

# BEYOND QUANTUM JUMPS: BLINKING NANO-SCALE LIGHT EMITTERS



Fernando D. Stefani

Martín Diego Bordenave

[mdborde@fibertel.com.ar](mailto:mdborde@fibertel.com.ar)

TEMAS DE NANOFÍSICA

Departamento de Física Juan José Giambiagi, FCEyN, UBA

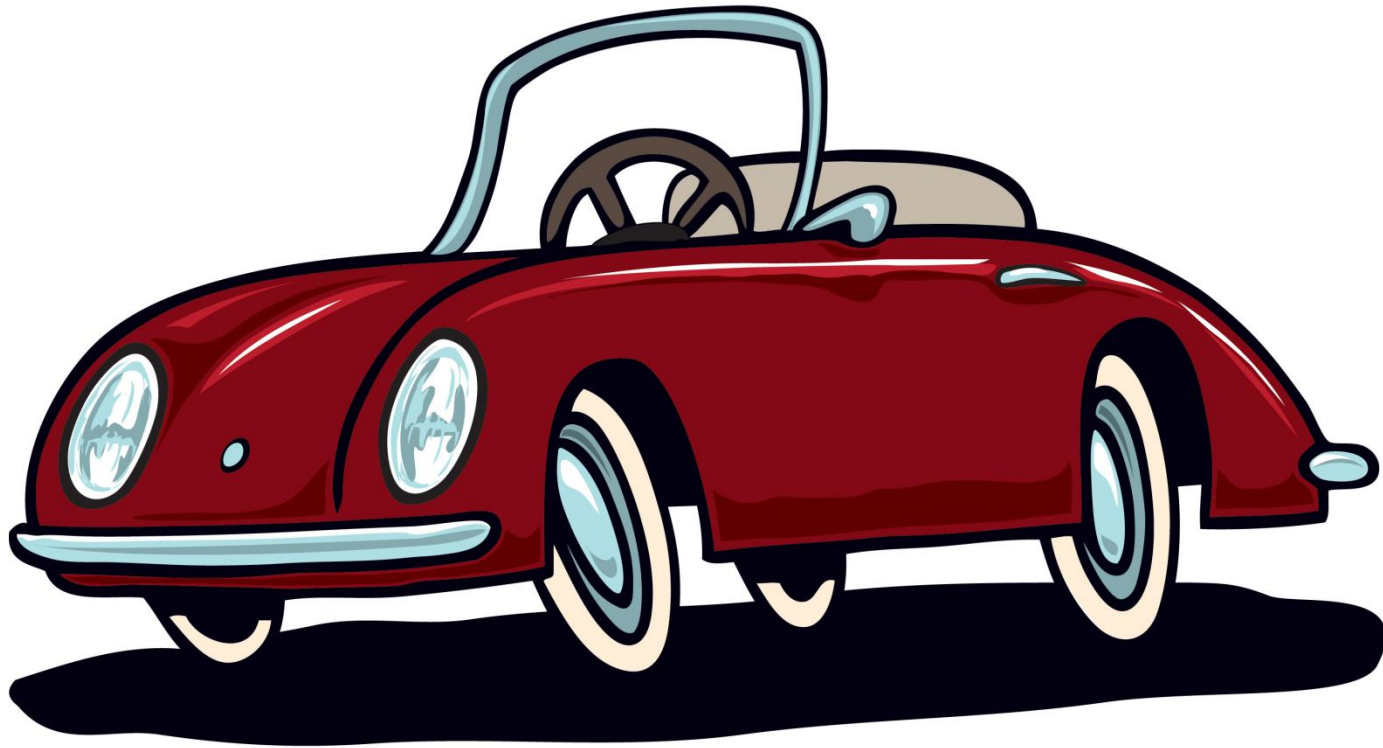
Octubre 2010

# ÍNDICE

- INTRODUCCIÓN
- SALTOS CUÁNTICOS Y FLUORESCENCIA INTERMITENTE
- LEY DE POTENCIA INTERMITENTE
- EFECTOS ESTADÍSTICOS
- MECANISMOS FÍSICOS
- CONCLUSIONES Y ENIGMAS



# INTRODUCCIÓN



INTERMITENCIA

SIN ESCALA DE TIEMPO DEFINIDA

# NANO-CIENTÍFICOS

Este comportamiento lo presentan emisores de luz nanoscópicos:

- Naturales: Proteínas Fluorescentes
- Artificiales: Nanoestructuras Semiconductoras

Los períodos de Emisión (ON) y No Emisión (OFF) tienen una duración que varía desde los milisegundos a los minutos.

La probabilidad de ocurrencia de los tiempos ON-OFF está caracterizada por una ley de potencia, lo cual es distinto de lo esperado por el mecanismo de saltos cuánticos.



La enigmática intermitencia fluorescente y su peculiar consecuencia estadística son el centro de este artículo.

SALTOS CUÁNTICOS Y  
FLUORESCENCIA  
INTERMITENTE

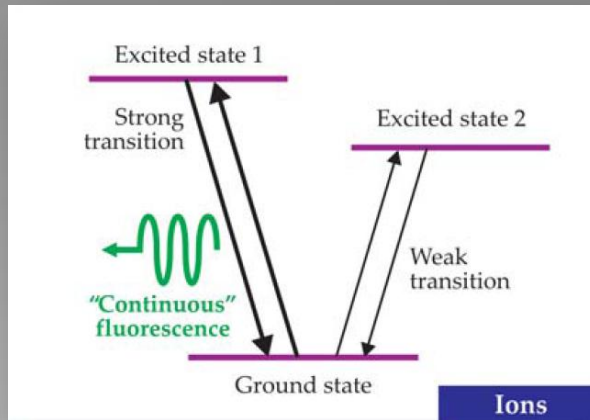


# HACE 100 AÑOS...

Niels Bohr

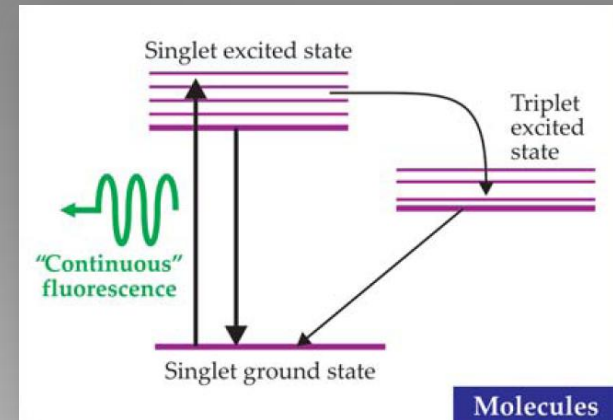
Propuso su famoso modelo en el cual los electrones ocupan niveles de energía discretos, lo cual lo llevo a la predicción de "saltos cuánticos".

## DÉCADA DEL 80



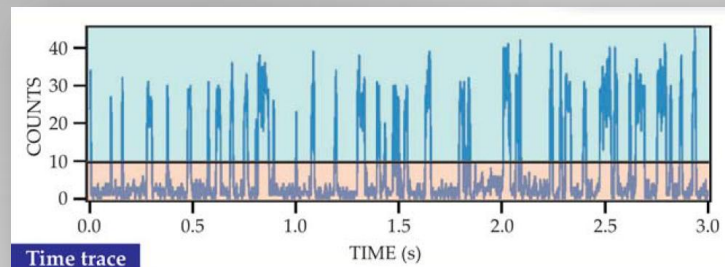
Iones ( $Ba^+$  o  $Hg^+$ ) individuales pudieron ser atrapados ópticamente.

## DÉCADA DEL 90



Moléculas individuales

## LA INTERMITENCIA SE OBSERVA EN LA TRAZA DE TIEMPO

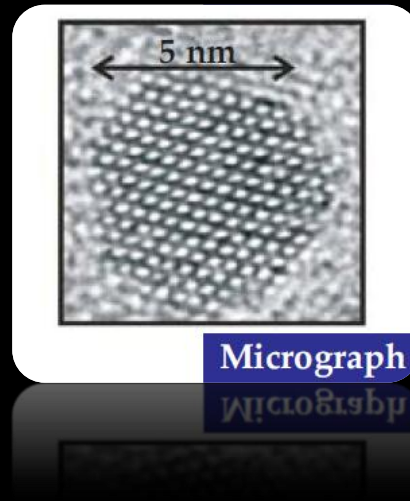


Traza temporal



# LEY DE POTENCIA INTERMITENTE

# COLLOIDAL QUANTUM DOTS



*Micrográfico del Cadmium Selenide Dot*

NANOCRISTALES SEMICONDUCTORES, INDIVIDUALES Y AISLADOS.

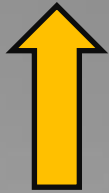
TAMAÑO ENTRE 2 Y 6 nm.

LAS PROPIEDADES TIENEN TRANSICIONES ENTRE VALORES MOLECULARES Y GRANDES VOLÚMENES.

TAMAÑO



+

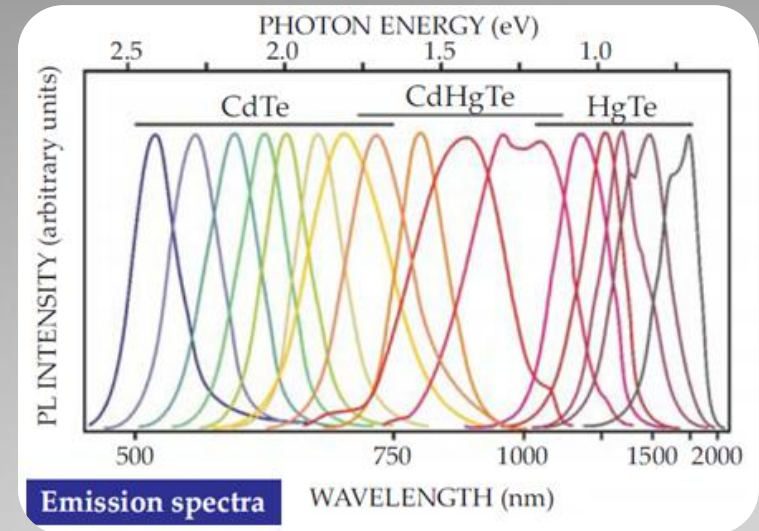
CONFINAMIENTO  
CUÁNTICOBANDA  
PROHIBIDA

+

NIVELES DE  
ENERGÍA  
DISCRETOSRESTRICCIÓN  
MOVIMIENTO  
DE CARGASAL ILUMINARLOS CON ENERGÍAS  
SUPERIORES AL DE LA BANDA PROHIBIDA:

- ABSORBEN LUZ
- GENERAN UN EXCITÓN

SE LOS PUEDE TUNEAR



Emission spectra

WAVELENGTH (nm)

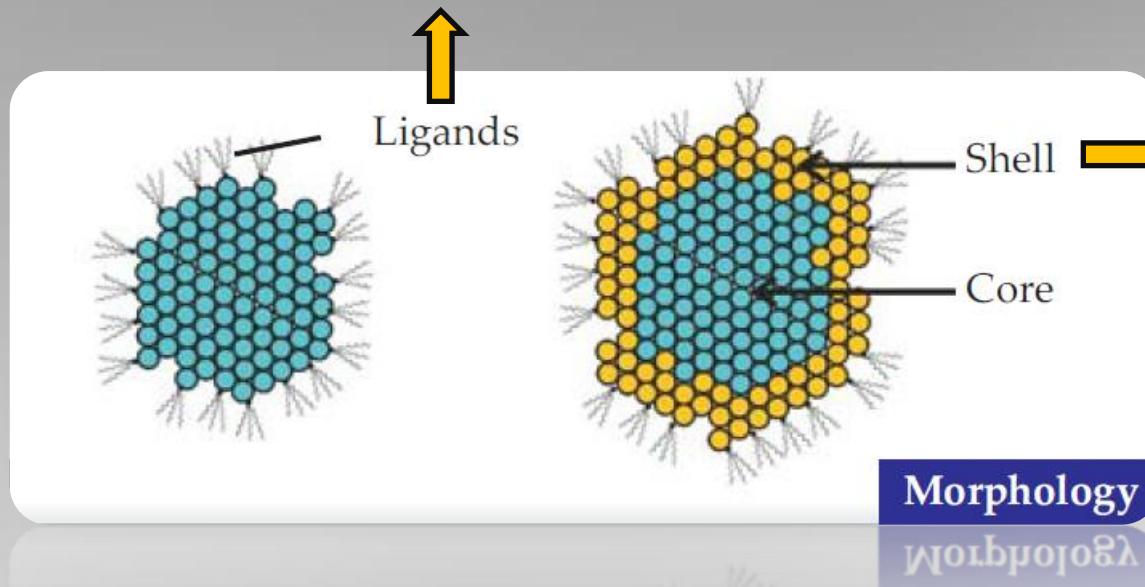
Espectro de emisión



## DANGLING BONDS

Pueden deteriorar la performance del *Dot* atrapando electrones excitados.

- Estabilizan los coloides en solución .
- Satisfacen algunos de los *Dangling Bonds*.



Satisfacen los *Dangling Bonds*.

Morfología de un QD



1996

## FLUORESCENCIA INTERMITENTE DE QDs INDIVIDUALES

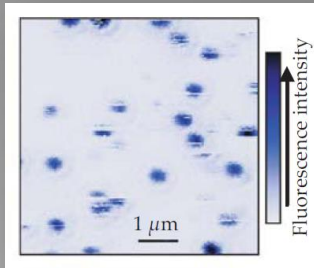
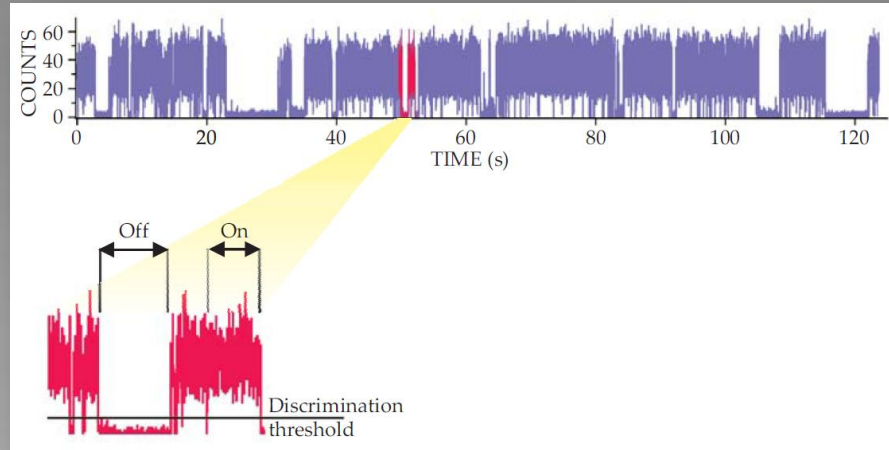


Imagen confocal de QDs individuales

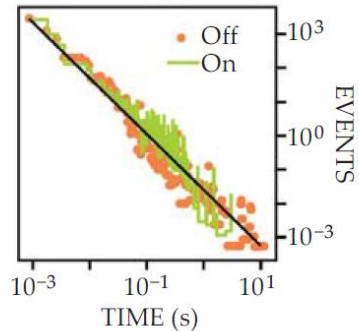


Traza de tiempo de la emisión de un QD individual

Probabilidad de los tiempos ON y OFF

$$P(t) \propto t^{-\alpha} \quad 1 < \alpha < 2$$

t es la duración del tiempo empleado en los estados ON y OFF



Distribución de tiempos en los estados ON y OFF.



# EFECTOS ESTADÍSTICOS



## INVARIANCIA de ESCALA

$$P(ct) \propto P(t)$$

donde  $c$  es una constante

MEDICIONES REPETIDAS DE INTENSIDADES EN  
PROMEDIOS TEMPORALES EN EL MISMO QD, BAJO LAS  
MISMAS CONDICIONES FÍSICAS, **NO TIENEN**  
RESULTADOS REPRODUCIBLES

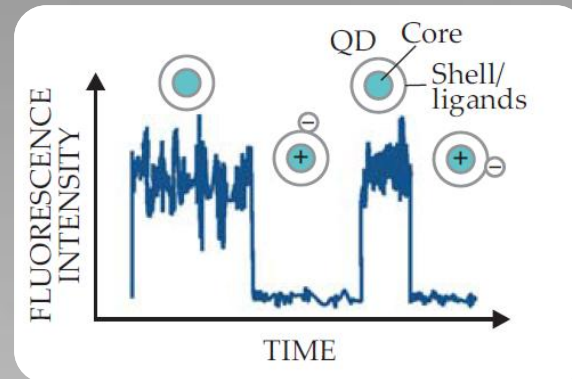
# MECANISMOS FÍSICOS

## IONIZACIÓN AUGER FOTO-ASISTIDA

Un *QD* doblemente excitado puede expulsar un electrón usando la energía de recombinación de uno de los excitones.

El agujero que queda en el *QD* rápidamente absorbe la energía de los excitones generados subsecuentemente y produce un **RÁPIDO**, **NO RADIATIVO** camino de relajación que **REDUCE LA LUMINISCENCIA**.

Un período OFF comienza cuando se expelle un electrón y termina cuando el electrón regresa



*El QD neutro emite fluorescencia y el QD cargado no emite fluorescencia .*

EXPLICA LA INTERMITENCIA

NO PREDICE LA LEY DE POTENCIA



El electrón se va del *QD*

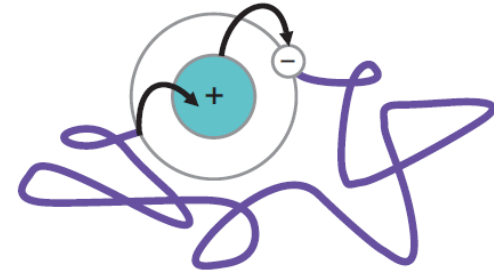
Se mueve en la vecindad

Probabilidad finita de escape hasta infinito

*QD* cargado POSITIVAMENTE

Atracción de Coulomb

Se reduce la probabilidad de escape



*Electrón repelido del *QD* difunde en 3D.*

La probabilidad de escape es CERO

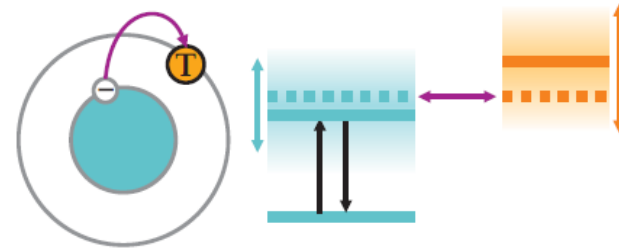
El exponente de la ley de potencia es 1.5



## DIFUSIÓN DE NIVELES DE ENERGÍA

Los electrones pueden escapar del *QD* y retornar a él vía tuneleo resonante entre un estado excitado en el *QD* y un *Trap State*.

Si dejamos que un nivel de energía difunda, puede permanecer cerca de la resonancia y realizar varios cruces (*ON-OFF*), pero también podría desviarse lejos y tardar bastante tiempo en retornar a la resonancia.



*Electrón repelido del QD por tuneleo resonante.*

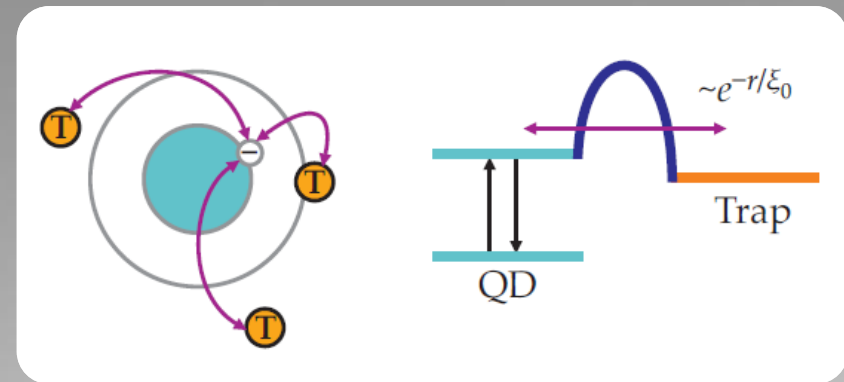
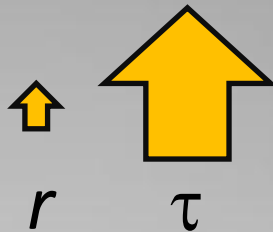
El exponente de la ley de potencia es 1.5

Un electrón excitado puede tunelear a un *Trap State*.

El tiempo *OFF* es determinado por el tiempo de recuperación del electrón

$$\tau = \tau_0 e^{r/\xi_0}$$

$\xi_0$  es una escala de distancia,  $r$  es la distancia entre el QD y el *Trap State*.



Tuneleo a través de una barrera a uno o varios *Trap States*.

En la vecindad del *QD* hay varios *Trap States*.

# CONCLUSIONES Y ENIGMAS



Todos los marcos teóricos explican exitosamente alguna característica de la ley de potencia, pero no todas.

Algunas observaciones no pueden ser explicadas por ninguno de los modelos.

Los experimentos han levantado mayores dudas que soluciones.

Experimentos conclusivos todavía no se han realizado.



# SE LOGRÓ INFLUENCIAR LA INTERMITENCIA

Se utilizaron distintos ligandos en la superficie para funcionalizar los *QDs*, lo cual tuvo grandes influencias en los comportamientos Foto-Físicos.

Se logró suprimir la intermitencia sintetizando un núcleo de *CdSe* rodeado con una gruesa capa (5-15 nm) de *CdS* cristalino.

The image features a classic Looney Tunes ending screen. It consists of a series of concentric circles in shades of red and black, creating a tunnel-like effect. In the center, the text "That's all Folks!" is written in a white, elegant cursive font. The text is slightly tilted and positioned over the innermost circles.

*That's all Folks!*