

Pierwsze doniesienia o kropkach kwantowych, czyli półprzewodnikowych nanokryształach o średnicy 2 nm - 5 nm, pojawiły się w latach 80 XX wieku i ze względu na możliwość przestrajania ich właściwości fizycznych wraz z rozmiarem szybko **zyskały dużą popularność stając się jednym z najważniejszych tematów współczesnej nanoinżynierii**. Kropki kwantowe to tzw. obiekty zero-wymiarowe, a więc takie w których ruch przestrzenny elektronów jest ograniczony w trzech wymiarach. Dozwolone elektronowe poziomy energetyczne w kropkach kwantowych nie tworzą ciągłych pasm (jak w litych półprzewodnikach), a są dyskretne, przez co kropki kwantowe często nazywa się sztucznymi atomami. Położenie tych poziomów może być dokładnie przestrajane poprzez zmianę rozmiaru kropki kwantowej, co pozwala na uzyskanie absorpcji/emisji światła o dokładnie określonej barwie. Skutkuje to licznymi zastosowaniami w oświetleniu, fotowoltaice czy bio-obrazowaniu. Właśnie w tej ostatniej dziedzinie badania skupiają się na materiałach nietoksycznych, w przeciwieństwie do wiodących kropek kwantowych opartych na kadmie i ołowiu. **Idealnym kandydatem są kropki kwantowe związku potrójnego  $\text{AgInS}_2$** , charakteryzujące się czerwoną luminescencją, dobrze dopasowaną do okna optycznego tkanek, względnie wysoką wydajnością kwantową (ok. 20-30%) oraz długimi czasami życia luminescencji (ok. 100 ns) użytecznymi do mikroskopii obrazowania czasów życia fluorescencji (FLIM). Jednakże, pomimo dobrych właściwości luminescencyjnych oraz dużej liczby potencjalnych zastosowań dokładna natura przejść elektronowych w kropkach kwantowych  $\text{AgInS}_2$  wymaga wyjaśnienia. **Istotnym problemem związanym z kropkami kwantowymi  $\text{AgInS}_2$  jest skomplikowana dynamika relaksacji stanów wzbudzonych, czyli powrotu układu do stanu podstawowego po absorpcji energii**. Dotychczasowe badania wskazują, że trzycząsteczkowe relaksacje Augera prowadzą do ładowania się kropek kwantowych w wyniku wychwytywania wzbudzonych elektronów przez powierzchniowe stany defektowe, wynikające z rekonstrukcji geometrii na powierzchni układu, co w efekcie prowadzi do zaniku luminescencji z kropki.

**Celem projektu jest zbadanie wpływu fazy metalicznej na właściwości optyczne kropek kwantowych  $\text{AgInS}_2$** . Oczekuje się, że negatywne efekty powierzchniowe zostaną zredukowane a właściwości luminescencyjne kropek kwantowych  $\text{AgInS}_2$  zwiększone poprzez pasywację powierzchniowych stanów defektowych oraz sprzężenie pomiędzy ekscytonem (wzbudzeniem elektronowym w kropce kwantowej), a plazmonem (drżaniem gęstości elektronowej) wyindukowanym w fazie metalicznej, co jest główną hipotezą badawczą stawianą w projekcie. **Postawiony cel będzie realizowany w sposób eksperymentalny oraz teoretyczny**.

W ramach części eksperymentalnej przy użyciu metod mokrej chemii zostaną przeprowadzone syntezy układów metal/kropka kwantowa  $\text{AgInS}_2$ . Zsyntetyzowane zostaną układy: kropki kwantowe  $\text{AgInS}_2$  bogate w metal o ogólnym wzorze  $\text{M}_x\text{AgInS}_2$ , gdzie domieszką metaliczną będzie miedź, srebro, glin lub ind, oraz nanocząstki typu rdzeń/płaszcz, gdzie rdzeń będzie wykonany ze złota, a płaszcz z półprzewodnika  $\text{AgInS}_2$ . Po syntezie wpływ metalu zostanie zbadany przy pomocy pomiarów spektroskopowych. Część teoretyczna będzie polegała na obliczeniach kwantowo-chemicznych w ramach teorii funkcjonału gęstości geometrii, struktury elektronowej i właściwości optycznych nanoklasterów (kilkanaście-kilkadziesiąt atomów)  $\text{AgInS}_2$  będących reprezentantami większych kropek kwantowych. Kwantowo-chemiczne metody obliczeniowe stały się w ostatnich latach użytecznym narzędziem komplementarnym do metod eksperymentalnych pozwalających na przewidywanie własności fizycznych układów w nanoskali nawet przed ich syntezą i pomiarami. Szczegółowa analiza geometrii i struktury elektronowej pozwoli na zbadanie mechanizmu tworzenia się powierzchniowych stanów defektowych oraz wpływu dodatkowych atomów metalu na te stany. **Przedstawione badania pozwolą na głębsze zrozumienie natury przejść elektronowych i skomplikowanej dynamiki relaksacji stanów wzbudzonych w kropkach kwantowych  $\text{AgInS}_2$** .