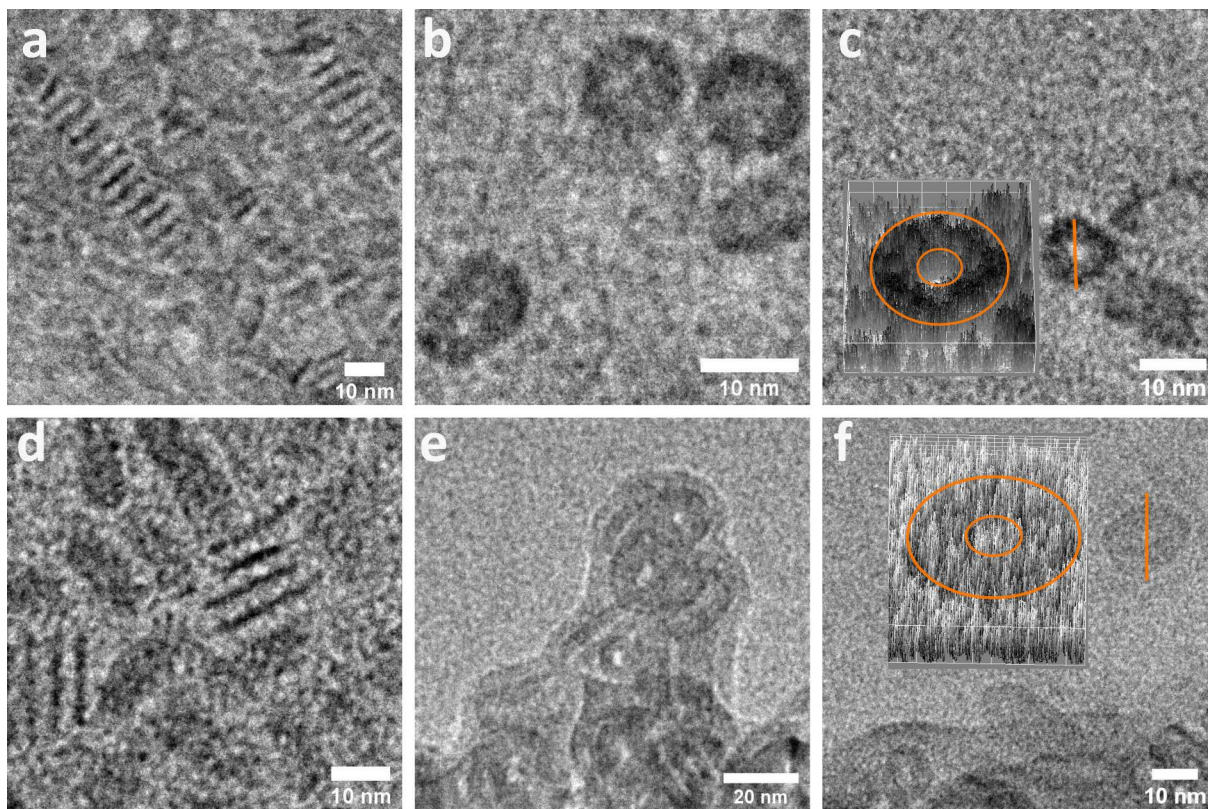
Głównym czynnikiem ograniczającym proces trawienia na gorąco jest stężenie NPLs w roztworze reakcyjnym. Najwygodniejszym sposobem jego oszacowania jest pomiar absorpcji roztworu wyjściowego: dla rozcieńczenia 300× (5 µL roztworu NPLs w 1,5 mL rozpuszczalnika), absorbancja równa $A = 0,2$ przy pierwszym maksimum ekscytonowym odpowiada w przybliżeniu 1,6 mg selenu.

Do procesu trawienia 1 mL dyspersji NPLs poddano wirowaniu przy $1,4000 \times 10^4$ obr./min z dodatkiem etanolu, a następnie redyspergowano w 0,5 mL ODE. Tak przygotowany roztwór łączono z 1 mL oleiloaminy (OLAm) i 9 mL ODE w kolbie trójszyjnej (50 mL). Następnie dodawano 200 µL roztworu Se–OLAm (8 mg Se/1 mL OLAm), po czym mieszaninę ogrzewano do 140°C i utrzymywano przez 10 min, w trakcie których roztwór stopniowo ciemniał. Po tym czasie wstrzykiwano 200 µL trioktylofos-

finy (TOP), co powodowało lekkie rozjaśnienie, a temperaturę zwiększano do 220°C. W miarę wzrostu temperatury roztwór ponownie ciemniał. Następnie usuwano źródło ciepła, a mieszaninę schładzano do temperatury pokojowej. Przy 40°C dodawano świeżo sproszkowany mrówczan kadmu (10 mg), a otrzymane nanopierścienie zbierano poprzez wirowanie z etanolem i acetonem jako antyrozpuszczalnikami, po czym redyspergowano w heksanie.

Rysunek 2.5 przedstawia obrazy TEM dwóch populacji wyjściowych NPLs o współczynniku kształtu bliskim jedności: węższych, o szerokości około 10 nm (rys. 2.5a), i szerszych, około 20 nm (rys. 2.5d). Po trawieniu nanopierścienie tworzą aglomeraty (rys. 2.5b i rys. 2.5e). Obrazy pojedynczych obiektów z nałożoną trójwymiarową mapą gęstości i obrysem torusa (rys. 2.5c i rys. 2.5f) potwierdzają ich toroidalną geometrię. Porównanie obu populacji pokazuje, że średnica pierścienia odtwarza rozmiar nanostruktury macierzystej.

Proces trawienia prowadzi jednocześnie do zmiany wymiarowości układu: przejścia z uwięzienia kwazi-dwuwymiarowego (2D), typowego dla NPLs, do jednoznacznie zamkniętej geometrii kwazi-jednowymiarowej (1D), charakterystycznej dla pierścieni. Na-



Rysunek 2.5: Obrazy TEM NPLs CdSe o grubości 4 ML i wytrawionych z nich nanopierścieni. (a, d) Wyjściowe NPLs o współczynniku kształtu bliskim jedności i szerokości około 10 nm (a) i 20 nm (d). (b, e) Aglomeraty nanopierścieni po trawieniu. (c, f) Pojedyncze nanopierścienie z nałożoną trójwymiarową mapą gęstości i obrysem torusa. Zreproduковано z *Journal of Molecular Structure*¹²⁸ za zgodą wydawcy (Elsevier).

no pierścienia można więc traktować jako szczególny przypadek nanodrutu pozbawionego końców, w którym nośniki ładunku poruszają się wzdłuż trajektorii o zamkniętej geometrii. Takie układy stanowią szczególnie interesujący model do badań efektów uwięzienia kwantowego, rezonansu ekscytonowego oraz zjawisk topologicznych, takich jak efekt Aharonova–Bohma, obserwowany w zamkniętych układach o cyrkulacji prądu ekscytonowego.

Jednoznaczna korelacja między widmami absorpcji i emisji a wymiarami w płaszczyźnie wyjściowych NPLs odzwierciedla warunki uwięzienia kwantowego zmieniające się ze średnicą pierścienia. Takie chemiczne przekształcanie geometrii gotowych nanostruktur (ang. *reshaping*) nie ma bezpośredniego odpowiednika w technikach epitaksjalnych, w których kształt obiektu ustala się na etapie wzrostu.

2.4 Domieszkowanie Cu i Ag jako metoda wprowadzania stanów defektowych w nanopłytkach CdSe

Wprowadzenie jonów Cu lub Ag do NPLs CdSe tworzy zlokalizowane stany w przerwie wzbronionej, które uczestniczą w rekombinacji promienistej i bezpromienistej oraz wpływają na dynamikę migotania pojedynczych emiterów. Emisja z tych stanów daje szerokie pasmo w zakresie 600 nm do 750 nm, przesunięte ku niższym energiom względem maksimum ekscytonowego.^{129–131} Syntezę domieszkowanych NPLs CdSe prowadzi się dwiema metodami:

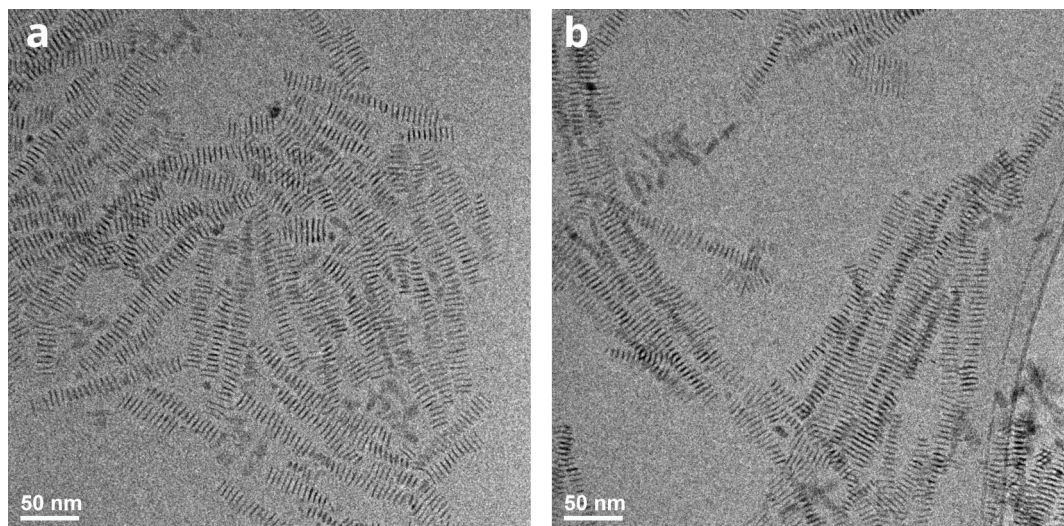
- **wysokotemperaturowe domieszkowanie w trakcie nukleacji:** atomy domieszki włącza się na etapie zarodkowania i wzrostu nanokryształów,
- **postsyntetyczna wymiana kationów** (ang. *cation exchange*): jony Cd w gotowych NPLs wymienia się na jony domieszki.

Domieszkowanie NPLs stanowi jednak znacznie większe wyzwanie niż w przypadku kropek kwantowych, co wynika z ich kwazi-dwuwymiarowej struktury i ograniczenia kwantowego jedynie w kierunku prostopadłym do płaszczyzny. Wysokotemperaturowe procesy w fazie wzrostu mogą prowadzić do tzw. *samoczyszczenia* materiału, polegającego na usuwaniu wcześniej wbudowanych atomów domieszki z sieci krystalicznej w wyniku ich migracji ku powierzchni.^{132,133} Zjawisko to utrudnia uzyskanie jednorodnego i stabilnego domieszkowania, szczególnie w strukturach o dużym stosunku powierzchni do objętości, takich jak NPLs CdSe.

Pomimo tych ograniczeń, w ostatnich latach opracowano procedury częściowego wprowadzania domieszek przy zachowaniu integralności struktury krystalicznej. Systematyczne badania wymagały jednak własnej, powtarzalnej procedury syntezy domieszkowanych NPLs CdSe. W kolejnej sekcji przedstawiono procedurę *in situ* domieszkowania, którą autor opracował i zoptymalizował w ramach pracy.

Domieszkowanie *in situ*

Zamiast mieszaniny tlenku kadmu i kwasu mirystynowego, stosowanej dla próbek nie-domieszkowanych, użyto 170 mg wcześniej przygotowanego $\text{Cd}(\text{Myr})_2$, który wraz z 12 mg proszku Se zdyspergowanego w 1 mL ODE odgazowano przez godzinę w 100°C . Roztwór octanu miedzi przygotowywano osobno, rozpuszczając 2 mg (0,01 mmol) lub 4 mg (0,02 mmol) w przypadku próbki o wyższym stężeniu domieszki w 1 mL ODE z dodatkiem 1 μL OLAm. Oleiloamina kompleksuje jony Cu, zwiększając ich kompatybilność z reakcją koloidalną. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewano do 190°C i wprowadzano roztwór domieszki, utrzymując temperaturę. Bezpośrednio po tym dodawano 80 mg (0,30 mmol) rozdrobnionego dwuwodnego octanu kadmu ($\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Reakcję prowadzono do 210°C , po czym ogrzewanie natychmiast przerywano, aby uniknąć spontanicznej reorganizacji sieci krystalicznej prowadzącej do usunięcia atomów domieszki z wnętrza nanostruktury. Otrzymane produkty oczyszczano przez wirowanie (5000 obr./min) i ponownie dyspergowano w heksanie.



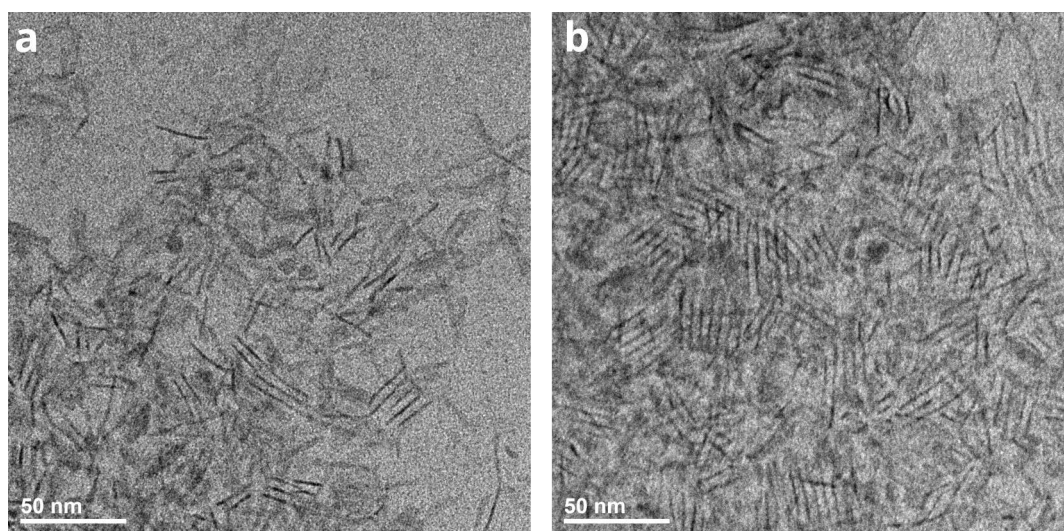
Rysunek 2.6: Obrazy TEM (a, b) próbki NPLs domieszkowanych Cu *in situ* w stężeniu 0,81%. Aglomeraty zawierają NPLs CdSe:Cu mniejsze niż uzyskiwane w standardowej procedurze syntezy.

Domieszkowanie *ex situ*

Opisane w literaturze procedury domieszkowania NPLs CdSe metodą *in situ*,¹³⁴ okazały się problematyczne w zastosowaniu. Zarówno te podejścia, jak i metody analogiczne do domieszkowania miedzią, nie sprawdziły się dla srebra, co wynika z różnic w liczbie koordynacyjnej i wyższej skłonności jonów Ag do redukcji. Próby prowadzone w warunkach wysokotemperaturowych skutkowały powstawaniem nanocząstek srebra, co czyniło otrzymane próbki niezdatnymi do dalszych badań. Z tego względu opracowano alternatywny wariant procesu domieszkowania *ex situ*, umożliwiającą kontrolowaną wymianę kationową przy obniżonej kinetyce reakcji i w łagodnych warunkach chemicznych.

Proces domieszkowania *ex situ* przeprowadzono na uprzednio otrzymanych NPLs CdSe 4 ML. Roztwór o objętości 1,5 mL, charakteryzujący się absorbancją $A = 0,2$ przy rozcieńczeniu $300\times$ ($5\text{ }\mu\text{L}$ roztworu macierzystego w 1,5 mL rozpuszczalnika), wytrącono etanolem, a następnie redyspergowano w toluenie. Roztwór NPLs umieszczono następnie w łaźni wodnej utrzymywanej w temperaturze pokojowej, co pozwoliło ograniczyć kinetykę wymiany kationowej. Roztwór prekursora wkrapiano z szybkością jednej kropli co 5 s, co odpowiada przybliżonej szybkości dozowania $0,1\text{ mL/min}$.

Całkowity czas reakcji wynosił 3 minuty. W celu uzyskania serii próbek o różnych stężeniach domieszki, co 3 minuty pobierano 1 mL roztworu reakcyjnego. Każdą z porcji oczyszczano poprzez dwukrotne wirowanie z nadmiarem etanolu przy $1,4000 \times 10^4$ obr./min, po czym ponownie dyspergowano w heksanie. Tak przygotowane próbki były następnie analizowane spektroskopowo i przy użyciu mikroskopii TEM (rys. 2.7).



Rysunek 2.7: Reprezentatywne obrazy TEM (a, b) próbki NPLs domieszkowanych Ag *ex situ* przy nominalnym stężeniu 0,53%. NPLs CdSe:Ag wykazują niewielkie wygięcie. Nie obserwuje się nanocząstek metalicznego srebra.

Rozdział 3

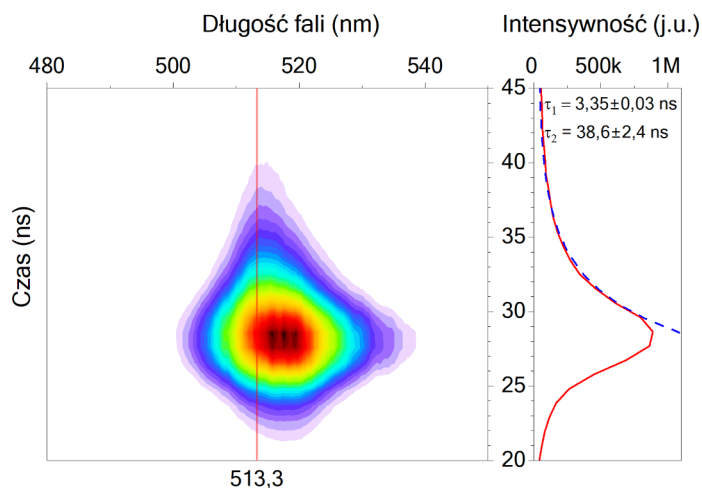
Właściwości spektroskopowe roztworów koloidalnych

3.1 Referencyjne nanopłytki CdSe

Do części badań wykorzystano referencyjne NPLs CdSe otrzymane we współpracy z grupą prof. Sharmy.^{134–138} Próbka nieomieszkowana stanowi punkt odniesienia dla układów domieszkowanych Ag i Cu, których właściwości optyczne i kinetyka relaksacji pozwalają określić charakter wprowadzonych centrów oraz ich wpływ na procesy emisji.

3.1.1 Nanopłytki nieomieszkowane

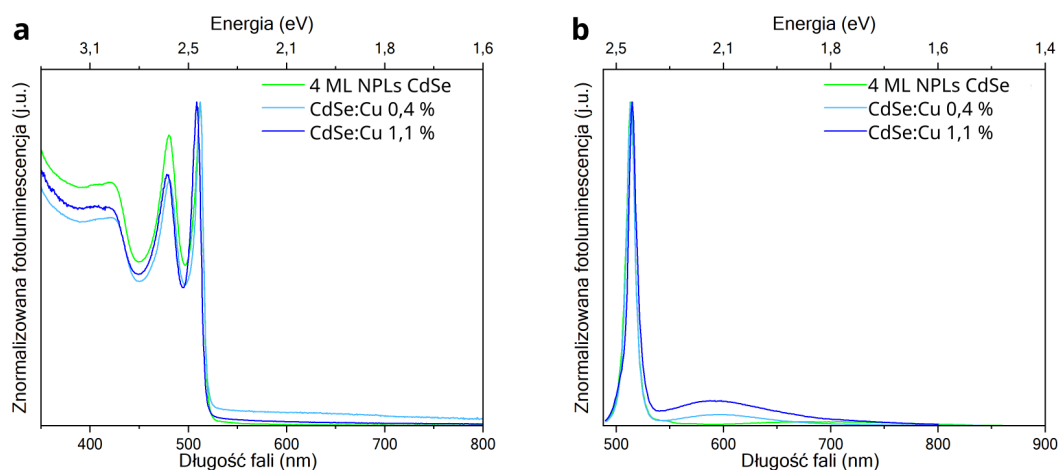
Dla referencyjnych NPLs CdSe zarejestrowane kinetyki fotoluminescencji są dobrze opisywane modelem bieksponencjalnym (rys. 3.1), co jest cechą charakterystyczną tych układów.¹³⁹ Uzyskane wartości czasów zaniku wynoszą $\tau_1 = 3,35 \pm 0,03$ ns i $\tau_2 = 38,64 \pm 2,40$ ns, przy czym średni czas zaniku dla emisji ekscytonowej ($\lambda_{\max} = 513,3$ nm) wynosi $\langle \tau \rangle = 3,35$ ns (Tab. 3.1). Krótsza składowa odpowiada szybkim kanałom wygaszania na powierzchniowych stanach pułapkowych, zgodnie z doniesieniami o niejednorodnej dynamice relaksacji w pokrewnych strukturach.^{140,141} Widma absorpcji i emisji nieomieszkowanych NPLs przedstawiono w dalszych sekcjach, w zestawieniu z próbkami domieszkowanymi.



Rysunek 3.1: Widmo z kamery smugowej przy wzbudzeniu impulsowym o długości fali 395 nm, czasie impulsu 89 fs oraz repetycji 1 kHz. Próbką niedomieszkowanych NPLs CdSe (4 ML).

3.1.2 Nanopłytki domieszkowane srebrem

Zbadano również NPLs CdSe domieszkowane srebrem przy dwóch stężeniach: 0,4 % i 1,1 %. Widmo fotoluminescencji próbki niedomieszkowanej wykazuje wąską pasmową emisję ekscytonową, typową dla tych nanokryształów. Po wprowadzeniu jonów Ag pojawia się dodatkowa składowa emisji w zakresie niższych energii (ok. 1,85 eV do 2,07 eV), przypisywana przejściu z pasma przewodnictwa do stanów akceptorowych srebra zlokalizowanych w przerwie energetycznej (rys. 3.2, po prawej).^{124,142,143}



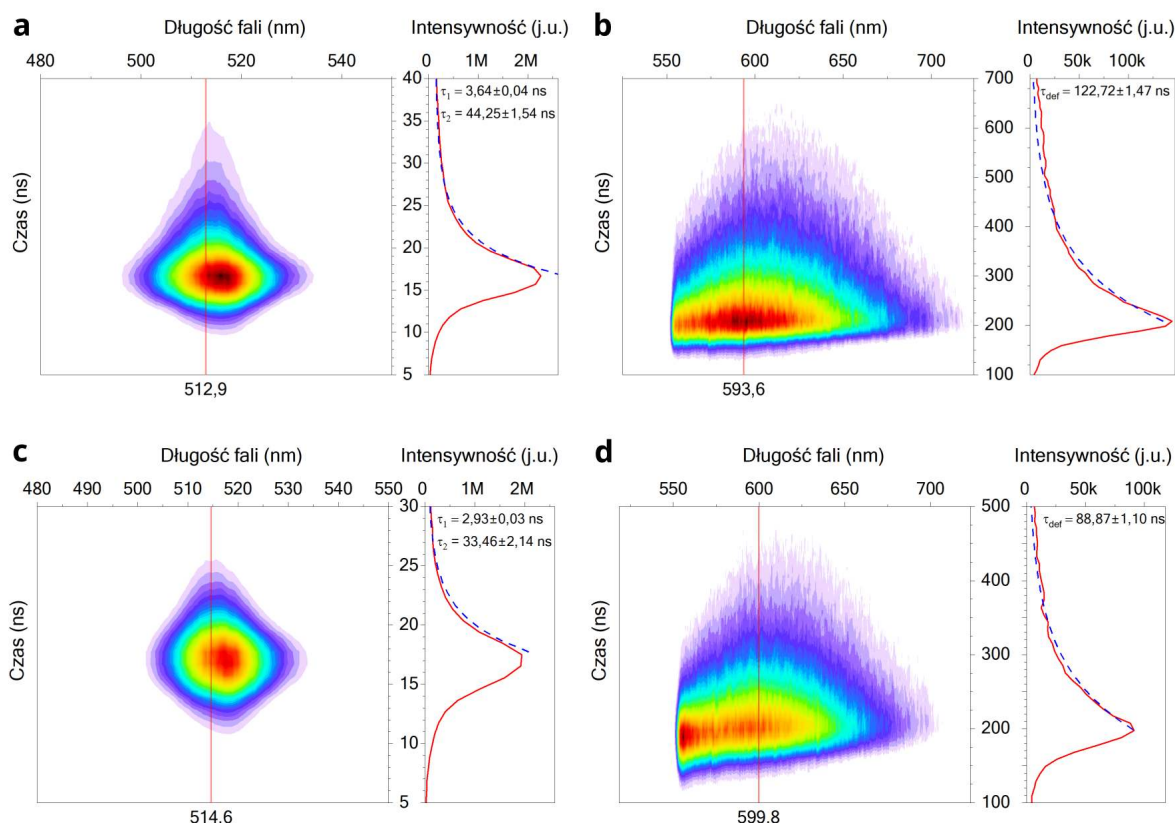
Rysunek 3.2: Znormalizowane widma absorpcji (po lewej) i emisji (po prawej) NPLs CdSe:Ag przy wzbudzeniu ciągłym (405 nm). Zestawienie obejmuje próbki o stężeniach 0,4 % i 1,1 % w porównaniu z nanopłytkami niedomieszkowanymi.

Wzrost stężenia domieszki z 0,4 % do 1,1 % zwiększa natężenie tej składowej i przesuną jej maksimum ku niższym energiom, co wskazuje na rosnący udział rekombinacji

na poziomach Ag. Jest to zgodne z literaturą dotyczącą domieszkowania Ag w NPLs, w tym w układach uzyskiwanych metodą wymiany kationów.¹²⁴ Jednocześnie w badanym zakresie stężeń widma absorpcyjne zachowują wyraźne przejścia $e-hh$ i $e-lh$, co sugeruje brak istotnej modyfikacji struktury pasmowej CdSe (rys. 3.2, po lewej). Nowy kanał emisji wynika zatem z obecności stanów związanych z obecnością Ag.¹⁴² Rozdzielone czasowo profile zaniku emisji ekscytonowej i defektowej dla obu stężeń, wraz z dopasowanymi krzywymi zaniku, przedstawiono na rys. 3.3.

Pomiary czasu zaniku w próbkach NPLs CdSe:Ag prezentują zmiany τ_1 oraz $\langle\tau\rangle$ wskazujące na rosnącą rolę szybkich procesów wygaszania emisji w miarę zwiększania zawartości domieszki. Zjawisku temu towarzyszy przesunięcie maksimum krótkożyjącej składowej fotoluminescencji w kierunku niższych energii, co szczegółowo zilustrowano na rys. 3.3.

W przypadku próbki o mniejszej koncentracji domieszki (0,4 %, $\lambda_{\max} = 512,9$ nm) czas trwania krótkiej składowej ulega nieznacznemu wydłużeniu w odniesieniu do układu referencyjnego. Wyznaczone z dopasowania stałe czasowe wynoszą $\tau_1 = 3,64 \pm 0,04$ ns oraz $\tau_2 = 44,25 \pm 1,54$ ns, co przekłada się na średni czas zaniku $\langle\tau\rangle = 3,70$ ns. Wprowadzenie



Rysunek 3.3: (a) Emisja ekscytonowa i (b) defektowa 4 ML NPLs CdSe:Ag o stężeniu 0,4 %. (c) Emisja ekscytonowa i (d) defektowa dla stężenia 1,1 %. Przy każdej mapie z kamery smugowej przedstawiono profil zaniku wraz z dopasowaną krzywą zaniku. Wzbudzenie impulsowe o długości fali 395 nm, czasie impulsu 89 fs oraz repetycji 1 kHz.

Tabela 3.1: Parametry dopasowania emisji ekscytonowej w CdSe NPLs ($\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$).

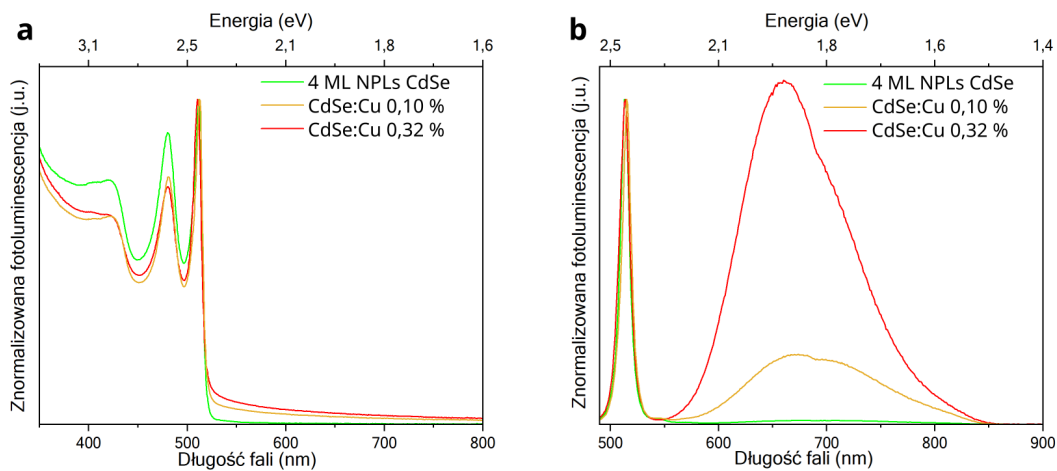
Próbka	$\lambda_{\text{max,exc}}$ (nm)	$A_{\text{długa}}$ (a.u.)	$\tau_{\text{długa}}$ (ns)	$A_{\text{krótka}}$ (a.u.)	$\tau_{\text{krótka}}$ (ns)	$\langle \tau \rangle$ (ns)
CdSe (4ML NPLs)	513,3	$(1,17 \pm 0,12) \times 10^5$	$38,64 \pm 2,40$	$(5,21 \pm 0,45) \times 10^9$	$3,35 \pm 0,03$	3,35
CdSe:Ag 0,4 %	512,9	$(3,58 \pm 0,15) \times 10^5$	$44,25 \pm 1,54$	$(2,43 \pm 0,11) \times 10^8$	$3,64 \pm 0,04$	3,70
CdSe:Ag 1,1 %	514,6	$(1,65 \pm 0,15) \times 10^5$	$33,46 \pm 2,14$	$(8,39 \pm 4,37) \times 10^7$	$2,93 \pm 0,03$	2,99
CdSe:Cu 0,1 %	514,5	$(2,07 \pm 0,62) \times 10^4$	$56,08 \pm 17,34$	$(4,65 \pm 0,32) \times 10^8$	$2,87 \pm 0,03$	2,87
CdSe:Cu 0,32 %	515	$(5,62 \pm 1,47) \times 10^3$	$104,51 \pm 29,33$	$(5,66 \pm 0,44) \times 10^7$	$3,34 \pm 0,05$	3,34

większej ilości domieszki (1,1 %, $\lambda_{\text{max}} = 514,6 \text{ nm}$) prowadzi do znacznego skrócenia: uzyskano $\tau_1 = 2,93 \pm 0,03 \text{ ns}$ i $\tau_2 = 33,46 \pm 2,14 \text{ ns}$, a średni czas zaniku spada do wartości $\langle \tau \rangle = 2,99 \text{ ns}$. Pełne zestawienie parametrów kinetyki ekscytonowej dla wszystkich stężeń zebrano w tabeli 3.1.

Pasma defektowe w układach CdSe:Ag charakteryzują się maksimami przesuniętymi o około 80 nm względem piku ekscytonowego (dla stężenia 0,4 %: z 512,9 nm na 593,6 nm, dla 1,1 %: z 514,6 nm na 599,8 nm). Różnica ta odpowiada separacji energetycznej rzędu 0,33 eV do 0,34 eV. Czasy zaniku fotoluminescencji dla defektów wynoszą odpowiednio $122,72 \pm 1,47 \text{ ns}$ dla stężenia 0,4 % i $88,87 \pm 1,10 \text{ ns}$ dla stężenia 1,1 % (zob. tab. 3.2).

3.1.3 Nanopłytki domieszkowane miedzią

Zbadano czterowarstwowe NPLs CdSe domieszkowane miedzią przy dwóch stężeniach: 0,1 % i 0,32 %, wyznaczonych metodą ICP-OES. Widma absorpcyjne obu próbek zachowują charakterystyczne dla struktury pasmowej NPLs CdSe przejścia $e-hh$ i $e-lh$ bez zauważalnego przesunięcia energetycznego względem próbki referencyjnej (rys. 3.4a). Wskazuje to, że umiarkowane domieszkowanie Cu nie zaburza podstawowej struktury pasmowej układu w rozpatrywanym zakresie stężeń. W widmach fotoluminescencji pró-

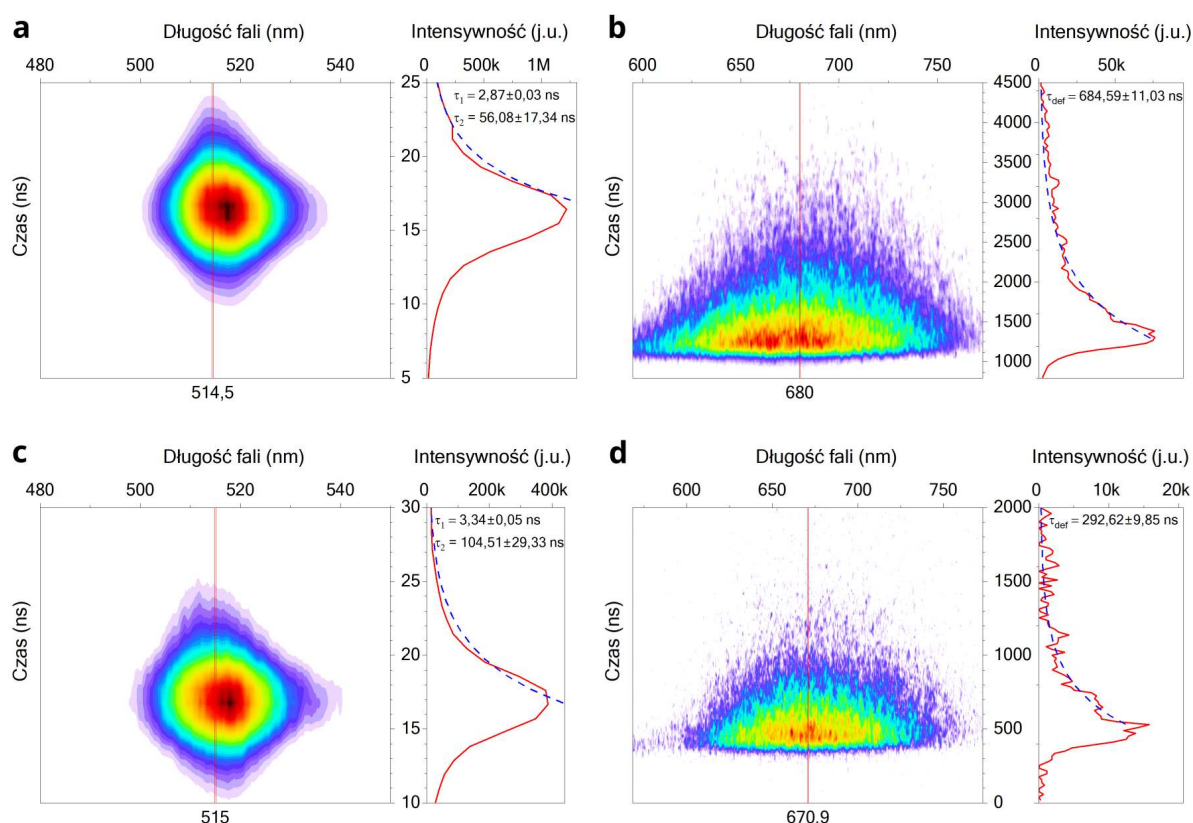


Rysunek 3.4: (a) Znormalizowane widma absorpcji w zakresie widzialnym. (b) Widma emisji przy wzbudzeniu ciągłym (405 nm) dla NPLs domieszkowanych Cu o stężeniu 0,1 % i 0,32 % w zestawieniu z niedomieszkowanymi NPLs.

bek domieszkowanych, oprócz wąskiej emisji ekscytonowej, pojawia się szerokopasmowa składowa w zakresie niższych energii, poniżej ok. 1,9 eV (rys. 3.4b). Jej występowanie i przedział energetyczny są zgodne z wcześniejszymi obserwacjami dla układów CdSe domieszkowanych miedzią.^{144–146}

Położenie i względne natężenie tej składowej szerokopasmowej wykazują wyraźną zależność stężeniową. Wzrost zawartości Cu z 0,1 % do 0,32 % zwiększa stosunek natężenia emisji defektowej do ekscytonowej i przesuwa jej maksimum ku wyższym energiom. Zjawisku temu towarzyszy poszerzenie pasma defektowego (szerokość połówkowa, ang. *full width at half maximum*, FWHM) i przesunięcie jego maksimum względem emisji ekscytonowej, przy zachowaniu stałych położenia przejść $e-hh$ i $e-lh$ w widmie absorpcyjnym. Zaobserwowany trend jest spójny z danymi literaturowymi dla porównywalnych zakresów domieszkowania.^{135,144,146} Rozdzielone czasowo profile zaniku emisji ekscytonowej i defektowej dla obu stężeń, wraz z dopasowanymi krzywymi zaniku, przedstawiono na rys. 3.5.

W próbkach domieszkowanych Cu o stężeniach 0,1 % i 0,32 % ekscytonowa składowa fotoluminescencji ulega silnemu wygaszeniu. Wyznaczone czasy zaniku wynoszą odpo-



Rysunek 3.5: (a) Emisja ekscytonowa i (b) defektowa NPLs CdSe:Cu o stężeniu 0,1 %. (c) Emisja ekscytonowa i (d) defektowa dla stężenia 0,32 %. Przy każdej mapie z kamery smugowej przedstawiono profil zaniku wraz z dopasowaną krzywą zaniku. Wzbudzenie impulsowe o długości fali 395 nm, czasie impulsu 89 fs oraz repetycji 1 kHz.

Tabela 3.2: Parametry dopasowania emisji defektowej ($\lambda_{\text{exc}} = 395$ nm) dla różnych stężeń w domieszkowanych NPLs.

Próbka	λ_{max} (nm)	A_{def} (a.u.)	τ_{def} (ns)
CdSe:Ag 0,4 %	593,6	$(7,32 \pm 0,19) \times 10^5$	$122,72 \pm 1,47$
CdSe:Ag 1,1 %	599,8	$(8,36 \pm 0,28) \times 10^5$	$88,87 \pm 1,10$
CdSe:Cu 0,1 %	680,0	$(4,83 \pm 0,19) \times 10^5$	$684,59 \pm 11,03$
CdSe:Cu 0,32 %	670,9	$(7,47 \pm 0,58) \times 10^4$	$292,62 \pm 9,85$

wiednio: $\tau_1 = 2,87 \pm 0,03$ ns i $\tau_2 = 56,08 \pm 17,34$ ns ($\langle\tau\rangle = 2,87$ ns) dla próbki 0,1 %, a także $\tau_1 = 3,34 \pm 0,05$ ns i $\tau_2 = 104,51 \pm 29,33$ ns ($\langle\tau\rangle = 3,34$ ns) dla próbki 0,32 %. Duża niepewność dłuższej składowej τ_2 wynika z jej marginalnego udziału amplitudowego w całkowitym zaniku ekscytonowym. Obserwowana tendencja jest zgodna ze wzrostem udziału kanałów relaksacji związanych z centrami domieszkowymi i nasileniem emisji defektowej wraz ze zwiększaniem zawartości miedzi.¹⁴⁵

Równocześnie maksimum emisji ekscytonowej ulega subtelnemu przesunięciu ku niższym energiom względem próbki niedomieszkowanej (513,3 nm, ok. 2,415 eV). Dla próbki o stężeniu 0,1 % ($\lambda_{\text{max}} = 514,5$ nm) odpowiada to przesunięciu w stronę niższych energii o ok. 6 meV, natomiast dla 0,32 % ($\lambda_{\text{max}} = 515$ nm) o ok. 8 meV. Choć wzrost średniego czasu zaniku jest niewielki, to obserwowana zależność $\langle\tau\rangle$ od zawartości domieszki jest spójna z narastającym udziałem wolniejszej składowej. Jednocześnie umiarkowane przesunięcia maksimum emisji pozostają zgodne z tendencją do modyfikacji energii przejścia ekscytonowego po wprowadzeniu jonów miedzi.

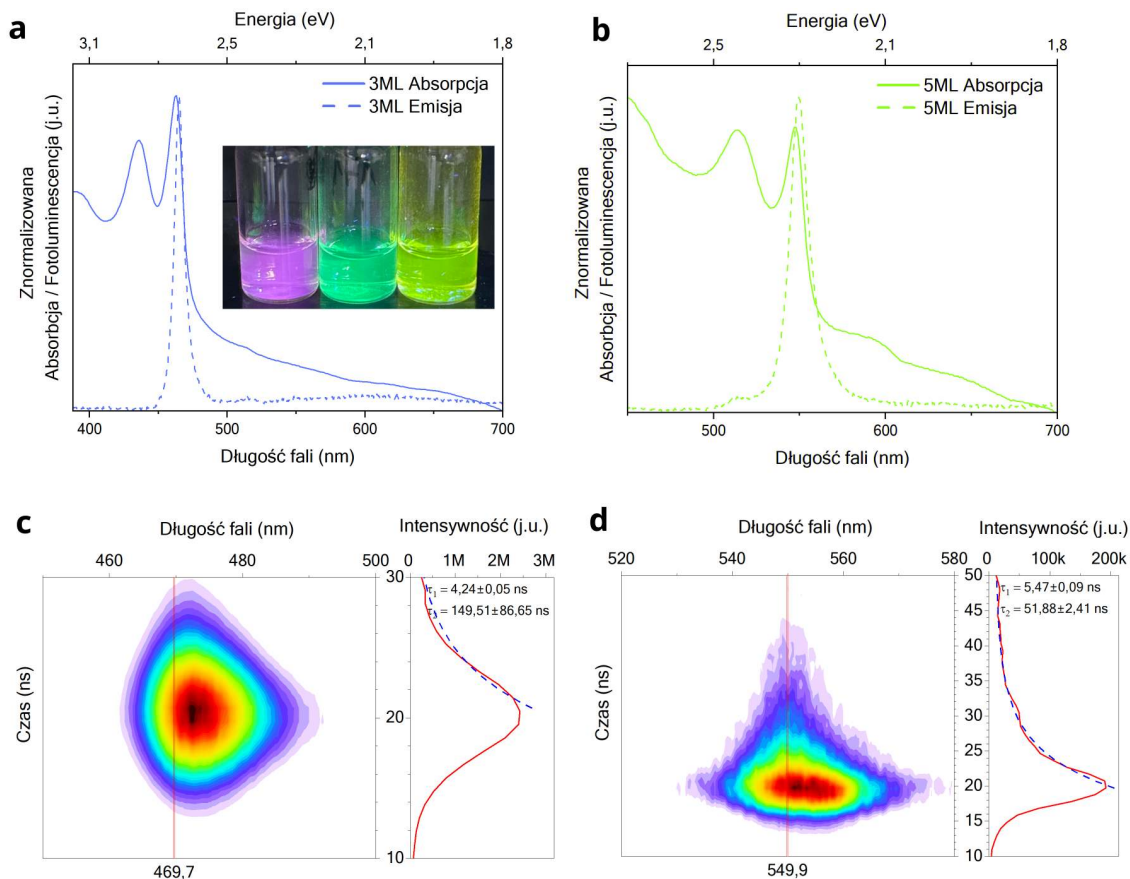
Energetycznie, układ domieszkowany srebrem różni się od domieszkowanego miedzią przesunięciem maksimum emisji defektowej względem przejścia ekscytonowego (wynosi ok. 80 nm, $\approx 0,33$ eV dla Ag i ok. 160 nm, $\approx 0,57$ eV dla Cu). Niewielkie przesunięcia spektralne maksimum emisji (rzędu kilkunastu meV) między próbkami tej samej serii sugerują współudział kilku typów centrów defektowych i występowanie procesów pokrewnych dyfuzji spektralnej.^{147,148}

Różnice w czasach zaniku emisji defektowej między CdSe:Ag i CdSe:Cu są wyraźne. Dla układów domieszkowanych Ag czasy te są krótsze: dla stężenia 0,4 % otrzymano $\tau_{\text{def}} = 122,72 \pm 1,47$ ns, a dla 1,1 % wartość ta wynosi $88,87 \pm 1,10$ ns (Tab. 3.2). Dla Cu czasy zaniku są dłuższe i wynoszą odpowiednio $684,59 \pm 11,03$ ns dla próbki 0,1 % i $292,62 \pm 9,85$ ns dla 0,32 %. W obrębie serii Cu τ_{def} maleje zatem przy wyższym stężeniu domieszki, jednak czasy te nie muszą podążać liniowo za stężeniem, podobnie jak opisano w pracy Sharmy.¹³⁵

3.2 Badania otrzymanych nanopłytek CdSe

3.2.1 Nanopłytki niedomieszkowane

Nanopłytki o grubości 3 i 5 ML



Rysunek 3.6: (a) znormalizowane widma absorpcji i emisji (wzbudzenie 405 nm) NPLs CdSe o grubości 3 ML, (b) znormalizowane widma absorpcji i emisji 5 ML, (c) kinetyka zaniku fotoluminescencji (wzbudzenie impulsowe o długości fali 395 nm, czasie impulsu 89 fs oraz repetycji 1 kHz) 3 ML, (d) kinetyka zaniku fotoluminescencji 5 ML. Fotografia w górnej części rysunku przedstawia skokową zmianę barwy emisji 3, 4 i 5 ML NPLs CdSe pod wzbudzeniem 371 nm.

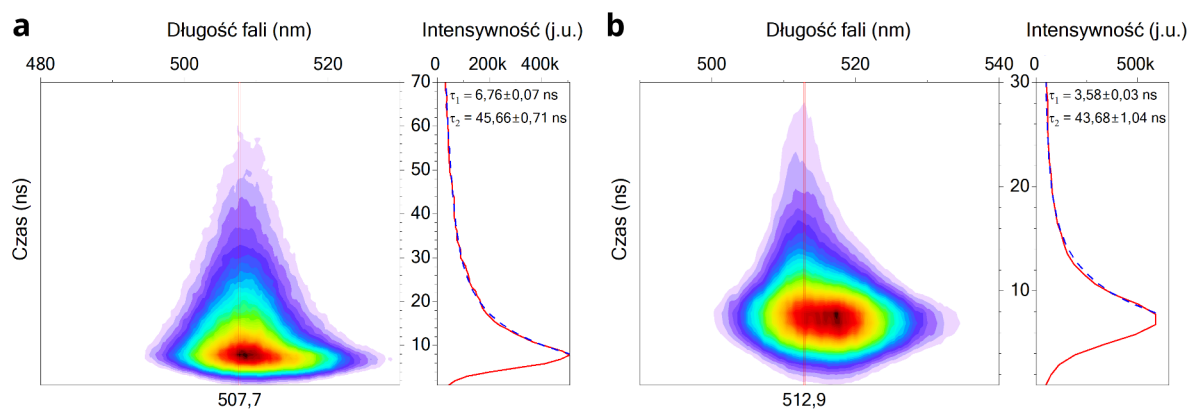
Na rys. 3.6(a) i (b) przedstawiono znormalizowane widma absorpcji i emisji (wzbudzenie 405 nm) dla NPLs CdSe o grubości 3 ML i 5 ML. Krawędzie absorpcji wyznaczono odpowiednio przy ok. 2,8 eV (3 ML) i 2,3 eV (5 ML), natomiast kolejne maksima struktury ekscytonowej obserwuje się przy ok. 2,9 eV i 2,4 eV. Dla 5 ML NPLs amplitudy obu przejść są porównywalne. W widmie tym widoczne są również słabsze pasma pochodzące od subpopulacji 4 ML NPLs i kropek kwantowych, powstających jako produkty uboczne syntezy. Obie próbki charakteryzują się znikomym przesunięciem Stokesa, co pozostaje

w zgodzie z klasycznym obrazem poziomów ekscytonowych w NPLs CdSe.²⁸ Wizualnym potwierdzeniem skokowej zmiany barwy emisji (wzbudzenie 371 nm) jest fotografia w górnej części rysunku.

Na rys. 3.6(c) i (d) przedstawiono kinetyki zaniku fotoluminescencji. Obie próbki opisuje dopasowanie dwuwykładnicze, zgodne z modelem zastosowanym dla NPLs 4 ML. Dla 3 ML NPLs uzyskano $\tau_1 = 4,24 \pm 0,05$ ns i $\tau_2 = 149,51 \pm 86,65$ ns, a dla 5 ML NPLs odpowiednio $\tau_1 = 5,47 \pm 0,09$ ns i $\tau_2 = 51,88 \pm 2,41$ ns. Krótsza składowa wiąże się z rekombinacją stanów wieloekscytonowych, wygaszanych szybkimi procesami bezpromienistymi. Dłuższa składowa, przypisywana zanikowi ekscytonu neutralnego, jest w próbce 3 ML obciążona dużą niepewnością ze względu na słaby wkład amplitudowy, co utrudnia stabilne dopasowanie ogona zaniku. Pełną analizę statystyczną tych zależności zawiera dalsza część rozdziału.

Nanopłytki czterowarstwowe o różnym rozmiarze

Dynamikę zaniku NPLs CdSe 4 ML zbadano dla dwóch wymiarów w płaszczyźnie, oznaczonych jako S (mały) i L (duży). Czasowo-rozdzielcze mapy fotoluminescencji obu próbek przedstawiono na rys. 3.7.



Rysunek 3.7: (a) czasowo-rozdzielcza mapa fotoluminescencji NPLs CdSe 4 ML o małym wymiarze w płaszczyźnie (S) i (b) o dużym wymiarze w płaszczyźnie (L), zarejestrowane kamerą smugową. Wzbudzenie impulsowe o długości fali 395 nm, czasie trwania impulsu 89 fs oraz częstotliwości powtarzania 1 kHz.

Dla porównania, w małych czterowarstwowych płytkach (4 ML, S, $\lambda_{\max} = 507,7$ nm) dopasowanie dwuskładnikowe daje wartości $\tau_1 = 6,76 \pm 0,07$ ns i $\tau_2 = 45,66 \pm 0,71$ ns, co przekłada się na średni czas zaniku fotoluminescencji $\langle \tau \rangle = 10,85$ ns. Składowa o dłuższym czasie zaniku ma niską amplitudę, dlatego wartość $\langle \tau \rangle$ w praktyce zależy głównie od składowej szybkiej.

Dla dużej czterowarstwowej próbki (4 ML, L, $\lambda_{\max} = 512,9$ nm) składowa szybka

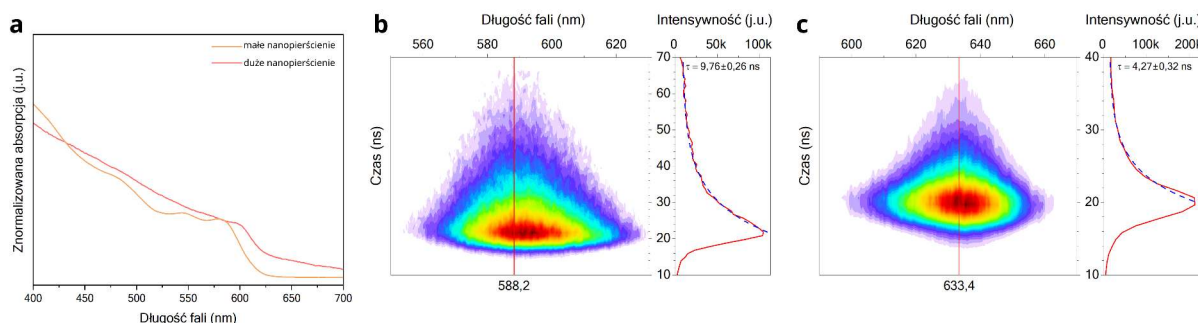
dominuje i wynosi $\tau_1 = 3,58 \pm 0,03$ ns, a wolna $\tau_2 = 43,68 \pm 1,04$ ns, przy średnim czasie zaniku $\langle \tau \rangle = 4,32$ ns.

Widma absorpcji i emisji NPLs (CdSe) 4 ML naniesiono dla porównania na wykresy próbek domieszkowanych, omówione w dalszej części rozdziału.

3.2.2 Nanopierścienie CdSe

Na rys. 3.8 przedstawiono wyniki pomiarów spektroskopowych wykonanych dla nanopierścieni o dwóch różnych średnicach, ok. 5 nm i 10 nm. Część (a) prezentuje widma absorpcji obu próbek: różnice w położeniu i kształcie pasm są wyraźne już na poziomie ich zarysu widmowego. Wskazuje to na silną modyfikację struktury stanów elektronowych względem 4 ML NPLs CdSe, przy czym cechy te wyraźnie zależą od średnicy pierścienia.¹²⁸ Położenie maksimów absorpcji, szerokość połowkowa pasm oraz wzajemne relacje natężeń składowych widma sugerują różnice w stopniu przestrzennego uwięzienia ekscytynu i modyfikację energii przejść elektronowych indukowaną geometrią układu.

Pomiary czasowo-rozdzielcze z roztworu koloidalnego, przedstawione w częściach (b) i (c) rys. 3.8, dają czasy zaniku fotoluminescencji równe $9,76 \pm 0,26$ ns dla pierścieni o mniejszej średnicy i $4,27 \pm 0,32$ ns dla pierścieni o większej średnicy. Krótszy czas zaniku obserwuje się dla większej średnicy.



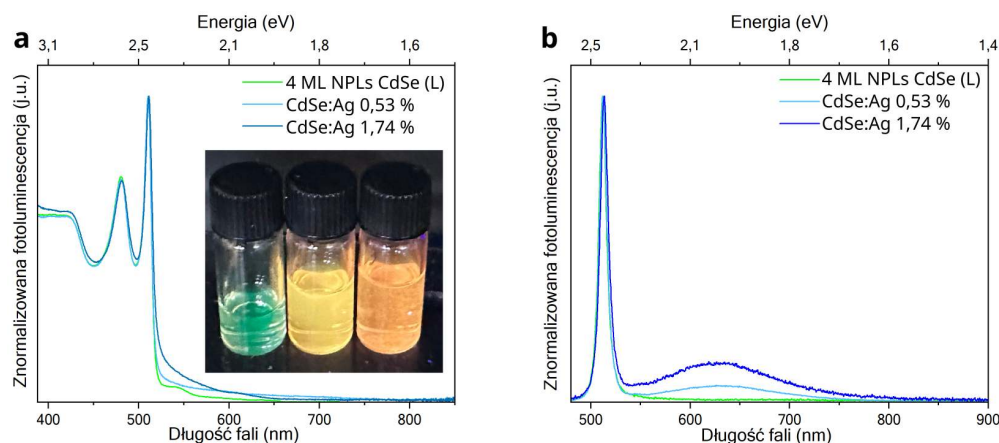
Rysunek 3.8: (a) porównanie widm absorpcji nanopierścieni o małej i dużej średnicy, (b) czasowo-rozdzielcza mapa fotoluminescencji nanopierścieni o małej średnicy, (c) czasowo-rozdzielcza mapa fotoluminescencji nanopierścieni o dużej średnicy.

Rejestracja emisji pojedynczych nanopierścieni okazała się utrudniona: struktury te emitowały słabo i niestabilnie, a przy tym wykazywały wrażliwość na impulsowe wzbudzenie femtosekundowe. Przy zastosowanej energii impulsu i częstotliwości powtarzania trudno było uzyskać powtarzalny sygnał z pojedynczych obiektów, dlatego dalszą analizę spektroskopii pojedynczych emiterów ograniczono do NPLs.

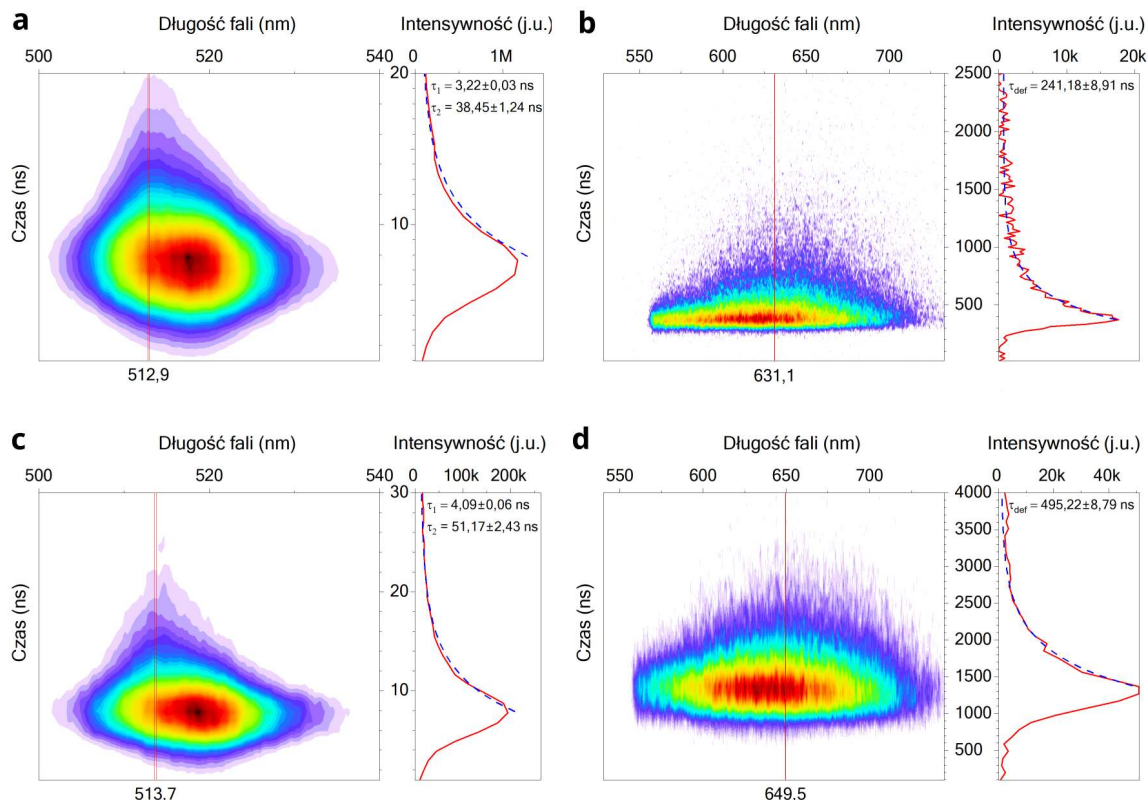
3.2.3 Nanopłytki domieszkowane srebrem

Zbadano NPLs CdSe:Ag o większych wymiarach w płaszczyźnie, domieszkowane srebrem na dwóch poziomach stężenia: 0,53 % i 1,74 %. Domieszkowanie przeprowadzono *ex situ* według opracowanej wewnętrznie procedury z użyciem krótkiego ligandu, wzorowanej na literaturowych metodach modyfikacji barwy emisji NPLs domieszkowaniem.¹²⁹ Dla wszystkich próbek (w tym niedomieszkowanej) maksimum emisji ekscytonowej znajduje się w okolicach 512 nm, co odpowiada większemu wymiarowi w płaszczyźnie badanych płytek. W widmach absorpcji (rys. 3.9a) zachowane są przejścia $e-hh$ i $e-lh$. Wyraźnie widoczny jest także podniesiony sygnał w rejonie przerwy wzbronionej ok. 520 nm, poprzedzający pierwsze maksimum pochodzące od ekscytonu.

W widmach fotoluminescencji (rys. 3.9b) natężenie składowej defektowej rośnie wraz ze stężeniem Ag, podczas gdy położenie i kształt wąskiej emisji ekscytonowej pozostają dla serii w przybliżeniu niezmienione (maksimum ok. 511 nm). Zależności te są zgodne z obserwacjami dla układów CdSe domieszkowanych srebrem przy zbliżonych poziomach domieszkowania, gdzie wzrost zawartości Ag skutkuje wzmocnieniem składowej defektowej przy zachowaniu struktury pasmowej CdSe w absorpcji.^{124,142}



Rysunek 3.9: (a) Znormalizowana absorpcja w zakresie widzialnym (na zdjęciu NPLs wzbudzone lampą 371 nm). (b) Emisja przy wzbudzeniu ciągłym $\lambda_{\text{exc}} = 405$ nm dla NPLs CdSe:Ag domieszkowanych kolejno 0,53 % i 1,74 % w porównaniu z niedomieszkowanymi.



Rysunek 3.10: (a) Emisja ekscytonowa i (b) defektowa NPLs CdSe:Ag o stężeniu 0,53 %. (c) Emisja ekscytonowa i (d) defektowa dla stężenia 1,74 %. Przy każdej mapie z kamery smugowej przedstawiono profil zaniku wraz z dopasowaną krzywą zaniku. Wzbudzenie impulsowe o długości fali 395 nm, czasie impulsu 89 fs oraz repetycji 1 kHz.

W badanych próbkach domieszkowanych srebrem zmiany τ_1 i $\langle\tau\rangle$ są zgodne z rosnącym udziałem szybkich procesów wygaszania przy wyższym stężeniu domieszki.

Przy niższej zawartości Ag (0,53 %, $\lambda_{\max} = 512,9$ nm) widoczne jest skrócenie krótkiej składowej względem próbki niedomieszkowanej, a dopasowanie daje wartości $\tau_1 = 3,22 \pm 0,03$ ns i $\tau_2 = 38,45 \pm 1,24$ ns. Średni czas zaniku fotoluminescencji ekscytonowej wynosi $\langle\tau\rangle = 3,56$ ns. Maksimum krótkożyjącej składowej emisji dla 0,53 % pokrywa się z referencją (512,9 nm), a przesuwa się w stronę niższych energii dopiero przy 1,74 % (513,7 nm), co widoczne jest na rys. 3.10. Czasy zaniku emisji ekscytonowej dla obu stężeń, wraz z pozostałymi próbkami, zestawiono w tab. 3.3.

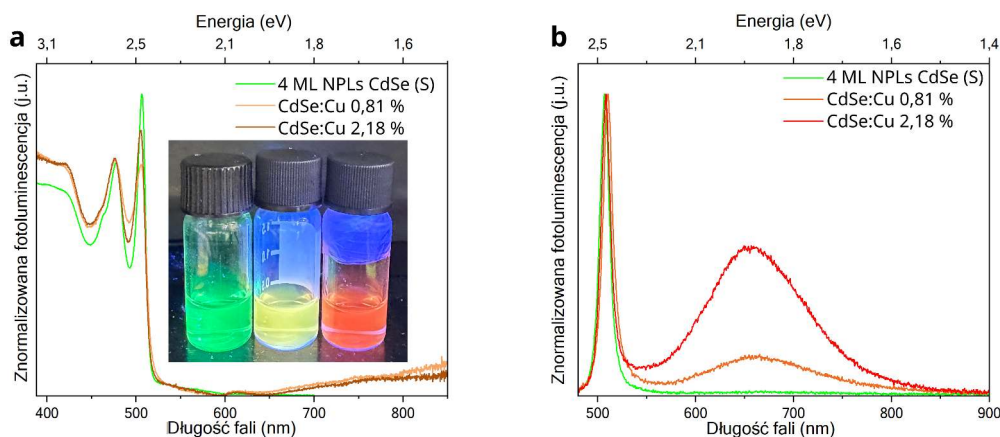
Dla układu CdSe:Ag przesunięcie maksimum pasma defektowego względem maksimum ekscytonowego wynosi ok. 118 nm do 136 nm (dla 0,53 %: 512,9 nm $\rightarrow$ 631,1 nm, dla 1,74 %: 513,7 nm $\rightarrow$ 649,5 nm), co odpowiada separacji energetycznej ok. 0,45 eV do 0,50 eV. Czas zaniku emisji defektowej rośnie ze stężeniem domieszki: od 241 ns dla 0,53 % do 495 ns dla 1,74 % Ag (tab. 3.4).

Tabela 3.3: Parametry dopasowania emisji ekscytonowej w CdSe NPLs ($\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$).

Próbka	λ_{max} (nm)	$A_{\text{długa}}$ (a.u.)	$\tau_{\text{długa}}$ (ns)	$A_{\text{krótka}}$ (a.u.)	$\tau_{\text{krótka}}$ (ns)	$\langle \tau \rangle$ (ns)
4 ML (S)	507,7	$(1,47 \pm 0,03) \times 10^5$	$45,66 \pm 0,71$	$(1,25 \pm 0,01) \times 10^6$	$6,76 \pm 0,07$	10,85
4 ML (L)	512,9	$(8,71 \pm 0,21) \times 10^4$	$43,68 \pm 1,04$	$(4,66 \pm 0,10) \times 10^6$	$3,58 \pm 0,03$	4,32
Ag 0,53 %	512,9	$(1,33 \pm 0,05) \times 10^5$	$38,45 \pm 1,24$	$(1,36 \pm 0,03) \times 10^7$	$3,22 \pm 0,03$	3,56
Ag 1,74 %	513,7	$(2,65 \pm 0,25) \times 10^4$	$51,17 \pm 2,43$	$(6,22 \pm 0,21) \times 10^6$	$4,09 \pm 0,06$	4,29
Cu 0,81 %	509,8	$(5,04 \pm 0,01) \times 10^4$	$49,62 \pm 1,05$	$(1,75 \pm 0,06) \times 10^6$	$3,46 \pm 0,05$	4,75
Cu 2,18 %	508,5	$(2,98 \pm 0,01) \times 10^4$	$51,15 \pm 1,40$	$(5,55 \pm 0,22) \times 10^5$	$3,93 \pm 0,08$	6,34

3.2.4 Nanopłytki domieszkowane miedzią

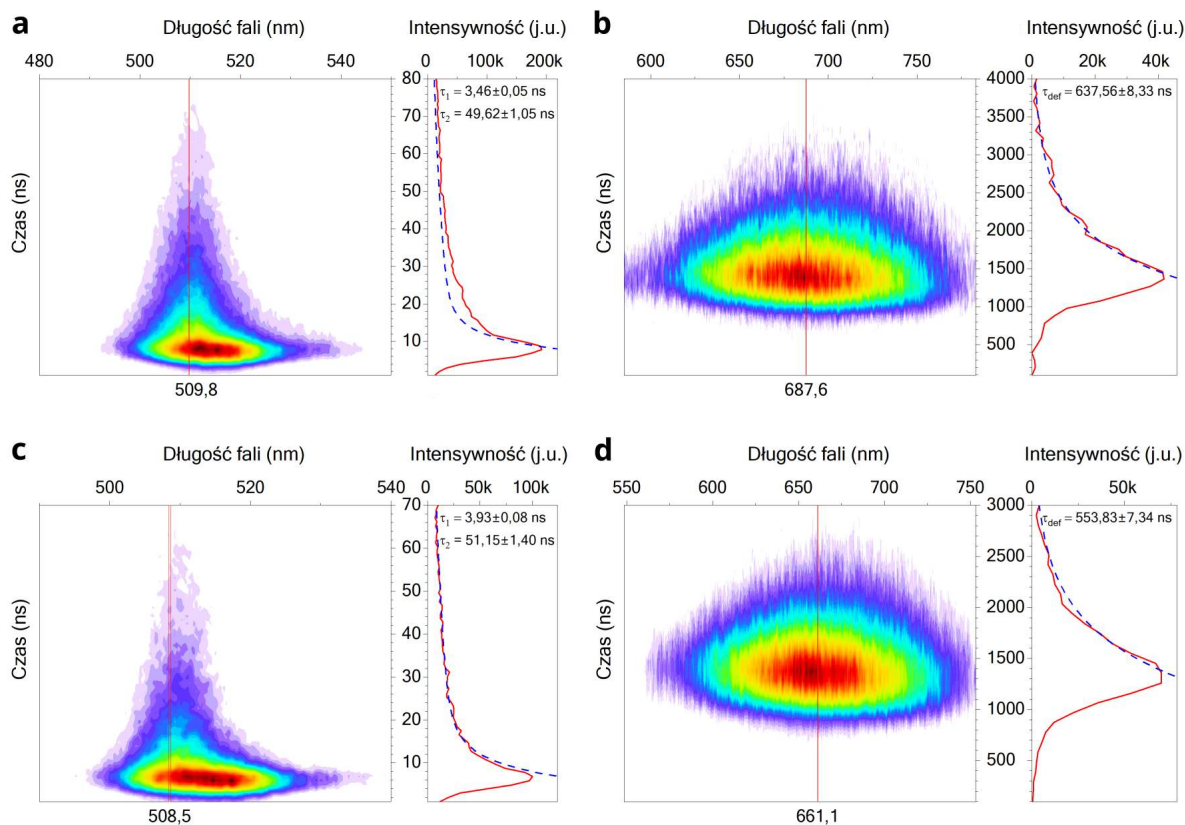
Na rys. 3.11a przedstawiono znormalizowane widma absorpcji NPLs CdSe w zakresie widzialnym (na zdjęciu NPLs wzbudzone lampą 371 nm), natomiast rys. 3.11b zawiera widma fotoluminescencji rejestrowane przy wzbudzeniu ciągłym 405 nm dla próbek domieszkowanych kolejno 0,81 % i 2,18 % Cu, zestawionych z próbką referencyjną. Porównywane układy mają niewielkie wymiary w płaszczyźnie, co skutkuje hipsochromowym przesunięciem pasm absorpcji i maksimum emisji ekscytonowej. Inaczej niż w metodzie wymiany kationów, miedź wprowadzono tu na etapie nukleacji. Sprzyja to bardziej jednorodnemu w rozmieszczeniu centrów domieszkowych w NPLs i minimalizuje zaburzenia struktury pasmowej CdSe, o czym świadczy niezmiennione położenie przejść $e-hh$ i $e-lh$ w absorpcji.¹⁴⁵



Rysunek 3.11: (a) Znormalizowane widma absorpcji w zakresie widzialnym (na zdjęciu NPLs wzbudzone lampą 371 nm). (b) Widma emisji przy wzbudzeniu ciągłym (405 nm) dla NPLs domieszkowanych Cu o stężeniu 0,81 % i 2,18 % w zestawieniu z niedomieszkowanymi NPLs.

Wraz ze wzrostem zawartości miedzi obserwuje się systematyczny wzrost względnego natężenia szerokopasmowej emisji defektowej i batochromowe przesunięcie jej maksimum. W widmach absorpcji, w zakresie bliskiej podczerwieni (ang. *near-infrared*, NIR), próbki domieszkowane wykazują wyraźny wzrost tła absorpcyjnego, przy czym dla stężenia 0,81 % poziom ten jest wyższy niż dla próbki o zawartości 2,18 %. Odnotowano także zmianę względnych natężeń składowych widma. Dla czystych NPLs pierwsze maksimum

charakteryzuje się najwyższą amplitudą, a wprowadzenie miedzi prowadzi do jego wygaszania. Dla niższego stężenia domieszki następuje odwrócenie stosunku natężeń pierwszego i drugiego pasma względem próbki referencyjnej, podczas gdy położenie drugiego pasma (ok. 480 nm) pozostaje niezmiennie. Odmienny protokół syntezy może zatem wyjaśniać zachowanie stałych energii przejść ekscytonowych przy jednoczesnej zmianie proporcji natężeń pasm i różnicach w poziomie tła w obszarze NIR.¹⁴⁵



Rysunek 3.12: (a) Emisja ekscytonowa i (b) defektowa NPLs CdSe:Cu o stężeniu 0,81 %. (c) Emisja ekscytonowa i (d) defektowa dla stężenia 2,18 %. Przy każdej mapie z kamery smugowej przedstawiono profil zaniku wraz z dopasowaną krzywą zaniku. Wzbudzenie impulsowe o długości fali 395 nm, czasie impulsu 89 fs oraz repetycji 1 kHz.

Czasowo-rozdzielcze mapy fotoluminescencji domieszkowanych Cu próbek przedstawiono na rys. 3.12. W próbkach o niższej i wyższej zawartości miedzi (0,81 % i 2,18 %) ekscytonowa składowa fotoluminescencji ulega wyraźnemu osłabieniu, jednak jej kinetyki można opisać modelem dwuskładnikowym. Dla stężenia 0,81 % otrzymano czasy zaniku $\tau_1 = 3,46 \pm 0,05$ ns i $\tau_2 = 49,62 \pm 1,05$ ns (rys. 3.12a). Ze względu na dominację szybkiej składowej, średni czas zaniku (ważony amplitudami) wynosi $\langle \tau \rangle = 4,75$ ns. Analogicznie dla stężenia 2,18 % uzyskano $\tau_1 = 3,93 \pm 0,08$ ns i $\tau_2 = 51,15 \pm 1,40$ ns (rys. 3.12c), co odpowiada średniemu czasowi zaniku $\langle \tau \rangle = 6,34$ ns. Zestawienie czasów zaniku emisji ekscytonowej wraz z innymi uzyskanymi próbkami zawarte jest w tab. 3.3.

Tabela 3.4: Parametry dopasowania emisji defektowej ($\lambda_{\text{exc}} = 395$ nm) dla różnych stężeń w domieszkowanych NPLs.

Próbka	λ_{max} (nm)	A_{def} (a.u.)	τ_{def} (ns)
CdSe:Ag 0,53 %	631,1	$(6,61 \pm 0,31) \times 10^4$	$241,18 \pm 8,91$
CdSe:Ag 1,74 %	649,5	$(5,05 \pm 0,30) \times 10^4$	$495,22 \pm 8,79$
CdSe:Cu 0,81 %	687,6	$(9,60 \pm 0,29) \times 10^4$	$637,56 \pm 8,33$
CdSe:Cu 2,18 %	661,1	$(8,05 \pm 0,47) \times 10^4$	$553,83 \pm 7,34$

W próbkach z Cu maksimum pasma defektowego leży przy 661,1 nm do 687,6 nm względem maksimum ekscytonu 4 ML (L, 513,5 nm). Daje to przesunięcie o ok. 148 nm do 174 nm (tj. 0,54 eV do 0,61 eV), a czasy zaniku fotoluminescencji defektowej są wyraźnie dłuższe: 638 ns i 554 ns. Obserwowane przesunięcia maksimów defektowych między próbkami (26,5 nm) mogą odzwierciedlać udział różnych konfiguracji centrów defektowych, a niewielkie wahania położenia pasma w obrębie pojedynczych widm z kamery smugowej wskazują na współdział procesów pokrewnych dyfuzji spektralnej.^{147,148}

Różnice w czasach zaniku emisji defektowej między CdSe:Ag i CdSe:Cu są wyraźne również w otrzymanych próbkach. Dla Ag zmierzono $\tau_{\text{def}} = 241,2 \pm 8,9$ ns (0,53 %, $\lambda_{\text{max}} = 631,1$ nm) oraz $\tau_{\text{def}} = 495,2 \pm 8,8$ ns (1,74 %, $\lambda_{\text{max}} = 649,5$ nm), podczas gdy dla Cu wartości te są wyższe: $637,6 \pm 8,3$ ns (0,81 %, $\lambda_{\text{max}} = 687,6$ nm) i $553,8 \pm 7,3$ ns (2,18 %, $\lambda_{\text{max}} = 661,1$ nm).

Czasy zaniku emisji defektowej w CdSe:Ag są przeciętnie krótsze niż w CdSe:Cu, co wskazuje na odmienną dynamikę wprowadzaną przez stany defektowe w obu seriach. Zgodnie z obliczeniami TD-DFT (ang. *time-dependent density functional theory*),¹⁴⁹ w CdSe:Cu dominuje konfiguracja prowadząca do głębszych stanów wewnątrzprzerwowych i dłuższych czasów, zaś w CdSe:Ag możliwy jest wariant skutkujący płytszymi stanami i szybszą relaksacją. Obraz ten jest zgodny z literaturą: klasyczne domieszkowanie Mn w grupie II–VI (np. ZnS, ZnSe, CdS) daje emisję (585 nm do 600 nm) o charakterystycznie długich czasach zaniku 0,05 ms do 3 ms. Wynikają one ze wzbronionego spinowo charakteru przejść wewnątrzpowłokowych $d-d$ jonu manganu, których kinetyka zależy od matrycy, temperatury i stężenia.^{150–152} Analogię stanowią układy NPLs, takie jak CdSe/CdS z warstwą CdMnS, gdzie obserwuje się pasmo Mn (~ 590 nm) i wieloskładnikową kinetykę wrażliwą na morfologię.¹⁵³ W ZnS:Mn NPLs czasy skracają się przy silniejszym sprzężeniu Mn–Mn,^{154,155} a odpowiedni dobór ilości warstw rdzeń/powłoka w ZnSe/ZnS:Mn pozwala na optymalizację wydajności emisji.¹⁵⁶ Dla CdSe:Ag w kolidach raportuje się krótsze składowe — rzędu dziesiątek do setek nanosekund (np. średnio ~ 94 ns)¹⁴² — co koresponduje z płytszym położeniem stanów Ag względem Cu.¹⁴⁹

Rozdział 4

Energia tworzenia defektu

4.1 Rozważane defekty punktowe

W krystalicznym CdSe mogą naturalnie występować atomy międzywęzłowe (Se_i , Cd_i), luki kadmowe (V_{Cd}) i selenowe (V_{Se}) oraz defekty antystrukturalne (Se_{Cd} , Cd_{Se}). Domieszkowanie wprowadza dodatkowe defekty: atomy Ag i Cu w położeniach międzywęzłowych (Ag_i , Cu_i) lub podstawiających atom Cd (Ag_{Cd} , Cu_{Cd}). Defekty te generują stany elektronowe w przerwie energetycznej, wpływając na położenie poziomu Fermiego, przewodnictwo i charakter emisji.

4.1.1 Stabilność termodynamiczna i fazy pasożytnicze

Warunki graniczne potencjałów chemicznych w czystym CdSe wyznacza entalpia formacji tego związku, zgodnie z równaniami (1.45)–(1.47). Obliczona metodą DFT wartość wynosi $\Delta H_{\text{form}}^{\text{CdSe}} = -2.04$ eV.

Zmiennosc μ_{Cd} i μ_{Se} można zapisać za pomocą parametru $\lambda \in [0, 1]$, reprezentującego warunki wzrostu:

$$\Delta\mu_{\text{Cd}} = \lambda \Delta H_{\text{form}}^{\text{CdSe}}, \quad (4.1)$$

$$\Delta\mu_{\text{Se}} = (1 - \lambda) \Delta H_{\text{form}}^{\text{CdSe}}, \quad (4.2)$$

gdzie $\lambda \rightarrow 0$ odpowiada warunkom nadmiaru selenu, a $\lambda \rightarrow 1$ — warunkom niedomiaru selenu.

Obecność atomów domieszek komplikuje obraz, ponieważ mogą one tworzyć fazy pasożytnicze z selenem. By uniknąć ich wytrącania, odchyłki potencjałów chemicznych muszą spełniać dodatkowe warunki.

Dla srebra najistotniejsze ograniczenie stwarza faza Ag_2Se , której linia stabilności przecina oś układu w punktach $\Delta\mu_{\text{Se}} = -0,894$ eV i $\Delta\mu_{\text{Ag}} = -0,447$ eV. W układzie Cu–Se obszar stabilności ograniczają dwie fazy: CuSe_2 ze strony nadmiaru selenu przy

$\Delta\mu_{\text{Se}} = -0,629$ eV i Cu_3Se_2 ze strony nadmiaru miedzi przy $\Delta\mu_{\text{Cu}} = -0,884$ eV. Fazy, których linie stabilności leżą wyżej niż Cu_3Se_2 i CuSe_2 , nie wyznaczają ograniczeń.

Odpowiednie warunki przyjmują postać:

$$\Delta\mu_{\text{Cu}} + 2\Delta\mu_{\text{Se}} < 3 \Delta H_{\text{form}}^{\text{CuSe}_2}, \quad (4.3)$$

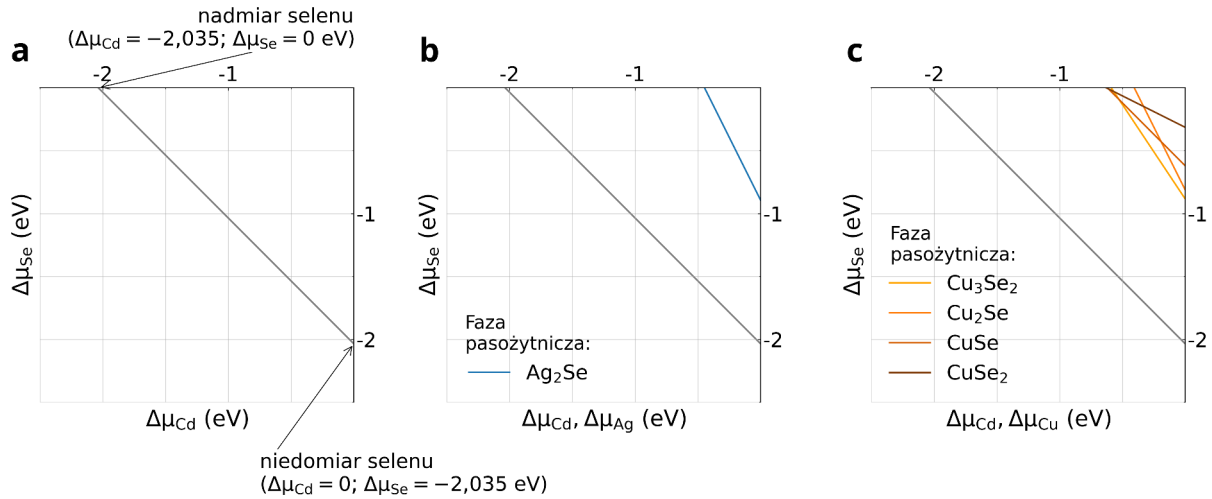
oraz

$$3\Delta\mu_{\text{Cu}} + 2\Delta\mu_{\text{Se}} < 5 \Delta H_{\text{form}}^{\text{Cu}_3\text{Se}_2}, \quad (4.4)$$

i analogicznie dla Ag_2Se :

$$2\Delta\mu_{\text{Ag}} + \Delta\mu_{\text{Se}} < 3 \Delta H_{\text{form}}^{\text{Ag}_2\text{Se}}. \quad (4.5)$$

Stabilne obszary przedstawia się jako wykresy stabilności (rys. 4.1). Formalnie wprowadzenie domieszki dałoby wykres trójwymiarowy, w praktyce jednak domieszki metaliczne (Ag, Cu) traktuje się analogicznie do kadmu, co jedynie zawęża obszar stabilności na dwuwymiarowym wykresie Cd–Se. Otrzymany wykres jest więc *splaszczony*, a obecność domieszki definiuje jedynie progi, powyżej których wytrącają się niepożądane fazy.



Rysunek 4.1: Wykresy stabilności potencjałów chemicznych (a) Cd–Se z uwzględnieniem domieszek (b) Ag i (c) Cu. Obszary stabilne ograniczone są przez warunki zapobiegające wytrącaniu się faz pasożytniczych.

W obrębie obszaru stabilnego wartości potencjałów chemicznych pozostają parametrami swobodnymi, a ich wybór wpływa na wartości energii tworzenia, nie zmieniając stabilności względnej defektów. W obliczeniach przyjęto warunki określone jako połowa odcinka stabilności CdSe: dla warunków niedomiaru selenu $\Delta\mu_{\text{Cd}} = 0$ i $\Delta\mu_{\text{Se}} = -1,018$ eV, dla warunków nadmiaru selenu $\Delta\mu_{\text{Se}} = 0$ i $\Delta\mu_{\text{Cd}} = -1,018$ eV. Domieszki traktowano analogicznie do kadmu, $\Delta\mu_{\text{Ag}} = \Delta\mu_{\text{Cu}} = \Delta\mu_{\text{Cd}}$. Wartość $-1,018$ eV leży poniżej wszystkich progów stabilności faz pasożytniczych, więc jeden zestaw potencjałów obejmuje układ

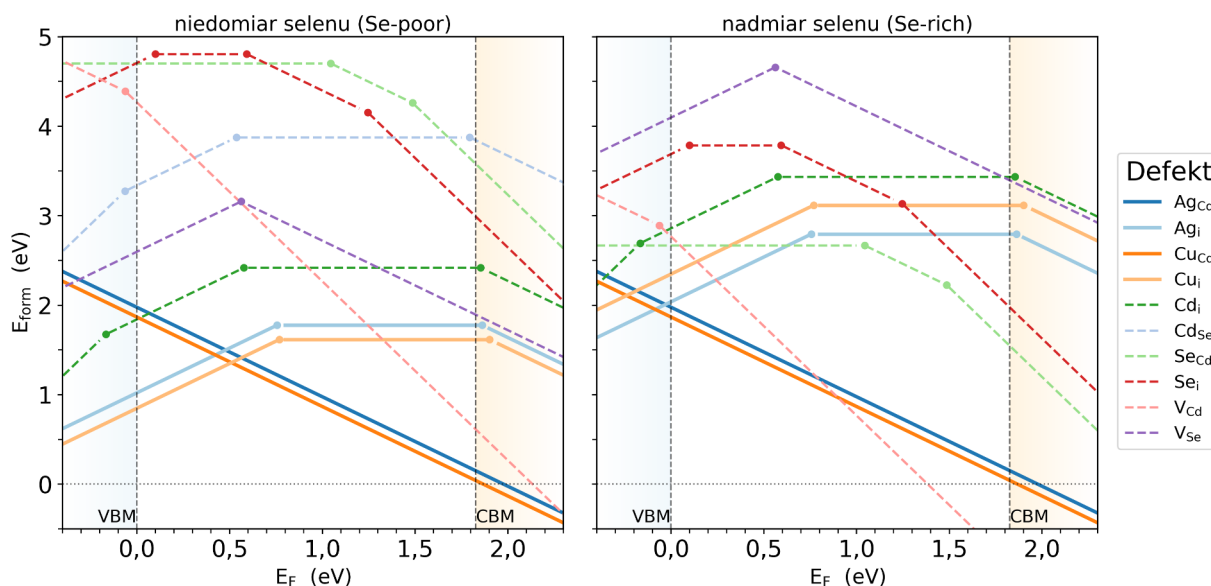
niedomieszkowany i obie serie domieszkowane.

4.1.2 Energie tworzenia defektów

Dla układu CdSe obliczono zestaw dziesięciu defektów punktowych — sześciu rodzimych i czterech domieszkowych — wyznaczając zależność ich energii tworzenia od potencjału Fermiego w różnych warunkach granicznych. Dla defektów naładowanych energia tworzenia zależy od potencjału chemicznego zarówno atomów, jak i elektronów, co pozwala powiązać stabilność defektu z warunkami chemicznymi syntezy.

Obliczenia wykonano przy założeniu periodyczności trójwymiarowej, jak w materiale objętościowym (typu *bulk*). Lokalna struktura elektronowa i geometria defektu w NPL o strukturze kwazi-2D są zbliżone do swoich odpowiedników w kryształach objętościowych, jednak ograniczenie wymiarowości wpływa na ekranowanie dielektryczne i bezwzględne wartości energii tworzenia. Przybliżenie to pozwala wiarygodnie zidentyfikować poziomy energetyczne i typ generowanych stanów defektowych, co wystarcza do interpretacji wyników doświadczalnych przedstawionych w pracy.

Analiza defektów rodzimych jest uzasadniona, gdyż koloidalne nanokryształy CdSe są z natury defektowe.¹⁵⁷ Wysoka gęstość luk i atomów międzywęzłowych wynika z termodynamiki powierzchni, a w NPL o wysokim stosunku powierzchni do objętości modelowanie defektów punktowych jest niezbędne do opisu struktury elektronowej.



Rysunek 4.2: Energie tworzenia defektów obliczone dla superkomórki $3 \times 3 \times 3$ struktury blendy cynkowej CdSe w różnych warunkach chemicznych.

Energie tworzenia defektów w obu skrajnych reżimach termodynamicznych zestawiono na rys. 4.2. W warunkach nadmiaru selenu defekty podstawieniowe mają najniższe energie tworzenia, choć ich wartości pozostają relatywnie wysokie — powyżej 2 eV w sto-

sunku do $E_F = 0$. Tuż powyżej nich plasują się energie tworzenia domieszek międzywęzłowych. Wśród defektów rodzimych poniżej 3 eV znajdują się kolejno: antystrukturalny selen (Se_{Cd}) w stanie obojętnym i luka kadmowa (V_{Cd}) w stanie -2 .

Luka kadmowa pozostaje w stanie naładowania -2 w niemal całym zakresie przerwy energetycznej, co potwierdza jej silnie akceptorowy charakter. W warunkach nadmiaru selenu V_{Cd} ma relatywnie niską energię tworzenia, lecz wciąż na tyle wysoką, by autokompensacja nie dominowała nad naturalną tendencją CdSe do przewodnictwa typu n wynikającą z obecności donorów międzywęzłowych.

Kadm międzywęzłowy (Cd_i) w stanie $1+$ ma energię tworzenia tuż powyżej V_{Cd} , wciąż w obszarze niskich wartości. Przy $E_F = 0$ energia ta rośnie wraz ze wzrostem zawartości selenu. W warunkach niedomiaru selenu Cd_i jest defektem o najniższej energii tworzenia, co wskazuje na wysoką stabilność termodynamiczną w tych warunkach.

W całym zakresie przerwy energetycznej Cd_i zachowuje charakter donorowy. Poziomy przejść $(0/+1)$ i $(-1/0)$ znajdują się odpowiednio 0,58 eV i 1,85 eV powyżej wierzchołka pasma walencyjnego. Poziom $(0/+1)$ leży głęboko w przerwie energetycznej, co klasyfikuje ten defekt jako donor głęboki. Przejście $(-1/0)$ leży powyżej krawędzi pasma przewodnictwa, co wskazuje na jego charakter rezonansowy. Taka konfiguracja sprzyja efektywnemu dostarczaniu elektronów do pasma przewodnictwa i tłumaczy naturalną tendencję CdSe do przewodnictwa typu n w warunkach niedomiaru selenu.

Pozostałe defekty rodzime, selen międzywęzłowy (Se_i) w stanie $1+$ (energia bliska 4 eV) i luki selenowe (V_{Se}) o energii tworzenia powyżej 4 eV, mają znikomy wpływ na właściwości elektronowe układu w tych warunkach. Tak wysokie wartości E_{form} dla luk anionowych wskazują, że w badanych NPL dominującym typem nieporządku strukturalnego będą defekty związane z podsięcią kationową i domieszkami.

Luka selenowa pozostaje jedynym defektem o charakterze amfoterycznym. Punkt przecięcia odpowiadający przejściu między stanami naładowania $+1$ i -1 przypada 0,56 eV powyżej wierzchołka pasma walencyjnego, co wskazuje na teoretyczną możliwość samoregulacji stanu ładunkowego w dolnej połowie przerwy wzbronionej, zależnie od położenia poziomu Fermiego. Skrajnie wysoka energia tworzenia V_{Se} sugeruje jednak, że defekty te nie są istotnymi centrami aktywnymi optycznie.

4.1.3 Poziomy przejść termodynamicznych

Dla pełniejszego opisu stanów ładunkowych i pozycji poziomów defektowych względem pasm energetycznych wyznaczono poziomy przejść termodynamicznych $\epsilon(q/q')$, pozwalające określić stabilne konfiguracje defektów w zależności od położenia poziomu Fermiego.

$\epsilon(q/q')$ definiuje się jako punkt przecięcia energii tworzenia defektu w dwóch różnych stanach naładowania q i q' . Wartość ta odpowiada potencjałowi Fermiego, przy którym zmienia się obsadzenie poziomów defektowych, i wyraża się wzorem:

$$\epsilon(q/q') = \frac{E_{\text{form}}(X^q; E_F = 0) - E_{\text{form}}(X^{q'}; E_F = 0)}{q' - q}, \quad (4.6)$$

gdzie poszczególne człony oznaczają energie tworzenia defektów przy poziomie Fermiego ustalonym na krawędzi VBM.

Wartości poziomów przejść dla analizowanych defektów zestawiono w Tab. 4.1. Dodatkowo wartości $\epsilon(q/q')$ oznaczają pozycje powyżej VBM. Poziomy zlokalizowane blisko krawędzi pasm wskazują na płytki charakter centrów, a te położone głęboko w przerwie energetycznej mogą być centrami rekombinacji bezpromienistej lub głębokimi pułapkami nośników ładunku.

Zestawienie poziomów przejść pozwala precyzyjnie zidentyfikować charakter badanych centrów względem krawędzi pasm. W materiale objętościowym ($E_g \approx 1,83$ eV) stany $(-1/0)$ dla Cu_i (1,90 eV) i Ag_i (1,86 eV) leżą powyżej dna pasma przewodnictwa, co nadaje im charakter rezonansowy.

Sytuacja zmienia się w nanostrukturach 2D, gdzie silne uwięzienie kwantowe przesuwają dno pasma przewodnictwa ku wyższym energiom, przy relatywnie mniejszym przesunięciu pasma walencyjnego.^{158,159} Zgodnie z regułą Caldas–Zungera,⁴⁸ poziomy defektowe zachowują stałe położenie względem poziomu próżni, więc w miarę poszerzania się przerwy energetycznej zajmują pozycje głębiej w paśmie wzbronionym. Stany $(-1/0)$ stają się wtedy efektywnymi centrami przechwyty elektronów, co w połączeniu z ich stabilnością termodynamiczną czyni domieszki międzywęzłowe głównymi kandydatami na centra emisyjne w badanych układach.

Przedstawiony model jest alternatywą dla najnowszych doniesień literaturowych,¹²⁵ w których za główną przyczynę emisji uznaje się centra podstawieniowe Ag_{Cd} . Różnice interpretacyjne mogą wynikać z rozmiaru superkomórki (216 wobec 64 atomów) i z charakteru bazy funkcyjnej. Metoda LCAO, zastosowana w tej pracy w odróżnieniu od podejścia z falami płaskimi, dokładniej opisuje silnie zlokalizowane stany domieszkowe orbitali d elektronowych, co przekłada się na precyzję wyznaczenia poziomów przejść wewnątrz przerwy energetycznej.

Stabilizacja centrów podstawieniowych jest przewidywana dla warunków nadmiaru se-

Tabela 4.1: Termodynamiczne poziomy przejść $\epsilon(q/q')$ (eV) wyznaczone względem krawędzi pasma walencyjnego (VBM). Przyjęto $E_F = 0$ w VBM.

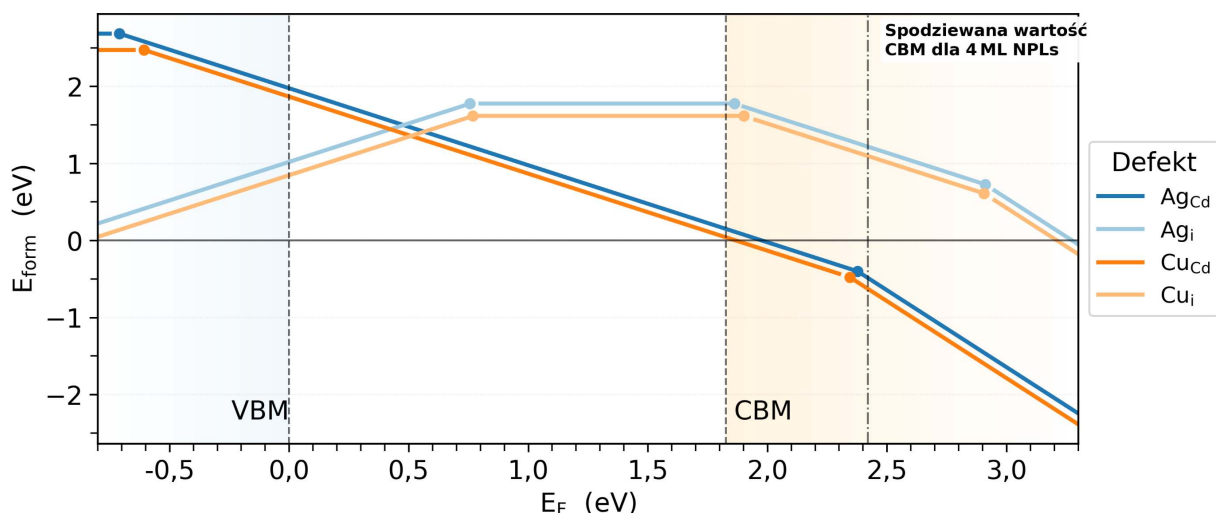
Defekt	(-2/-1)	(-1/0)	(0/+1)	(+1/+2)	(-/+)
Ag _{Cd}	2,38	-0,71	-1,44	-2,36	-
Ag _i	2,91	1,86	0,76	-2,62	-
Cu _{Cd}	2,35	-0,61	-1,40	-2,40	-
Cu _i	2,91	1,90	0,77	-2,63	-
V _{Cd}	-0,06	-0,73	-1,20	-2,26	-
V _{Se}	2,71	-2,53	3,65	-5,15	0,56
Se _i	1,25	0,59	0,10	-0,87	-
Se _{Cd}	1,49	1,05	-0,87	-1,30	-
Cd _i	3,00	1,85	0,58	-0,17	-
Cd _{Se}	2,32	1,79	0,54	-0,06	-

lenu, a rzeczywista morfologia CdSe NPL — z powierzchniową terminacją atomami kadmu — odpowiada warunkom niedomiaru selenu. W tych warunkach bariera formowania Ag_{Cd} rośnie, a zestawienie poziomów (-1/0) z maksimami PL (630–660 nm) mieści się w zakresie zgodnym z tą interpretacją, choć pełne przypisanie wymaga dalszej dyskusji.

Dominujące w literaturze modele emisji w nanokryształach z grupy II–VI opierają się na założeniu o podstawieniowym charakterze domieszki.^{131,136,142} Brovelli i Galland pokazali, że kinetykę rekombinacji miedzi można stroić elektrochemiczną kontrolą obsadzenia stanów powierzchniowych.¹⁶⁰ Pinchetti ze współautorami przypisuje centrum podstawieniowemu Ag_{Cd} rolę w stabilizacji momentów magnetycznych w CdSe przez wymianę spinową z nośnikami pasmowymi.¹⁶¹ Te koncepcje podbudowują doniesienia o srebrze w NPLs,¹²⁵ gdzie model podstawieniowy pozostaje dominujący.

Stabilność domieszek międzywęzłowych w badanym układzie może wynikać z tworzenia klastrów defektowych. Dodatkowo naładowane jony Ag_i i Cu_i są stabilizowane przez sąsiadujące luki kadmowe V_{Cd} lub przez lokalne niejednorodności w warstwie ligandów powierzchniowych.¹⁶² Asocjacja defektów obniża lokalną energię tworzenia i sprzyja trwałemu uwięzieniu domieszki w strukturze 2D. Mechanizm ten jest cechą półprzewodników z grupy II–VI o szerokiej przerwie energetycznej — dla układów pokrewnych (CdTe, ZnTe) pokazano, że oddziaływania kulombowskie między naładowanymi defektami punktowymi dają kompleksy o znacznie niższej energii tworzenia niż centra izolowane.¹⁶³ W CdSe luka kadmowa leży blisko wierzchołka pasma walencyjnego, a domieszki międzywęzłowe obniżają energię jej tworzenia w swoim sąsiedztwie, co sprzyja powstawaniu par Frenkla (Ag_i + V_{Cd}, Cu_i + V_{Cd}) i bardziej złożonych klastrów.^{87,88} Emisję w czerwonej części widma obserwowano wcześniej dla niedomieszkowanych CdSe NPL i przypisywano defektom rodzimym, co uprawdopodabnia udział centrów złożonych w obserwowanej dynamice.⁹²

Wyznaczone teoretycznie energie poziomów (-1/0) i (0/+1) dla domieszek międzywę-



Rysunek 4.3: Energie tworzenia defektów domieszkowych w zadanych warunkach eksperymentalnych dla atomów Ag i Cu.

złowych (rys. 4.3) leżą w zakresie obserwowanych maksimów emisji. Dla miedzi międzywęzłowej obliczona pozycja poziomu $(-1/0)$ wynosi 1,90 eV i odpowiada energii fotonu przy maksimum emisji 660 nm ($\approx 1,88$ eV), dla srebra międzywęzłowego odpowiednio 1,86 eV wobec maksimum przy 630 nm ($\approx 1,97$ eV). Zgodność liczbowa jest jednak pozorna. Poziom $(-1/0)$ dla obu defektów międzywęzłowych ma charakter rezonansowy względem pasma przewodnictwa i hybrydyzuje ze stanami pasma, więc jego pozycja wyznaczona dla kryształu objętościowego nie może być *explicite* interpretowana w kontekście NPL, gdzie uwięzienie kwantowe przesunęło dno pasma. Poziom $(0/+1)$ leży głęboko w przerwie, ale jego energia odbiega od obserwowanych maksimów emisji bardziej niż poziomy $(-1/0)$. Uwzględnienie energii linii zerofononowej dodatkowo osłabia takie przypisanie liczbowe, więc poziomy ładunkowy z obliczeń objętościowych traktowane są jako orientacyjne, a nie jako bezpośrednie odpowiedniki energii emitowanych fotonów.^{64,159}

Głębokość centrum defektowego jest wielkością efektywną, obejmującą różnicę energii względem krawędzi pasm i relaksację sieciową wynikającą z silnego sprzężenia elektron–fonon. W układach 2D mniejsza sztywność sieci w kierunku prostopadłym do płaszczyzny wzmacnia przesunięcia Franka-Conдона, co wpływa na dynamikę rekombinacji i szerokość spektralną emisji.¹⁴⁹

Silne sprzężenie z drganiami sieci może aktywować wydajne kanały rekombinacji bezpromienistej. Dla CdSe:Cu NPL relaksacja energii wzbudzenia do stanów emisyjnych często zachodzi poprzez wielokrotną emisję fononów.¹³¹ Centra o dużej energii relaksacji, zamiast brać udział w procesach promienistych, pełnią rolę głębokich pułapek rozpraszających energię nośników w postaci ciepła i obniżają wydajność kwantową układu.

W zestawieniu wyników dla NPL domieszkowanych Cu i Ag widać fenomenologiczną różnicę — centra miedziowe dają dłuższe czasy zaniku i wyraźniejsze przesunięcie energii

emisji, centra srebrowe krótsze czasy i mniejszą stratę energetyczną.

Uwięzienie kwantowe i dielektryczne modyfikuje strukturę elektronową defektów dwójako. Po pierwsze, centra o charakterze akceptorowym przy stałym położeniu absolutnym przesuwają się względnie bliżej środka przerwy wzbronionej, co zwiększa barierę termiczną dla delokalizacji nośników do pasm matrycy i wydłuża czasy relaksacji promienistej. Po drugie, uwięzienie dielektryczne modyfikuje energie polaryzacji i obrazu ładunku, przez co położenia poziomów zależą od lokalizacji centrum i otoczenia chemicznego.^{130,131} W spektroskopii czasowo-rozdzielczej przekłada się to na większy rozrzut czasów zaniku dla centrów w pobliżu warstwy ligandów i silniejszą wrażliwość dynamiki nośników na jakość pasywacji powierzchni. Argumentacja opiera się na obrazie sztywnych poziomów względem próżni wynikającym z obliczeń dla kryształu objętościowego — w NPL, zwłaszcza dla poziomów rezonansowych z pasmem przewodnictwa, zachowanie może odbiegać od tego schematu.

Analiza statyczna poziomów energetycznych i lokalnych deformacji sieci pozwala zarysować procesy rządzące dynamiką nośników, ale ich nie rozstrzyga. Kinetyka zaniku mierzona w roztworze koloidalnym jest wypadkową lokalnych konfiguracji defektowych, które otwierają różne ścieżki rekombinacji ekscytonów. Żeby przypisać konkretne mechanizmy do konfiguracji strukturalnych, trzeba sięgnąć do pomiarów emisji z pojedynczych nanocząstek.

Rozdział 5

Właściwości spektroskopowe cząstek pojedynczych

5.1 Ewolucja czasowa luminescencji pojedynczych nanopłytek

Obliczenia teoretyczne wskazały stany defektowe, których stabilność i położenie w przerwie wzbronionej potencjalnie wpływają na właściwości optyczne NPLs CdSe domieszkowanych Cu i Ag. Przewidywania te weryfikowane są za pomocą mikrospektroskopii fluorescencyjnej szerokiego pola (ang. *wide-field fluorescence microscopy*), która pozwala obserwować zmiany właściwości emisyjnych pojedynczych emiterów. Technika ta oddziela rozrzut parametrów emisji, wynikający ze zróżnicowania nanokryształów, od charakterystyki spektralnej samych centrów domieszkowych.

Każdy wykres ewolucji spektralnej w tej sekcji przedstawia intensywność emisji pojedynczego emitera, zarejestrowaną przez 10 s przy wzbudzeniu impulsowym. Oś pozioma odpowiada czasowi, oś pionowa długości fali emisji, a intensywność zakodowano kolorem.

Na każdym wykresie zaznaczono dwa rodzaje przekrojów. Przekrój poziomy, rzutowany nad mapę gęstości, ilustruje zmiany intensywności w czasie. Gdy emisja rozkłada się na dwa kanały, zaznaczono dwa profile, co pozwala śledzić kinetykę intensywności każdego z nich. Przekroje pionowe, rzutowane na wykres po prawej stronie, podają chwilowe widma emisji w wybranych punktach osi czasu.

5.1.1 Referencyjne nanopłytki CdSe

Nanopłytki nieomieszkowane

Na rys. 5.1 przedstawiono ewolucję spektralną pięciu wybranych, pojedynczych NPLs CdSe o grubości 4 ML w początkowej fazie pomiaru. Maksima emisji analizowanych cząstek przypadają w zakresie 508,9 nm do 511,5 nm (co odpowiada energii ok. 2,43 eV), a niewielkie przesunięcia między emiterami wynikają z różnic w lokalnym otoczeniu dielektrycznym poszczególnych NPLs.

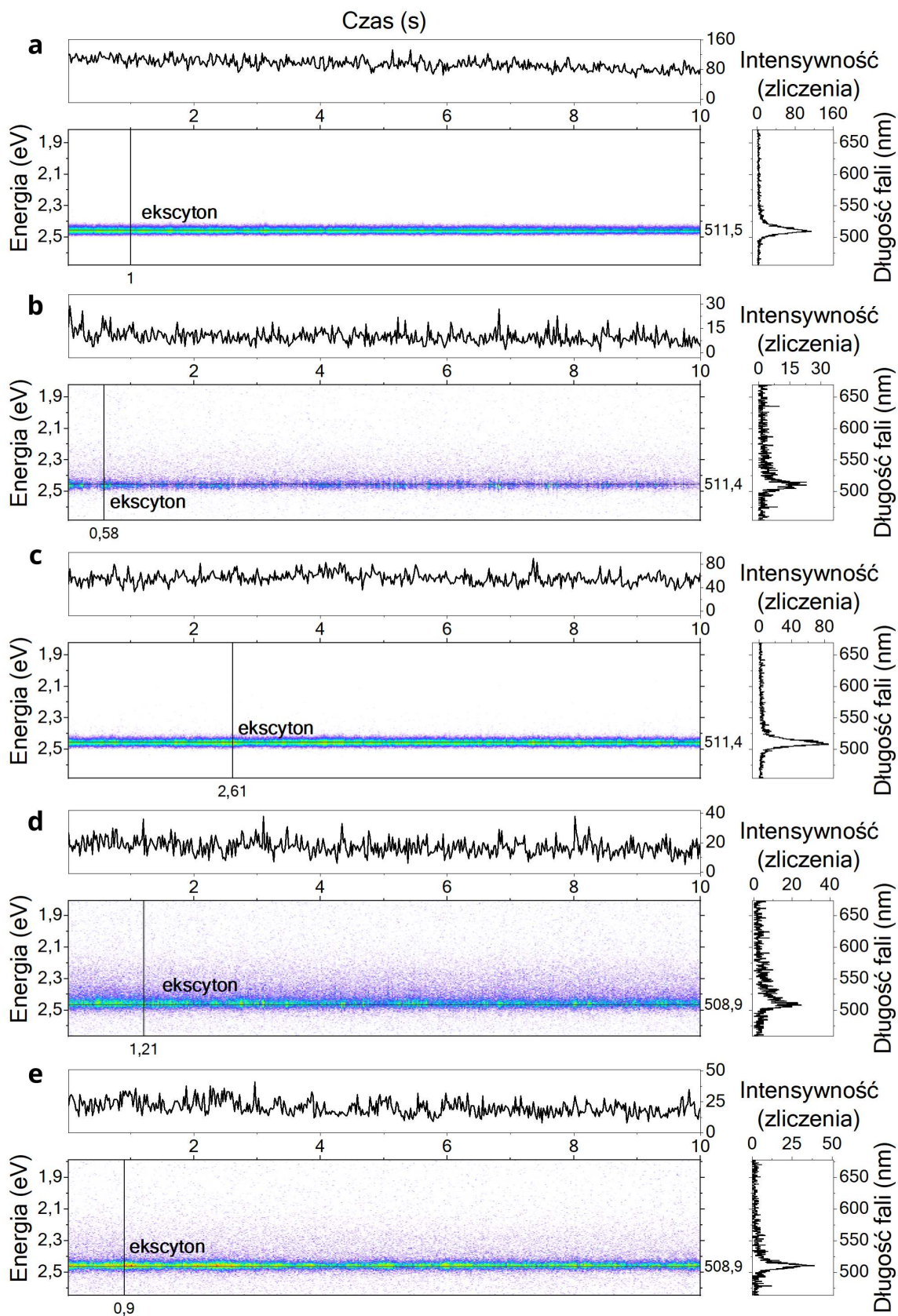
We wszystkich pięciu NPLs dominuje emisja ekscytonowa o stabilnym położeniu spektralnym. Najmniej zaszumiony sygnał dają emiterzy nr 1 i nr 3 (rys. 5.1a i rys. 5.1c). Na pierwszym z nich najwyraźniej widać fotowysbielenie, czyli nieodwracalny spadek intensywności w trakcie pomiaru. Płytkę nr 2 (rys. 5.1b) fluktuuje najsilniej: obok częściowego fotowysbielenia pojawia się zaszumiony sygnał przesunięty w stronę 550 nm. Ten sam sygnał najwyraźniej występuje na pomiarze z płytki nr 4 (rys. 5.1d).

Nanopłytki domieszkowane srebrem — 0,4 %

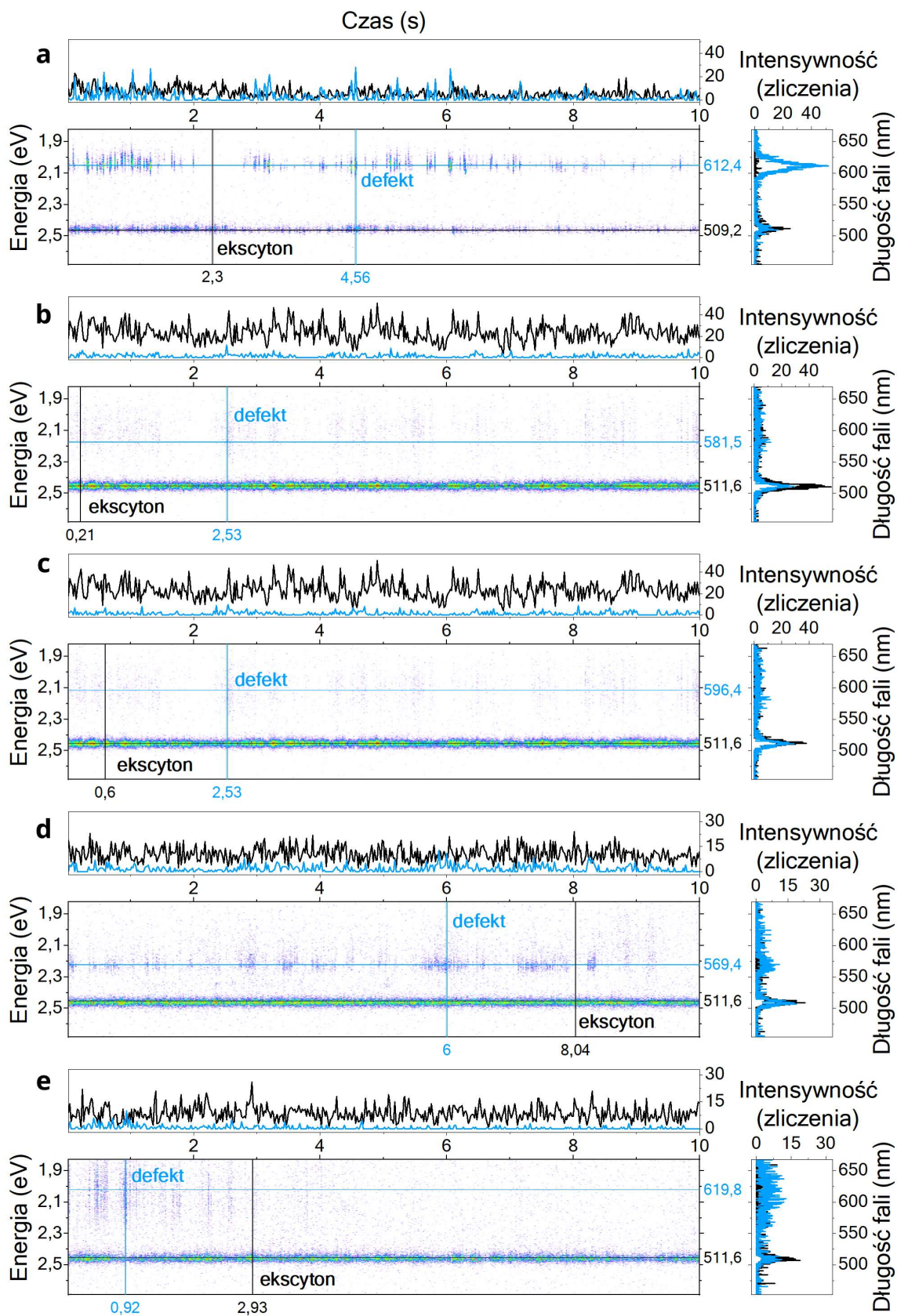
Na rys. 5.2 przedstawiono ewolucję spektralną pięciu wybranych, pojedynczych NPLs CdSe:Ag o stężeniu 0,4 %. Maksima emisji ekscytonowej lokują się w wąskim zakresie od 509,2 do 511,6 nm, a towarzyszy im szersze pasmoiskoenergetyczne pochodzące od stanów defektowych. Taka charakterystyka spektralna zgadza się z danymi literaturowymi dotyczącymi domieszkowania jonami srebra w koloidalnych układach półprzewodnikowych.^{124,142,143}

Porównanie ewolucji spektralnej poszczególnych emiterów pokazuje, że kanał ekscytonowy i defektowy konkurują o nośniki, a stopień tej konkurencji zmienia się między płytkami. U emiterów nr 1 i 4 pasmo defektowe utrzymuje się przez cały czas pomiaru, przy czym ich dynamika jest odmienna. Dla płytki nr 1 (rys. 5.2a) pasmo defektowe przy ok. 612 nm jest wąskie i silne, przy wyraźnie wygaszonej emisji ekscytonowej, co wskazuje na dominację kanału domieszkowego. Pomiar z płytki nr 4 (rys. 5.2d) ujawnia szersze i słabsze pasmo defektowe przy ok. 569 nm, a kanał ekscytonowy pozostaje aktywny, słabnąc jedynie okresowo na rzecz emisji defektowej.

Pozostałe nanostruktury rekombinują promieniście głównie kanałem ekscytonowym (maksimum przy ok. 511,6 nm dla emiterów 2 i 3). Sygnał defektowy jest tu słabszy, ale obecny, ze zmiennym położeniem maksimum, od 581,5 nm dla cząstki nr 2 (rys. 5.2b) do 596,4 nm dla nr 3 (rys. 5.2c). Emiter nr 5 (rys. 5.2e) wykazuje odmienną dynamikę: w pierwszych 3 s dominuje szeroki sygnał defektowy (centrum ok. 619,8 nm), który zanika na rzecz stabilnej emisji ekscytonowej.

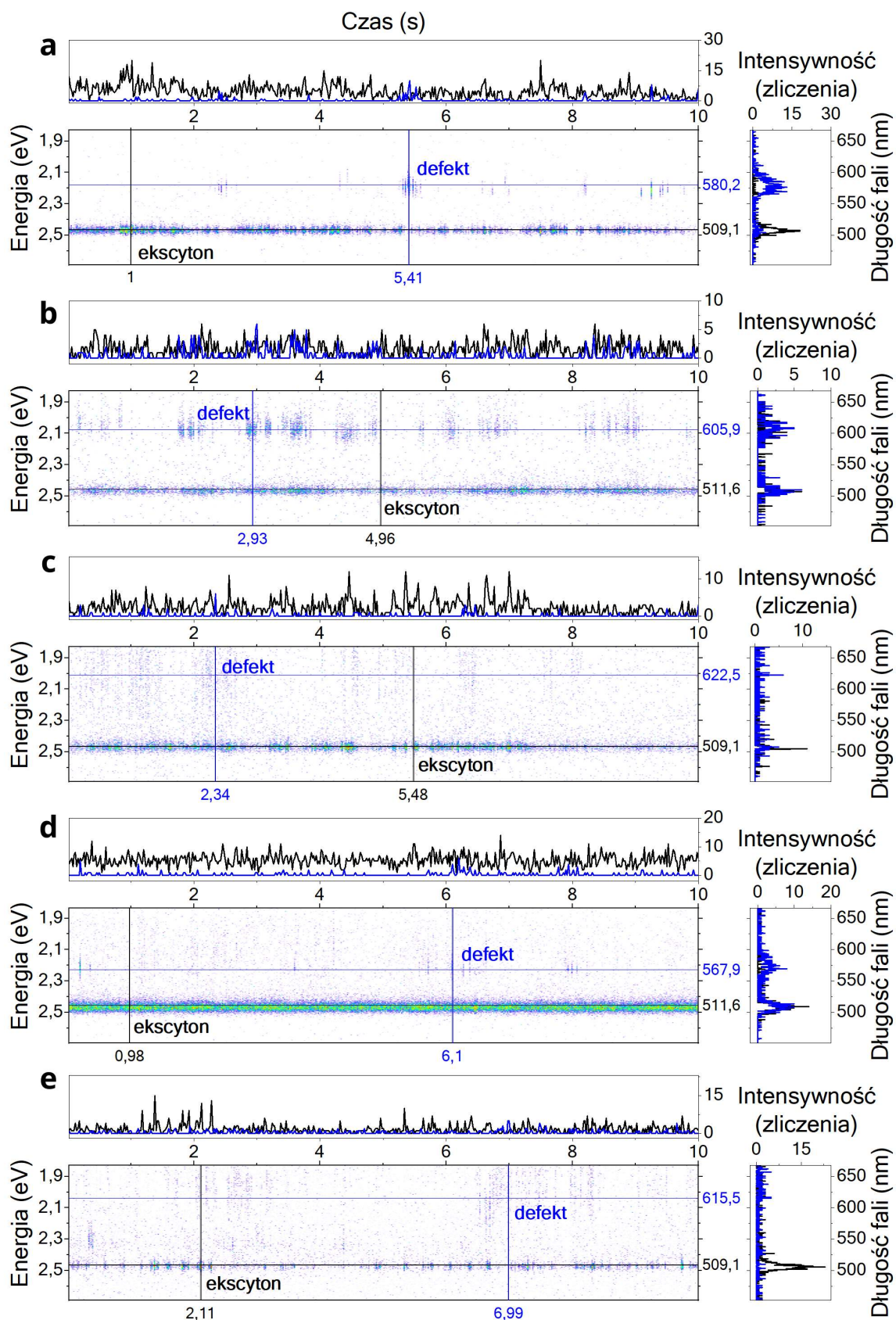


Rysunek 5.1: (a–e) Ewolucja spektralna pięciu pojedynczych, niedomieszkowanych NPLs CdSe 4 ML.



Rysunek 5.2: (a–e) ewolucja spektralna pięciu pojedynczych NPLs CdSe:Ag (0,4 %).

Nanopłytki domieszkowane srebrem — 1,1 %



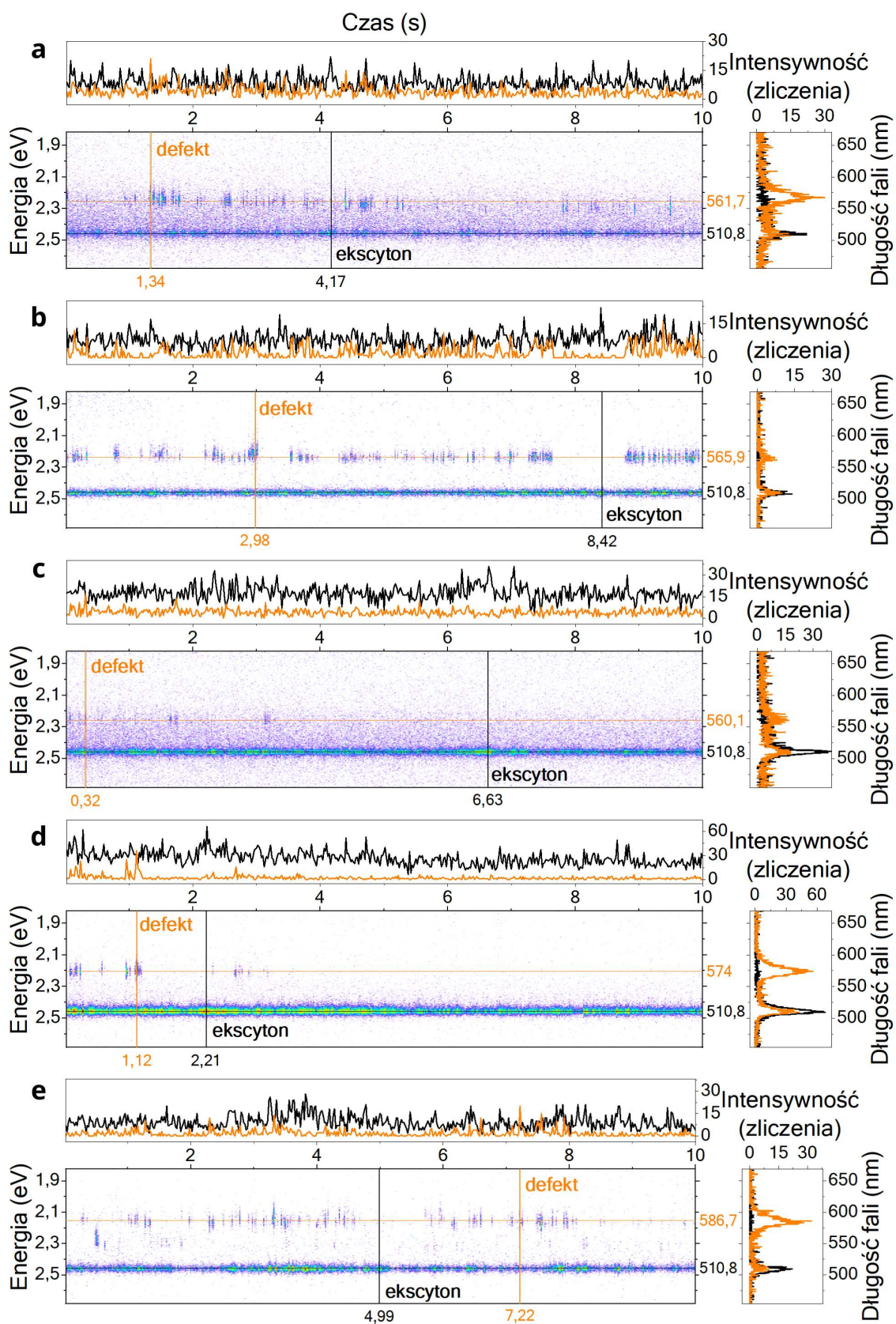
Rysunek 5.3: (a–e) ewolucja spektralna pięciu pojedynczych NPLs CdSe:Ag (1,1 %).

Emisję próbek o wyższym stężeniu domieszki srebra przedstawiono na rys. 5.3. Maksyma emisji ekscytonowej przypadają w zakresie od 509,1 nm do 511,6 nm. Przesunięcie hipsochromowe względem próbki o niższym stężeniu wynika prawdopodobnie z różnic morfologicznych powstałych na etapie syntezy, dających silniejsze ograniczenie przestrzenne nośników.^{40,126}

Z porównania ewolucji spektralnej poszczególnych emiterów wynika, że kanał ekscytonowy i defektowy włączają się w różnym stopniu i w różnych chwilach. Emitery nr 1 (rys. 5.3a) i 3 (rys. 5.3c) emitują głównie kanałem ekscytonowym (509,1 nm). Dla emitera nr 1 emisja ma charakter przerywany, złożony z krótkich rozbłysków, a pasmo defektowe przy ok. 580,2 nm jest słabe oraz pojawia się rzadko i nieregularnie. Dla emitera nr 3 kanał ekscytonowy jest wyraźnie silniejszy, a pasmo defektowe przy ok. 622,5 nm pozostaje słabym tłem. Dla płytek nr 2 (rys. 5.3b) i 4 maksimum ekscytonowe lokuje się przy 511,6 nm. Dla emitera nr 2 pasmo defektowe przy 605,9 nm ma intensywność porównywalną z kanałem ekscytonowym, a w zapisie widoczne są okresy, w których oba kanały są aktywne jednocześnie lub naprzemiennie, bez wyraźnej korelacji.

W NPL nr 4 (rys. 5.3d) kanał ekscytonowy dominuje, a z obszaru defektowego (567,9 nm) rejestrowane są jedynie pojedyncze zdarzenia. Emiter nr 5 (rys. 5.3e) wykazuje silne wygaszenie obu kanałów: emisja ekscytonowa pojawia się w postaci rozbłysków, a pasmo defektowe przy ok. 615,5 nm pozostaje jedynie szczątkowym tłem. Obserwacje te pokazują, że kanały defektowe mogą aktywować się niezależnie, a ich aktywność zależy od lokalnych procesów pułapkowania i uwalniania nośników ładunku.

Nanopłytki domieszkowane miedzią — 0,1 %



Rysunek 5.4: (a–e) ewolucja spektralna pięciu pojedynczych NPLs CdSe:Cu (0,1 %).

Na rys. 5.4 przedstawiono ewolucję spektralną pięciu pojedynczych NPLs CdSe domieszkowanych miedzią o stężeniu 0,1 %. Maksimum emisji ekscytonowej przypada przy ok. 510,8 nm dla wszystkich pięciu emiterów.

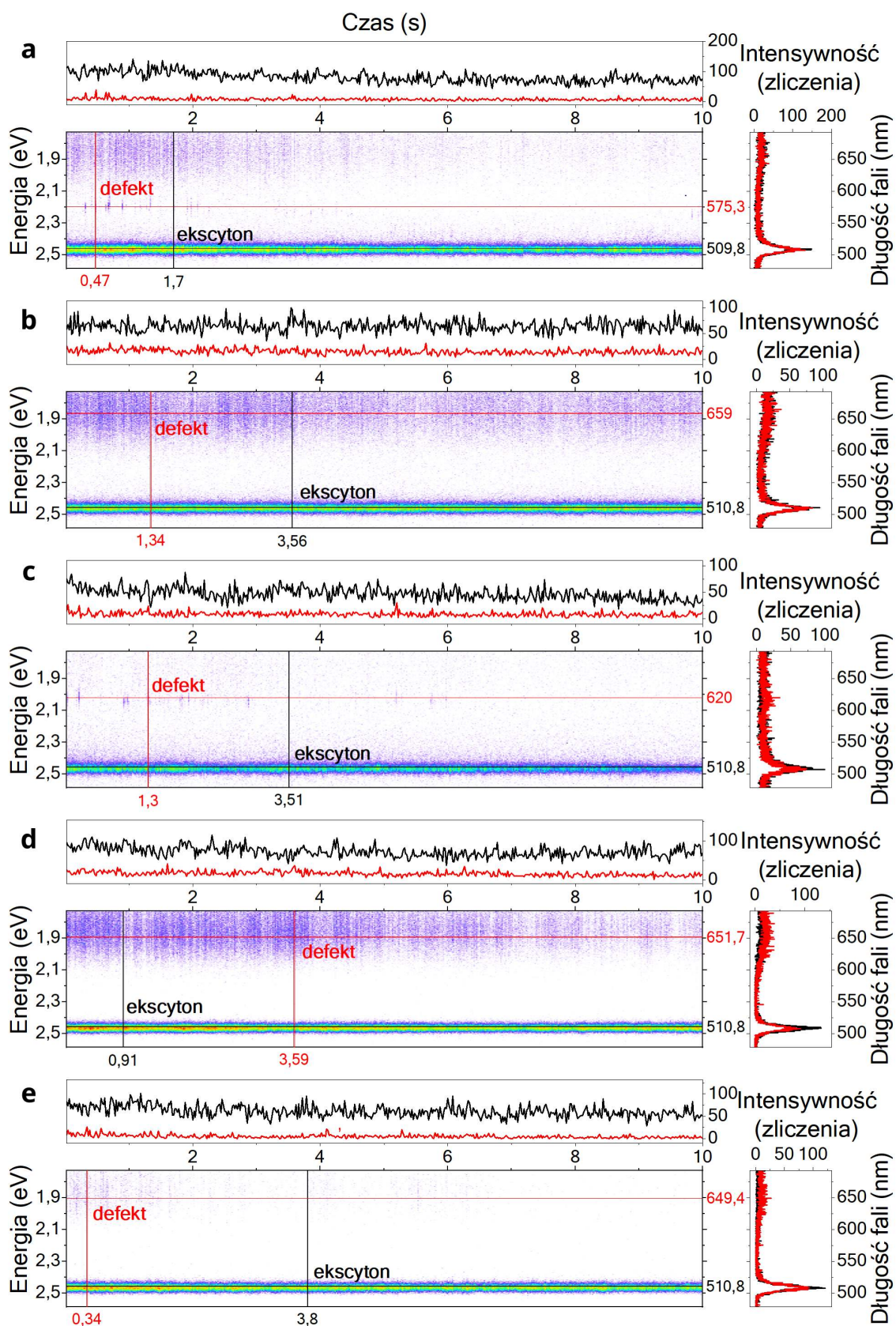
We wszystkich emiterach o tym stężeniu domieszki dominuje kanał ekscytonowy, a kanał defektowy uaktywnia się w krótkich rozbłyskach. Najsilniejszą odpowiedź z pasma defektowego odnotowano dla emitera nr 1 (rys. 5.4a, 561,7 nm), gdzie widoczna jest antykorelacja obu kanałów: emisja ekscytonowa zanika w momentach wysokiej aktywności kanału domieszkowego. Podobną, choć słabszą dynamikę zaobserwowano dla płytki nr 2 (rys. 5.4b, 565,9 nm). Dla emitera nr 3 (rys. 5.4c) pasmo defektowe (560,1 nm) ma charakter szczątkowy, a emisja ekscytonowa jest rozmyta spektralnie, z tłem w sąsiedztwie linii głównej i bez korelacji z kanałemiskoenergetycznym.

Pozostałe płytki również wykazują niestabilność emisji defektowej. Dla NPL nr 4 (rys. 5.4d) silnemu kanałowi ekscytonowemu towarzyszą rozbłyski z defektu (574 nm) widoczne jedynie w początkowej fazie pomiaru (pierwsze 3 s), po których emisja ekscytonowa się stabilizuje. Emiter nr 5 (rys. 5.4e) wykazuje przerywaną aktywność pasma przy 586,7 nm i dodatkowe sygnały w okolicach 550 nm. Choć momentami widoczne jest osłabienie składowej ekscytonowej na rzecz emisji z defektu, proces ten jest nieregularny.

Nanopłytki domieszkowane miedzią — 0,32 %

Zwiększenie stężenia domieszki do 0,32 % zmienia właściwości emisyjne, co przedstawiono na rys. 5.5. Maksima emisji ekscytonowej lokują się między 509,8 nm a 510,8 nm, a emisja defektowa tworzy wyraźne, choć niestabilne czasowo pasmoiskoenergetyczne. Przesunięcia maksimów sugerują różnice w ograniczeniu przestrzennym wynikające z morfologii NPLs, co zgadza się także z trendem dla cząstek domieszkowanych srebrem.^{40,126}

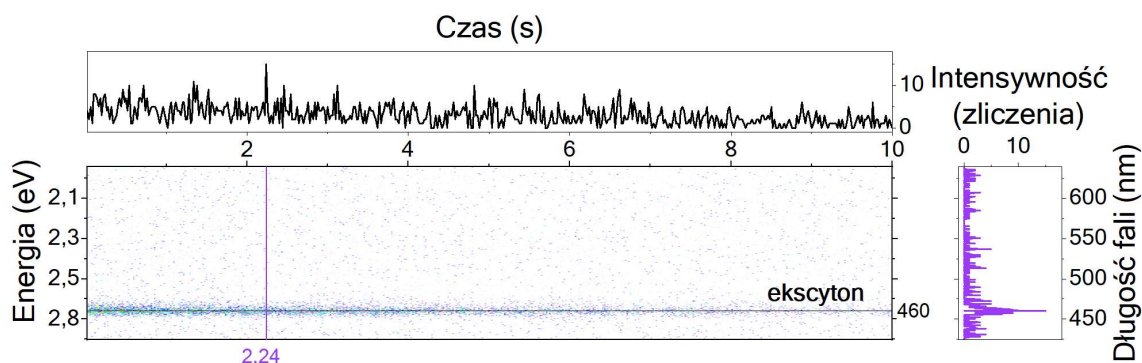
Dla poszczególnych płytek widoczne jest szybkie wygasanie emisji z kanału defektowego. Emiter nr 1 (rys. 5.5a, 509,8 nm) wykazuje szerokie, lecz słabe pasmo defektowe, które niemal całkowicie zanika po pierwszych 5 s pomiaru. W obrębie tego pasma rejestrowane są pojedyncze, ostrzejsze sygnały w okolicach 575,3 nm, podczas gdy kanał ekscytonowy pozostaje stabilny przez cały czas pomiaru. Podobny efekt wygasania emisji defektowej odnotowano dla emiterów nr 4 (rys. 5.5d, 651,7 nm) i nr 5 (rys. 5.5e, 649,4 nm), gdzie po początkowej fazie aktywności sygnałiskoenergetyczny słabnie, a dominuje kanał ekscytonowy. Pozostałe struktury zachowują się odmiennie. Emiter nr 2 (rys. 5.5b) wykazuje stabilną emisję ekscytonową (510,8 nm) i szerokie pasmo defektowe z centrum przy ok. 659 nm, bez korelacji intensywności obu składowych. Dla płytki nr 3 (rys. 5.5c) pasmo defektowe jest niemal nieobecne, poza nielicznymi, wąskimi rozbłyskami w okolicach 620 nm. Mimo wyższego stężenia miedzi kanały defektowe szybko wygasają, a dominuje kanał ekscytonowy.^{124,142,143}



Rysunek 5.5: (a-e) ewolucja spektralna pięciu pojedynczych NPLs CdSe:Cu (0,32 %).

5.1.2 Nanopłytki CdSe z syntezy własnej

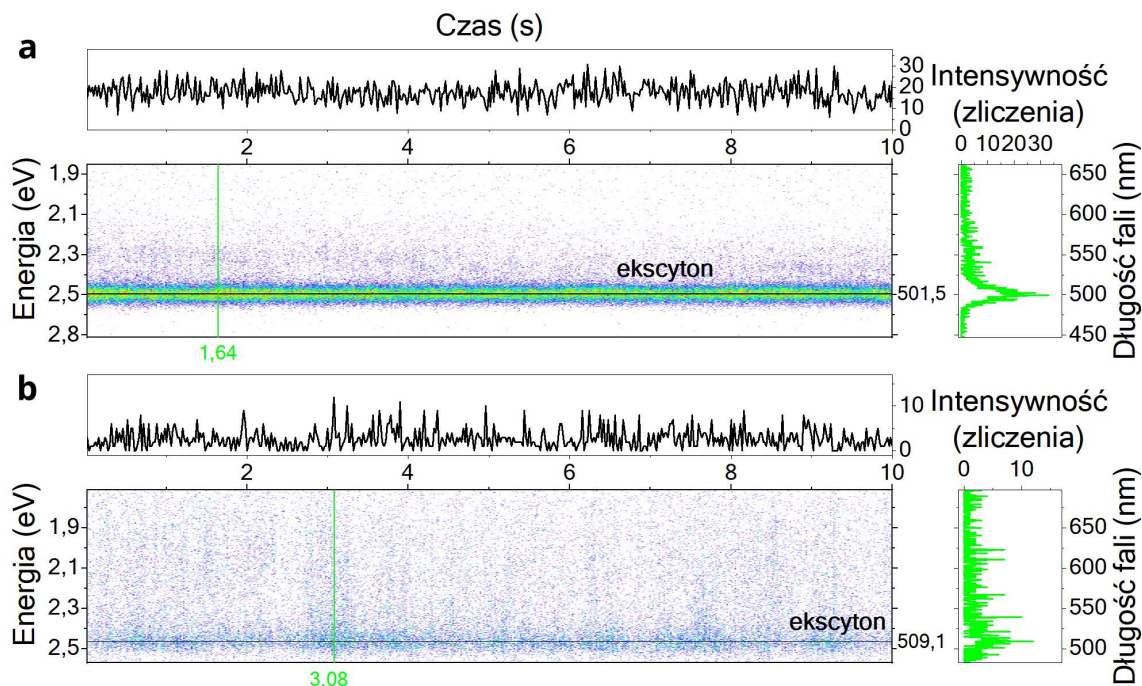
Nanopłytki trójwarstwowe



Rysunek 5.6: Pojedyncza NPL CdSe o grubości 3 ML: silne fotowysyłanie i spadek intensywności w czasie.

Na rys. 5.6 przedstawiono ewolucję spektralną emisji pojedynczej NPL CdSe o grubości 3 ML. Na początku pomiaru maksimum widma przypada przy ok. 460,0 nm (2,70 eV). W trakcie ekspozycji widoczne jest wyraźne fotowysyłanie. Całkowita intensywność sygnału systematycznie maleje, pod koniec rejestracji schodząc do progu detekcji. Efekt ten jest najsilniejszy dla NPLs o grubości 3 ML i wyraźnie słabszy dla próbek o większej liczbie monowarstw. Monotoniczny spadek intensywności stopniowo maskuje migotanie emisji, a profil linii zmienia się nieznacznie.

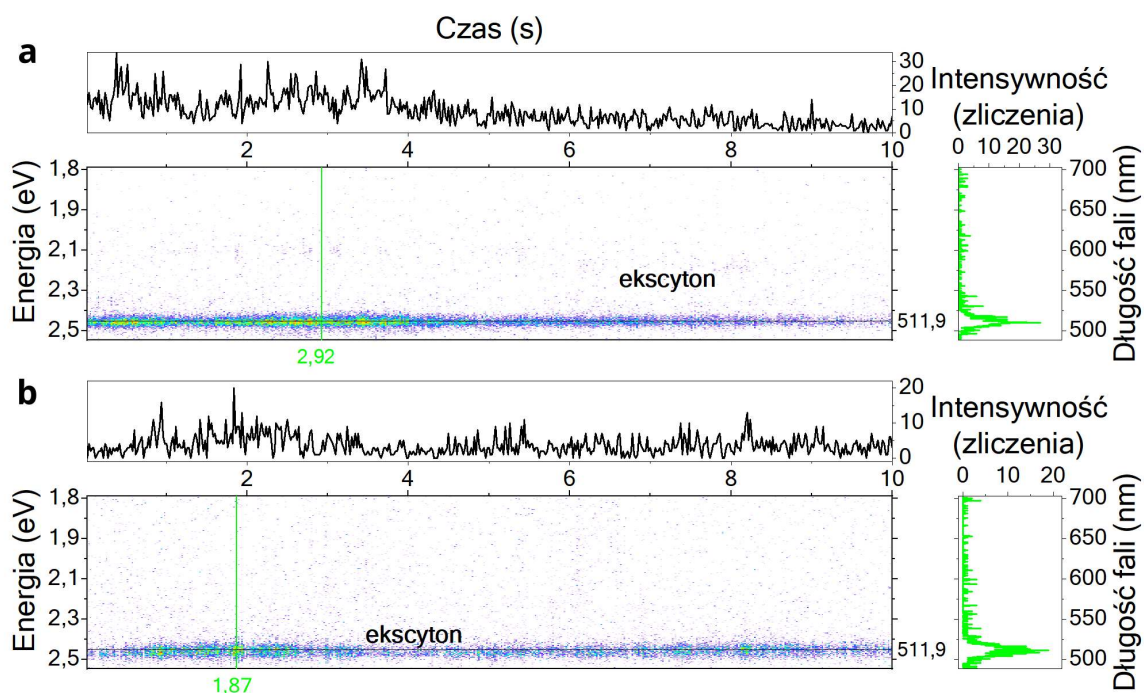
Nanopłytki czterowarstwowe



Rysunek 5.7: Pojedyncze NPLs CdSe 4 ML o małych wymiarach w płaszczyźnie. (a) emiter nr 1: maksimum emisji przy ok. 501,5 nm, bez wyraźnego fotowysbielania, (b) emiter nr 2: niska intensywność emisji, maksimum przy ok. 509,1 nm.

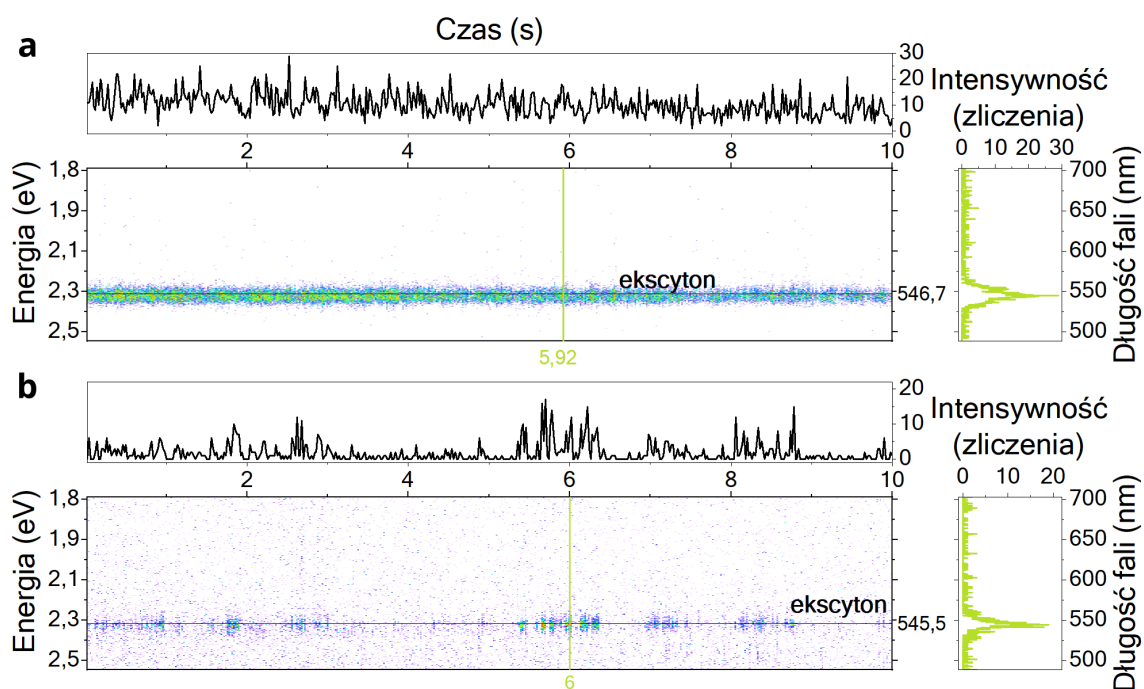
Wśród płytek o małych wymiarach w płaszczyźnie obserwuje się różne typy zachowania (rys. 5.7). Na rys. 5.7a widoczna jest silna emisja przy ok. 501,5 nm bez wyraźnego fotowysbielania. Na rys. 5.7b maksimum przypada przy ok. 509,1 nm, jednak sygnał pozostaje słaby w całym oknie pomiarowym. Wskazuje to na współistnienie płytek o zróżnicowanej wydajności emisji w obrębie serii.

Płytki o większej powierzchni również prezentują odmienne typy emisji (rys. 5.8). Na rys. 5.8a widoczne jest maksimum przy ok. 511,9 nm oraz proces fotowysbielania. Na rys. 5.8b odnotowano węższy profil linii emisyjnej, położony bliżej maksimum widma rejestrowanego z roztworu koloidalnego. Dla większych płytek rzadziej obserwuje się składową związaną z rodzimymi defektami.



Rysunek 5.8: Pojedyncze NPLs CdSe 4 ML o większej powierzchni. (a) emiter z fotowytęblaniem, maksimum emisji przy ok. 511,9 nm, (b) emiter o węższym profilu linii emisyjnej, położonym bliżej maksimum widma rejestrowanego z roztworu koloidalnego.

Nanopłytki pięciowarstwowe



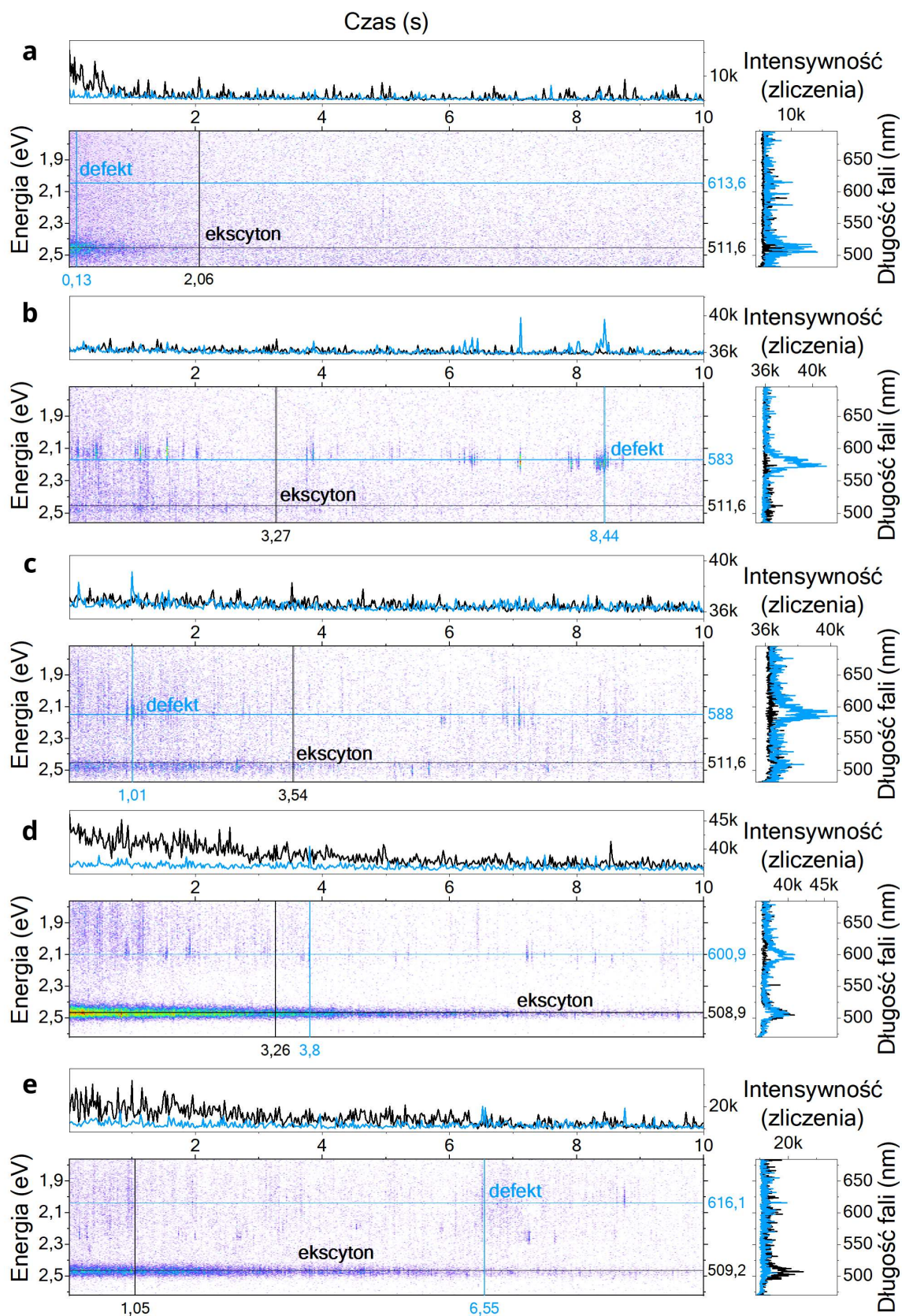
Rysunek 5.9: Pojedyncze NPLs CdSe o grubości 5 ML. (a) ciągła emisja z wyraźnym fotowytęblaniem, (b) emisja w postaci pojedynczych rozbłysków.

Dla NPLs o grubości 5 ML obserwuje się wyraźny kontrast między poszczególnymi cząstkami (rys. 5.9). Na rys. 5.9a widoczny jest ciągły, silny sygnał o szerokim profilu linii z maksimum przy ok. 546,7 nm (2,27 eV) i wyraźne fotowysbielenie w końcowej fazie pomiaru. Dla emitera z rys. 5.9b odnotowano emisję rozświetlową o mniejszej szerokości widmowej i maksimum przy ok. 545,5 nm (2,27 eV). Wyniki zgadzają się z danymi Tessiera i wsp. zarejestrowanymi w temperaturze pokojowej dla pojedynczych nanopłytek CdSe 5 ML, dla których raportowano emisję przy ok. 2,25 eV.¹³⁹

Dla 3 ML obserwuje się najsilniejsze fotowysbielenie i wyraźny spadek intensywności w czasie, co wskazuje na dominację procesów pułapkowania w najcieńszych NPLs CdSe. Dla 4 ML charakter emisji zależy silnie od wymiarów w płaszczyźnie. Mniejsze płytki częściej wykazują składową poniżej energii emisji ekscytonowej, związaną ze stanami powierzchniowymi, i mniejszą stabilność w czasie. Te o większej powierzchni charakteryzują się węższymi profilami linii, maksimumami zbliżonymi do widma roztworu koloidalnego i rzadszym występowaniem emisji defektowej. W próbkach 5 ML możliwe są zarówno okresy ciągłej emisji z okazjonalnym fotowysbieleniem, jak i emisja w postaci pojedynczych rozświetleń. Mimo tych obserwacji podatność tych struktur na degradację pozostaje mniejsza niż dla 3 ML.

Obserwowane zmiany wraz ze wzrostem liczby monowarstw sugerują, że większa grubość redukuje udział procesów bezpromienistych i poprawia fotostabilność, podczas gdy wymiary w płaszczyźnie regulują udział stanów powierzchniowych i szerokość linii emisyjnej. Grubość i powierzchnia niezależnie kształtują równowagę między emisją ekscytonową a defektową w pojedynczych NPLs. Pozycje energetyczne obserwowane dla pojedynczych emiterów wykazują odchylenia względem wartości mierzonych z roztworu tych struktur. Wynika to z rozrzutu właściwości poszczególnych płytek, uśrednianego w pomiarach z roztworu koloidalnego.

Nanopłytki domieszkowane srebrem — 0,53 %



Rysunek 5.10: (a–e) Ewolucja spektralna pięciu pojedynczych NPLs CdSe:Ag (0,53 %). Widoczne fotowysychanie oraz współwystępowanie kanału ekscytonowego i defektowego.

Charakter emisji w próbce CdSe:Ag o stężeniu 0,53 % wyraźnie różni się między płytkami (rys. 5.10). W próbce współwystępują dwa typy rekombinacji, a większość emiterów cechuje niska intensywność luminescencji i postępujące fotowysbielanie.

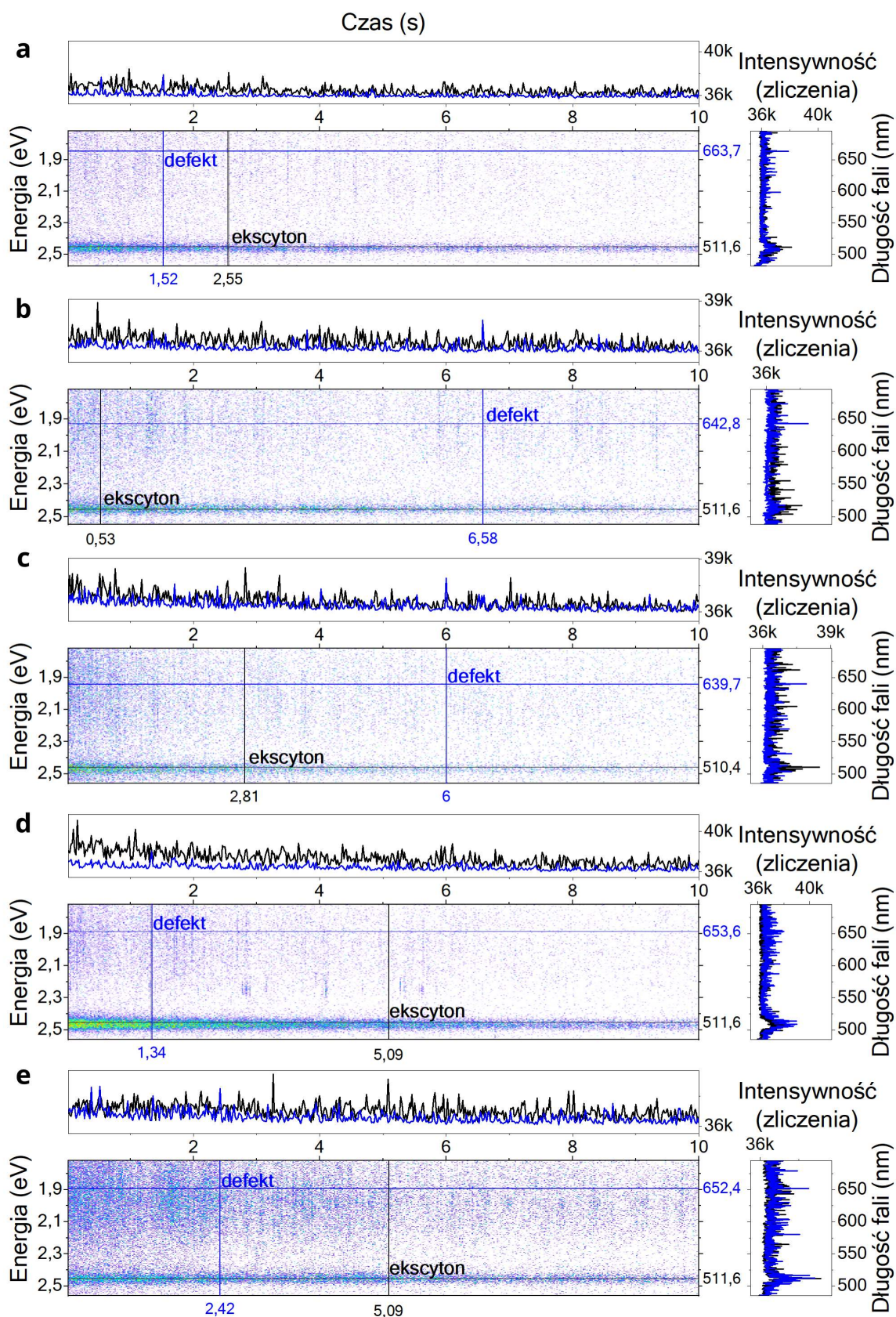
Emitery 1–3 (rys. 5.10a–c) wykazują słabą emisję ekscytonową (511,6 nm), gwałtownie wygaszaną w czasie pomiaru. Dla emitera nr 1 (rys. 5.10a) maksimum pasma defektowego przypada przy 613,6 nm. Dla emitera nr 2 (rys. 5.10b) sygnał defektowy (583 nm) jest wąski i mimo rozbłyskowego charakteru pozostaje jaśniejszy od niemal całkowicie wygaszonego kanału ekscytonowego. Emisja z defektu dla emitera nr 3 (rys. 5.10c) (588 nm) jest widoczna ledwie ponad poziomem szumów.

Nieco wyższą intensywność luminescencji zaobserwowano dla emiterów nr 4 i nr 5 (rys. 5.10d,e). Dla emitera nr 4 (rys. 5.10d) silnemu wygaszaniu emisji ekscytonowej towarzyszą rzadkie, wąskie rozbłyski z kanału defektowego (597,8 nm). Podobną dynamikę wykazuje emiter nr 5 (rys. 5.10e), gdzie obok głównego pasma ekscytonowego i aktywności rozbłyskowej przy 616,1 nm zarejestrowano również krótkotrwałe sygnały w okolicach 550 nm. Obserwacje ujawniają konkurencję dwóch kanałów rekombinacji. Stabilniejszy kanał ekscytonowy stopniowo obniża swoją intensywność w trakcie pomiaru, natomiast centra luminescencyjne związane ze srebrem są aktywowane sporadycznie.^{124,142,143}

Nanopłytki domieszkowane srebrem — 1,74 %

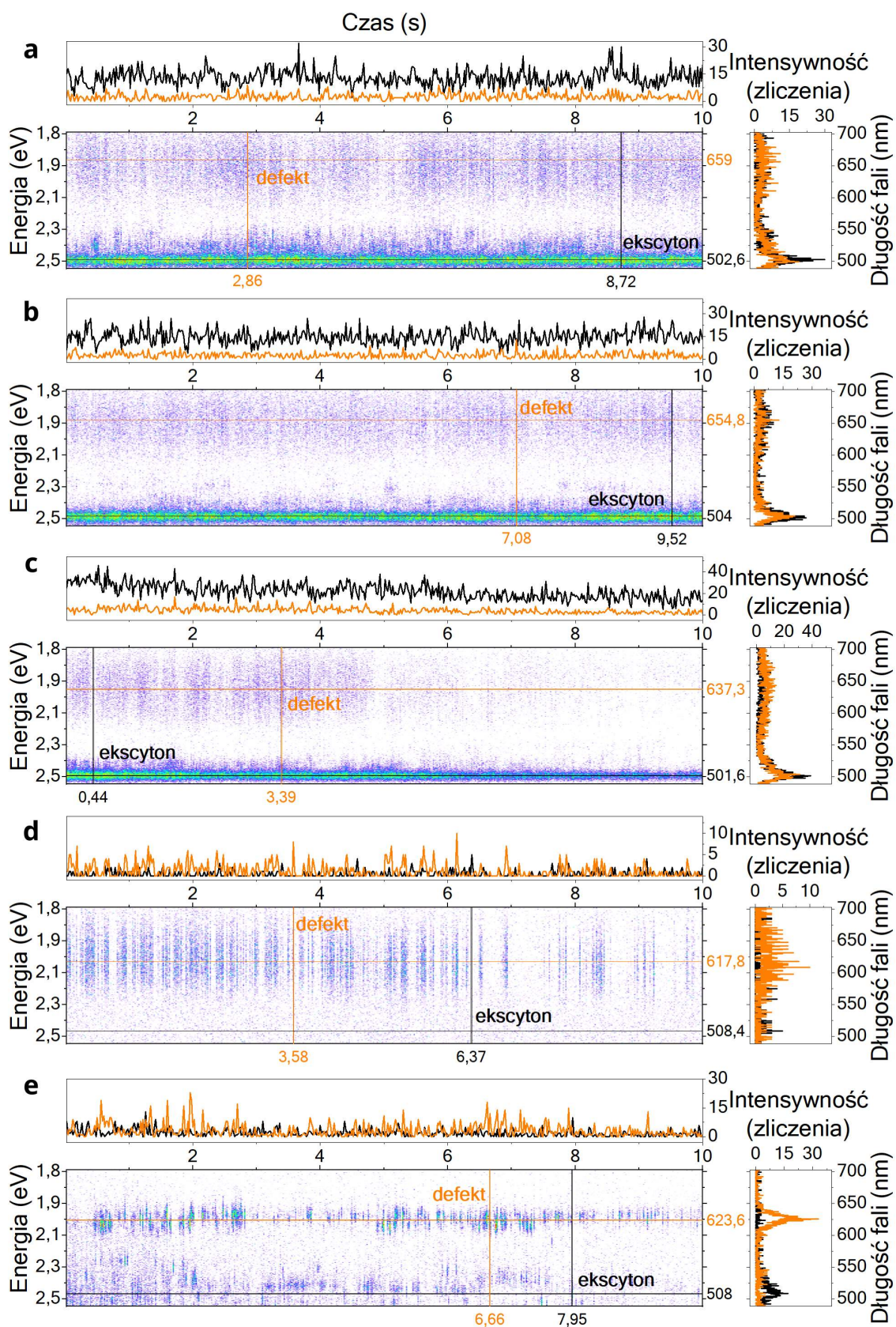
Ewolucję spektralną NPLs o stężeniu domieszki srebra 1,74 % przedstawiono na rys. 5.11. Maksima emisji ekscytonowej lokują się przy 511,6 nm (z wyjątkiem emitera nr 3 (rys. 5.11c), dla którego maksimum wynosi 510,4 nm). Wszystkie rejestrowane płytki podlegają systematycznemu wygaszaniu kanału ekscytonowego, a intensywność luminescencji wyraźnie spada w końcowej fazie pomiaru, najsilniej dla struktur o pierwotnie słabszym sygnale.

W pomiarach dominują szerokie, słabe pasma defektowe, wygasające równolegle z kanałem głównym. W porównaniu z próbką o niższym stężeniu pasma te wykazują przesunięcie batochromowe. Emitery nr 1–3 (rys. 5.11a–c) mają słaby sygnał defektowy o charakterze rozbłyskowym, z maksimami odpowiednio przy 663,7 nm, 642,8 nm i 639,7 nm. We wszystkich trzech płytkach widoczna jest antykorelacja między kanałami emisji: emisja ekscytonowa słabnie w momentach aktywności centrów domieszkowych (czasy zaznaczone na rys. 5.11a–c), co wskazuje na pułapkovanie nośników. Emiter nr 4 (rys. 5.11d), o najwyższej intensywności emisji ekscytonowej w tej serii, wykazuje szerokie pasmo defektowe (653,6 nm) dominujące w początkowej fazie pomiaru, które następnie wygasa. W zapisie spektralnym tego emitera widoczne są także wąskie rozbłyski w okolicach 560 nm. Podobną dynamikę wykazuje emiter nr 5 (rys. 5.11e, 652,4 nm), gdzie kanały rekombinacji konkurują, a intensywności obu pasm fluktuują.



Rysunek 5.11: (a–e) Ewolucja spektralna pięciu pojedynczych NPLs CdSe:Ag (1,74 %). Widoczne fotowysychanie oraz współwystępowanie kanału ekscytonowego i defektowego.

Nanopłytki domieszkowane miedzią — 0,81 %



Rysunek 5.12: (a–e) Ewolucja spektralna pięciu pojedynczych NPLs CdSe:Cu (0,81 %). Widoczne współwystępowanie kanału ekscytonowego i duże zróżnicowanie sygnału pochodzącego od defektu.

Emisję pojedynczych NPLs CdSe domieszkowanych miedzią o stężeniu 0,81 % przedstawiono na rys. 5.12. Maksima emisji ekscytonowej są rozrzucone w zakresie od 501,6 nm do 508,4 nm, a towarzyszą im liczne rozbłyski w szerokim zakresie spektralnym. Krótkotrwałe zdarzenia o energiach pośrednich między emisją ekscytonową a pasmem defektowym sugerują udział płytkich stanów pułapkowych w relaksacji nośników.

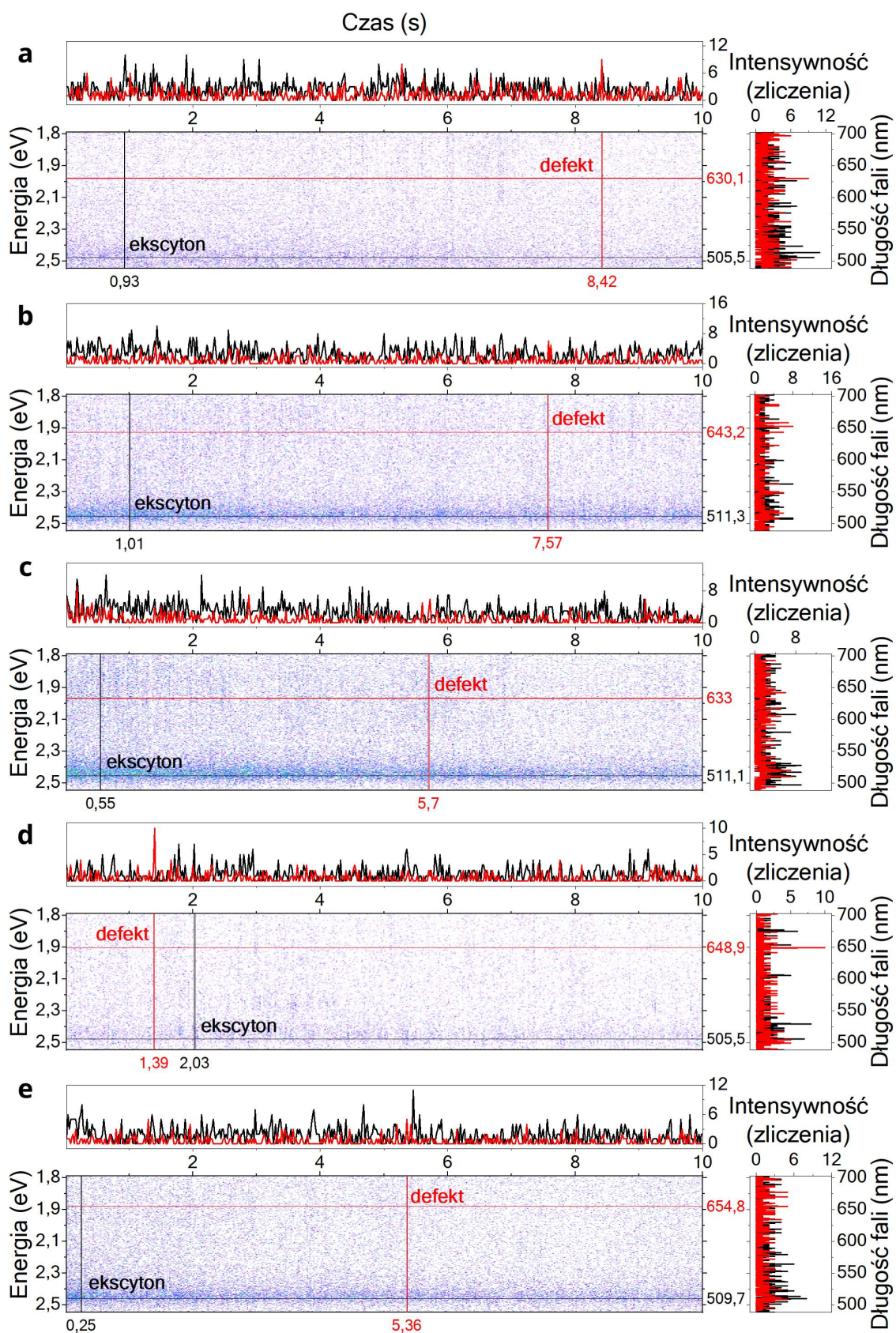
Poszczególne emitery wykazują dużą niejednorodność charakteru emisji. Dla emiterów nr 1 i nr 2 (rys. 5.12a, 502,6 nm i rys. 5.12b, 504 nm) emisja ekscytonowa pozostaje stabilna, a w obszarze 654,8 nm do 659 nm rejestrowane jest szerokie, rozblyskowe pasmo defektowe, aktywne w całym oknie pomiarowym bez wyraźnych oznak fotowysielania. Emiter nr 1 (rys. 5.12a) wykazuje także rozbłyski w okolicach 520 nm, a emiter nr 2 (rys. 5.12b) szczątkowe sygnały przy 550 nm. Odmienną dynamikę wykazuje emiter nr 3 (rys. 5.12c, 501,6 nm), gdzie zarówno kanał ekscytonowy, jak i szerokie pasmo defektowe (637,3 nm) wygaszają się po pierwszych 5 s naświetlania.

W pomiarach z emiterów nr 4 i nr 5 (rys. 5.12d i rys. 5.12e) kanał domieszkowy dominuje nad emisją ekscytonową. Dla emitera nr 4 (rys. 5.12d, 508,4 nm) rejestrowane jest szerokie (550 nm do 770 nm), rozblyskowe pasmo defektowe o centrum przy 617,8 nm, znacznie silniejsze niż składowa ekscytonowa. Emiter nr 5 (rys. 5.12e) wykazuje wyraźną antykorelację między słabo widocznym ekscytonem (508 nm) a wąskim, rozblyskowym pasmem defektowym (623,6 nm). Obraz dopełniają liczne rozbłyski w zakresie 510 nm do 580 nm, co potwierdza, że przy tym stężeniu miedzi procesy rekombinacji są nieciągłe, a dominuje aktywacja różnych centrów pułapkowych.

Nanopłytki domieszkowane miedzią — 2,18 %

Emisję pojedynczych NPLs CdSe domieszkowanych miedzią o stężeniu 2,18 % przedstawiono na rys. 5.13. Przy tym stężeniu wszystkie mierzone płytki mają niższą wydajność luminescencji i gorszy stosunek sygnału do tła. W ewolucjach spektralnych widoczne są dwie skrajne charakterystyki emisyjne, co potwierdza zróżnicowanie emiterów i sugeruje zdarzeniowy charakter aktywacji centrów domieszkowych.

Procesy emisyjne w poszczególnych płytkach są niestabilne i zróżnicowane. Emitery nr 1 i nr 4 (rys. 5.13a i 5.13d) wykazują wyraźnie osłabiony sygnał ekscytonowy (505,5 nm), a ich pasma defektowe (odpowiednio 630,1 nm i 648,9 nm) mają charakter rozblyskowy. Dla emitera nr 4 (rys. 5.13d) w czasie 1,39 s odnotowano wyraźne maksimum emisji domieszkowej, któremu towarzyszyło jednoczesne wygaszenie kanału ekscytonowego, co świadczy o konkurencji o nośniki ładunku. Podobną, choć mniej wyraźną konkurencję zaobserwowano dla emiterów nr 2 i nr 5 (rys. 5.13b, 511,3 nm i 5.13e, 509,7 nm), gdzie emisja ekscytonowa jest systematycznie wygaszana, a szerokie pasma defektowe (643,2 nm do 654,8 nm) pozostają słabe.



Rysunek 5.13: (a–e) Ewolucja spektralna pięciu pojedynczych NPLs CdSe:Cu (2,18 %). Widoczny znaczny spadek wydajności na skutek dużego stężenia domieszki.

Wyjątkiem jest emiter nr 3 (rys. 5.13c, 511,1 nm), który ma najwyższą intensywność

kanału ekscytonowego, a towarzyszy mu szeroka, rozblyskowa emisja defektowa w okolicach 633 nm. Tak wyraźny kontrast między emiterami w tej samej próbce wskazuje, że przy stężeniu 2,18 % Cu rozkład wydajności luminescencji jest szeroki. Rejestrowane są zarówno płytki o niemal całkowitej dominacji kanału defektowego, gdzie składowa ekscytonowa jest zredukowana do poziomu tła, jak i takie, które wykazują prawie wyłącznie emisję ekscytonową.

Rejestrowany sygnał dla niedomieszkowanych NPLs CdSe wykazuje charakterystyczne dla pojedynczych emiterów fluktuacje intensywności. W czasie pomiaru ewolucji spektralnej wyodrębnić można stany jasne i ciemne o szerokim rozkładzie czasów trwania, bez wyróżnionej skali czasowej ani korelacji między kolejnymi okresami.¹³⁹ W stanach ciemnych maksimum emisji zanika bez przesunięcia spektralnego, co wyklucza dyfuzję spektralną. Przełączenia między stanem jasnym i ciemnym wynikają ze zmiany dominującego procesu rekombinacji, promienistego lub bezpromienistego, i dają dwupoziomowy sygnał telegraficzny.⁷⁹

Porównanie ewolucji spektralnych dla płytek domieszkowanych Ag i Cu wskazuje, że metoda wbudowywania domieszki kształtuje jednorodność optyczną próbki. Dla srebra (domieszkowanie *ex situ*) obraz jest spójny: sygnał ekscytonowy jest zazwyczaj wyraźny, a składowe defektowe mają węższe linie i mniejszy rozrzut energii. Sugeruje to, że domieszkowanie powierzchniowe daje centra o bardziej ujednoliconym otoczeniu lokalnym.¹⁴⁵ Przy wysokich stężeniach srebra centra domieszkowe stają się jednak główną drogą relaksacji, a ich luminescencja jest ograniczona silną degradacją fotoindukowaną.

Większą rozbieżność wykazują próbki z miedzią (domieszkowanie *in situ*), gdzie odpowiedź spektralna poszczególnych emiterów jest silnie zróżnicowana. Obserwowany zakres zachowań rozciąga się od płytek o czysto ekscytonowym charakterze po przypadki całkowitej dominacji szerokich, zmiennych pasm defektowych. Świadczy to o tym, że warunki wzrostu sprzyjają nierównomiernemu rozkładowi domieszki między poszczególne nano-cząstki. Różnice w energii powierzchniowej i kinetyce oddziaływania ligandów podczas syntezy modyfikują dostępność miejsc koordynacyjnych dla jonów Cu. Tylko część NPLs wbudowuje domieszkę, a w pozostałych ulega ona segregacji lub tworzy centra bezpromieniste, co prowadzi do silnego spadku intensywności luminescencji, widocznego zwłaszcza dla próbek o większym stężeniu Cu.

Niezgodność między całkowitym stężeniem domieszki a stabilnością sygnału i dynamiką jego zaniku, raportowana wcześniej w literaturze,¹³⁵ potwierdza się w wynikach SPS. O charakterze emisji decyduje nie bezwzględna zawartość Ag czy Cu, lecz frakcja aktywnych optycznie centrów i ich lokalne otoczenie w geometrii 2D. Rozblyski i momenty silnej antykorelacji kanałów rekombinacji potwierdzają probabilistyczny charakter emisji defektowej, która w metodzie *in situ* silnie różnicuje właściwości optyczne badanego

układu.

Hipoteza przypisująca emisję defektom głębokim opierała się głównie na szerokości pasma defektowego w widmach koloidu. Wąskie sygnały o energii niższej niż ekscytonowa, obserwowane w części pojedynczych emiterów (zakres 570 nm do 580 nm), sugerują, że szerokie pasmo defektowe w koloidzie powstaje z uśrednienia wielu konfiguracji lokalnych, a nie z jednorodnie szerokiego przejścia. Zgodne z takim obrazem byłyby kompleksy typu pary Frenkla $V_{Cd} + M_i$ (gdzie $M = Cd, Ag$ lub Cu), bądź układ dwóch luk i jednego atomu międzywęzłowego. Podobne sygnały o energii niższej niż ekscytonowa obserwowano też dla niedomieszkowanych NPLs,⁹² co wskazuje, że mechanizm ten nie wymaga obecności defektów pochodzących z domieszkowania,⁵⁹ a atomy Ag lub Cu jedynie zwiększają gęstość takich centrów.

Wyniki SPS pokazują, że pomiary z roztworu uśredniają nie tylko położenie linii ekscytonowej, ale też strukturę pasma defektowego i statystykę aktywacji centrów domieszkowych. Rozrzut wydajności, szerokość pasma defektowego i stabilność sygnału w koloidzie są wypadkową odpowiedzi pojedynczych emiterów, które SPS pozwala rozdzielić. Spójny obraz wyłaniający się z pomiarów tych emiterów wskazuje na ogólne zmniejszenie wydajności i batochromowe przesunięcie pasma defektowego wraz ze wzrastającym stężeniem domieszki. Analogiczne pomiary z pojedynczych NPLs $CdSe:Ag$ potwierdzają ten trend.¹²⁵

5.2 Kinetyka zaniku fotoluminescencji pojedynczych nanopłytek

W dalszej analizie pojedyncze emitery badano metodą TCSPC, co pozwala śledzić kinetykę emisji promienistej, pośrednio wnioskować o kanale bezpromienistym oraz powiązać zdarzenia emisji ze zmianami stanu ładunkowego domieszki.

5.2.1 Rozkłady FLID z płytek niedomieszkowanych

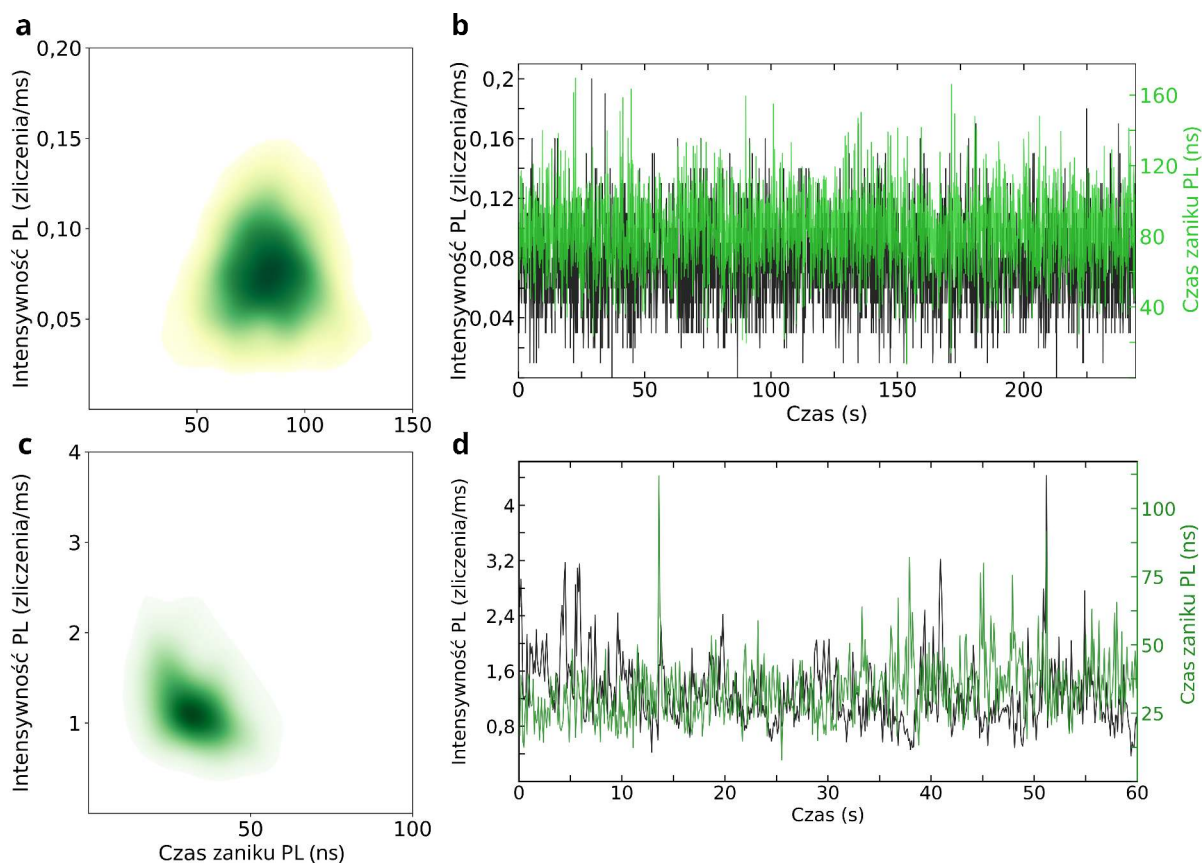
Rysunek 5.14 przedstawia analizę dwóch pojedynczych NPL różniących się rozmiarem w płaszczyźnie. Rysunki 5.14a i 5.14b odpowiadają płytce małej, a rysunki 5.14c i 5.14d dużej. W obu przypadkach zastosowano tę samą szerokość przedziału czasowego $\Delta t = 100$ ms, by wyniki były porównywalne mimo różnych częstotliwości powtarzania impulsów lasera. Częstotliwość ta wynosiła 5 MHz dla płytki małej i 1 MHz dla dużej.

Intensywność wyrażono w fotonach na milisekundę. Jest to jednostka osi intensywności, a nie szerokość przedziału czasowego. Tę samą jednostkę osi zastosowano we wszystkich rozkładach FLID, niezależnie od szerokości przedziału czasowego. Maksymalna intensywność małej NPL jest wyraźnie niższa niż dużej. Obie płytki mierzono przy różnych czę-

stotliwościach powtarzania, dlatego bezwzględnej intensywności nie porównuje się wprost jako miary jasności pojedynczej płytki.

Dla obu NPL rozkłady FLID mają postać pojedynczego skupiska przy niemal stałym czasie zaniku. Pojedyncze maksimum nie wystarcza, by jednoznacznie przypisać migotanie do typu B. Wymagałoby to wyraźnie wydłużonego skupiska niskich intensywności o czasie zaniku zbliżonym do stanu jasnego. Obraz nie odpowiada też jednoznacznie typowi A z dwoma rozdzielonymi maksimami. Pojedyncze maksimum pozostaje jednak bliższe mechanicznie typowi A, w którym stan ciemny związany z trionem jest słabo obsadzony i nie tworzy rozdzielonego drugiego maksimum.

Dla małej NPL (rys. 5.14a) maksimum przypada na czas zaniku około 80 ns, co odpowiada czasowi zaniku mierzonemu z roztworu koloidalnego. Tak długi czas zaniku wynika z małego wymiaru w płaszczyźnie. Mała płytka jest pod względem uwięzienia bliższa reżimowi zerowymiarowemu niż dwuwymiarowemu. Ponadto, siła oscylatora ekscytynu rośnie z powierzchnią płytki,³³ więc w małej płytce jest mniejsza. Wolniejsza rekombina-



Rysunek 5.14: (a), (b) Rozkład FLID wraz z odpowiadającymi jej śladami czasowymi intensywności PL i czasu zaniku wyznaczonymi dla pojedynczej NPL o małym wymiarze w płaszczyźnie. (c), (d) Analogiczny rozkład dla NPL o dużym wymiarze w płaszczyźnie. Wykresy czasowe wygenerowano przy zastosowaniu czasowego przedziału sortowania $\Delta t = 100$ ms.

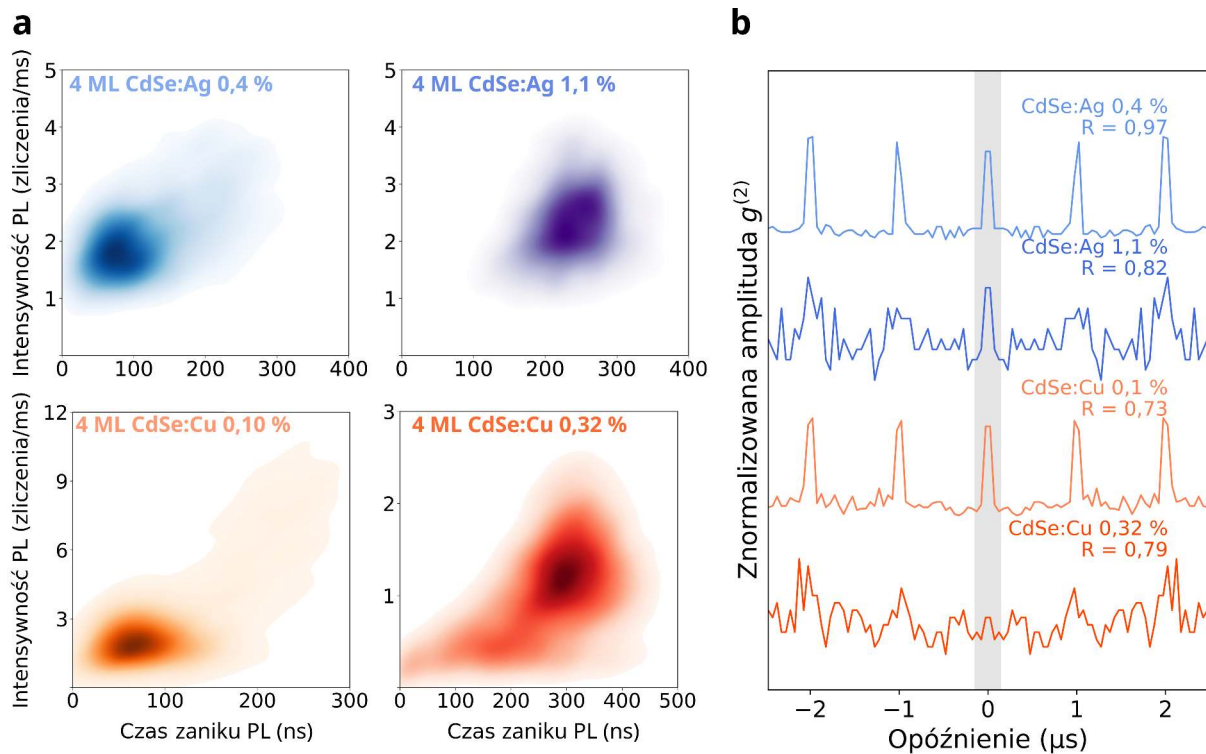
cja promienista wydłuża czas życia ekscytonu.

Dla dużej NPL (rys. 5.14c,d) maksimum przypada na znacznie krótszy czas zaniku, a rozkład jest szerszy w osi intensywności. Krótszy czas zaniku wynika z większej powierzchni płytki. Większa siła oscylatora przyspiesza rekombinację promienistą. Szerszy rozkład intensywności wskazuje na silniejszą rolę procesów pułapkowania nośników. Różnice te są spójne z pomiarami kamerą smugową i z zależnością czasu zaniku od rozmiaru w płaszczyźnie NPLs.

5.2.2 Rozkłady FLID z płytek domieszkowanych

Rysunek 5.15 przedstawia zbiorczy zestaw rozkładów FLID z funkcjami korelacji drugiego rzędu dla domieszkowanych NPLs. Dla każdego pomiaru wyznaczono współczynnik R zdefiniowany równaniem (1.19) jako miarę tłumienia maksimum centralnego względem maksimów bocznych.

Zgodnie z obserwowaną wcześniej tendencją próbki domieszkowane srebrem mają krótsze czasy zaniku niż domieszkowane miedzią.^{135–137} Na rysunku 5.15a maksimum rozkładu przypada w pobliżu 100 ns ze słabą dyspersją w stronę dłuższych czasów dla próbki Ag 0,4 %. Dla Ag 1,1 % maksimum jest przesunięte powyżej 200 ns. Dla Cu 0,1 % widać wyraźne maksimum poniżej 100 ns przy intensywności 1,5 fotonów/ms do 2 fotonów/ms.



Rysunek 5.15: (a) Rozkłady FLID ($\Delta t = 20$ ms) zarejestrowane dla całkowitej emisji domieszkowanych NPL (oznaczenia próbek przy każdym wykresie) i (b) odpowiadające im funkcje korelacji drugiego rzędu wraz z wyznaczonym współczynnikiem R .

Jednocześnie rozkład ma dyspersję sięgającą 300 ns ze zdarzeniami przekraczającymi 9 fotonów/ms, co pokazuje, że próbka ta jest najjaśniejsza, mimo że jej maksimum obecne jest przy krótszym czasie zaniku. Dla Cu 0,32 % widoczne są dwa maksima o różnej intensywności. Słabsze przypada przy 170 ns, silniejsze przy 300 ns. Jest to zarazem próbka o najniższej intensywności, a jej maksima osiągają wartości do 3 fotonów/ms.

Brak idealnej antykorelacji (rys. 5.15b) dla domieszkowanych NPL CdSe 4 ML wynika z udziału procesów wieloekscytonowych i tworzenia się kompleksów ekscytonowych w samej płytce. W odróżnieniu od kropek kwantowych NPL mają znacznie większą powierzchnię, a więc większy przekrój czynny absorpcji. Przy umiarkowanych gęstościach mocy impulsowe wzbudzenie laserowe generuje w NPL więcej niż jedną parę nośników, co prowadzi do rekombinacji promienistej bieksytonów i trionów. W takich warunkach wieloekscytonowe procesy w NPL konkurują z emisją defektową, co podnosi $g^{(2)}(0)$ do poziomu rzędu 0,6, choć dominuje emisja z pojedynczego centrum związanego z domieszką.^{164,165}

Rozkłady FLID wszystkich badanych próbek wykazują szeroką dyspersję czasów zaniku i intensywności. Wartości współczynnika R w większości pomiarów przekraczają 0,5. Teoretycznie warunkiem emisji jednofotonowej jest $g^{(2)}(0) < 0,5$. W praktyce badane NPL bez powłoki spełniają to kryterium zwykle dopiero po ograniczeniu analizy do fotonów z późnej części zaniku (bramkowanie czasowe, ang. *time-gating*). Jak wykazano w pracy,⁹² bramkowanie pozwala odciąć wkład szybkich procesów wieloekscytonowych i trionowych, które silnie podnoszą współczynnik R W strukturach rdzeń-powłoka (CdSe/ZnS) pasywacja powierzchni i redukcja procesów wielocząstkowych dają niemal idealne charakterystyki emisji jednofotonowej.¹⁶⁶

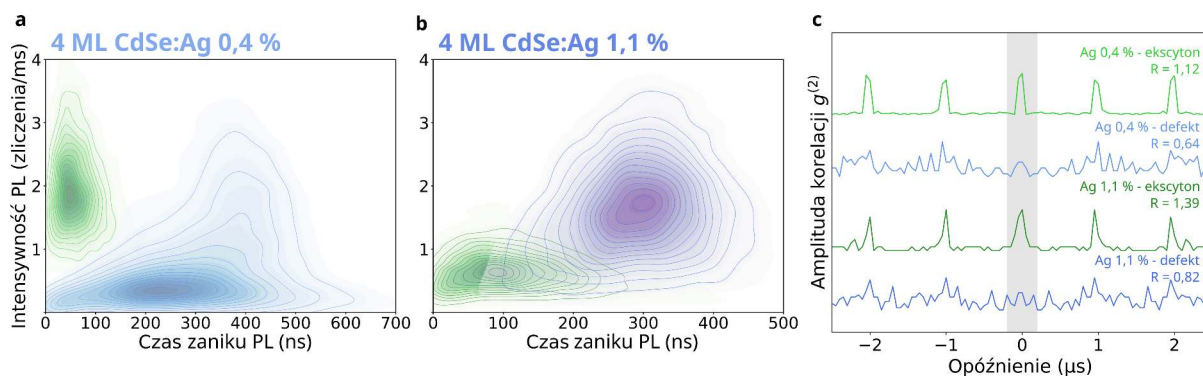
Rozkłady FLID z emisji defektowej

Emisja domieszkowanych NPL składa się z oddzielonych składowych ekscytonowej i defektowej, co pozwala przedstawić dane TCSPC w postaci rozkładów FLID z selekcją spektralną. Każdy wykres przedstawia zależność intensywności od czasu zaniku osobno dla kanału ekscytonowego i defektowego. Kanał defektowy wykazuje dyspersję, podczas gdy zdarzenia w kanale ekscytonowym tworzą zwarte skupisko.

Rozkłady FLID z nanopłytek domieszkowanych srebrem

Rysunek 5.16 pokazuje rozkłady FLID z selekcją spektralną dla NPL CdSe:Ag o dwóch stężeniach domieszki. Dla próbki 0,4 % (rys. 5.16a) maksimum składowej ekscytonowej przypada przy dla czasu zaniku około 50 ns i intensywności około 2 fotonów/ms. Składowa ekscytonowa tworzy pojedyncze maksimum przy zbliżonym czasie zaniku, analogicznie do niedomieszkowanych NPL. Tak jak tam, pojedyncze maksimum nie pozwala jednoznacznie przypisać migotania do typu B i pozostaje bliższe typowi A. Składowa defektowa ma maksimum o niskiej intensywności w przedziale 200 ns do 250 ns i szeroki rozkład zdarzeń sięgający 400 ns przy wyższych intensywnościach. Szeroka dyspersja czasów zaniku i intensywności odpowiada migotaniu typu D, w którym fluktuacje wynikają z korelacyjnych zmian stanu ładunkowego centrów defektowych (model M2). Zdarzenia o długich czasach zaniku około 700 ns i niskiej intensywności ($I < 1$ fotonów/ms) interpretowane są jako efekt tła.

Dla próbki 1,1 % (rys. 5.16b) składowa defektowa ma wyższą intensywność z maksimum przesuniętym do 300 ns, zgodnie z wynikami pomiarów czasowo-rozdzielczych. Szeroka dyspersja obejmuje zdarzenia o intensywności około 3 fotonów/ms przy τ około 300 ns, a rozkład sięga aż do 500 ns. Interpretację tę potwierdzają funkcje korelacji (rys. 5.16c). Dla stężenia 0,4 % przy $R \gtrsim 0,6$ obserwujemy wyraźne spływanie minimum przy zerowym opóźnieniu w kanale defektowym względem korelacji ekscytonowej. W kanale ekscytonowym pojawia się efekt grupowania fotonów, który wskazuje na powolne składowe fluktuacji intensywności w NPL. Podobnie dla stężenia 1,1 %, mimo wartości $R = 0,82$, minimum $g^{(2)}(0)$ w kanale defektowym pozostaje wyraźne na tle kanału ekscytonowego o wartości $R = 1,39$. Łącznie z rozkładami FLID świadczy to o silniejszych fluktuacjach w kanale defektowym przy wyższym stężeniu domieszki.

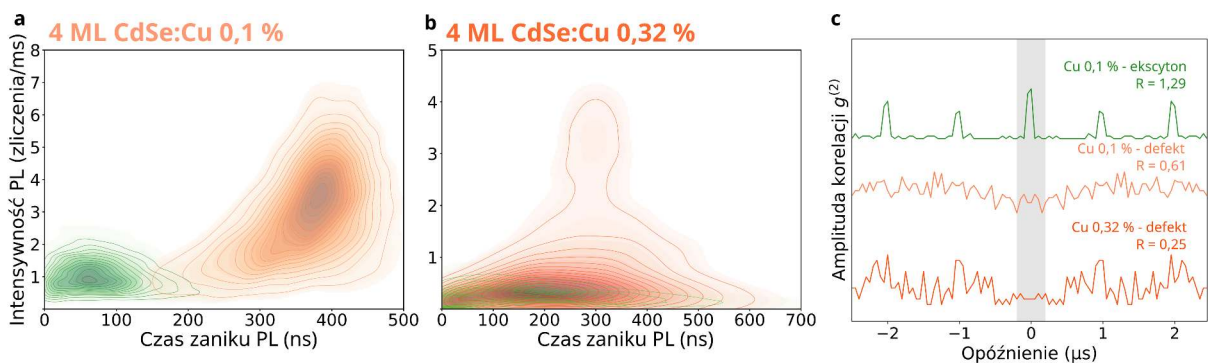


Rysunek 5.16: (a) Rozkład FLID ($\Delta t = 20$ ms) z selekcją spektralną dla próbki Ag 0,4 %. (b) Rozkład FLID dla próbki Ag 1,1 %. (c) Korelacje $g^{(2)}(\tau)$ dla wyodrębnionych zdarzeń, pokolorowane zgodnie z regionami na wykresach, z podziałem na składowe ekscytonową i defektową. Przy każdej serii danych podano współczynnik R .

Rozkłady FLID z nanopłytek domieszkowanych miedzią

Rysunek 5.17 pokazuje rozkłady FLID z selekcją spektralną dla NPL CdSe:Cu o dwóch stężeniach domieszki. Dla próbki 0,32 % (rys. 5.17b) składowa ekscytonowa jest silnie wytłumiona, a jej maksimum wypada przy intensywności $I < 1$ fotonów/ms z wyraźnym udziałem tła. Taki rozkład jest obserwowany we wszystkich pomiarach tej próbki i świadczy o najsilniejszym tłumieniu emisji ekscytonowej w zbiorze. Składowa defektowa wykazuje dwa maksima. Pierwsze ma wysoką intensywność około 3 fotonów/ms do 4 fotonów/ms przy czasie zaniku około 300 ns. Drugie jest słabsze i rozciągnięte w stronę dłuższych czasów zaniku. Oba maksima wpisują się w szeroki rozkład charakterystyczny dla migotania typu D, analogicznie do obserwacji dla próbek Ag o wyższych stężeniach. Pogłębiona analiza tej próbki, przedstawiona poniżej, ujawnia jednak mechanizm odmienny od Ag. Jest nim dyskretne przełączanie między stanami emisyjnymi wynikające z obsadzania i zwalniania centrum NR, opisane modelem M3.

Dla próbki 0,1 % (rys. 5.17a) składowa defektowa ma pojedyncze maksimum przesunięte w stronę 400 ns. Maksimum to ma trójkątny kształt i szeroki rozrzut intensywności, co odpowiada modelowi migotania typu D. Jednocześnie składowa ekscytonowa pozostaje słaba, z maksimum przy intensywności około 1 fotonów/ms i $\tau \lesssim 100$ ns. Dla próbki 0,32 % składowa ekscytonowa zebrała w całej serii pomiarów mniej niż 3×10^4 fotonów. Jest to zbyt mało dla wiarygodnej analizy statystycznej. Dla próbki 0,1 % w kanale ekscytonowym widoczne jest grupowanie fotonów ze współczynnikiem $R = 1,29$ (rys. 5.17c). W kanale defektowym obserwuje się natomiast silną antykorelację przy $R = 0,61$, potwierdzającą jednofotonowy charakter emisji defektowej mimo szerokiego rozrzutu czasów zaniku widocznego na rozkładzie FLID.



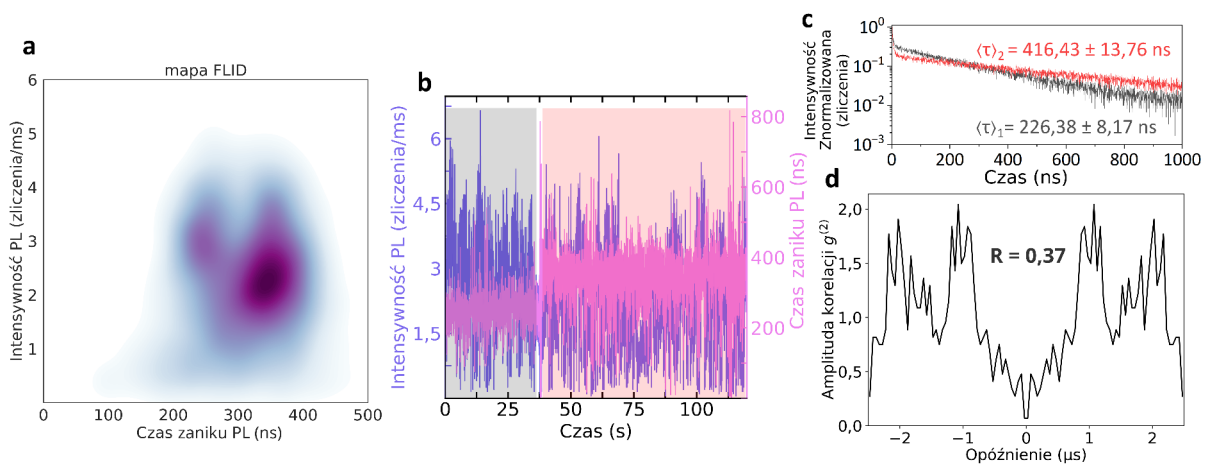
Rysunek 5.17: (a) Rozkład FLID ($\Delta t = 20$ ms) z selekcją spektralną dla próbki Cu 0,1 %. (b) Rozkład FLID dla próbki Cu 0,32 %. (c) Korelacje $g^{(2)}(\tau)$ dla wyodrębnionych zdarzeń, pokolorowane zgodnie z regionami na rozkładach, z podziałem na składowe ekscytonową i defektową. Przy każdej serii danych podano współczynnik R .

Analiza emisji pochodzącej od defektów

Dla próbki Cu 0,32 % w kanale defektowym widoczne jest wyraźne przełączanie między dwoma stanami emisyjnymi. Wartość $R = 0,37$ utrzymuje się na niskim poziomie przez cały pomiar, co potwierdza jednofotonowy charakter emisji z pojedynczego centrum. W każdym ze stanów mierzony czas zaniku wynosi odpowiednio około 200 ns i 400 ns. Obecność dwóch dyskretnych stanów emisyjnych o różnych czasach zaniku w pojedynczej NPL odpowiada modelowi M3. Emisja defektowa zachodzi przez centrum R, natomiast przełączanie wynika z niezależnego obsadzania i zwalniania centrum NR wychwytyjącego wzbudzony nośnik. Przebieg czasu zaniku i intensywności (rys. 5.18b–d) pokazuje sekwencję trzech etapów. Na początku emiter pracuje przy stabilnej intensywności z uśrednionym czasem zaniku $\langle\tau\rangle$ około 200 ns, co odpowiada pustemu centrum NR i emisji przez centrum R. W chwili obsadzenia centrum NR intensywność i czas zaniku spadają jednocześnie do poziomu emisji reszkowej. Następnie zarejestrowano pojedyncze zdarzenie o wydłużonym czasie zaniku τ około 800 ns, które można interpretować jako przejściowe zablokowanie nośnika w centrum NR. Potem emiter stabilizuje się w nowym stanie o $\langle\tau\rangle$ około 400 ns z obsadzonym centrum NR.

Przebieg zarejestrowany dla miedzi jest spójny z modelem M3 (rys. 1.19), w którym emisja defektowa zachodzi przez centrum R, a niezależne obsadzanie centrum NR prowadzi do przełączeń między stanami emisyjnymi o różnych czasach zaniku. Zdarzenie o czasie zaniku około 800 ns wskazuje na przejściowe, długotrwałe zablokowanie nośnika w centrum NR, po którym układ ustala się w stanie o emisji reszkowej przez centrum R.⁷⁸

Analogiczny wzorec pojawia się również w innych pojedynczych NPLs CdSe domiesz-

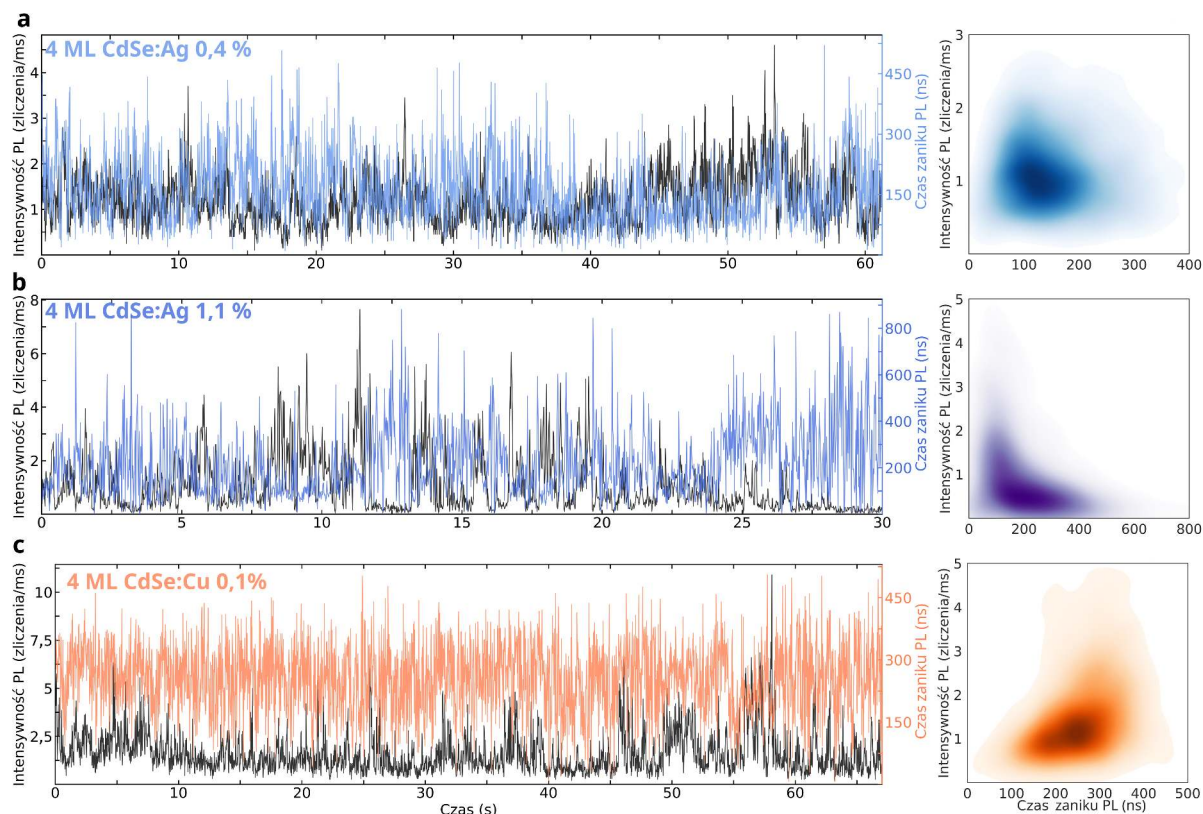


Rysunek 5.18: Przełączanie stanów dla próbki Cu 0,32 %. (a) Rozkład FLID ($\Delta t = 20$ ms) dla emisji defektowej. (b) Przebieg czasu zaniku i intensywności luminescencji. (c) Uśrednione czasy zaniku w dwóch przedziałach czasowych odpowiadających stanom przełączania. (d) Funkcja korelacji $g^{(2)}(\tau)$ z wyznaczonym współczynnikiem R .

kowanych Ag i Cu, odrębnych od przypadku z przełączaniem przedstawionego na rys. 5.18. Rys. 5.19 zestawia przebiegi czasu zaniku i intensywności fotoluminescencji z odpowiadającymi rozkładami FLID dla dwóch emiterów domieszkowanych srebrem i jednego domieszkowanego miedzią.

W próbce Ag 0,4 % (rys. 5.19a) przebieg wykazuje naprzemienne okresy obniżonej intensywności i wydłużonego czasu zaniku. Rozkład FLID ma maksimum w zakresie 100 ns do 200 ns i jest bardzo szeroki. Przy wyższym stężeniu srebra (1,1 %, rys. 5.19b) rozkład gromadzi więcej zdarzeń o wyższej intensywności, a czas zaniku części z nich rozciąga się do ok. 600 ns. Dla próbki Cu 0,1 % (rys. 5.19c) rozkład FLID przybiera kształt wachlarzowy. Dominują zdarzenia o długim czasie zaniku, a poszczególne maksima intensywności są poprzedzone długimi okresami ciemnymi.

We wszystkich trzech przypadkach utrzymuje się antykorelacja intensywności i czasu zaniku. Szybka rekombinacja promienista odpowiada stanom o wysokiej intensywności i krótkim czasie zaniku. Obsadzenie głębokiej pułapki blokuje ten proces. Sygnał słabnie, a efektywny czas zaniku rośnie, aż do uwolnienia ładunku i powrotu do stanu jasnego.



Rysunek 5.19: (a–c) Przebiegi intensywności i czasu zaniku (po lewej) z odpowiadającymi rozkładami FLID ($\Delta t = 20$ ms) emisji defektowej (po prawej) dla próbek: Ag 0,4 % (a), Ag 1,1 % (b) i Cu 0,1 % (c). Widoczne są przełączenia między stanami o wysokiej intensywności i krótkim czasie zaniku a stanami o wygaszonej emisji i wydłużonym czasie zaniku, co obrazuje antykorelację tych wielkości.

Powtarzalność tego zjawiska w różnych emiterach domieszkowanych Ag i Cu wzmacnia interpretację migotania jako typu D.⁷⁸

Mechanizm migotania zależy od rodzaju i stężenia wprowadzonej domieszki. W próbkach domieszkowanych srebrem składowa defektowa wykazuje ciągłą dyspersję czasów zaniku i intensywności bez dyskretnych poziomów, co odpowiada modelowi M2. Uwięzienie drugiego nośnika w tym samym centrum blokuje kanał emisyjny przez lokalny proces Augera.⁷⁸ Szybkie przełączenia między stanem pojedynczo i podwójnie obsadzonym w obrębie pojedynczego przedziału pomiarowego tłumaczą szeroki rozrzut zdarzeń na rozkładach FLID.

W próbkach domieszkowanych miedzią mechanizm różni się w zależności od stężenia. Przy 0,1 % obserwowane są charakterystyki zgodne z modelem M2, analogicznie do próbek srebrowych. Przy 0,32 % dyskretne przełączanie między dwoma stanami emisyjnymi o różnych czasach zaniku (200 ns i 400 ns) odpowiada modelowi M3. Emisja zachodzi przez centrum R, a niezależne obsadzanie i zwalnianie centrum NR przełącza emiter między stanem jasnym a stanem o emisji resztkowej. Ta zmiana mechanizmu wraz ze stężeniem sugeruje, że wyższa koncentracja miedzi prowadzi do jednoczesnej aktywności wielu centrów defektowych w pojedynczej NPL.

Migotanie niedomieszkowanych NPLs jest w literaturze przypisywane mechanizmowi typu A.¹⁶⁶ Za taką interpretacją przemawia obecność licznych stanów wielocząstkowych w tych strukturach, które rekombinują dominująco przez bezpromieniste procesy Augera.^{64,165,167} Przedstawione pomiary płytek niedomieszkowanych pokazują na rozkładach FLID pojedyncze skupisko przy w przybliżeniu stałym czasie zaniku, bez rozdzielonego drugiego maksimum. Brak wyraźnej antykorelacji intensywności i czasu zaniku nie wyklucza typu A. Słabo obsadzony stan ciemny związany z trionem daje nieliczne zdarzenia o krótkim czasie zaniku, które nie tworzą rozdzielonego maksimum. Pojedyncze maksimum nie pozwala więc jednoznacznie przypisać migotania do typu B i pozostaje bliższe typowi A. Obserwacje jednofotonowości z niedomieszkowanych NPLs wymagają w tym kontekście ostrożnej interpretacji.

Emisję jednofotonową z niedomieszkowanych NPLs wcześniej zarejestrowali Hinteding i współpracownicy.⁹² Posłużyli się pomiarami TCSPC z bramkowaniem czasowym. Eksperymenty przeprowadzili na dwóch partiach próbek: NPLs wyjściowych (pierwsza partia) i NPLs poddanych obróbce butyloaminą, zdejmującą część ligandów powierzchniowych (druga partia). Pierwsza partia wykazywała głównie emisję ekscytonową, druga emisję pułapkową.

Funkcje korelacji dla pierwszej partii miały maksimum przy zerowym opóźnieniu. Bramkowanie czasowe obniżało jego wysokość, ponieważ usuwa z analizy szybkie składowe (emisję bieksytonu i trionu) leżące w pobliżu energii rekombinacji ekscytonu. Dru-

ga partia dawała natomiast antykorelację już bez bramkowania, co Hinterding tłumaczy tym, że pułapkowana dziura działa jako silny akceptor Augera i przyspiesza rekombinację biekscytonu.

Rozkłady FLID drugiej partii, zamieszczone w materiałach uzupełniających tamtej pracy, przypominają typ D migotania. Widać na nich rozmycie rozkładu punktów i szeroki zakres czasów zaniku, w mniejszym stopniu także liczne skupiska intensywności. Czasy zaniku pierwszej partii są przy tym statystycznie krótsze niż czasy długiej składowej drugiej partii. Antykorelacja pojawia się tu bez domieszkowania, wyłącznie po zdjęciu części ligandów. Typ D nie wymaga zatem domieszkowania, a sama zmiana chemii powierzchni wystarcza, by się ujawnił. Otoczenie ligandowe wpływa więc nie tylko na statyczne właściwości emitera, lecz także na dynamikę procesów ekscytonowych.

Wprowadzenie domieszek Ag i Cu aktywuje kanał emisji defektowej, który daje migotanie typu D. W niedomieszkowanych NPL CdSe migotanie pozostaje w kanale ekscytonowym, którego obraz na rozkładach FLID jest bliższy typowi A. Lokalizacja nośnika na głębokim defekcie blokuje rekombinację promienistą ekscytonu i wymusza ścieżkę przez stan defektowy. Domieszkowanie nie jest jednak warunkiem koniecznym. Wyniki Hinterdinga pokazują, że ten sam efekt daje modyfikacja powierzchni, która ujawnia rodzime defekty pełniące tę samą rolę. Obraz składowej ekscytonowej na rozkładach FLID nie zmienia się z domieszkowaniem i pozostaje bliższy typowi A. Potwierdza to, że typ D wynika z aktywacji kanału emisji defektowej, a nie ze zmiany dynamiki samego ekscytonu. Duży przekrój czynny na absorpcję w NPLs sprzyja efektywnemu obsadzaniu głębokich pułapek, które przejmują dominującą rolę w statystyce fotonów i wyznaczają dynamikę emisji w domieszkowanych płytkach.

Podsumowanie

W pracy zbadano wpływ stanów defektowych na procesy optyczne w NPLs CdSe, dobierając rodzaj wprowadzanego atomu i modyfikując geometrię.

Punktem wyjścia była hipoteza, że model kinetyczny migotania typu D opisuje procesy relaksacji w koloidalnych NPLs CdSe domieszkowanych Cu i Ag. Połączono syntezę, obliczenia z zasad pierwszych i spektroskopię pojedynczych nanocząstek, aby rozdzielić energię emisji na wkłady ekscytonowe i defektowe, a następnie porównać je z przejściami energetycznymi centrów.

Geometria 2D NPLs CdSe otwiera odrębne stopnie swobody w kształtowaniu odpowiedzi optycznej układu. Grubość nanostruktury wyznacza energię uwięzienia kwantowego, a zmiana wymiarów w płaszczyźnie i przekształcenie ciągłej struktury w nanopierścien pozwala kontrolować stosunek powierzchni do objętości. Liczba monowarstw przekłada się na położenie krawędzi absorpcji i maksimum struktury ekscytonowej, a barwa emisji zmienia się skokowo między NPLs o grubości 3, 4 i 5 ML. Małe przesunięcie Stokesa odpowiada obrazowi poziomów ekscytonowych charakterystycznemu dla NPLs CdSe. Grubość moduluje także udział procesów bezpromienistych w zaniku emisji ekscytonowej, ponieważ NPLs 3 ML wykazują najslabszą fotostabilność i najsilniejsze fotowysbielanie, a wzrost grubości do 5 ML poprawia odporność emiterów na warunki pomiaru.

W obrębie 4 ML wymiar w płaszczyźnie modyfikuje energię ekscytonu i czas zaniku emisji. Większy wymiar w płaszczyźnie odpowiada niższej energii ekscytonu, a średni czas zaniku jest krótszy dla NPLs większych. Skalowanie wynika z proporcjonalności siły oscylatora do powierzchni płytki, nie z uwięzienia poprzecznego, którego przyczynowy kierunek byłby odwrotny. Mniejsze NPLs wykazują przy tym mniejszą stabilność czasową i wyższy udział emisji ze stanów powierzchniowych poniżej energii ekscytonu, podczas gdy większe charakteryzują się węższymi profilami linii i widmami zbliżonymi do pomiarów z roztworu koloidalnego.

Trawienie, które usuwa centralną część NPL i prowadzi do powstania nanopierścienia, modyfikuje profil potencjału i dostępność stanów powierzchniowych. Zmiana geometrii wpływa na prawdopodobieństwo przechwytywania nośników przez defekty powierzchniowe i na wydajność procesów wielocząstkowych, a przez to na kinetykę relaksacji. Czasy

zaniku fotoluminescencji nanopierścieni zależą od ich średnicy, krótsze dla pierścieni dużych, dłuższe dla małych. Sama post-syntezyowa przebudowa kształtu jest osiągnięciem tych badań, niedostępnym w technikach epitaksjalnych. Pojedyncze nanopierścienie ulegały fotodegradacji w czasie pomiaru, co wykluczyło je z analizy dynamiki migotania i ograniczyło tę część badań do NPLs.

Zanik emisji ekscytonowej opisuje model dwuskładnikowy niezależnie od grubości warstwowej i obecności domieszki. Składowa krótka odpowiada rekombinacji natychmiastowej, przyspieszonej procesami bezpromienistymi i dynamiką trionową, składowa długa pochodzi od dłużej żyjącego, neutralnego ekscytonu. Niska amplituda składowej długiej powoduje, że średni czas zaniku pozostaje zdominowany przez składową szybką. Uniwersalność tej struktury w grubościach 3, 4 i 5 ML pokazuje, że procesy ekscytonowe są odrębne od emisji defektowej, a różnice w czasach życia ekscytonu między próbkami wynikają z modyfikacji proporcji obu składowych, nie z pojawienia się nowego kanału.

Pomiary w koloidzie pokazują różnicę energii emisji między układami. Centra miedziowe dają szersze pasmo defektowe przesunięte dalej w stronę niskich energii, centra srebrze leżą bliżej maksimum ekscytonowego. SPS pokazuje natomiast, że w obu układach współistnieją sygnały blisko przesunięte i daleko przesunięte szerokie, a pasmo defektowe widoczne w roztworze jest wynikiem uśrednienia po tym rozkładzie. Szerokie pasmo defektowe rejestrowane w pomiarze z roztworu koloidalnego nie wynika z jednorodnego poszerzenia przejścia, lecz z uśrednienia wielu wąskich, zróżnicowanych energetycznie konfiguracji lokalnych obserwowanych w pojedynczych emiterach. Emisja defektowa wywodzi się najpewniej z rodzimych defektów strukturalnych w postaci par Frenkla typu V_{Cd} z międzywęzłem rodzimym lub domieszkowym. Domieszki Ag i Cu nie tworzą nowego mechanizmu emisji, a zwiększają gęstość występowania tych centrów. Różnica między Cu a Ag leży więc w proporcjach między tymi kanałami i w głębokości stanów, nie w pojedynczym położeniu stanu pułpkowego.

Modelowanie teoretyczne nie rozstrzyga, który poziom defektowy odpowiada za obserwowaną emisję, ale porządkuje obraz poziomów energetycznych defektów punktowych w NPLs CdSe. Domieszki międzywęzłowe Ag_i i Cu_i mają najniższą energię tworzenia spośród rozważanych konfiguracji, a wraz z lukami rodzimymi są najbardziej prawdopodobnymi kandydatami na centra odpowiedzialne za emisję o długim czasie zaniku. Dla obu międzywęzłów głęboko w przerwie energetycznej leży jedynie poziom przejścia ładunkowego ($0/+1$), podczas gdy poziom ($-1/0$) jest rezonansowy z pasmem przewodnictwa i hybrydyzuje z jego stanami. Taki rezonansowy charakter oznacza, że poziom ($-1/0$) przesuwają się razem z dnem pasma przewodnictwa i obliczenia w formalizmie kryształu objętościowego nie rozstrzygają, gdzie znajdzie się on w NPL, gdzie uwięzienie kwantowe podnosi dno pasma. Obliczenia prowadzono w formalizmie kryształu objętościowego,

a NPL ma skończoną grubość i dominującą rolę powierzchni. Pozycje poziomów względem próżni traktowane są więc jako orientacyjne, a wnioski opierane na ich wzajemnym ułożeniu i energiach tworzenia, nie na bezwzględnych wartościach energii.

Różnice w dynamice relaksacji między układami domieszkowanymi miedzią a srebrem są widoczne na poziomie pomiarowym. Centra miedziowe dają dłuższe czasy zaniku i większe przesunięcie maksimum emisji, centra srebrze krótsze czasy i mniejszą stratę energii fotonu. Srebro otwiera płytsze stany defektowe położone blisko maksimum ekscytonowego i prowadzi do szybszej relaksacji, miedź wprowadza głębsze stany wewnątrzprzerwowe, przesuwa emisję defektową batochromowo i wydłuża czas zaniku emisji. Zachowanie pasm absorpcyjnych $e-hh$ i $e-lh$ przy obu domieszkowaniach wskazuje, że wprowadzane centra nie zaburzą struktury pasmowej, a wprowadzają zlokalizowane stany w obrębie przerwy. Dłuższe czasy zaniku po stronie miedziowej są spójne z obrazem spinowo wzbronionych przejść $d-d$ znanym z układów z grupy II–VI domieszkowanych manganem. Przypisanie obserwowanych różnic konkretnemu przejściu ładunkowemu wychodzi poza możliwości obliczeń w formalizmie kryształu objętościowego. Luka kadmowa V_{Cd} leży blisko wierzchołka pasma walencyjnego, więc akceptorowy charakter mogą wykazywać nie tylko czyste domieszki międzywęzłowe, ale też kompleksy defektów. Para Frenkla Ag_i z V_{Cd} lub kompleks dwóch luk kadmowych z międzywęzłem należy do takich kompleksów. Domieszka międzywęzłowa obniża energię formowania luki w swoim sąsiedztwie, co sprzyja powstawaniu takich konfiguracji. Emisję w czerwonej części widma, przypisywaną defektom rodzimym, zaobserwowano wcześniej dla niedomieszkowanych NPLs CdSe, co także uprawdopodobnia udział centrów złożonych.

Pomiary pojedynczych nanocząstek pokazują, że kanał ekscytonowy w NPLs CdSe pozostaje bliski typowi A i nie zmienia charakteru po wprowadzeniu domieszki. Domieszkowanie Ag i Cu nie modyfikuje mechanizmu samej emisji ekscytonowej, a aktywuje równoległy kanał emisji defektowej wnoszący migotanie typu D, w którym dominuje wpływ obecności pułapek i centrów defektowych. Dowodem konkurencji między procesami promienistymi a przechwytywaniem nośników przez wspomniane pułapki i centra defektowe jest silna antykorelacja intensywności i czasów zaniku. Stan jasny odpowiada krótszemu czasowi zaniku, stan ciemny natomiast obniżonej intensywności i wydłużonemu czasowi zaniku. Chwilowe obsadzenie pułapki blokuje emisję, sygnał słabnie, a efektywny czas zaniku rośnie do momentu uwolnienia ładunku. Wzorzec powtarza się w wielu cząstkach Ag i Cu i wzmacnia interpretację typu D. Sygnał telegraficzny między stanami jasnymi i ciemnymi zachodzi przy tym bez przesuwania maksimum emisji, co dowodzi, że migotanie wynika ze zmiany dominującego procesu rekombinacji między promienistym a bezpromienistym, a nie ze zmian energetycznych centrum.

W pomiarach pojedynczej CdSe NPL domieszkowanej miedzią zaobserwowano prze-

łączanie między dwoma stanami emisyjnymi o różnej kinetyce zaniku, wynikające z niezależnego obsadzania i zwalniania centrum NR przy emisji przez pojedyncze centrum R. Zdarzenia o skrajnie długich czasach zaniku odpowiadają przejściowemu, długotrwałemu zablokowaniu nośnika w centrum NR, zanim zostanie ono zwolnione. Układy z Ag i z niskim stężeniem Cu wpisują się w mechanizm M2, w którym uwięzienie drugiego nośnika w tym samym centrum blokuje emisję przez lokalny proces Augera, a szybkie przełączenia między stanem pojedynczo i podwójnie obsadzonym dają ciągłą dyspersję czasów zaniku i intensywności na rozkładach FLID. Wzrost stężenia miedzi prowadzi do mechanizmu M3, w którym emisja zachodzi przez centrum R, a niezależne obsadzanie centrum NR przełącza emiter między stanem jasnym a stanem o emisji resztkowej. Przejście od M2 do M3 ze wzrostem stężenia Cu odpowiada jednoczesnej aktywności wielu centrów defektowych w pojedynczej NPL. Oba schematy wpisują się w model migotania typu D, w którym ciemny stan wynika z obsadzania centrum defektowego, a nie z blokady ładunkowej związanej z mechanizmów ekscytonowych. W M2 obsadzanie jest skorelowane w obrębie jednego centrum, w M3 zachodzi niezależnie na odrębnym centrum NR.

Rozkłady FLID rejestrowane z użyciem filtra przepuszczającego długości fali większe niż 550 nm pokazują, że struktura kanałów emisji zależy od rodzaju domieszki. Centra miedziowe dają bardziej złożoną dynamikę wielokanałową, centra srebrze prostszą kinetykę relaksacji i mniejszą dyspersję stanów. Za dynamiką wielokanałową stoi też sama powierzchnia NPLs, która z definicji jest zbiorem defektów obejmującym niesyczone wiązania, zrekonstruowane atomy i niedoskonałości pokrycia ligandami. Atomy srebra wykazują tendencję do aglomeracji na krawędziach i narożnikach płytek, co porządkuje rozkład centrów zlokalizowanych. Mechanizm typu D zakłada rozdzielenie dwóch defektów w przestrzeni nanopłytki, a taka geometria ten warunek spełnia.

Sposób wprowadzania domieszki różnicuje jednorodność optyczną próbek. Domieszkowanie srebrem prowadzone post-syntezowo zapewnia spójniejszy charakter pojedynczych emiterów, wyraźniejszy sygnał ekscytonowy i węższe linie defektowe o mniejszym rozrzucie energii lokalnej. Domieszkowanie miedzią w toku wzrostu daje silnie niejednorodny rozkład centrów. W jednej próbce współistnieją NPLs emitujące niemal czysto ekscytonowo i takie, w których dominuje szerokie pasmo z głębokich defektów, a domieszka wbudowuje się tylko w część nanocząstek, w pozostałych ulegając segregacji do centrów bezpromienistych. Pomiar z roztworu uśrednia ten obraz i nie ujawnia niejednorodności, którą rozdziela dopiero spektroskopia pojedynczych emiterów.

Stężenie domieszki steruje wydajnością emisji i położeniem pasma defektowego. Wysokie stężenia obniżają całkowitą wydajność procesów emisyjnych na rzecz pułapkowania bezpromienistego i nasilenia fotodegradacji. Wzrost stężenia systematycznie przesuwa rejestrowane szerokie pasma defektowe ku dłuższym falom. Kinetyka emisji nie zależy przy

tym liniowo od stężenia, a o charakterze emisji decyduje wypadkowa frakcji aktywnych optycznie centrów i ich ułożenia w dwuwymiarowej geometrii NPLs, nie samo bezwzględne stężenie.

Wyniki uzasadniają użycie modelu migotania typu D do opisu procesów relaksacji w domieszkowanych NPLs. Dynamikę nośników w tych strukturach wyznacza statystyczna konkurencja między aktywnymi centrami emisyjnymi a pojedynczymi centrami pułapkowymi. Domieszki Ag i Cu zwiększają gęstość centrów defektowych wywodzących się z rodzimych konfiguracji NPLs CdSe i nie tworzą nowego mechanizmu emisji, a różnice między układami sprowadzają się do głębokości stanów, proporcji kanałów oraz jednorodności wbudowania domieszki.

Dodatek A

Moduły i kod użyty do obsługi spektrofotometru StellarNet

Do komunikacji z układem pomiarowym wykorzystano moduł `stellarnet_driver3` z biblioteki `stellarnet_driverLibs`, dostarczonej przez producenta urządzenia StellarNet Inc. Biblioteka ta umożliwia niskopoziomową kontrolę nad parametrami detektora. Warstwa prezentacji danych oraz logika sterowania zostały zaimplementowane w języku Python (v. 3.10) z wykorzystaniem bibliotek `numpy` do przetwarzania macierzowego oraz `PyQt5` i `pyqtgraph` do budowy interfejsu użytkownika. Wybór `pyqtgraph` podyktowany był koniecznością zapewnienia wysokiej płynności wyświetlania widm (renderowanie przy użyciu biblioteki `Qt GraphicsView`) przy minimalnym obciążeniu procesora.

Poniżej przedstawiono kluczowy fragment opracowanego skryptu, odpowiedzialny za inicjalizację urządzenia i pętlę odczytu danych:

```
from stellarnet_driverLibs import stellarnet_driver3 as sn
import numpy as np
import sys
from PyQt5.QtWidgets import QApplication, QMainWindow
from PyQt5.QtCore import QTimer
import pyqtgraph as pg

def get_spectrum_data(spectrometer, wav, int_time, scans_avg, smooth):
    """Funkcja konfigurująca parametry i zwracająca sformatowane
    widmo."""
    spectrometer['device'].set_config(int_time=int_time, scans_to_avg=
        scans_avg, x_smooth=smooth)
    # Pobranie tablicy wartosci intensywnosci dla zadanych dlugosci
    # fal
    spectrum = sn.array_spectrum(spectrometer, wav)
    return spectrum

class SpectrometerApp(QMainWindow):
    def __init__(self):
        super().__init__()
```

```

# Konfiguracja okna glownego
self.setWindowTitle('Monitor widma w czasie rzeczywistym')
self.resize(900, 600)

# Inicjalizacja wykresu pyqtgraph
self.plot_widget = pg.PlotWidget()
self.setCentralWidget(self.plot_widget)
self.plot_widget.setBackground('w') # Biale tlo dla lepszego
    kontrastu
self.plot_widget.showGrid(x=True, y=True, alpha=0.3)

# Opisy osi i styl krzywej
self.plot_widget.setLabel('bottom', 'Dlugosc fali', units='nm')
self.plot_widget.setLabel('left', 'Intensywnosc', units='counts')
self.plot_curve = self.plot_widget.plot(pen=pg.mkPen('b',
    width=1.5))

# Inicjalizacja polaczenia ze spektrometrem
try:
    self.spectrometer, self.wav = sn.array_get_spec(0)
    # Parametry poczatkowe akwizycji
    self.int_time = 25 # Czas integracji w ms
    self.scans_avg = 4 # Usrednianie skanow
    self.smooth = 1 # Stopien wygladzania programowego
except Exception as e:
    print(f"Blad inicjalizacji urzadzenia: {e}")
    sys.exit(1)

# Timer odswiezajacy wykres
self.timer = QTimer()
self.timer.setInterval(100) # Odswiezanie co 100 ms
self.timer.timeout.connect(self.update_plot)
self.timer.start()

def update_plot(self):
    try:
        # Pobranie aktualnych danych pomiarowych
        data = get_spectrum_data(self.spectrometer, self.wav,
            self.int_time, self.scans_avg, self.smooth)

        # data[:, 0] to os X (lambda), data[:, 1] to os Y (counts)
        if data is not None:
            self.plot_curve.setData(x=data[:, 0], y=data[:, 1])
    except Exception as e:
        # Zabezpieczenie przed przerwaniem pracy przy bledzie
        transmisji
        pass

if __name__ == '__main__':
    app = QApplication(sys.argv)
    window = SpectrometerApp()
    window.show()
    sys.exit(app.exec_())

```

Dodatek B

Synteza prekursorów

W ramach opracowanych protokołów syntez wykorzystano następujące odczynniki: aceton (99,5 %, POCH), alkohol etylowy (96 %, Warchem), izopropanol (99,9 %, Warchem), metanol (99,9 %, Warchem), toluen (99,8 %, Warchem), heksan (99 %, Warchem), chloroform (99,8 %, Stanlab), tetrahydrofuran (THF, 99,5 %, Chempur), kwas oleinowy (90 %, Abcr), kwas octowy (99 %, Warchem), kwas mrówkowy (85 %, Warchem), 1-oktadekan (90 %, Sigma Aldrich), tlenek kadmu (CdO , 95 %, Sigma Aldrich), azotan kadmu ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 98 %, Sigma Aldrich), trioctylofosfina (TOP, 97 %, Sigma Aldrich), azotan srebra (AgNO_3 , 99 %, Sigma Aldrich), selen (99,999 %, Alfa Aesar).

Synteza mirystynianu kadmu

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 mL rozpuszczono 5 g mirystynianu sodu (20 mmol) w 150 mL metanolu, zastosowano sonikację oraz intensywne mieszanie. W osobnej kolbie o pojemności 500 mL rozpuszczono 3 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10 mmol) w metanolu. Roztwór kadmu został dodany następnie kroplowo do pierwszej kolby, a całość mieszano przez 2 h w temperaturze pokojowej. Powstający biały osad przefiltrowano i przemyto trzykrotnie 20 mL metanolu. Otrzymany biały proszek suszono pod próżnią w 40°C przez noc, co pozwoliło na uzyskanie 4,5 g $\text{Cd}(\text{Myr})_2$ (7,9 mmol, 79 % wydajności reakcji).

Synteza mrówczanu kadmu

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 mL rozpuszczono 2 g CdO (15,6 mmol) w 20 mL wody destylowanej. Następnie kroplowo dodano 1,19 mL kwasu mrówkowego (31,2 mmol) i mieszano roztwór przez noc w temperaturze pokojowej. Powstający biały osad przefiltrowano i przemyto trzykrotnie 5 mL wody. Otrzymany stały produkt suszono pod próżnią w 40°C przez noc, uzyskując 1,1 g $\text{Cd}(\text{OOCH})_2$.

Synteza octanu srebra

Azotan srebra (0,170 g, 1 mmol) rozpuszczono w 10 mL metanolu, natomiast kwas octowy (0,060 g, 1 mmol) zobojętniono roztworem wodorotlenku sodu (0,040 g, 1 mmol) w 5 mL metanolu, dzięki czemu uzyskano klarowny roztwór octanu sodu. Po otrzymaniu obu przezroczystych roztworów, roztwór AgNO_3 został wprowadzony kroplowo do roztworu octanu sodu, a mieszaninę mieszano przez 10 min do 15 min w temperaturze pokojowej. Powstający biały osad octanu srebra AgOAc odfiltrowano, przemyto trzykrotnie metanolem, a następnie wysuszono i umieszczono w ciemnym miejscu.

Synteza octanu miedzi

Blachę miedzianą pociętą na drobne fragmenty (1,00 g, 15,7 mmol Cu) umieszczono w kolbie okrągłodennej o pojemności 100 mL, po czym dodano lodowaty kwas octowy (10 mL, ok. 10,5 g, 175 mmol CH_3COOH) oraz 5 mL wody destylowanej. Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w łaźni olejowej (ok. 100°C) przy intensywnym mieszaniu przez około 4 h, aż do pełnego rozpuszczenia miedzi i uzyskania jednorodnego, ciemnoniebieskiego roztworu. Następnie chłodnica została usunięta, a roztwór odparowano na gorąco (ok. 60°C) praktycznie do sucha. Otrzymany stały octan miedzi(II) jednowodny $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pozostawiono do całkowitego wystygnięcia, po czym przemyto niewielką ilością zimnej wody oraz etanolem i suszono pod próżnią do uzyskania stałej masy.

Spis akronimów

Wykaz skrótów

ASE (ang. *Amplified Spontaneous Emission*) – wzmocniona emisja spontaniczna

CBM (ang. *Conduction Band Minimum*) – minimum pasma przewodnictwa

CCD (ang. *Charge-Coupled Device*) – detektor o sprzężeniu ładunkowym (matryca światłoczuła)

DAP (ang. *Donor-Acceptor Pair*) – para donor–akceptor

DFT (ang. *Density Functional Theory*) – teoria funkcjonału gęstości

DIIS (ang. *Direct Inversion in the Iterative Subspace*) – metoda bezpośredniej inwersji w iteracyjnej podprzestrzeni

DOS (ang. *Density of States*) – gęstość stanów

ECP (ang. *Effective Core Potential*) – efektywny potencjał rdzenia (pseudopotencjał)

EMCCD (ang. *Electron Multiplying Charge-Coupled Device*) – matryca CCD ze wzmocnieniem elektronowym

EPM (ang. *Empirical Pseudopotential Method*) – metoda pseudopotencjału empirycznego

FLID (ang. *Fluorescence Lifetime-Intensity Distribution*) – mapa korelacji natężenia i czasu zaniku fluorescencji

GTO (ang. *Gaussian-Type Orbitals*) – orbitale typu gaussowskiego

HBT (ang. *Hanbury Brown and Twiss*) – układ detekcji korelacji fotonów

HOMO (ang. *Highest Occupied Molecular Orbital*) – najwyższy zajęty orbital molekularny

ICP-OES (ang. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) – optyczna spektrometria emisyjna z plazmą sprzężoną indukcyjnie

KS (ang. *Kohn-Sham*) – formalizm matematyczny w teorii funkcjonału gęstości

LCAO (ang. *Linear Combination of Atomic Orbitals*) – liniowa kombinacja orbitali atomowych

LED (ang. *Light-Emitting Diode*) – dioda elektroluminescencyjna

LUMO (ang. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) – najniższy nieobsadzony orbital molekularny

ML (ang. *Monolayer*) – monowarstwa

NPL (ang. *Nanoplatelet*) – nanopłytki koloidalna

PBC (ang. *Periodic Boundary Conditions*) – okresowe warunki brzegowe

PMT (ang. *Photomultiplier Tube*) – fotopowielacz (detektor fotonów)

QD (ang. *Quantum Dot*) – kropka kwantowa

SCF (ang. *Self-Consistent Field*) – pole samouzgodnione

SIE (ang. *Self-Interaction Error*) – błąd samooddziaływania

SPS (ang. *Single-Particle Spectroscopy*) – spektroskopia pojedynczych cząstek

TCSPC (ang. *Time-Correlated Single Photon Counting*) – zliczanie pojedynczych fotonów skorelowane w czasie

TDC (ang. *Time-to-Digital Converter*) – przetwornik czas-cyfra

TEM (ang. *Transmission Electron Microscopy*) – transmisyjna mikroskopia elektronowa

TRPL (ang. *Time-Resolved Photoluminescence*) – fotoluminescencja rozdzielcza w czasie

TTL (ang. *Thermodynamic Transition Level*) – termodynamiczny poziom przejścia między różnymi stanami ładunkowymi defektu

TTTR (ang. *Time-Tagged Time-Resolved*) – tryb rejestracji znaczników czasowych dla każdego fotonu

VBM (ang. *Valence Band Maximum*) – maksimum pasma walencyjnego

Spis symboli

Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów

$E, \hat{H}$ – energia całkowita i operator Hamiltona

E_c, E_v – energia dna pasma przewodnictwa i wierzchołka pasma walencyjnego

E_g – szerokość przerwy energetycznej (energia wzbroniona)

E_b – energia wiązania ekscytonu

E_F – poziom Fermiego

E_{form} – energia formowania defektu

ΔH_f – entalpia formowania związku

E_{corr}^q – poprawka elektrostatyczna dla defektu o ładunku q

$\epsilon(q/q')$ – poziom przejścia termodynamicznego

ϵ_i^{KS} – wartość energia i -tego orbitalu Kohna–Shama

I_0, I – natężenie światła padającego i przechodzącego przez próbkę

A – absorbancja

T – transmitancja

α – współczynnik absorpcji

$\epsilon(\lambda)$ – molowy współczynnik ekstynkcji dla długości fali λ

c – stężenie molowe roztworu

L – grubość próbki lub długość drogi optycznej w kuwecie

A_i – amplituda (waga) i -tej składowej zaniku fotoluminescencji

τ_i – stała czasowa i -tej składowej zaniku

y_0 – składowa stała tła w modelu zaniku fotoluminescencji

$\langle \tau \rangle$ – średni czas zaniku fotoluminescencji

$\mathbf{k}$ – wektor falowy

$h, \hbar$ – stała Plancka i zredukowana stała Plancka (stała Diraca)

k_B – stała Boltzmanna

q_e – ładunek elementarny (wartość bezwzględna ładunku elektronu)

m_0 – masa spoczynkowa elektronu

m_e^*, m_h^* – efektywna masa elektronu i dziury

m_r – masa zredukowana ekscytonu

a_B – promień Bohra ekscytonu

κ – przenikalność elektryczna (stała dielektryczna) materiału

$n(\mathbf{r})$ – gęstość elektronowa

$g^{(2)}(\tau)$ – funkcja autokorelacji natężenia drugiego rzędu

τ – czas opóźnienia między detekcjami w układzie HBT

T_{rep} – okres repetycji impulsów lasera wzbudzającego

D – teoretyczne tło przypadkowych koincydencji (mianownik funkcji korelacji)

r_0, r_1 – średnie tempo zliczeń w kanałach detekcji

A_0 – pole pod centralnym maksimum funkcji korelacji (dla $\tau = 0$)

$\langle A_{n \neq 0} \rangle$ – średnie pole pod maksimami bocznymi funkcji korelacji

R – znormalizowany stopień antykorelacji fotonów ($g^{(2)}(0)$)

B – parametr korekcyjny uwzględniający wkład promieniowania tła i prądu ciemnego

k_r, k_{nr} – stała szybkości procesów promienistych i bezpromienistych

k_A – stała szybkości bezpromienistej rekombinacji Augera

k_t, k_{rt}, k_{dt} – stałe szybkości: pułapkowania (t), rekombinacji z pułapki (rt) i uwalniania (dt)

γ_i – szybkość procesu jednostkowego i

η_{QY} - wydajność kwantowa (ang. *quantum yield*)

τ_{PL} – czas zaniku fotoluminescencji

$\langle \tau \rangle$ – uśredniony czas zaniku emisji

e, h – koncentracja swobodnych elektronów i dziur

n_e, n_h – liczba elektronów i dziur w nanostrukturze

s_0, s_-, s_{2-} – liczba pustych, pojedynczo i podwójnie obsadzonych centrów defektowych

e_{hot} – liczba elektronów w stanie gorącym (przed termalizacją)

z_0 – liczba pustych centrów bezpromienistych

λ_{max} – długość fali odpowiadająca maksimum pasma emisji

I_{PL} – natężenie fotoluminescencji

μ_i – potencjał chemiczny pierwiastka i

$\Delta\mu_i$ – odchyłek potencjału chemicznego pierwiastka i

$g^{(2)}(t)$ – funkcja korelacji drugiego rzędu

Zakres wkładu autorów i współpracowników

Zakres wkładu w realizację niniejszej rozprawy doktorskiej przedstawia się następująco:

- **Piotr Żemojtel** – planowanie i realizacja eksperymentów, synteza badanych nanostruktur, montaż układu spektroskopowego w laboratorium chemicznym, opracowanie i implementacja oprogramowania sterującego aparaturą pomiarową, pomiary emisji oraz część pomiarów absorpcji, przygotowanie danych wejściowych do obliczeń DFT, analiza i interpretacja danych eksperymentalnych oraz obliczeniowych, a także przygotowanie manuskryptu rozprawy.
- **Prof. dr hab. Wiesław Stręk** – opieka promotorska, nadzór merytoryczny nad realizacją pracy oraz konsultacje naukowe.
- **Dr hab. inż. Bartłomiej Cichy** – autor koncepcji badań, pomiary z pojedynczych cząstek, konsultacje naukowe oraz interpretacja wyników.
- **Dr inż. Adam Olejniczak** – pomiary z pojedynczych cząstek oraz wsparcie merytoryczne.
- **Dr Piotr Woźniak, dr Oleksii Bezkrovnyi** – wykonanie obrazów transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM).
- **Dr Bogusław Macalik** – wsparcie przy pomiarach absorpcji optycznej.
- **Mgr inż. Robert Kowalski** – pomiar luminescencji czasowo-rozdzielczej.

Część obliczeń numerycznych została wykonana z wykorzystaniem zasobów obliczeniowych Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego (WCSS).

Literatura

- [1] The Royal Swedish Academy of Sciences. *The Nobel Prize in Chemistry 2023: for the discovery and development of quantum dots*. Press release. Laureates: Moungi G. Bawendi, Louis E. Brus, Alexei I. Ekimov. 2023. URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2023/press-release/>.
- [2] Marcel Bruchez, Mario Moronne, Peter Gin, Shimon Weiss i A. Paul Alivisatos. "Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels". W: *Science* 281.5385 (1998), s. 2013–2016. DOI: [10.1126/science.281.5385.2013](https://doi.org/10.1126/science.281.5385.2013).
- [3] Warren C. W. Chan i Shuming Nie. "Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection". W: *Science* 281.5385 (1998), s. 2016–2018. DOI: [10.1126/science.281.5385.2016](https://doi.org/10.1126/science.281.5385.2016).
- [4] Igor L. Medintz, H. Tetsuo Uyeda, Ellen R. Goldman i Hedi Mattoussi. "Quantum Dot Bioconjugates for Imaging, Labelling and Sensing". W: *Nature Materials* 4.6 (2005), s. 435–446. DOI: [10.1038/nmat1390](https://doi.org/10.1038/nmat1390).
- [5] V. L. Colvin, M. C. Schlamp i A. P. Alivisatos. "Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer". W: *Nature* 370 (1994), s. 354–357. DOI: [10.1038/370354a0](https://doi.org/10.1038/370354a0).
- [6] Yasuhiro Shirasaki, Geoffrey J. Supran, Moungi G. Bawendi i Vladimir Bulović. "Emergence of Colloidal Quantum-Dot Light-Emitting Technologies". W: *Nature Photonics* 7 (2013), s. 13–23. DOI: [10.1038/nphoton.2012.328](https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.328).
- [7] Polina O. Anikeeva, Jonathan E. Halpert, Moungi G. Bawendi i Vladimir Bulović. "Quantum Dot Light-Emitting Devices with Electroluminescence Tunable over the Entire Visible Spectrum". W: *Nano Letters* 9.7 (czerwiec 2009), s. 2532–2536. ISSN: 1530-6992. DOI: [10.1021/nl9002969](https://doi.org/10.1021/nl9002969). URL: <http://dx.doi.org/10.1021/nl9002969>.
- [8] Arthur J. Nozik. "Quantum Dot Solar Cells". W: *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* 14.1-2 (2002), s. 115–120. DOI: [10.1016/S1386-9477\(02\)00374-0](https://doi.org/10.1016/S1386-9477(02)00374-0).

-
- [9] Edward H. Sargent. “Colloidal quantum dot solar cells”. W: *Nature Photonics* 6.3 (2012), s. 133–135. DOI: [10.1038/nphoton.2012.33](https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.33).
- [10] Graham H. Carey, Ahmed L. Abdelhady, Zhibin Ning, Susannah M. Thon, Osman M. Bakr i Edward H. Sargent. “Colloidal Quantum Dot Solar Cells”. W: *Chemical Reviews* 115.23 (2015), s. 12732–12763. DOI: [10.1021/acs.chemrev.5b00063](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00063).
- [11] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics, 8th Edition*. Hoboken, NJ, USA: Wiley, listopad 2004. ISBN: 978-0-471-41526-8.
- [12] A. Hirsch. “The era of carbon allotropes”. W: *Nature Materials* 9 (2010), s. 868–871. DOI: [10.1038/nmat2885](https://doi.org/10.1038/nmat2885).
- [13] Y. D. Kim, M. V. Klein, S. F. Ren, Y. C. Chang, H. Luo, N. Samarth i J. K. Furdyna. “Optical properties of zinc-blende CdSe and $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ films grown on GaAs”. W: *Phys. Rev. B* 49 (11 marzec 1994), s. 7262–7270. DOI: [10.1103/PhysRevB.49.7262](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.7262).
- [14] Peter Y. Yu i Manuel Cardona. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. 4 wyd. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010. ISBN: 978-3-642-00710-1. DOI: [10.1007/978-3-642-00710-1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-00710-1).
- [15] O. Madelung, U. Rössler i M. Schulz, red. *II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*. T. 41B. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Springer, 2002. ISBN: 978-3-540-31359-5. DOI: [10.1007/b71137](https://doi.org/10.1007/b71137).
- [16] D. J. Norris i M. G. Bawendi. “Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots”. W: *Physical Review B* 53.24 (czerwiec 1996), s. 16338–16346. ISSN: 1095-3795. DOI: [10.1103/physrevb.53.16338](https://doi.org/10.1103/physrevb.53.16338).
- [17] B. K. Ridley. *Quantum Processes in Semiconductors*. Oxford, England, UK: OUP, sierpień 2013. ISBN: 978-0-19967721-4. URL: <https://lab.semi.ac.cn/library/upload/files/2016/9/2795621409.pdf>.
- [18] J. J. Sakurai i Jim Napolitano. *Modern Quantum Mechanics*. Cambridge, England, UK: Cambridge University Press, wrzesień 2020. ISBN: 978-1-10858728-0. DOI: [10.1017/9781108587280](https://doi.org/10.1017/9781108587280).
- [19] Heinz Kalt i Claus F. Klingshirn. *Semiconductor Optics 1*. Cham, Switzerland: Springer International Publishing. ISBN: 978-3-030-24152-0. URL: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-030-24152-0>.
- [20] Hartmut Haug i Stephan W. Koch. *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*. Singapore: World Scientific Publishing Company, styczeń 2009. ISBN: 978-981-283-883-4. DOI: [10.1142/7184](https://doi.org/10.1142/7184).

- [21] A. P. Alivisatos. “Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals”. W: *Science* 271.5251 (1996), s. 933–937. DOI: [10.1126/science.271.5251.933](https://doi.org/10.1126/science.271.5251.933).
- [22] Alexander L. Efros i Mikhail Rosen. “The Electronic Structure of Semiconductor Nanocrystals”. W: *Annual Review of Materials Science* 30 (2000), s. 475–521. DOI: [10.1146/annurev.matsci.30.1.475](https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.475).
- [23] Thompson Klimov. *Nanocrystal Quantum Dots*. Andover, England, UK: Taylor & Francis, grudzień 2017. ISBN: 978-1-31521863-2.
- [24] Andrey L. Rogach. *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots: Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications*. Vienna: Springer Vienna, 2008. ISBN: 978-3-211-75237-1. DOI: [10.1007/978-3-211-75237-1](https://doi.org/10.1007/978-3-211-75237-1).
- [25] Jui-Che Lee, Jeng-Da Chai i Shiang-Tai Lin. “Assessment of Density Functional Methods for Exciton Binding Energies and Related Optoelectronic Properties”. W: *RSC Advances* 5.123 (2015), s. 101370–101376. DOI: [10.1039/C5RA20085G](https://doi.org/10.1039/C5RA20085G).
- [26] Jacques I. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors*. Courier Corporation, 2012. ISBN: 978-0-48613870-1.
- [27] A. D. Yoffe. “Semiconductor quantum dots and related systems: Electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems”. W: *Advances in Physics* 50.1 (styczeń 2001). ISSN: 1015-3872. URL: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018730010006608>.
- [28] S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret i Al. L. Efros. “Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure”. W: *Nat. Mater.* 10 (grudzień 2011), s. 936–941. ISSN: 1476-4660. DOI: [10.1038/nmat3145](https://doi.org/10.1038/nmat3145).
- [29] Burak Guzelturk, Matthew Pelton, Murat Olutas i Hilmi Volkan Demir. “Giant Modal Gain Coefficients in Colloidal II–VI Nanoplatelets”. W: *Nano Letters* 19.4 (2019), s. 2778–2783. DOI: [10.1021/acs.nanolett.8b03891](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b03891).
- [30] Emmanuel Lhuillier, Stéphane Pedetti, Sébastien Ithurria, Benjamin Nadal, Hélène Heuclin i Benoît Dubertret. “Two-Dimensional Colloidal Metal Chalcogenide Semiconductors: Synthesis, Spectroscopy, and Applications”. W: *Accounts of Chemical Research* 48.1 (2015), s. 22–30. DOI: [10.1021/ar500326c](https://doi.org/10.1021/ar500326c).
- [31] Z. Zhang i in. “Manipulation of the Optical Properties of Colloidal 2D Nanoplatelets”. W: *Advanced Photonics Research* 2.7 (2021), s. 2100045. DOI: [10.1002/adpr.202100045](https://doi.org/10.1002/adpr.202100045).

- [32] Alexander W. Achtstein, Andrei Schliwa, Anatol Prudnikau, Marya Hardzei, Mikhail V. Artemyev, Christian Thomsen i Ulrike Woggon. “Electronic Structure and Exciton–Phonon Interaction in Two-Dimensional Colloidal CdSe Nanosheets”. W: *Nano Letters* 12.6 (2012), s. 3151–3157. DOI: [10.1021/nl301071n](https://doi.org/10.1021/nl301071n).
- [33] A. Naeem, F. Masia, S. Christodoulou, I. Moreels, P. Borri i W. Langbein. “Giant exciton oscillator strength and radiatively limited dephasing in two-dimensional platelets”. W: *Physical Review B* 91.12 (2015), 121302(R). DOI: [10.1103/PhysRevB.91.121302](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.121302).
- [34] Sotirios Christodoulou, Juan I. Climente, Josep Planelles, Rosaria Brescia, Mirko Prato, Beatriz Martn-Garca, Ali Hossain Khan i Iwan Moreels. “Chloride-Induced Thickness Control in CdSe Nanoplatelets”. W: *Nano Lett.* 18.10 (październik 2018), s. 6248–6254. ISSN: 1530-6984. DOI: [10.1021/acs.nanolett.8b02361](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b02361).
- [35] Jin Joo, Jae Sung Son, Soon Gu Kwon, Jung Ho Yu i Taeghwan Hyeon. “Low-Temperature Solution-Phase Synthesis of Quantum Well Structured CdSe Nanoribbons”. W: *J. Am. Chem. Soc.* 128.17 (maj 2006), s. 5632–5633. ISSN: 0002-7863. DOI: [10.1021/ja0601686](https://doi.org/10.1021/ja0601686).
- [36] Sandrine Ithurria i Benoit Dubertret. “Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level (Zinc-Blende Structure)”. W: *Journal of the American Chemical Society* 130.49 (2008), s. 16504–16505. DOI: [10.1021/ja807724e](https://doi.org/10.1021/ja807724e).
- [37] Wooje Cho, Siyoung Kim, Igor Coropceanu, Vishwas Srivastava, Benjamin T. Diroll, Abhijit Hazarika, Igor Fedin, Giulia Galli, Richard D. Schaller i Dmitri V. Talapin. “Direct Synthesis of Six-Monolayer (1.9 nm) Thick Zinc-Blende CdSe Nanoplatelets Emitting at 585 nm”. W: *Chemistry of Materials* 30.15 (2018), s. 4893–4897. DOI: [10.1021/acs.chemmater.8b02489](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02489).
- [38] Savas Delikanli, Guannan Yu, Aydan Yeltik, Sumanta Bose, Talha Erdem, Junhong Yu, Onur Erdem, Manoj Sharma, Vijay Kumar Sharma, Ulviyya Quliyeva, Sushant Shendre, Cuong Dang, Dao Hua Zhang, Tze Chien Sum, Weijun Fan i Hilmi Volkan Demir. “Ultrathin Highly Luminescent Two-Monolayer Colloidal CdSe Nanoplatelets”. W: *Adv. Funct. Mater.* 29.35 (lipiec 2019), s. 1901028. ISSN: 1616-3028. DOI: [10.1002/adfm.201901028](https://doi.org/10.1002/adfm.201901028).
- [39] J. Yu i in. “Optical Properties and Applications of Two-Dimensional CdSe Nanoplatelets”. W: *InfoMat* 3.5 (2020), s. 432–461. DOI: [10.1002/inf2.12106](https://doi.org/10.1002/inf2.12106).

-
- [40] Dae-Eun Yoon, Ho-Jin Kim, Jong-Soo Lee, Jongnam Kim, Tae-Gon Kim, Sang Hoon Lee, Taeghwan Hyeon, Unyong Jeong i Bongsoo Kim. “Atomistics of Asymmetric Lateral Growth of Colloidal Zincblende CdSe Nanoplatelets”. W: *Chemistry of Materials* 33.12 (2021), s. 4813–4820. DOI: [10.1021/acs.chemmater.1c00563](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00563).
 - [41] Peng Xiao i in. “Emergence of Nanoplatelet Light-Emitting Diodes”. W: *Materials* 11.8 (2018), s. 1376. DOI: [10.3390/ma11081376](https://doi.org/10.3390/ma11081376).
 - [42] Y. Guo i in. “Light-Emitting Diodes Based on Two-Dimensional Nanoplatelets”. W: *Research* 2022 (2022), s. 9857943. DOI: [10.34133/2022/9857943](https://doi.org/10.34133/2022/9857943).
 - [43] Yusuf Kelestemur, Yevhen Shynkarenko i in. “Colloidal CdSe Quantum Wells with Graded Shell Composition for Low-Threshold ASE and Highly Efficient Electroluminescence”. W: *ACS Nano* 13.12 (2019), s. 13899–13909. DOI: [10.1021/acsnano.9b05313](https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05313).
 - [44] Emek G. Durmusoglu, Sujuan Hu i in. “High External Quantum Efficiency Light-Emitting Diodes Enabled by Advanced Heterostructures of Type-II Nanoplatelets”. W: *ACS Nano* 17.8 (2023), s. 7636–7647. DOI: [10.1021/acsnano.3c00046](https://doi.org/10.1021/acsnano.3c00046).
 - [45] G. Bastard. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*. New York, NY (USA); John Wiley i Sons Inc., styczeń 1990. URL: <https://www.osti.gov/biblio/5095386>.
 - [46] Neil W. Ashcroft i N. David Mermin. *Solid State Physics*. New York, NY, USA: Holt, 1976. ISBN: 978-0-03083993-1. URL: <https://dn790006.ca.archive.org/0/items/AshcroftSolidState/AshcroftSolidState.pdf>.
 - [47] Heinz Kalt i Claus F. Klingshirn. *Semiconductor Optics 2: Dynamics, High-Excitation Effects, and Basics of Applications*. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2024. ISBN: 978-3-031-51296-4. URL: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-031-51296-4>.
 - [48] M. J. Caldas, A. Fazzio i Alex Zunger. “A universal trend in the binding energies of deep impurities in semiconductors”. W: *Applied Physics Letters* 45.6 (1984), s. 671–673. DOI: [10.1063/1.95351](https://doi.org/10.1063/1.95351).
 - [49] John H. Davies. *The Physics of Low-dimensional Semiconductors: An Introduction*. Cambridge, England, UK: Cambridge University Press, 1998. ISBN: 978-0-52148491-6. URL: <https://macbeth.if.usp.br/~gusev/Davies.pdf>.
 - [50] Paul Harrison i Alex Valavanis. *Quantum Wells, Wires and Dots*. Kwiecień 2016. ISBN: 978-1-11892336-8. DOI: [10.1002/9781118923337](https://doi.org/10.1002/9781118923337).

-
- [51] H. Fröhlich i J. O'Dwyer. "Time Dependence of Electronic Processes in Dielectrics". W: *Proceedings of the Physical Society. Section A* 63.2 (1950), s. 81–105. DOI: [10.1088/0370-1298/63/2/301](https://doi.org/10.1088/0370-1298/63/2/301).
- [52] A. R. Beattie i P. T. Landsberg. "Auger Effect in Semiconductors". W: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 249.1256 (1959), s. 16–29. DOI: [10.1098/rspa.1959.0003](https://doi.org/10.1098/rspa.1959.0003).
- [53] W. Shockley i W. T. Read. "Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons". W: *Physical Review* 87.5 (1952), s. 835–842. DOI: [10.1103/PhysRev.87.835](https://doi.org/10.1103/PhysRev.87.835).
- [54] R. N. Hall. "Electron-Hole Recombination in Germanium". W: *Phys. Rev.* 87.2 (lipiec 1952), s. 387. DOI: [10.1103/PhysRev.87.387](https://doi.org/10.1103/PhysRev.87.387).
- [55] V. N. Abakumov, V. I. Perel i I. N. Yassievich. *Nonradiative Recombination in Semiconductors*. Oxford, England, UK: Elsevier, 1991. ISBN: 978-0-44460082-0. URL: <https://searchworks.stanford.edu/view/1964620>.
- [56] Peter T. Landsberg. *Recombination in Semiconductors*. Październik 2003. ISBN: 978-0-521-54343-9. URL: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2003rese.book.....L/abstract>.
- [57] Jonathan Mooney, Michael M. Krause, Jonathan I. Saari i Patanjali Kambhampati. "Challenge to the deep-trap model of the surface in semiconductor nanocrystals". W: *Phys. Rev. B* 87.8 (luty 2013), s. 081201. DOI: [10.1103/PhysRevB.87.081201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.081201).
- [58] Joshua Jortner. "Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules". W: *J. Chem. Phys.* 64.12 (czerwiec 1976), s. 4860–4867. ISSN: 0021-9606. DOI: [10.1063/1.432142](https://doi.org/10.1063/1.432142).
- [59] Timothy Mack, Lakshay Jethi i Patanjali Kambhampati. "Strategy for Exploiting Self-Trapped Excitons in Semiconductor Nanocrystals for White Light Generation". W: *ACS Photonics* 6.5 (maj 2019), s. 1118–1124. DOI: [10.1021/acsphotonics.9b00212](https://doi.org/10.1021/acsphotonics.9b00212).
- [60] Victor I. Klimov. "Quantization of Multiparticle Auger Rates in Semiconductor Quantum Dots". W: *Science* 287.5455 (2000), s. 1011–1013. DOI: [10.1126/science.287.5455.1011](https://doi.org/10.1126/science.287.5455.1011).
- [61] Alexander L. Efros i David J. Nesbitt. "Origin and control of blinking in quantum dots". W: *Nature Nanotechnology* 11.8 (2016), s. 661–671. DOI: [10.1038/nnano.2016.140](https://doi.org/10.1038/nnano.2016.140).

-
- [62] Gangcheng Yuan, Daniel E. Gmez, Nicholas Kirkwood, Klaus Boldt i Paul Mulyaney. “Two Mechanisms Determine Quantum Dot Blinking”. W: *ACS Nano* 12.4 (kwiecień 2018), s. 3397–3405. ISSN: 1936-0851. DOI: [10.1021/acsnano.7b09052](https://doi.org/10.1021/acsnano.7b09052).
- [63] Lintao Peng, Matthew Otten, Abhijit Hazarika, Igor Coropceanu, Moritz Cygorek, Gary P. Wiederrecht, Pawel Hawrylak, Dmitri V. Talapin i Xuedan Ma. “Bright trion emission from semiconductor nanoplatelets”. W: *Phys. Rev. Mater.* 4 (5 maj 2020), s. 056006. DOI: [10.1103/PhysRevMaterials.4.056006](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.056006).
- [64] Qiuyang Li i Tianquan Lian. “Area-and Thickness-Dependent Biexciton Auger Recombination in Colloidal CdSe Nanoplatelets: Breaking the “Universal Volume Scaling Law””. W: *Nano Lett.* 17.5 (maj 2017), s. 3152–3158. ISSN: 1530-6984. DOI: [10.1021/acs.nanolett.7b00587](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00587).
- [65] Claus F. Klingshirn. *Semiconductor Optics*. 4 wyd. Springer, 2012. ISBN: 978-3-642-28361-1. DOI: [10.1007/978-3-642-28362-8](https://doi.org/10.1007/978-3-642-28362-8).
- [66] Peter Atkins, Julio de Paula i James Keeler. *Atkins’ Physical Chemistry*. 11th. Oxford: Oxford University Press, 2018. ISBN: 978-0-19876986-6.
- [67] J. van Driel, I. S. Nikolaev, P. Vergeer i W. L. Vos. “Statistical analysis of time-resolved emission from ensembles of semiconductor quantum dots: Interpretation of exponential decay models”. W: *Physical Review B* 75.3 (styczeń 2007), s. 035329. DOI: [10.1103/PhysRevB.75.035329](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.035329).
- [68] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris i L. E. Brus. “Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals”. W: *Nature* 383.6603 (1996), s. 802–804. DOI: [10.1038/383802a0](https://doi.org/10.1038/383802a0).
- [69] Al. L. Efros i M. Rosen. “Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot”. W: *Phys. Rev. Lett.* 78.6 (luty 1997), s. 1110–1113. DOI: [10.1103/PhysRevLett.78.1110](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1110).
- [70] B. P. Zhang, Y. Q. Li, T. Yasuda, W. X. Wang, Y. Segawa, K. Edamatsu i T. Itoh. “Intermittent photoluminescence and thermal ionization of ZnCdSe/ZnSe quantum dots grown by molecular beam epitaxy”. W: *Applied Physics Letters* 73.9 (sierpień 1998), s. 1266–1268. ISSN: 1077-3118. DOI: [10.1063/1.122370](https://doi.org/10.1063/1.122370).
- [71] D. Bertram, M. C. Hanna i A. J. Nozik. “Two color blinking of single strain-induced GaAs quantum dots”. W: *Applied Physics Letters* 74.18 (maj 1999), s. 2666–2668. ISSN: 1077-3118. DOI: [10.1063/1.123932](https://doi.org/10.1063/1.123932).

- [72] Marcel Bruchez, Mario Moronne, Peter Gin, Shimon Weiss i A. Paul Alivisatos. “Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels”. W: *Science* 281.5385 (wrzesień 1998), s. 2013–2016. ISSN: 1095-9203. DOI: [10.1126/science.281.5385.2013](https://doi.org/10.1126/science.281.5385.2013).
- [73] Warren C. W. Chan i Shuming Nie. “Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection”. W: *Science* 281.5385 (wrzesień 1998), s. 2016–2018. ISSN: 1095-9203. DOI: [10.1126/science.281.5385.2016](https://doi.org/10.1126/science.281.5385.2016).
- [74] Piernicola Spinicelli, Stéphanie Buil, Xavier Quélin, Benoit Mahler, Benoit Dubertret i Jean-Pierre Hermier. “Bright and Grey States in CdSe-CdS Nanocrystals Exhibiting Strongly Reduced Blinking”. W: *Physical Review Letters* 102.13 (2009), s. 136801. DOI: [10.1103/PhysRevLett.102.136801](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.136801).
- [75] qutools GmbH. *quTAU / quPSI Manual. Time-to-Digital Converter*. 4.0. Accessed: 2026-04-02. qutools GmbH. Munich, Germany, kwiecień 2016. URL: https://www.qutools.com/files/quTAU_release/quTAU_docu_4.0.pdf.
- [76] Thomas Stanley Bischof. “On the origin of photons : understanding excitons and multiexcitons in colloidal semiconductor nanocrystals”. Rozprawa doktorska. Massachusetts Institute of Technology, 2015. URL: <https://dspace.mit.edu/handle/1721.1/101453>.
- [77] Christophe Galland, Yagnaseni Ghosh, Andrea Steinbrck, Milan Sykora, Jennifer A. Hollingsworth, Victor I. Klimov i Han Htoon. “Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots”. W: *Nature* 479 (listopad 2011), s. 203–207. ISSN: 1476-4687. DOI: [10.1038/nature10569](https://doi.org/10.1038/nature10569).
- [78] Adam Olejniczak, Ryan Rich, Zygmunt Gryczyński i Bartłomiej Cichy. “Non-excitonic defect-assisted radiative transitions are responsible for new D-type blinking in ternary quantum dots”. W: *Nanoscale Horizons* 7.1 (2022), s. 63–76. DOI: [10.1039/D1NH00424G](https://doi.org/10.1039/D1NH00424G).
- [79] M-E. Pistol, P. Castrillo, D. Hessman, J. A. Prieto i L. Samuelson. “Random telegraph noise in photoluminescence from individual self-assembled quantum dots”. W: *Physical Review B* 59.16 (kwiecień 1999), s. 10725–10729. ISSN: 1095-3795. DOI: [10.1103/physrevb.59.10725](https://doi.org/10.1103/physrevb.59.10725).
- [80] Pavel A. Frantsuzov, Sndor Volkn-Kacs i Bolizsr Jank. “Model of Fluorescence Intermittency of Single Colloidal Semiconductor Quantum Dots Using Multiple Recombination Centers”. W: *Phys. Rev. Lett.* 103.20 (listopad 2009), s. 207402. DOI: [10.1103/PhysRevLett.103.207402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.207402).

-
- [81] S. B. Zhang, Su-Huai Wei i Alex Zunger. “Stabilization of Ternary Compounds via Ordered Arrays of Defect Pairs”. W: *Phys. Rev. Lett.* 78.21 (maj 1997), s. 4059–4062. DOI: [10.1103/PhysRevLett.78.4059](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4059).
 - [82] B. Cichy, R. Rich, A. Olejniczak, Z. Gryczynski i W. Strek. “Two blinking mechanisms in highly confined AgInS₂ and AgInS₂/ZnS quantum dots evaluated by single particle spectroscopy”. W: *Nanoscale* 8.7 (luty 2016), s. 4151–4159. ISSN: 2040-3364. DOI: [10.1039/C5NR07992F](https://doi.org/10.1039/C5NR07992F).
 - [83] Tho Chevallier, Gilles Le Blevenc i Frdric Chandezon. “Photoluminescence properties of AgInS₂–ZnS nanocrystals: the critical role of the surface”. W: *Nanoscale* 8.14 (marzec 2016), s. 7612–7620. ISSN: 2040-3364. DOI: [10.1039/C5NR07082A](https://doi.org/10.1039/C5NR07082A).
 - [84] Noh Soo Han, Hee Chang Yoon, Seonghyun Jeong, Ji Hye Oh, Seung Min Park, Young Rag Do i Jae Kyu Song. “Origin of highly efficient photoluminescence in AgIn₅S₈ nanoparticles”. W: *Nanoscale* 9.29 (lipiec 2017), s. 10285–10291. ISSN: 2040-3364. DOI: [10.1039/C7NR02380D](https://doi.org/10.1039/C7NR02380D).
 - [85] Mao Ye i Peter C. Searson. “Blinking in quantum dots: The origin of the grey state and power law statistics”. W: *Phys. Rev. B* 84.12 (wrzesień 2011), s. 125317. DOI: [10.1103/PhysRevB.84.125317](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.125317).
 - [86] Jianhui Sun, Michio Ikezawa, Xiuying Wang, Pengtao Jing, Haibo Li, Jialong Zhao i Yasuaki Masumoto. “Photocarrier recombination dynamics in ternary chalcogenide CuInS₂ quantum dots”. W: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17.18 (kwiecień 2015), s. 11981–11989. ISSN: 1463-9076. DOI: [10.1039/C5CP00034C](https://doi.org/10.1039/C5CP00034C).
 - [87] Stephan Lany i Alex Zunger. “Intrinsic DX Centers in Ternary Chalcopyrite Semiconductors”. W: *Phys. Rev. Lett.* 100.1 (styczeń 2008), s. 016401. DOI: [10.1103/PhysRevLett.100.016401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.016401).
 - [88] Stephan Lany i Alex Zunger. “Light-and bias-induced metastabilities in Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells caused by the (VSe-VCu) vacancy complex”. W: *J. Appl. Phys.* 100.11 (grudzień 2006), s. 113725. ISSN: 0021-8979. DOI: [10.1063/1.2388256](https://doi.org/10.1063/1.2388256).
 - [89] Dharmendar Kumar Sharma, Shuzo Hirata, Lukasz Bujak, Vasudevanpillai Biju, Tatsuya Kameyama, Marino Kishi, Tsukasa Torimoto i Martin Vacha. “Single-particle spectroscopy of I–III–VI semiconductor nanocrystals: spectral diffusion and suppression of blinking by two-color excitation”. W: *Nanoscale* 8.28 (lipiec 2016), s. 13687–13694. ISSN: 2040-3364. DOI: [10.1039/C6NR03950B](https://doi.org/10.1039/C6NR03950B).

- [90] Masanori Sakamoto, Koki Inoue, Makoto Okano, Masaki Saruyama, Sungwon Kim, Yeong-Gi So, Koji Kimoto, Yoshihiko Kanemitsu i Toshiharu Teranishi. “Light-stimulated carrier dynamics of CuInS₂/CdS heterotetrapod nanocrystals”. W: *Nano-scale* 8.18 (maj 2016), s. 9517–9520. ISSN: 2040-3364. DOI: [10.1039/C6NR01097K](https://doi.org/10.1039/C6NR01097K).
- [91] Stijn O. M. Hinterding, Mark J. J. Mangnus, P. Tim Prins, Huygen J. Jbsis, Serena Busatto, Danil Vanmaekelbergh, Celso de Mello Donega i Freddy T. Rabouw. “Unusual Spectral Diffusion of Single CuInS₂ Quantum Dots Sheds Light on the Mechanism of Radiative Decay”. W: *Nano Lett.* 21.1 (styczeń 2021), s. 658–665. ISSN: 1530-6984. DOI: [10.1021/acs.nanolett.0c04239](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c04239).
- [92] Stijn O. M. Hinterding, Bastiaan B. V. Salzmans, Sander J. W. Vonk, Daniel Vanmaekelbergh, Bert M. Weckhuysen, Eline M. Hutter i Freddy T. Rabouw. “Single Trap States in Single CdSe Nanoplatelets”. W: *ACS Nano* 15.4 (2021), s. 7216–7225. DOI: [10.1021/acsnano.1c00481](https://doi.org/10.1021/acsnano.1c00481).
- [93] Wolfram Koch i Max C. Holthausen. *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*. Lipiec 2001. ISBN: 978-3-52730372-4. DOI: [10.1002/3527600043](https://doi.org/10.1002/3527600043).
- [94] Kieron Burke i friends. “The ABC of DFT”. W: *Department of Chemistry, University of California* 40 (2007). URL: <https://dft.uci.edu/doc/g1.pdf>.
- [95] Clémence Corminboeuf, Fabien Tran i Jacques Weber. “The role of density functional theory in chemistry: Some historical landmarks and applications to zeolites”. W: *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 762.1–3 (kwiecień 2006), s. 1–7. ISSN: 0166-1280. DOI: [10.1016/j.theochem.2005.07.036](https://doi.org/10.1016/j.theochem.2005.07.036).
- [96] Ira N. Levine. *Quantum Chemistry (6th Edition)*. 6 wyd. Upper Saddle River, NJ: Pearson, 2009. ISBN: 978-0-13613106-9.
- [97] P. Hohenberg i W. Kohn. “Inhomogeneous Electron Gas”. W: *Physical Review* 136.3B (listopad 1964), B864–B871. ISSN: 0031-899X. DOI: [10.1103/physrev.136.b864](https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864).
- [98] W. Kohn i L. J. Sham. “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”. W: *Physical Review* 140.4A (listopad 1965), A1133–A1138. ISSN: 0031-899X. DOI: [10.1103/physrev.140.a1133](https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133).
- [99] Walter J. Stevens, Morris Krauss, Harold Basch i Paul G. Jasien. “Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms”. W: *Can. J. Chem.* (luty 2011). DOI: [10.1139/v92-085](https://doi.org/10.1139/v92-085).
- [100] David S. Sholl i Janice A. Steckel. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Hoboken, NJ, USA: Wiley, sierpień 2009. ISBN: 978-0-470-44771-0.

-
- [101] Axel D. Becke. “A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories”. W: *The Journal of Chemical Physics* 98.2 (1993), s. 1372–1377. DOI: [10.1063/1.464304](https://doi.org/10.1063/1.464304).
- [102] John P. Perdew i Yue Wang. “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”. W: *Physical Review B* 45.23 (1992), s. 13244–13249. DOI: [10.1103/PhysRevB.45.13244](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244).
- [103] Zeng-hui Yang, Mark R. Pederson i John P. Perdew. “Full self-consistency in the Fermi-orbital self-interaction correction”. W: *Phys. Rev. A* 95.5 (maj 2017), s. 052505. DOI: [10.1103/PhysRevA.95.052505](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.95.052505).
- [104] Pter Pulay. “Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration”. W: *Chem. Phys. Lett.* 73.2 (lipiec 1980), s. 393–398. ISSN: 0009-2614. DOI: [10.1016/0009-2614\(80\)80396-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80396-4).
- [105] Chris G. Van de Walle i Jörg Neugebauer. “First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides”. W: *Journal of Applied Physics* 95.8 (2004), s. 3851–3879. DOI: [10.1063/1.1682673](https://doi.org/10.1063/1.1682673).
- [106] Mike C. Payne, Mike P. Teter, David C. Allan, T. Arias i J. D. Joannopoulos. “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients”. W: *Reviews of Modern Physics* 64.4 (1992), s. 1045–1097. DOI: [10.1103/RevModPhys.64.1045](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045).
- [107] Guy Makov i Mike C. Payne. “Periodic boundary conditions in ab initio calculations”. W: *Physical Review B* 51.7 (1995), s. 4014–4022. DOI: [10.1103/PhysRevB.51.4014](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.4014).
- [108] Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. ISBN: 9780521782852. DOI: [10.1017/CB09780511805769](https://doi.org/10.1017/CB09780511805769).
- [109] Hendrik J. Monkhorst i James D. Pack. “Special Points for Brillouin-Zone Integrations”. W: *Physical Review B* 13.12 (1976), s. 5188–5192. DOI: [10.1103/PhysRevB.13.5188](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188).
- [110] C. Persson, Y. -J. Zhao, S. Lany i Alex Zunger. “n-type doping of CuInSe₂ and CuGaSe₂: Defect energetics and chemical trends”. W: *Physical Review B* 72.3 (2005), s. 035211. DOI: [10.1103/PhysRevB.72.035211](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.035211).
- [111] J. F. Janak. “Proof that $\partial E/\partial n_i = \epsilon_i$ in density-functional theory”. W: *Phys. Rev. B* 18 (12 grudzień 1978), s. 7165–7168. DOI: [10.1103/PhysRevB.18.7165](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.7165).
- [112] Kieron Burke. “Perspective on density functional theory”. W: *The Journal of Chemical Physics* 136.15 (2012), s. 150901. DOI: [10.1063/1.4704546](https://doi.org/10.1063/1.4704546).

- [113] Narbe Mardirossian i Martin Head-Gordon. “Thirty years of density functional theory in computational chemistry: An overview and extensive assessment of 200 density functionals”. W: *Molecular Physics* 115.19 (2017), s. 2315–2372. DOI: [10.1080/00268976.2017.1333644](https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1333644).
- [114] R. O. Jones. “Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future”. W: *Reviews of Modern Physics* 87.3 (2015), s. 897–923. DOI: [10.1103/RevModPhys.87.897](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.87.897).
- [115] Stefan Grimme, Jens Antony, Stephan Ehrlich i Helge Krieg. “A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu”. W: *The Journal of Chemical Physics* 132.15 (2010), s. 154104. DOI: [10.1063/1.3382344](https://doi.org/10.1063/1.3382344).
- [116] Ji Klime i Angelos Michaelides. “Perspective: Advances and challenges in treating van der Waals dispersion forces in density functional theory”. W: *J. Chem. Phys.* 137.12 (wrzesień 2012). ISSN: 0021-9606. DOI: [10.1063/1.4754130](https://doi.org/10.1063/1.4754130).
- [117] Christoph Freysoldt, Jörg Neugebauer i Chris G. Van de Walle. “First-principles calculations for point defects in solids”. W: *Reviews of Modern Physics* 86.1 (2014), s. 253–305. DOI: [10.1103/RevModPhys.86.253](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.86.253).
- [118] Christine L Bailey, David O Scanlon, Justin S J McCaw, Robert G Egdell i Nicholas M Harrison. “Calculating charged defects using CRYSTAL”. W: *Journal of Physics: Conference Series* 242.1 (wrzesień 2010), s. 012004. DOI: [10.1088/1742-6596/242/1/012004](https://doi.org/10.1088/1742-6596/242/1/012004).
- [119] Christoph Freysoldt, Jörg Neugebauer i Chris G. Van de Walle. “Fully Ab Initio Finite-Size Corrections for Charged-Defect Supercell Calculations”. W: *Physical Review Letters* 102.1 (2009), s. 016402. DOI: [10.1103/PhysRevLett.102.016402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.016402).
- [120] Mit H. Naik i Manish Jain. “CoFFEE: Corrections For Formation Energy and Eigenvalues for charged defect simulations”. W: *Comput. Phys. Commun.* 226 (maj 2018), s. 114–126. ISSN: 0010-4655. DOI: [10.1016/j.cpc.2018.01.011](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.01.011).
- [121] C. Bouet, M. D. Tessier, S. Ithurria, B. Mahler, B. Nadal i B. Dubertret. “Two-Dimensional Growth of CdSe Nanocrystals, from Nanoplatelets to Nanosheets”. W: *Chemistry of Materials* 25.4 (2013), s. 639–645. DOI: [10.1021/cm304080q](https://doi.org/10.1021/cm304080q).
- [122] J. C. van der Bok, F. P. García de Arquer, R. J. A. van Dijk-Moes, M. A. van Huis, A. J. Houtepen i J. J. Geuchies. “In Situ Optical and X-ray Spectroscopy Reveals Evolution of CdSe Nanoplatelet Precursors and the Role of Acetate”. W: *Journal of the American Chemical Society* 144.33 (2022), s. 15033–15045. DOI: [10.1021/jacs.2c00423](https://doi.org/10.1021/jacs.2c00423).

- [123] Andreas Riedinger, Florian D. Ott, Aniket Mule, Sergio Mazzotti, Philippe N. Knüsel, Stephan J. P. Kress, Ferry Prins, Steven C. Erwin i David J. Norris. “An intrinsic growth instability in isotropic materials leads to quasi-two-dimensional nanoplatelets”. W: *Nature Materials* 16.7 (lipiec 2017), s. 743–748. DOI: [10.1038/nmat4889](https://doi.org/10.1038/nmat4889).
- [124] Ali Hossain Khan, Valerio Pinchetti, Ivo Tanghe, Zhiya Dang, Beatriz Martín-García, Zeger Hens, Dries Van Thourhout, Pieter Geiregat, Sergio Brovelli i Iwan Moreels. “Tunable and Efficient Red to Near-Infrared Photoluminescence by Synergistic Exploitation of Core and Surface Silver Doping of CdSe Nanoplatelets”. W: *Chemistry of Materials* 31 (2019), s. 1450–1459. DOI: [10.1021/acs.chemmater.8b05334](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b05334).
- [125] Mitesh Amin, Farwa Awan, Michael W. Swift, William Girtten, Sean W. O’Neill, Steven C. Erwin, Alexander L. Efros i Todd D. Krauss. “Depth-Dependent Emission from Silver Dopants in Single CdSe Nanoplatelets”. W: *ACS Nano* 20.6 (2026), s. 4648–4662. DOI: [10.1021/acsnano.5c11745](https://doi.org/10.1021/acsnano.5c11745).
- [126] Guillaume H. V. Bertrand, Anatolii Polovitsyn, Sotirios Christodoulou, Ali Hossain Khan i Iwan Moreels. “Shape Control of Zincblende CdSe Nanoplatelets”. W: *Chemical Communications* 52.80 (wrzesień 2016), s. 11975–11978. DOI: [10.1039/C6CC05705E](https://doi.org/10.1039/C6CC05705E).
- [127] Igor Fedin i Dmitri V. Talapin. “Colloidal CdSe Quantum Rings”. W: *J. Am. Chem. Soc.* 138.31 (sierpień 2016), s. 9771–9774. ISSN: 0002-7863. DOI: [10.1021/jacs.6b05862](https://doi.org/10.1021/jacs.6b05862).
- [128] Piotr Zemojtel, Bartłomiej Cichy i Wiesław Strek. “Fine tuning of the spectroscopic properties of semiconductor CdSe nanorings by size”. W: *Journal of Molecular Structure* 1351 (2026), s. 144127. ISSN: 0022-2860. DOI: [10.1016/j.molstruc.2025.144127](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.144127).
- [129] Marion Dufour, Eva Izquierdo, Clément Livache, Bertille Martinez, Mathieu G. Silly, Thomas Pons, Emmanuel Lhuillier, Christophe Delerue i Sandrine Ithurria. “Doping as a Strategy to Tune Color of 2D Colloidal Nanoplatelets”. W: *ACS Applied Materials & Interfaces* 11.10 (2019), s. 10128–10134. DOI: [10.1021/acsami.8b18650](https://doi.org/10.1021/acsami.8b18650).
- [130] Ward van der Stam, Max de Graaf, Solrun Gudjonsdottir, Jaco J. Geuchies, Jurgen J. Dijkema, Nicholas Kirkwood, Wiel H. Evers, Alessandro Longo i Arjan J. Houtepen. “Tuning and Probing the Distribution of Cu⁺ and Cu²⁺ Trap States Responsible for Broad-Band Photoluminescence in CuInS₂ Nanocrystals”. W: *ACS Nano* 12.11 (październik 2018), s. 11244–11253. ISSN: 1936-086X. DOI: [10.1021/acsnano.8b05843](https://doi.org/10.1021/acsnano.8b05843).

- [131] Junhong Yu, Sujuan Hu, Huayu Gao, Savas Delikanli, Baiquan Liu, Jacek J. Jasieniak, Manoj Sharma i Hilmi Volkan Demir. “Observation of Phonon Cascades in Cu-Doped Colloidal Quantum Wells”. W: *Nano Letters* 22.24 (2022), s. 10224–10231. DOI: [10.1021/acs.nanolett.2c03427](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c03427).
- [132] David J. Norris, Alexander L. Efros i Steven C. Erwin. “Doped Nanocrystals”. W: *Science* 319.5871 (2008), s. 1776–1779. DOI: [10.1126/science.1143802](https://doi.org/10.1126/science.1143802).
- [133] Florian D. Ott, Leo L. Spiegel, David J. Norris i Steven C. Erwin. “Microscopic Theory of Cation Exchange in CdSe Nanocrystals”. W: *Physical Review Letters* 113.15 (2014), s. 156803. DOI: [10.1103/PhysRevLett.113.156803](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.156803).
- [134] Baiquan Liu, Manoj Sharma, Junhong Yu, Lin Wang, Sushant Shendre, Ashma Sharma, Merve Izmir, Savas Delikanli, Yemliha Altintas, Cuong Dang, Handong Sun i Hilmi Volkan Demir. “Management of electroluminescence from silver-doped colloidal quantum well light-emitting diodes”. W: *Cell Reports Physical Science* 3.5 (2022), s. 100860. ISSN: 2666-3864. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.100860>.
- [135] Manoj Sharma, Kivanc Gungor, Aydan Yeltik, Murat Olutas, Burak Guzelturk, Yusuf Kelestemur, Talha Erdem, Savas Delikanli, James R. McBride i Hilmi Volkan Demir. “Near-Unity Emitting Copper-Doped Colloidal Semiconductor Quantum Wells for Luminescent Solar Concentrators”. W: *Advanced Materials* 29.30 (czerwiec 2017). ISSN: 1521-4095. DOI: [10.1002/adma.201700821](https://doi.org/10.1002/adma.201700821).
- [136] Manoj Sharma, Murat Olutas, Aydan Yeltik, Yusuf Kelestemur, Ashma Sharma, Savas Delikanli, Burak Guzelturk, Kivanc Gungor, James R. McBride i Hilmi Volkan Demir. “Understanding the Journey of Dopant Copper Ions in Atomically Flat Colloidal Nanocrystals of CdSe Nanoplatelets Using Partial Cation Exchange Reactions”. W: *Chemistry of Materials* 30.10 (maj 2018), s. 3265–3275. ISSN: 1520-5002. DOI: [10.1021/acs.chemmater.8b00196](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00196).
- [137] Katarzyna C. Nawrot, Manoj Sharma, Bartłomiej Cichy, Ashma Sharma, Savas Delikanli, Marek Samoć, Hilmi Volkan Demir i Marcin Nyk. “Spectrally Resolved Nonlinear Optical Properties of Doped Versus Undoped Quasi-2D Semiconductor Nanocrystals: Copper and Silver Doping Provokes Strong Nonlinearity in Colloidal CdSe Nanoplatelets”. W: *ACS Photonics* 9.1 (styczeń 2022), s. 256–267. ISSN: 2330-4022. DOI: [10.1021/acsphotonics.1c01456](https://doi.org/10.1021/acsphotonics.1c01456).
- [138] Junhong Yu, Hilmi Volkan Demir i Manoj Sharma. “Optical signatures of lattice strain in chemically doped colloidal quantum wells”. W: *Nature Communications* 16.1 (styczeń 2025). ISSN: 2041-1723. DOI: [10.1038/s41467-025-55984-x](https://doi.org/10.1038/s41467-025-55984-x).

- [139] Mickaël D. Tessier, Clémentine Javaux, Ivan Maksimovic, Vincent Loriette i Benoit Dubertret. “Spectroscopy of Single CdSe Nanoplatelets”. W: *ACS Nano* 6.8 (lipiec 2012), s. 6751–6758. ISSN: 1936-086X. DOI: [10.1021/nm3014855](https://doi.org/10.1021/nm3014855).
- [140] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo i M. G. Bawendi. “Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots”. W: *Phys. Rev. B* 63 (2001), s. 205316. DOI: [10.1103/PhysRevB.63.205316](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.205316).
- [141] Richard G. Neuhauser, Kathryn T. Shimizu, W. K. Woo, Steven A. Empedocles i Mouni G. Bawendi. “Correlation between Fluorescence Intermittency and Spectral Diffusion in Single Semiconductor Quantum Dots”. W: *Phys. Rev. Lett.* 85.18 (2000), s. 3301–3304. DOI: [10.1103/PhysRevLett.85.3301](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.3301).
- [142] A. Najafi, A. Dutta, M. Bartos, F. Böhm, A. van der Est, Z. V. Vardeny, C. J. Brabec, R. Gómez, M. Scharber, N. Gaponik, A. Eychmüller, A. L. Rogach, A. Guchhait, V. I. Klimov, V. I. Arkhipov, S. Brovelli i I. Moreels. “Light-Induced Paramagnetism in Colloidal Ag⁺-Doped CdSe Nanoplatelets”. W: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 12.10 (2021), s. 2659–2666. DOI: [10.1021/acs.jpcllett.1c00398](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c00398).
- [143] Soubhik Ghosh, Anusri Medda i Amitava Patra. “Introducing Ag Dopants into CdSe Nanoplatelets (NPLs) Leads to Effective Charge Separation for Better Photodetector Performance”. W: *Chemistry – An Asian Journal* 19.15 (sierpień 2024). DOI: [10.1002/asia.202400528](https://doi.org/10.1002/asia.202400528).
- [144] K. E. Hughes, D. A. Ruddy, R. L. Brutchey, E. A. Weiss i D. R. Gamelin. “Photodoping and Transient Spectroscopies of Copper-Doped CdSe Quantum Dots”. W: *ACS Nano* 12.7 (2018), s. 7181–7194. DOI: [10.1021/acsnano.7b07879](https://doi.org/10.1021/acsnano.7b07879).
- [145] Kathryn E. Knowles, Kimberly H. Hartstein, Troy B. Kilburn, Arianna Marchioro, Heidi D. Nelson, Patrick J. Whitham i Daniel R. Gamelin. “Luminescent Colloidal Semiconductor Nanocrystals Containing Copper: Synthesis, Photophysics, and Applications”. W: *Chem. Rev.* 116.18 (wrzesień 2016), s. 10820–10851. ISSN: 0009-2665. DOI: [10.1021/acs.chemrev.6b00048](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00048).
- [146] Lifeng Wang, Zongwei Chen, Guijie Liang, Yulu Li, Runchen Lai, Tao Ding i Kaifeng Wu. “Observation of a Phonon Bottleneck in Copper-Doped Colloidal Quantum Dots”. W: *Nature Communications* 10.1 (2019), s. 4532. DOI: [10.1038/s41467-019-12558-y](https://doi.org/10.1038/s41467-019-12558-y).
- [147] Andrew P. Beyler, Igor Coropceanu, Christopher E. Rowland i et al. “Direct Observation of Rapid Discrete Spectral Dynamics in Single Colloidal Quantum Dots”.

- W: *Phys. Rev. Lett.* 111 (2013), s. 177401. DOI: [10.1103/PhysRevLett.111.177401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.177401).
- [148] László Frazer, Jiho Han, Nicholas Kirkwood i Alison M. Funston. “Blinking of CdSe/Cd_{0.33}Zn_{0.67}S semiconductor nanoplatelets”. W: *J. Opt. Soc. Am. B* 40.6 (2023), s. 1550–1558. DOI: [10.1364/JOSAB.487184](https://doi.org/10.1364/JOSAB.487184).
- [149] Heidi D. Nelson, Stijn O. M. Hinterding, Rachel Fainblat, Samuel E. Creutz, Xiaosong Li i Daniel R. Gamelin. “Mid-Gap States and Normal vs Inverted Bonding in Luminescent Cu⁺- and Ag⁺-Doped CdSe Nanocrystals”. W: *Journal of the American Chemical Society* 139.18 (2017), s. 6411–6421. DOI: [10.1021/jacs.7b01924](https://doi.org/10.1021/jacs.7b01924).
- [150] Narayan Pradhan. “Mn-Doped Semiconductor Nanocrystals: 25 Years and Beyond”. W: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 10.10 (2019), s. 2574–2577. DOI: [10.1021/acs.jpclett.9b01107](https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.9b01107).
- [151] Benjamin Sreenan, Beomsoo Lee, Liang Wan, Rong Zeng, Jing Zhao i Xiaosong Zhu. “Review of Mn-Doped Semiconductor Nanocrystals for Time-Resolved Luminescence Biosensing/Imaging”. W: *ACS Applied Nano Materials* 5.12 (2022), s. 17413–17435. DOI: [10.1021/acsanm.2c04337](https://doi.org/10.1021/acsanm.2c04337).
- [152] Vitaly Proshchenko i Yuri Dahnovsky. “Long-lived emission in Mn doped CdS, ZnS, and ZnSe diluted magnetic semiconductor quantum dots”. W: *Chemical Physics* 461 (2015), s. 58–62. DOI: [10.1016/j.chemphys.2015.09.001](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.09.001).
- [153] Savas Delikanli, Mehmet Zafer Akgul, Joseph R. Murphy, Biplob Barman, Yut-sung Tsai, Thomas Scrace, Peiyao Zhang, Berkay Bozok, Pedro Ludwig Hernández-Martínez, Joseph Christodoulides, Alexander N. Cartwright, Athos Petrou i Hilmi Volkan Demir. “Mn²⁺-Doped CdSe/CdS Core/Multishell Colloidal Quantum Wells Enabling Tunable Carrier–Dopant Exchange Interactions”. W: *ACS Nano* 9.12 (2015), s. 12473–12479. DOI: [10.1021/acsnano.5b05903](https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05903).
- [154] Liwei Dai, Christian Strelow, Tobias Kipp, Alf Mews, Iris Benkenstein, Dirk Eifler, Thanh Huyen Vuong, Jabor Rabeah, James McGettrick, Rostyslav Lesyuk i Christian Klinke. “Colloidal Manganese-Doped ZnS Nanoplatelets and Their Optical Properties”. W: *Chemistry of Materials* 33.1 (2021), s. 275–284. DOI: [10.1021/acs.chemmater.0c03755](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c03755).
- [155] Liwei Dai, Abderrezak Torche, Christian Strelow, Tobias Kipp, Thanh Huyen Vuong, Jabor Rabeah, Kevin Oldenburg, Gabriel Bester, Alf Mews, Christian Klinke i Rostyslav Lesyuk. “Role of Magnetic Coupling in Photoluminescence Kinetics of Mn²⁺-Doped ZnS Nanoplatelets”. W: *ACS Applied Materials & Interfaces* 14.16 (2022), s. 18806–18815. DOI: [10.1021/acsaami.1c25191](https://doi.org/10.1021/acsaami.1c25191).

- [156] Liwei Dai, Christian Strelow, Rostyslav Lesyuk, Christian Klink, Tobias Kipp i Alf Mews. “Mn²⁺-Doped ZnSe/ZnS Core/Shell Nanoplatelets as Low-Toxic UV-to-Vis Light-Converters with Enhanced Optical Properties”. W: *ACS Applied Nano Materials* 6.13 (2023), s. 11124–11134. DOI: [10.1021/acsanm.3c00679](https://doi.org/10.1021/acsanm.3c00679).
- [157] T. Goldzak, A. R. McIsaac i T. Van Voorhis. “Colloidal CdSe nanocrystals are inherently defective”. W: *Nature Communications* 12.1 (2021), s. 890. DOI: [10.1038/s41467-021-21153-z](https://doi.org/10.1038/s41467-021-21153-z).
- [158] Michael W. Swift, Alexander L. Efros i Steven C. Erwin. “Controlling light emission from semiconductor nanoplatelets using surface chemistry”. W: *Nature Communications* 15.1 (2024), s. 7737. ISSN: 2041-1723. DOI: [10.1038/s41467-024-51842-4](https://doi.org/10.1038/s41467-024-51842-4).
- [159] Botao Ji, Eran Rabani, Alexander L. Efros, Roman Vaxenburg, Or Ashkenazi, Doron Azulay, Uri Banin i Oded Millo. “Dielectric Confinement and Excitonic Effects in Two-Dimensional Nanoplatelets”. W: *ACS Nano* 14.7 (lipiec 2020), s. 8257–8265. ISSN: 1936-0851. DOI: [10.1021/acsnano.0c01950](https://doi.org/10.1021/acsnano.0c01950).
- [160] Sergio Brovelli, Christophe Galland, Ranjani Viswanatha i Victor I. Klimov. “Tuning Radiative Recombination in Cu-Doped Nanocrystals via Electrochemical Control of Surface Trapping”. W: *Nano Letters* 12.8 (2012), s. 4372–4379. DOI: [10.1021/nl302182u](https://doi.org/10.1021/nl302182u).
- [161] Valerio Pinchetti, Qiumei Di, Monica Lorenzon, Andrea Camellini, Mauro Fasoli, Margherita Zavelani-Rossi, Francesco Meinardi, Jiatao Zhang, Scott A. Crooker i Sergio Brovelli. “Excitonic pathway to photoinduced magnetism in colloidal nanocrystals with nonmagnetic dopants”. W: *Nature Nanotechnology* 13.2 (2017), s. 145–151. DOI: [10.1038/s41565-017-0024-8](https://doi.org/10.1038/s41565-017-0024-8).
- [162] Kathryn E. Knowles, Thomas B. Kilburn i Daniel R. Gamelin. “Singlet–Triplet Splittings in the Luminescent Excited States of Copper-Doped Nanocrystals”. W: *Journal of the American Chemical Society* 137.40 (2015), s. 13138–13147. DOI: [10.1021/jacs.5b08547](https://doi.org/10.1021/jacs.5b08547).
- [163] S.-H. Wei i S. B. Zhang. “Intrinsic defect complexes in CdTe and ZnTe”. W: *Physical Review B* 66 (15 października 2002), s. 155211. DOI: [10.1103/PhysRevB.66.155211](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.155211).
- [164] Clare E. Rowland, Igor Fedin, Hui Zhang, Stephen K. Gray, Alexander O. Govorov, Dmitri V. Talapin i Richard D. Schaller. “Picosecond energy transfer and multiexciton transfer outpaces Auger recombination in binary CdSe nanoplatelet solids”. W: *Nature Materials* 14.5 (2015), s. 484–489. DOI: [10.1038/nmat4231](https://doi.org/10.1038/nmat4231).

-
- [165] Zhongjian Hu, Ajay Singh, Serguei V. Goupalov, Jennifer A. Hollingsworth i Han Htoon. “Influence of morphology on the blinking mechanisms and the excitonic fine structure of single colloidal nanoplatelets”. W: *Nanoscale* 10 (2018), s. 22861–22870. DOI: [10.1039/C8NR06234J](https://doi.org/10.1039/C8NR06234J).
- [166] Marianna D’Amato, Ningyuan Fu, Quentin Glorieux, Elisabeth Giacobino, Hanna Le Jeannic, Sandrine Ithurria, Emmanuel Lhuillier i Alberto Bramati. “Room-Temperature Efficient Single-Photon Generation from CdSe/ZnS Nanoplatelets”. W: *ACS Nano* 9.10 (2015), s. 9738–9745. DOI: [10.1021/acsnano.5c01971](https://doi.org/10.1021/acs.nano.5c01971).
- [167] Jan Grim, Sotirios Christodoulou, Francesco Di Stasio, Roman Krahne, Roberto Cingolani, Liberato Manna i Iwan Moreels. “Continuous-wave biexciton lasing at room temperature using solution-processed CdSe nanoplatelets”. W: *Nature Nanotechnology* 9.11 (2014), s. 891–895. DOI: [10.1038/nnano.2014.213](https://doi.org/10.1038/nnano.2014.213).