

Открытие квантовых точек и разработка технологии их массового производства.

Часть 2. Коллоидные полупроводниковые квантовые точки

Виктор Алексеев

В первой части этой статьи были рассмотрены общие аспекты нанокристаллов как заключительной триады полупроводников с квантово-размерным эффектом и описано открытие квантовых точек в стеклянных матрицах, сделанное Алексеем Екимовым в 1981 году в ГОИ им. Вавилова.

Вторая часть посвящена коллоидным квантовым точкам, впервые полученным в виде сухого порошка Луисом Брюсом, а в третьей будет рассмотрена технология синтеза коллоидных квантовых точек.

Луис Брюс – открытие и теоретическая разработка коллоидных полупроводниковых квантовых точек

Луис Юджин Брюс (Louis Eugene Brus) родился в 1943 году в Кливленде, штат Огайо, США. В 1965 году он окончил бакалавриат по химии, физике и математике университета Райса (Rice University). Затем Брюс продолжил образование в Колумбийском университете по квоте МО США. В 1969 году Луис Брюс защитил докторскую диссертацию (PhD) по химической физике и был вынужден «отработать» своё университетское образование на действительной военной службе в Исследовательской лабо-

ратории BMC CISA (US Naval Research Laboratory, Washington). После демобилизации в 1973 году Брюс был принят в «AT&T Bell Laboratories» (Bell Labs), в которой проработал вплоть до 1996 года. Здесь он сделал свои основные научные открытия, которые были по достоинству оценены Нобелевской премией в 2023 году. В те годы фирма Bell Labs была на пике своего развития, и считалось, что в ней располагалась одна из лучших в мире лабораторий для проведения физических научных исследований [1].

В начале своей деятельности небольшая группа Луиса Брюса занималась спектроскопией полупроводниковых микрокристаллов во взвешенных благородных газах при криогенных температурах, которые ведут себя, как устойчивые коллоидные растворы. В рамках этих работ Луис Брюс исследовал фотохимические процессы, связанные с энергетической релаксацией возбуждённых молекул в инертных газах при температуре жидкого гелия (4К). При этом основная методика исследований была связана с анализом «рамановских спектров» отдельных молекул, полученных во время фотохимических реакций с помощью «Resonance Raman (RR) Spectroscopy».

В этой связи нужно вспомнить ещё одного Нобелевского лауреата: индийского физика Чандрасекхара Венката Раман, который получил премию по физике в 1930 году «за работы по рассеянию света».

Раман Чандрасекхара обнаружил, что при облучении некоторых веществ монохромным светом с определённой длиной волны в отражённом спектре возникают

новые линии, отличные от частоты падающего излучения. Этот эффект получил международное название «Resonance Raman – (RR)», а в русскоязычной литературе – комбинационное рассеяние. Этот процесс происходит не на атомах, как в случае упругого (релеевского) рассеяния, а на молекулах вещества. Частота света электромагнитной волны лазерного луча накладывается на собственные колебательные частоты молекул облучаемого вещества. В результате отражённый световой спектр будет иметь дополнительные частоты. Эти новые «спутники» в спектре КР являются комбинацией частот падающего света и частот колебательных и вращательных переходов электронов, обусловленных поляризацией молекул при прохождении через них возбуждающего излучения.

Принцип действия «рамановского спектрофотометра» показан на рис. 1 [2].

Общая для всех моделей схема рамановского спектрофотометра имеет одни и те же основные компоненты, показанные на рис. 1. Для возбуждения целевого излучения используются ультрафиолетовые или инфракрасные лазеры (1), длина волны которых настраивается с помощью линейного фильтра (2). Лазерный луч, попадая на исследуемый образец (3) через фокусирующий фильтр (4), порождает вторичное излучение. Дифракционно-дихраичная оптическая система (5) предназначена для отбора из спектра, испускаемого образцом, рамановского рассеянного излучения (Raman Scattered Light) на фоне неупругого рэлеевского (Raleigh) и антистоксовского (Anti Stokes) отражённого света, в зависимости от угла падения и длины волны. Выделенный сигнал направляется через широкополосный фильтр (6) на детектирующий блок (7).

В конце 1970-х Луис Брюс со своими молодыми помощниками разработали методику рамановской спектроскопии с лазерной накачкой, адаптированную к традиционным исследованиям, связанным с фотокатализом.

Применение лазеров позволило группе значительно повысить разрешение

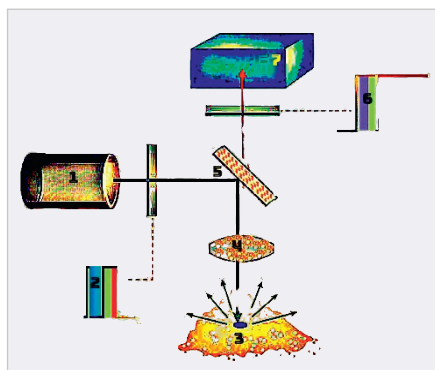


Рис. 1. Принцип действия «рамановского спектрофотометра» (1 – лазер; 2 – линейный фильтр; 3 – исследуемый образец; 4 – фокусирующий фильтр; 5 – дифракционно-дихраичная оптическая система; 6 – широкополосный фильтр; 7 – детектирующий блок)

лабораторного спектрофотометра и исследовать процессы синтеза нанокристаллов металлов и полупроводников в коллоидных растворах также в интервале реального интервала «комнатных» температур. В своих воспоминаниях, а также в своей нобелевской речи Луис Брюс говорит о том, что атмосфера безграничной свободы творчества, царившая тогда в Bell Labs, дала возможность отклониться от текущей тематики рутинных исследований и заняться вплотную спектроскопией процессов синтеза микрокристаллов в коллоидных растворах. В своей нобелевской речи он особенно подчёркивает тот факт, что руководство Bell Labs, поддержавшее его исследования в тот момент, когда мировая научная общественность ещё не понимала фундаментального значения этого направления, несомненно заслуживает должной оценки их вклада в развитие нанотехнологий.

Используя поддержку руководства Bell Lab, группа Луиса Брюса стала экспериментировать с коллоидными растворами полупроводников.

Как отмечает сам Луис Брюс, он не был в начале 1980-х специалистом в коллоидной химии. Поэтому, сохраняя прежний подход к методике эксперимента, который Луис Брюс применял ещё при работе с коллоидными кристаллитами CdS и ZnO, он вынужден был использовать старые проверенные методики синтеза (рис. 2) [3].

В самом начале экспериментов с синтезом коллоидных микрокристаллов CdS и ZnO Брюс с сотрудниками использовали процесс контролируемой прямой реакции ионов Cd^{2+} с ионами серы S^{2-} в стабилизированном растворе сополимера малеинового ангидрида и стирола (Maleic Anhydride/Styrene Copolymer). Водные коллоидные растворы сульфида кадмия (0,0015 М, CdS) готовили в обычной химической посуде по стандартным химическим прописям.

В водных коллоидных растворах полупроводников поглощение света микрокристаллами создаёт подвижные электроны e^- и дырки h^+ , которые могут мигрировать к поверхности и вступать в окислительно-восстановительные реакции с адсорбированными химическими веществами. Поэтому кристаллы CdS подвержены эффекту фотокоррозии, в процессе которого «дырки», образующиеся в валентной зоне полупроводника на свету, мигрируют к поверхности и разрушают его структуру.

Для предотвращения этого эффекта в раствор добавляли оксид рутения (RuO_2),

который тонкой молекулярной плёнкой осаждался на поверхности микрокристаллов сульфида кадмия. Кислотность раствора контролировалась с помощью добавления соляной кислоты [4].

Исследование частиц свежеприготовленного коллоида с помощью просвечивающего электронного микроскопа показало, что в результате описанных выше химических реакций в водном растворе образовывались коллоидные микрокристаллы CdS с размерами от 5 до 30 нм.

В процессе экспериментов было выяснено, что при синтезе коллоидных полупроводниковых нанокристаллов не образуется ни «чистого» раствора, ни твёрдого осадка в виде макроструктур. Оказалось, что при нагреве до определённой температуры образуются сложные микрокристаллы, состоящие из отдельных атомов.

С помощью разработанного спектрофотометра Брюс исследовал спектры рассеянного излучения этих частиц (RR Spectra), которые были получены при возбуждении импульсным лазером на красителе с частотой 10 Гц и длиной волны 365 нм. Для контроля вторичного излучения использовался фотометр на базе ФЭУ с GaAs-детектором и разрешением в 1 нм.

Было обнаружено, что коллоидные частицы CdS подвергаются процессу «фотохимического старения». Так, например, когда выдерживали свежеприготовленный коллоидный раствор на свету в течение 12 часов, квантовый выход люминесценции увеличился в десятки раз. При этом пик эмиссии смещался в фиолетовую область примерно до 505 нм. В то же время абсорбционный спектр показал лишь очень незначительное увеличение на краю красной области спектра.

В процессе экспериментов с добавками RuO_2 и PbS , покрывающими молекулярной плёнкой микрокристаллы CdS, было также обнаружено, что окислительно-восстановительные потенциалы (Redox Potentials) являются важными параметрами в процессах подавления рекомбинационной люминесценции. Тонкие однослойные плёнки этих добавок могут эффективно тушить излучение даже в частицах со средним гидродинамическим диаметром вплоть до 400 Å. Тот факт, что люминесценция может быть почти полностью погашена, означает, что рекомбинационное излучение контролируется поверхностной кинетикой.

В целом проведённые исследования показали, что рекомбинационное излу-



Рис. 2. В своих первых работах с коллоидными кристаллитами CdS и ZnO Луис Брюс использовал традиционные проверенные методики синтеза на базе прямой реакции ионов Cd^{2+} с ионами серы S^{2-}

чение в коллоидных растворах микрокристаллов CdS может быть использовано в качестве нового инструмента при изучении поведения электронов и дырок в полупроводниках подобного типа [5].

Результаты этих работ, появившиеся в журнале «The Journal of Physical Chemistry» в 1982 году наряду с ранее опубликованной в 1981 году в журнале «Письма в ЖЭТФ» статьёй Алексея Екимова [6], вызвали огромный интерес во всём мире, поскольку указывали на новое фундаментальное физическое явление.

В 1982 году в Bell Labs была сформирована официальная программа исследований, направленная на изучение процессов переноса заряда в полупроводниковых коллоидных растворах. Поэтому Луис Брюс получил возможность «официально» заниматься коллоидными полупроводниковыми микрокристаллами.

В 1983 году группа завершила определённый этап работ с коллоидными кристаллами CdS. Полученные при этом результаты, по существу, стали основанием для присуждения Луису Брюсу Нобелевской премии в 2023 году.

Для приготовления микрокристаллов использовалась описанная выше методика. Концентрация мономера CdS составляла $1,55 \times 10^{-3}$ М. Коллоидный раствор был стабилизирован сополимерами стирола и малеинового ангидрида (1 мг/см³).

Использование просвечивающей электронной микроскопии (Transmission Electron Microscopy – TEM) позволило с высокой точностью определить распределение микрокристаллов по размеру. Типичный диаметр частиц составлял

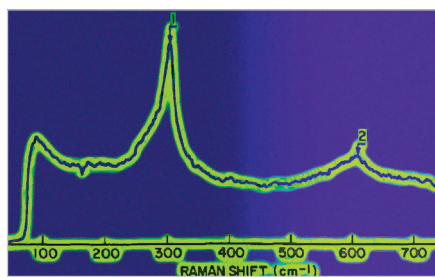


Рис. 3. Спектр резонансного комбинационного рассеяния (Resonance Raman Spectrum) свежеприготовленного коллоидного, разбавленного водой раствора CdS при pH 7 и частоте возбуждения лазера 416 нм: Пик 1 – продольный оптический фонон (ПОФ); Пик 2 – обертон ПОФ (LO overtone).

35 Å, что соответствует примерно шести элементарным атомным ячейкам. Средневзвешенный по массе диаметр был около 45 Å. Кристаллические частицы имели в основном кубическую структуру (CdS).

В своей нобелевской лекции Брюс рассказал, как он совершенно случайно обнаружил квантово-размерный эффект, проявлявшийся в его микрокристаллах сульфида кадмия. Как-то раз он измерил спектры свежеприготовленного раствора ранним утром и оставил пробирку с этим образцом на рабочем столе. Когда он вечером снова измерил спектры, то картина изменилась. Повторяя этот эксперимент несколько раз, Брюс выяснил, что если оставлять свежеприготовленный раствор в течение одного дня при pH 3, то в нём образуются крупные кристаллы с размерами примерно 125 Å. В коллоидном растворе термодинамика благоприятствует росту более крупных кристаллитов за счёт более мелких. Поэтому мелкие микрокристаллы растворяются и перекристаллизуются в один более крупный «затравочный» кристаллит. Этот процесс Брюс объяснил изменением энергии запрещённой зоны за счёт «эффекта созревания Оствальда» (Ostwald Ripening), в процессе которого размер кристалла увеличивается до более выгодного с точки зрения термодинамики стабильного состояния.

Коллоидный раствор по мере старения оставался прозрачным без выпадения в осадок CdS. При этом после старения наблюдалась смешанная кристаллическая структура, как кубическая, так и гексагональная.

Одной из основных методик исследований группы Луиса Брюса была спек-

троскопия комбинационного рассеяния коллоидных растворов микрокристаллов CdS (рамановская спектроскопия). Анализ рамановских спектров (RRS) в принципе позволяет: идентифицировать химический состав пробы по характеристическим частотам и оценивать концентрации вещества по интенсивности пика; определять качество кристалла и степень кристалличности, используя ширину пика; на основе положения пика в спектре узнать состояние кристалла (примеси, остаточное напряжение, ориентация, симметрия).

При анализе рамановских спектров используют несколько специальных понятий, смысл которых необходимо уточнить.

Собственные колебания атомов и молекул кристалла распространяются внутри него в виде волн, энергия которых может носить квантованный характер, то есть может принимать только дискретные значения. Для удобства моделирования процессов в кристаллах в квантовой механике вводятся условные упрощения, которые получили название «квазичастицы» [7].

Одна из таких «квазичастиц», характеризующая квант колебательной энергии для идеальной кристаллической решетки, получила название «фонон». Фононы бывают двух типов: акустические и оптические. Не углубляясь в детали, можно сказать, что для акустических и оптических фононов по-разному определяются предельные значения квазиимпульса и энергии.

Акустический фонон подчиняется линейному дисперсионному соотношению и параллельному смещению всех атомов в элементарной ячейке, которое описывает звуковые колебания решётки.

Оптические фононы характеризуются при малых волновых векторах такими колебаниями атомов, при которых центр тяжести элементарной ячейки остаётся неподвижным. Различают поперечные (transverse – TR) и продольные (longitudinal – LO) фононы. Поперечные и продольные фононы – это типы колебаний в кристаллической решетке. Поперечные фононы вызывают колебания атомов, перпендикулярные направлению распространения волн, а продольные фононы включают колебания атомов, параллельные направлению распространения волн [8].

Другая интересующая нас квазичастица, названная «экситон», представляет собой «электронное возбуждение» в диэлектрике, полупроводнике или

металле, мигрирующее по кристаллу и не связанное с переносом электрического заряда и массы [9].

Характерной особенностью квазичастиц является то, что они могут взаимодействовать как между собой, так и с другими типами квазичастиц.

На рис. 3 показан спектр резонансного комбинационного рассеяния (Resonance Raman Spectrum) свежеприготовленного коллоидного, разбавленного водой раствора CdS при pH 7 и частоте возбуждения лазера 416 нм [10].

По оси абсцисс отложены значения так называемого рамановского сдвига – «Raman Shift». По сути, это волновые числа, характеризующие скорость роста фазы волны по координате в пространстве ($\Delta\nu$ – размерность, см^{-1}). Ось ординат соответствует интенсивности рамановского рассеяния в относительных единицах.

Рамановский спектр, полученный при длине волны возбуждения 416 нм, содержит два ярко выраженных пика.

Первый пик со значением $\Delta\nu$ рамановского сдвига $RS = 305 \text{ см}^{-1}$, что соответствует зарегистрированной в спектре рассеяния длине волны 421 нм. 346 нм определяет «продольную оптическую фононную моду первого порядка 1-ПОФМ» (First-Order Longitudinal Optical Phonon – 1LO).

Второй размытый пик со значением рамановского сдвига RS в районе 605 см^{-1} (длина волны $\lambda = 426,740 \text{ нм}$) относится к высшей гармонике ПОФ (LO Overtone).

На эти пики, характеризующие фундаментальные частоты неупругого рассеяния объёмных образцов CdS, накладываются практически непрерывные частоты комбинационного рассеяния молекул воды. Как отмечает Луи Брюс, подъём кривой комбинационного рассеяния вблизи 100 см^{-1} (417,73 нм) обусловлен исключительно люминесценцией самой воды. Справедливости ради нужно отметить, что в более поздних работах других авторов отмечается, что моды рамановских спектров для CdSe были зарегистрированы на частотах в районе 420 нм при длинах волн возбуждения 4,77 нм и 5,23 нм [11].

Электронно-дырочная рекомбинационная люминесценция в значительной степени в эксперименте Брюса была потушена добавлением бензохинона (10^{-3} М). Аналогичные спектры наблюдались для длин волн лазерного возбуждения 395, 448 и 460 нм. При возбуждении длинами волн в красной (480, 503 и 532 нм) и в синей областях спектра (355 и 266 нм) интенсивность

рамановских спектров была намного меньше и находилась на границе инструментального обнаружения.

Основной рамановский пик на частоте 1LO для сухих объёмных образцов CdS (Bulk Roman Frequency) представляет собой правильную симметричную фигуру с одинаковым спадом и подъёмом значения рамановской интенсивности. При этом длина волны вершины пика изменяется в диапазоне от 303,1 до 306,3 см^{-1} в интервале температур от 315 до 50 К (градусов Кельвина) [12].

На рис. 3 в стилизованном спектре, полученном по данным измерений группы Брюса, рамановская частота 1LO 305 см^{-1} для коллоидного раствора микрокристаллов CdS находится в указанном диапазоне изменений $\Delta\nu$ (см^{-1}) от 301 до 306 см^{-1} . Однако геометрия пика ярко выражено искажена, и он явно несимметричен. Нарастание пика растянуто по сравнению со спадом.

Анализ спектров свежеприготовленных растворов, в которых микрокристаллы по размеру меньше по сравнению с выдержанными в течение 24 часов на свету растворами, показал, что в «состаренных коллоидах» в отличие от спектров «свежих растворов»

рамановские пики LO CdS при длинах волн возбуждения 395, 448 и 460 вообще не были обнаружены. С другой стороны, в «состаренных» растворах пики CdS были зарегистрированы при длинах волн возбуждения в диапазоне 463–480 нм. В целом спектры «состаренных растворов» аналогичны приведённым на рис. 3. Отличие заключается в том, что пик 1LO смещён на 3 см^{-1} , и его ширина меньше по сравнению с пиком 1LO для «свежего» раствора. Пик LO в «состаренных растворах» по форме и положению максимума ближе к спектру объёмного CdS по сравнению со «свежими растворами».

Несмотря на то что потери массы CdS в процессе «старения», при котором происходит увеличение размеров микрокристаллов, не наблюдалось, было отмечено заметное увеличение сечения рамановского рассеяния с ростом размеров нанокристаллов. Этот эффект можно объяснить возрастанием значений дипольных моментов перехода в более крупных частицах.

Зависимость свойств микрокристаллов от их размеров также была обнаружена в спектрах поглощения. На рис. 4 показаны стилизованные оптические

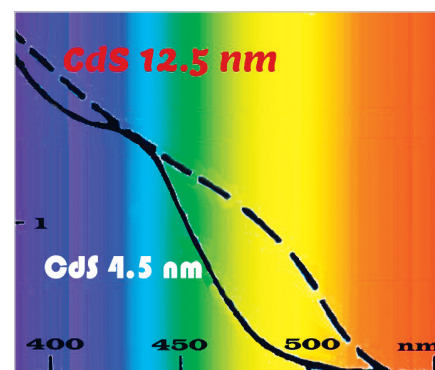
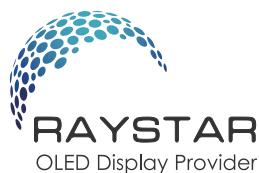


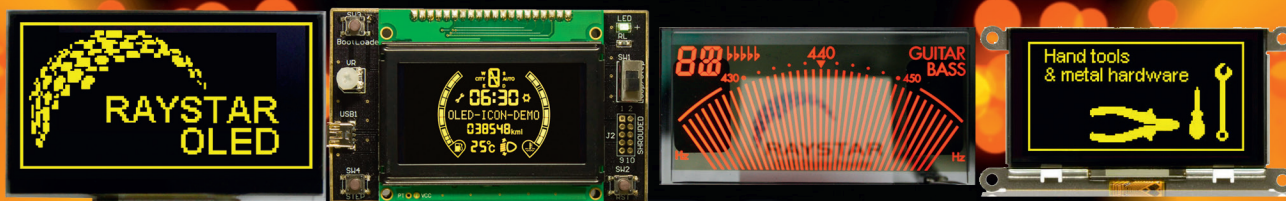
Рис. 4. Оптические спектры поглощения для свежеприготовленного коллоидного раствора (нижняя сплошная линия – частицы CdS с размерами примерно 4,5 нм) и «состарившегося» раствора (верхняя пунктирная кривая с частицами размером около 12,5 нм)

спектры поглощения (absorbance) для свежеприготовленного коллоидного раствора CdS со средним размером микрокристаллов примерно 4,5 нм (нижняя сплошная линия) и «состарившегося» раствора с частицами около 12,5 нм (верхняя пунктирная кривая).

В «состаренных коллоидах» поглощение начинает плавно возрастать



OLED-дисплеи Raystar



Специальное исполнение по ТЗ заказчика

Прозрачные модели

АВТОМОБИЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА • СИСТЕМЫ БЕЗОПАСНОСТИ • ИЗМЕРИТЕЛИ МОЩНОСТИ • БЫТОВАЯ ТЕХНИКА • МЕДИЦИНСКИЕ ПРИБОРЫ

Характеристики

- Яркость экрана до 150 кд/м² обеспечивает считывание изображения при ярком солнечном свете
- Высокая контрастность 10 000:1
- Широкий угол обзора до $\pm 175^\circ$
- Цвет свечения: жёлтый, зелёный, красный, белый, синий
- Формат изображения: 122×32, 128×64, 240×64, 256×64 и 96×64 точки

- Низкая потребляемая мощность 10 мА (схемы управления – токовые)
- Светозмиссионная схема: не требуется система подсветки
- Короткое время отклика: 10 мкс при температуре +25°C
- Широкий диапазон рабочих температур от –40 до +80°C
- Малая толщина модуля дисплея, небольшой вес
- Срок службы: 50 000 ч для белого и синего цвета; 100 000 ч для жёлтого, зелёного, красного цветов

ProCHIP
POWERED BY ProSOFT

ОФИЦИАЛЬНЫЙ ДИСТРИБЬЮТОР

АКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ ВАШЕГО БИЗНЕСА
(495) 232-2522 • INFO@PROCHIP.RU • WWW.PROCHIP.RU



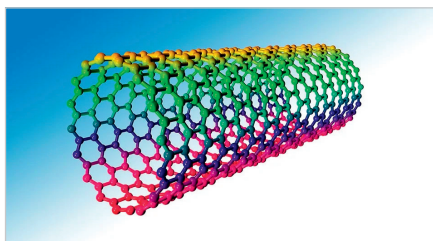


Рис. 5. Возбуждённые электронные состояния полупроводниковых углеродных нанотрубок представляют собой глубоко связанные экситоны [20]

вблизи 500 нм, смещаясь в ультрафиолетовую область. Для «свежих растворов» край поглощения в синей области сдвинут на 0,2 эВ. Кроме того, в районе 440 нм наблюдался небольшой выброс.

В другой работе Брюса, опубликованной в 1984 году, приведены более тщательные исследования коллоидных квантовых точек, проведённые с использованием просвечивающей электронной микроскопии и лазерного спектрофотометра высокого разрешения. Полученные снимки позволили установить, что плоскости кристаллической решетки квантовых точек CdS аналогичны структурам вырезанных фрагментов объёмного образца Bulk CdS.

Крупные микрокристаллы с размерами около 10 нм имели оптическое поглощение в коллоидном растворе, близкое к оптическому поглощению объёмного образца сульфида кадмия.

Рамановские спектры квантовых точек с размерами 3 нм и 4 нм показали смещение пика 1LO в синюю область на 0,8 эВ и на 0,25 эВ соответственно [13].

Таким образом, анализ рамановских спектров, один из примеров которых приведён на рис. 3, достоверно указывает на квантовые ограничения переноса носителей заряда в коллоидных микрокристаллах CdS.

Полученные результаты Брюс объяснил квантово-размерными эффектами, возникающими в результате удержания электрона и дырки в небольшом объёме микрокристаллов CdS.

В объёмном образце CdS (Bulk) с идеальной кристаллической структурой волновые функции валентной зоны и зоны проводимости распределены равномерно по всему кристаллу. При этом пара «электрон – дырка» локализуется в пространстве из-за кулоновского притяжения между противоположными зарядами, создавая возбуждение – экситон. Поскольку дырка обычно имеет большую эффективную массу, чем электрон, дырка более локализована, что приводит к большим локальным элек-

трическим полям. Эти поля сильно связаны с оптическими фонами кристалла. В микрокристаллах (квантовых точках) с размерами меньшими, чем «боровский радиус», начинает проявляться режим квантового ограничения – КРЭ. При этом волновые функции электронов и дырок перекрываются в пространстве, что приводит к ослаблению генерируемых локальных электрических полей.

Поэтому форма пиков 1LO в рамановском спектре коллоидного раствора квантовых точек CdS по мере уменьшения их размеров начинает всё больше отличаться от пика 1LO для объёмного образца Bulk CdS.

Квантово-размерные эффекты играют особенно важную роль, когда размер микрокристаллов становится соизмеримым с размером собственного экситона, который соответствует низшему возбуждённому состоянию. В этом случае начинает увеличиваться локализация кинетической энергии электронов и дырок (экситонов), что стимулирует тенденцию к синему смещению пика в спектре.

Поскольку энергии валентной зоны и зоны проводимости микрокристаллов зависят от электрохимического окислительно-восстановительного потенциала, то этот параметр также играет заметную роль в проявлении квантово-размерного эффекта.

Для объяснения результатов своих экспериментов Брюс в статье, написанной в 1983 году, предложил модель квантовой точки, учитывающую трёхмерное квантовое ограничение. При этом он использовал упрощённую схему электростатики, подходящую для микрокристаллов с размерами около нанометра, имеющих дискретные электронные состояния. По существу, это была очень упрощённая модель, рассматривающая квантовую точку как большую молекулу.

В качестве грубой оценки сдвига фотохимического окислительно-восстановительного потенциала носителя, обусловленного локализацией кинетической энергии, он использовал формулу: $h^2/8em^*R^2$, где h – постоянная Планка; e – заряд электрона; m^* – эффективная масса; R – радиус сферической квантовой точки [14].

Понимая, что они имеют дело с крайне важным физическим явлением, группа Луиса Брюса продолжила интенсивные исследования коллоидных квантовых точек. Уже в следующем, 1984 году Брюс опубликовал результаты новых исследований, в которых были приведены не только экспериментальные доказательства эффекта КРЭ в

обособленных коллоидных квантовых точках, но также предоставлена теоретическая база для понимания их природы.

Луис Брюс был первым, кто определил связь между размером полупроводниковых квантовых точек и длиной волны испускаемого ими света в ответ на облучение лучом внешнего лазера. Иными словами, он предложил схему «светодиода на квантовой точке», которая воплотилась в жизнь в форме реального технического изделия массового производства спустя сорок лет [15].

Несколькими годами позже Луис Брюс вместе с Полом Аливисатосом и Майком Штайгервальдом смогли с помощью пассивации поверхности кристаллов несколькими монослоями полупроводника с большей шириной запрещённой зоны получить стабильные изолированные микрокристаллы с размерами от единиц до десятков нанометров, растворимые в неполярных средах (толуоле, хлороформе, гексане и т.д.). Эти полупроводниковые нанокристаллы были покрыты молекулами поверхностно-активного вещества (лиганда), предотвращающего процесс агломерации.

Самое главное в этой методике было то, что учёным удалось найти способ, с помощью которого можно было получать полупроводниковые микрокристаллы, покрытые химически связанными органическими лигандами, в виде чистого сухого продукта.

В 1996 году AT&T выделила своё подразделение, в которое входила Bell Labs, в новую компанию под названием Lucent Technologies. Тематика исследований новой фирмы изменилась, и Луис Брюс был вынужден вместе с несколькими молодыми сотрудниками продолжить свои исследования в Колумбийском университете.

В конце 1990-х группа Брюса в университете «Columbia» изучала механизмы зарождения конденсированных нанокристаллических фаз и образования полупроводниковых микрокристаллов при выпаривании коллоидных растворов [16].

В начале 2000-х Брюс одним из первых стал использовать в своих экспериментах новый метод конфокальной микроскопии (Confocal Microscope Method), предложенный его коллегами из Bell Labs [17].

Исследуя оптические переходы нанокристаллов серебра и золота (Nanocrystal Optical Transitions), Брюс обнаружил, что их рэлеевское рассеяние гораздо сильнее, чем обычное электронное поглощение фотонов для более крупных нанокристаллов. Это позволяет, в принципе, использовать нанокристаллы Au и Ag

в качестве наноантенн, перераспределяющих падающий свет в локальную область субволнового размера [18, 19].

Дальнейшая долгосрочная программа исследований Брюса в Колумбийском университете была связана с оптической спектроскопией одиночных углеродных нанотрубок (рис. 5).

В процессе этих работ было выяснено, что возбуждённые электронные состояния полупроводниковых углеродных нанотрубок представляют собой глубоко связанные экситоны, что указывало на сильное прямое взаимодействие электронов между собой и множественную генерацию экситонов в нанотрубках и графене. Этот эффект оказался крайне важным для дальнейших разработок перспективных электронных компонентов [21, 22].

В 2008 году Норвежская академия наук и литературы (The Norwegian Academy of Science and Letters) присудила «Премии Кавли» (Kavli Prize) в области нанонауки Луи Э. Брюсу и Сумио Ильджиме за выдающийся вклад в открытие и развитие коллоидных полупроводниковых микрокристаллов [23].

Конечно, в течение этих сорока лет методики и теория Брюса подвергалась неоднократным доработкам и уточнениям [24].

Как отметил Брюс в своей Нобелевской лекции, сегодня каждый студент знает, что это за микрочастицы, образующиеся в коллоидных растворах полупроводников, и как их синтезировать.

Однако сорок лет назад никто этого не знал, и Луис Брюс был первым в мире учёным, который открыл и описал свойства нового класса веществ.

Подводя итог заслугам Луиса Брюса, можно сказать, что его экспериментальные и теоретические работы сыграли ведущую роль в возникновении во всём мире интереса к коллоидным полупроводниковым наноматериалам с контролируемо-размерно-зависимыми свойствами.

Литература

- URL: <https://www.kavliprize.org/louis-brus-autobiography>.
- URL: <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/116/912.htm>. URL: <https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/j100220a003>.
- URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.198109871>.
- URL: <https://datapdf.com/electron-hole-recombination-emission-as-a-probe-of-surface.html>.
- URL: http://www.jetpletters.ru/ps/1030/article_15644.pdf.
- URL: <https://bit.ly/3HmOTfw>.
- URL: <https://www.kavliprize.org/prizes/nanoscience/2008>.
- URL: <https://bit.ly/3u4Xtwr>.
- URL: <http://bit.ly/3uskj1i>.
- URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.5b00774>.
- URL: <https://bit.ly/3urh7mI>.
- URL: <https://bit.ly/3SQaoMw>.
- URL: <https://bit.ly/3I08GSh>.
- URL: <http://bit.ly/48d6AJN>.
- URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp002280a>.
- URL: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.251.5000.1468>.
- URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar800121r>.
- URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp034632u>.
- URL: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=983>.
- URL: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1124602>.
- URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp014559c>.
- URL: <https://www.sas.upenn.edu/~crulli/TheRamanSpectrophotometer.html>.
- URL: <https://bit.ly/4bKuNdt>.



LITEMAX



ВАШ ИНФОРМАЦИОННЫЙ ПОПУТЧИК!

Полосковые дисплеи для транспорта

- ЖК-дисплеи серии SPANPIXEL™ с яркостью до 3000 кд/м²
- Размеры по диагонали от 6,2 до 65"
- Разрешение до 4K2K
- Угол обзора 178° (во всех плоскостях)
- Диапазон рабочих температур (некоторых моделей) –30...+85°C
- Возможна разработка под заказ
- Ресурс до 100 000 часов

ProCHIP
POWERED BY ProSOFT

ОФИЦИАЛЬНЫЙ ДИСТРИБЬЮТОР

АКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ ВАШЕГО БИЗНЕСА
(495) 232-2522 • INFO@PROCHIP.RU • WWW.PROCHIP.RU



Реклама