

Открытие квантовых точек и разработка технологии их массового производства. Часть 1. Полупроводниковые наноматериалы с эффектом запрета перемещения зарядов по определённым направлениям

Виктор Алексеев

Нобелевская премия по химии в 2023 году была присуждена трём учёным за открытие и разработку технологий производства квантовых точек (Quantum Dots). Об этих удивительных полупроводниковых микрокристаллах уже была публикация в журнале «Современная электроника» № 3 за 2023 год. Данная статья посвящена конкретному вкладу каждого из трёх лауреатов в фундаментальное достижение в области квантовой химии и физики. В первой части статьи рассмотрены «Quantum Dots» с точки зрения завершающего элемента группы новых квантовых наноматериалов с ограничением переноса заряда по направлениям: квантовые плёнки – квантовые проволоки – квантовые точки. В этой части коротко изложена суть основных работ Алексея Екимова, которые явились основанием для присуждения ему Нобелевской премии. Во второй части будет рассмотрен вклад Луиса Брюса и Мунги Бавенди в разработку технологий массового производства квантовых точек, позволивших производить такие современные устройства, как, например, «телевизор на квантовых точках», визуальный монитор биологических процессов реального времени в клетках и многие другие.

Введение

Шведская королевская академия наук 2 декабря объявила о своём решении присудить Нобелевскую премию по химии 2023 года за открытие и синтез «Quantum Dots» следующим учёным, внёсшим выдающийся вклад в развитие квантовых наук (рис. 1) [1]:

- Алексей Екимов, родился в городе Ленинграде в 1945 году, работал в ФТИ им Иоффе, ГОИ имени Вавилова (СССР–РСФСР), в корпорации Nanocrystals Technology Inc, USA;
- Луис Брюс, родился в 1943 в Кливленде, США, профессор университета Columbia University, New York, NY, USA;
- Мунги Бавенди, родился в 1961 в Париже, Франция, профессор университета Massachusetts Institute of Technology (MIT), Cambridge, MA, USA.

Нобелевская премия по химии 2023 года была присуждена этим учёным за открытие и разработку нового типа искусственных полупроводниковых кристаллов, относящихся к общему классу «наноматериалов с эффек-

том КРЭ». Эти новые кристаллические структуры в настоящее время известны под названием «Quantum Dots – QD» (русский переводной термин – квантовые точки).

Вручение премий и праздничный банкет для лауреатов и гостей состоялись в Стокгольме в день памяти Аль-

фреда Нобеля, который умер 10 декабря 1896 года [3].

Следует подчеркнуть, что Нобелевский комитет неоднократно отмечал выдающиеся достижения в области нанотехнологий.

В 1965 году Нобелевская премия была присуждена основоположнику этого направления Ричарду Фейнману за фундаментальные работы по квантовой электродинамике, положившие начало разработкам наноразмерных объектов.

За открытие нового типа полиэдрических кластеров, состоящих из 60 и 70 атомов углерода, известных как «фуллерены», Роберту Кёрлу, Харольду Крото и Ричарду Смолли в 1996 году была присуждена Нобелевская премия по химии. Эти разработки явились базовыми для создания нового типа наноматериалов – углеродных нанотрубок.

В 2003 году Нобелевская премия была присуждена Алексею Абрикосову, Виталию Гинзбургу и Энтони Легетту за исследование свойств квантованных вихрей, заложенных в основу технологии выращивания нанопроволок.

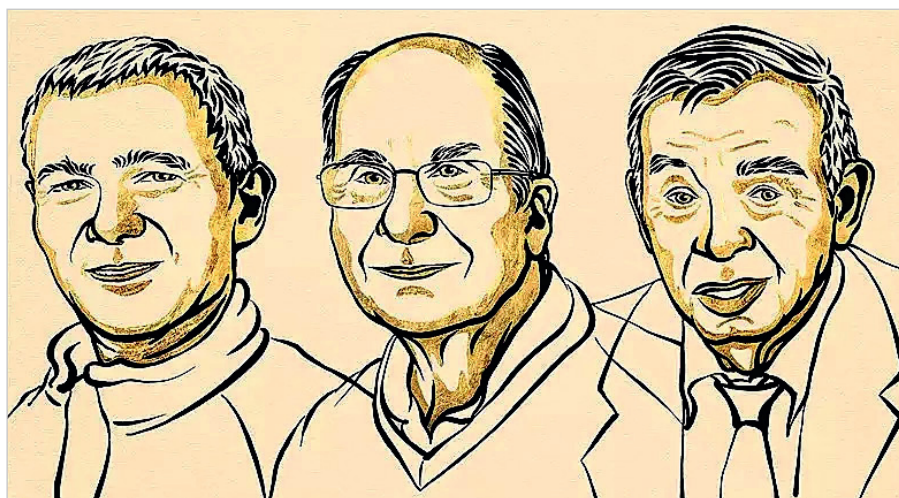


Рис. 1. Нобелевские лауреаты по химии 2023 года (слева направо: Мунги Бавенди, Луис Брюс, Алексей Екимов) [2]

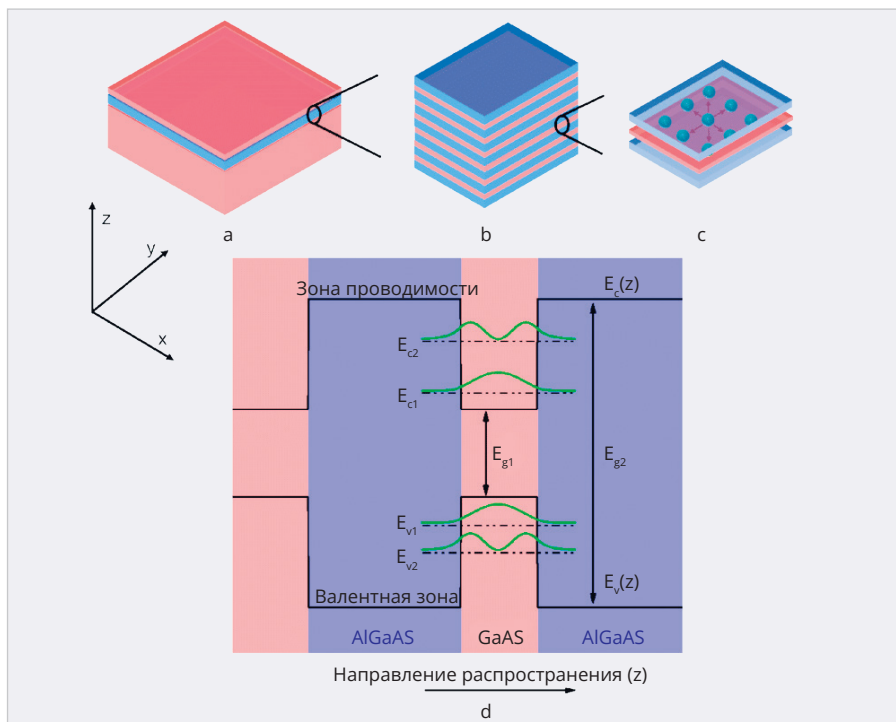


Рис. 2. Структура «QW» с множественными квантовыми ямами (Multiple Quantum Well structure – MQW): а) структуры с множественными квантовыми ямами; б) крупный план структуры MQW; в) двумерная топология перемещения зарядов в «Q-Well»; д) зонная структура квантовых ям

В 2010 году за открытие и исследование нового наноматериала «графена» Нобелевская премия была присуждена Константину Новосёлову и Андрею Гейму.

Квантово-размерные наноматериалы

Квантово-размерный (КРЭ) эффект (Quantum-Confined Effect – QCE) описывает изменение термодинамических, кинетических и оптических свойств кристалла, когда хотя бы один из его геометрических размеров становится соизмеримым с длиной волны де Бройля, определяющей длину свободного пробега носителей заряда. В частности, КРЭ связан с квантованием энергии носителей заряда, движение которых ограничено в одном, двух или трёх направлениях. Запрет на «свободное» перемещение носителей заряда принято оценивать с помощью «Degrees of Freedom – DOF».

Отдельная группа, включающая двумерные 2-DOF (Quantum Wells), одномерные 1-DOF (Quantum Wire, Carbon Nanotubes) и нульмерные 0-DOF (Quantum Dots) полупроводниковые микрокристаллы, получила название «квантово-размерные наноматериалы». Для этого класса перестают работать простые законы физики макромира, и расчёт их основных элект-

родинамических параметров может быть выполнен только с использованием элементов квантовой механики.

Квантовые колодцы (Quantum Wells) и наноленты (2-DOF – Nanosheets) относятся к двумерным наноматериалам, которые представляют собой плоский отрезок кристаллической структуры, состоящий из одного слоя атомов или молекул определённого вещества, в которых перенос зарядов разрешён только в плоскости XY (индекс «2 DOF»).

В русскоязычной литературе также используется другой перевод термина «Nanosheets» – нанолент. Процесс переноса электронов в тонких наноплёнках часто называют «Two-Dimensional Electron Gas – 2DEG».

В материале квантовой плёнки электроны удерживаются в так называемых квантовых ямах «Quantum Well – QW» и не могут перемещаться в вертикальном направлении. Следует отметить, что в англоязычной литературе значение термина QW зависит от контекста. В смысле «квантовой плёнки» английский термин QW переводится, когда речь идёт о типе наноматериала. Термин «квантовая яма», который также является одним из вариантов перевода «Quantum Well – QW», означает энергетическую потенциальную яму, которая

ограничивает возможность движения частиц в одном из направлений системы координат (рис. 2).

Как правило, на практике используется схема, в которой квантовая плёнка, имеющая узкую запрещённую зону, размещена между двумя полупроводниками с широкой запрещённой зоной. На рис. 2 показана структура «QW» с множественными квантовыми ямами (Multiple Quantum Well Structure – MQW) для микрокристалла (Quantum Well) GaAs/AlGaAs, который выращен на подложке GaAs.

Тонкая плёнка GaAs с узкой зоной проводимости заключена между двумя полупроводниками с широкой зоной проводимости AlGaAs [4].

За последние десятилетия были получены различные варианты двумерных нанолент с толщиной в диапазоне от 0,4 до 5 нм, таких, например, как: дихалькогенид переходного металла (Transition Metal Dichalcogenide); чёрный фосфор (Black Phosphorus); дисульфид молибдена (Molybdenum Disulfide 2D-MoS₂) и другие. Нанометровая толщина этих структур накладывает запрет на перемещение электронов в вертикальном по отношению к плоскости кристалла направлении [5].

Особый интерес представляют двумерные моноэлементные керамические наноматериалы, полученные на основе объёмного кристалла, известного под общим термином «MAX – Xenes» (MXenes).

Сделанные из карбидов и нитридов таких металлов, как титан, эти наноплёнки обладают хорошей проводимостью и большой объёмной ёмкостью. На сегодняшний день получены образцы многочисленных микрокристаллов класса «MXenes», среди которых можно назвать такие как борофен, силицен, германен, станен, фосфорен, арсенен, антимонен, висмутен и теллурен [6, 7].

Интерес к наноплёнкам особенно вырос после того, как в 2004 году учёные российского происхождения из Манчестерского университета Андрей Гейм и Константин Новосёлов впервые в мире получили в своей лаборатории уникальные образцы графена (Graphene) [8].

Возможность существования графена, который является двумерным кристаллом с гексагональной решёткой, состоящим из одного слоя атомов углерода, была теоретически предсказана ещё в 1947 году [9].

Графен обладает совершенно уникальными свойствами. Это самый тонкий нанолит, который имеет толщину всего 0,335 нм. Благодаря структуре из атомов углерода и такой толщине у графена зарегистрирована максимальная подвижность носителей заряда среди всех известных материалов. Это свойство может служить основанием возможной замены кремния на графен в интегральных микросхемах следующих поколений [10].

Нанолиты используются в серийном производстве транзисторов для микрочипов. Так, летом 2022 года компания Samsung сообщила о своей новой разработке полевого транзистора MBCFET™ (Multi-Bridge Channel Field Effect Transistor). Характерным отличием нового транзистора является то, что у него каналы в виде нанопроволоки заменены на двухмерные нанолиты (2-Dimensional Nanosheets) [11].

Нанопроволоки (Quantum Wires), нанотрубки и нанонити представляют собой одномерный тип квантово-размерных наноматериалов. В этих материалах носители заряда могут перемещаться только вдоль оси в одном направлении – индекс «1 DOF».

Один из вариантов углеродных нанотрубок (Carbon Nanotubes) представляет собой скрученные в цилиндр листы графена.

Диаметр таких трубок находится в диапазоне от десятых долей до нескольких единиц нанометров.

Поэтому их степень свободы – «1 DOF». Аналогично и нанонити или нанопроволоки, состоящие из нитевидных кристаллических структур с диаметром несколько нанометров, также имеют индекс «1 DOF». Отдельные элементы нанопроволоки, сплетённые между собой, получили название «Nanowhisker» – кристаллическое нановолокно.

На сегодняшний день достаточно хорошо изучены свойства различных видов нанопроволок, среди которых есть, например, металлические (Ni, Au), полупроводниковые (Si, InP, GaN, PtSi), а также молекулярные органические и неорганические нанонити.

В настоящее время нанопроволоки используются в новых образцах различных транзисторов.

В качестве примера можно привести лабораторную разработку транзистора типа «Gate All Around» (GAA)

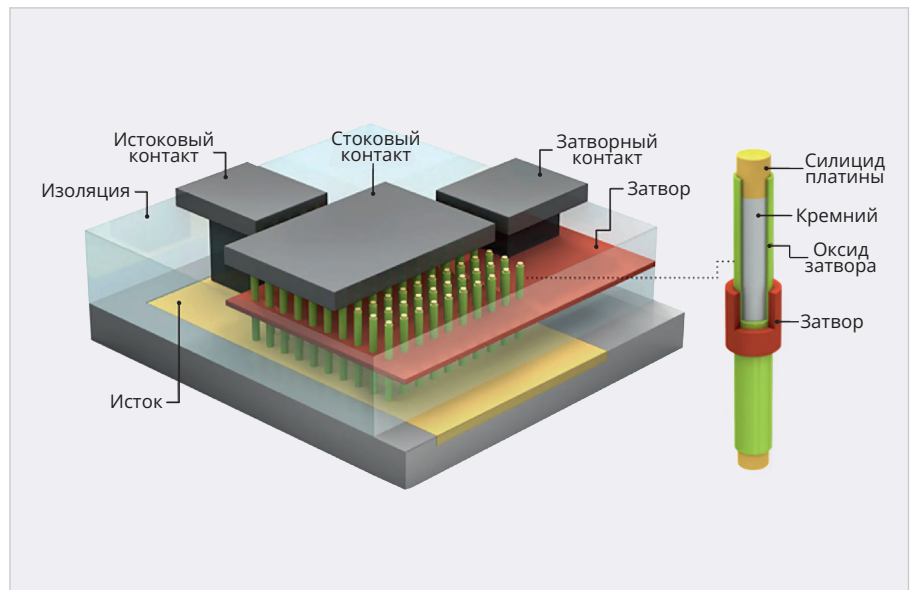


Рис. 3. Структурная схема транзистора типа «Gate All Around» (GAA) с вертикальными каналами Q-Wire [12]

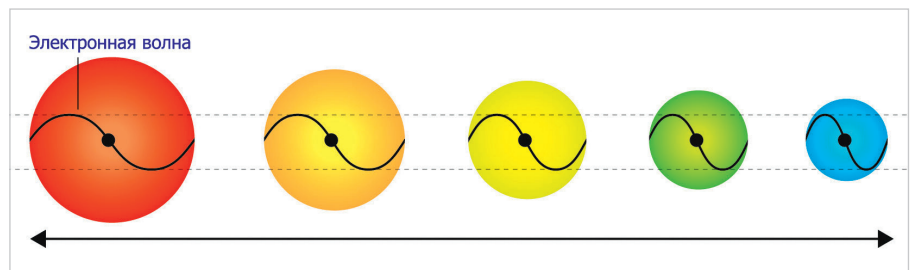


Рис. 4. Длина волны в спектре экситонного поглощения микрокристаллов CuCl смещается в зависимости от их размеров

с вертикальными Q-Wire – каналами на основе силицида платины (рис. 3). Конструктивно транзистор типа GAA состоит из набора полупроводниковых нанотрубок, управляемых одним общим для всех затвором.

Такая конструкция в принципе позволяет уменьшить габаритные размеры транзисторов до десятков нанометров. При этом подключённые параллельно транзисторные нанотрубки дают возможность работать с относительно большими токами [13].

Сила притяжения между электроном и дыркой в квантовой проволоке сильнее, чем в объёмном кристалле или в квантовом колодце. Поэтому здесь сильнее проявляются «кулоновские силы» [14].

Квантовые проволоки в настоящее время нашли применение в качестве проводящих каналов в самых современных микрочипах и квантовых сенсорах [15].

Одно из наиболее перспективных направлений, в которых могут быть использованы квантовые проволоки, связано с квантовой фотоникой и

длинноволновыми квантовыми проводящими GaInAsP/InP-лазерами [16].

Квантовые точки (Quantum Dots), имеющие нулевую степень свободы 0-DOF, были впервые получены в 1981 году в лаборатории ГОИ имени Вавилова российскими физиками Алексеем Екимовым и Алексеем Онущенко. Первые результаты они опубликовали на русском языке в российском журнале «Письма в ЖЭТФ» [17]

В этой статье описывались уникальные квантовые свойства микрокристаллов хлорида (меди CuCl) с размерами несколько десятков ангстрем, выращенных в прозрачной диэлектрической матрице.

В дальнейшем, из уважения к нобелевским лауреатам, мы будем придерживаться именно той терминологии, которую они употребляли в своих основополагающих статьях.

Алексей Екимов с коллегами обнаружили, что в спектрах поглощения существует зависимость длины волны пика от размеров полупроводниковых микрокристаллов, обусловленная «квантовым размерным эффектом».

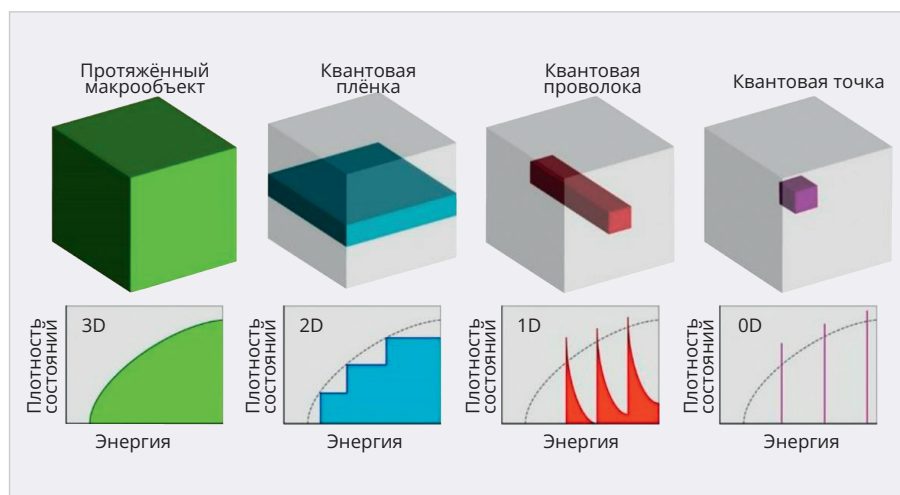


Рис. 5. Примеры зависимости от энергии плотности состояний электронов в случаях: протяжённого макрообъекта (Bulk); квантовой плёнки (Quantum Well); квантовой проволоки (Quantum Wire); квантовой точки (Quantum Dot)

Суть открытия Алексея Екимова заключается в том, что он впервые получил микрокристаллы CuCl, «упакованные» в стеклянную матрицу, у которых наблюдался ярко выраженный квантово-размерный эффект. В этих образцах спектр экситонного поглощения смещался в зависимости от размеров микрокристаллов. При уменьшении размеров кристаллов от 310 до 25 Å (ангстрем) спектр сдвигался в сторону более жёсткого ультрафиолетового излучения. Самое простое объяснение этого эффекта заключается в том, что электронная волна ограничена диаметром шароподобного кристалла (рис. 4).

Более подробно о работах Алексея Екимова будет сказано в следующем разделе.

Следует подчеркнуть, что термин «Quantum Dots» впервые ввёл в обращение Mark Reed в статье, опубликованной в 1986 году в журнале «Journal of Vacuum Science & Technology» [18].

Марк Рид на пять лет позже Алексея Екимова «обнаружил» эффект ограничения распространения носителей заряда по всем трём направлениям в полученных им микрокристаллах GaAs–AlGaAs. По всей видимости, Марк Рид не был знаком с работами Алексея Екимова. Во всяком случае, в своей статье он не ссылается ни на работы Екимова (1981, 1985), ни на работы Луиса Брюса, который впервые синтезировал обособленные коллоидные микрокристаллические структуры с ограничением 0-DOF в 1983 году. Вероятно, поэтому Марк Рид придумал своим микрокристаллическим структурам новое имя «Quantum Dots», кото-

рое прижилось в американских научных журналах, а потом укоренилось и в других странах.

Позднее в русскоязычной литературе стали использовать один из десятков возможных вариантов перевода термина «Quantum Dot» как «квантовая точка».

Отметим также, что Нобелевская премия 2023 года по химии в какой-то степени завершает серию, поощряющую открытия трёх основных видов наноматериалов, демонстрирующих квантовый размерный эффект. В результате все три типа этих полупроводниковых микрокристаллов – 2-DOF, 1-DOF, 0-DOF были отмечены Нобелевской премией.

Зависимость плотности состояний от энергии в случаях протяжённого макрообъекта (Bulk), квантовой плёнки (Quantum Well), квантовой проволоки (Quantum Wire) и квантовой точки (Quantum Dot) показаны на рис. 5 [19].

Плотность состояний (Density of State – DOS) является одной из важных характеристик квантово-механических систем, определяющих количество энергетических уровней электронов в единичном интервале энергий.

На свойства DOS большое влияние оказывает зонная структура материала. Например, свободные электроны в металлических макрокристаллах имеют трёхмерную евклидову топологию (рис. 5, а). В этом случае перемещение носителей заряда не ограничено по направлениям внутри кристалла и зависит от внешнего электромагнитного поля. Плотность состояния в мас-

сивных кристаллах (Bulk) экспоненциально растёт с энергией.

Для квантовых листов энергия электронов квантуется в соответствии с переходами через запрещённые зоны. Поэтому график зависимости DOS от энергии выглядит как нарастающая ступенчатая кривая (рис. 4).

Кривая на рис. 4 показывает, что зависимость плотности состояний (Density of States – DOS) от энергии электронов носит для квантовой проволоки характер мгновенно нарастающих импульсов с плавным спадом до нуля ниже края зоны проводимости (Edge of Conduction Band – EC).

Для квантовых точек плотность состояний выглядит как обособленные очень узкие энергетические выбросы (рис. 5, d).

Моделирование процессов в квантово-размерных наноматериалах использует крайне сложный математический аппарат, доступный только узким специалистам.

Поэтому, не вдаваясь в подробности, отметим, что витиеватые квантово-механические концепции позволяют на уровне возможной вероятностной модели объяснить некоторые явления квантовой физики, такие, например, как: электронную структуру сложных молекул и кристаллических материалов; дисперсии энергетических зон; образование запрещённых зон; происхождение полупроводниковых или изолирующих свойств в объёмных материалах [20].

Подобные модели имеют важное прикладное значение и используются для расчётов режимов работы таких устройств, как современные диоды с ударно-лавинным временем прохождения (Impact Avalanche Transit Time – IMPATT) [21].

Более подробную информацию о теоретических аспектах переноса зарядов в квантовых проволоках можно найти, например, в объёмной монографии, доступной на сайте [22].

Говоря о моделировании процессов в наноматериалах, нельзя не упомянуть о том, что в настоящее время существуют различные теоретические подходы к этой проблеме. Например, среди физиков-теоретиков уже давно идёт дискуссия о том, как трактовать классический подход «Ферми-жидкости», если он встречает серьёзные противоречия при попытках объяснения взаимодействия электронов в квантовых проволоках. Например, обычно

используемая модель «Ферми-жидкости» теряет применимость в одномерном случае квантовой проволоки при перемещении электронов только в одном направлении. Так, например, не поддаётся описанию с помощью классического подхода эффект квантования проводимости квантовых проволок при низких температурах в единицах, кратных $2e^2/h$.

Поэтому в последнее время физики вспомнили о теории Томонаги–Латтинжера, которая была предложена ещё в 1950 году [23].

Это сложный теоретический вопрос, выходящий за рамки тематики данной статьи. Более подробную информацию можно найти, например, в работе [24].

В 1981 году Алексей Екимов открыл полупроводниковые микрокристаллы с ограничением движения носителей заряда по трём направлениям. Первые реальные образцы полупроводниковых микрокристаллов в стеклянной матрице с ярко выраженным квантово-размерным эффектом получила группа Алексея Екимова в 1980–1981 гг. в лаборатории лазерных стёкол Государственного Оптического Института им. С.И. Вавилова.

Как было сказано выше, только несколько лет спустя американский физик Марк Рид назвал эти кристаллы «Quantum Dots» (квантовые точки)

Алексей Екимов получил высшее образование на кафедре молекулярной физики в Ленинградском государственном университете. Эту кафедру возглавлял в то время знаменитый учёный Е.Ф. Гросс, открывший спектры экситона в полупроводниковых кристаллах (экситон Ванье Мотта Гросса). В 1967 году после окончания университета А. Екимов был распределён в ФТИ им. Иоффе, где занимался под руководством академика Б.П. Захарчени исследованиями, связанными с оптической ориентацией в полупроводниках.

Работы по теоретическому исследованию процессов в полупроводниках были начаты в ФТИ имени Иоффе ещё 70 лет назад, когда академик И.М. Лифшиц теоретически обосновал возможность проявления квантово-размерного эффекта.

В 1974 году Алексей Екимов защитил кандидатскую диссертацию на тему «Оптическая ориентация спинов носителей в полупроводниках». В 1977 году ему предложили должность старшего научного сотрудника в ГОИ

имени Вавилова, где он вместе со своим младшим помощником Алексеем Онущенко начал заниматься проблемой легирования оптических фильтров с регулируемой частотой среза. Одним из ранних достижений в этих исследованиях были оптические фильтры, изменявшие цвет под действием ультрафиолетового излучения (УФ).

Ещё в 1930-х годах Герберт Фрелих впервые высказал идею о том, что поведение электронов в материале может зависеть от размеров микрочастиц [25].

К началу 1980-х были неоднократно экспериментально доказаны и теоретически обоснованы проявления квантового размерного эффекта в тонких плёнках, слоистых кристаллах и квантовых трубках [26, 27].

Однако это были протяжённые квантовые материалы со степенями свободы 2-DOF и 1-DOF. И только лишь в 1981 году Алексею Екимову удалось получить микрокристаллы с ограничением 1-DOF, обладавшие эффектом КРЭ [17]. В этой работе, опубликованной в журнале «Письма в ЖЭТФ», том 34/6, 1981 год, описаны эксперименты с многокомпонентными силикатными стеклами, в исходный состав которых в процессе приготовления вводились медь и хлор.

Рутинная работа состояла в том, что определялись значения оптической плотности образцов, полученных при различных температурах нагрева в диапазоне от 500°C до 700°C. Кроме того, время нагрева варьировалось от 1 часа до 96 часов. Спектры были измерены на образцах толщиной около 0,1 мм с помощью двухлучевого спектрофотометра фирмы «Перкин – Элмер – 555».

В процессе этих экспериментов было обнаружено, что в области прозрачности стеклянной матрицы проявляются характерные спектры экситонного поглощения кристаллов хлорида меди CuCl, образовавшиеся при фазовом распаде за время термообработки.

Авторы отмечают, что поскольку в полупроводниковой фазе частички CuCl находились в жидком состоянии при температуре плавления монохлорида меди 440°C, то под действием сил поверхностного натяжения при остывании образовывались микрокристаллы в форме, близкой к сферической.

Размеры микрокристаллов были измерены с помощью методики малого углового рентгеновского рассеяния в приближении монодисперсных сферических частиц. Было установлено,

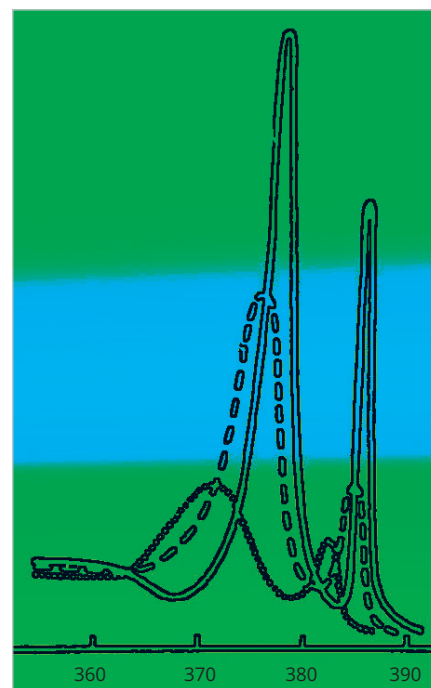


Рис. 6. Спектры поглощения, полученные при криогенных температурах 4,2К для образцов микрокристаллов CuCl с различными размерами: верхний рисунок – радиус шарообразного микрокристалла 310 Å; средний рисунок – радиус шарообразного микрокристалла 100 Å; нижний рисунок – радиус шарообразного микрокристалла 25 Å

что температура и время обработки исходной смеси однозначно определяют размеры микрокристаллов. Это даёт возможность получать подобные полупроводниковые микрокристаллы любого заранее заданного размера.

На рис. 6 показаны стилизованные спектры поглощения, полученные при криогенных температурах 4,2К для образцов микрокристаллов CuCl с различными размерами.

На рис. 6 по оси абсцисс отложена длина волны. Ось ординат соответствует оптической плотности (Optical Density – OD), которая определяется как десятичный логарифм величины пропускания в процентах.

Для образца с наибольшим радиусом (310 Å) наблюдаются ярко выраженные максимумы 3785 Å и 3865 Å. Эти значения близки к спектрам, полученным недавно для тонких плёнок CuCl [28].

Как следует из графиков спектров поглощения, приведённых в этой работе, образец с радиусом 100 Å имел максимумы 3758 Å и 3849 Å. Микрокристаллы с наименьшим из рассмотренных радиусов 10 Å проде-

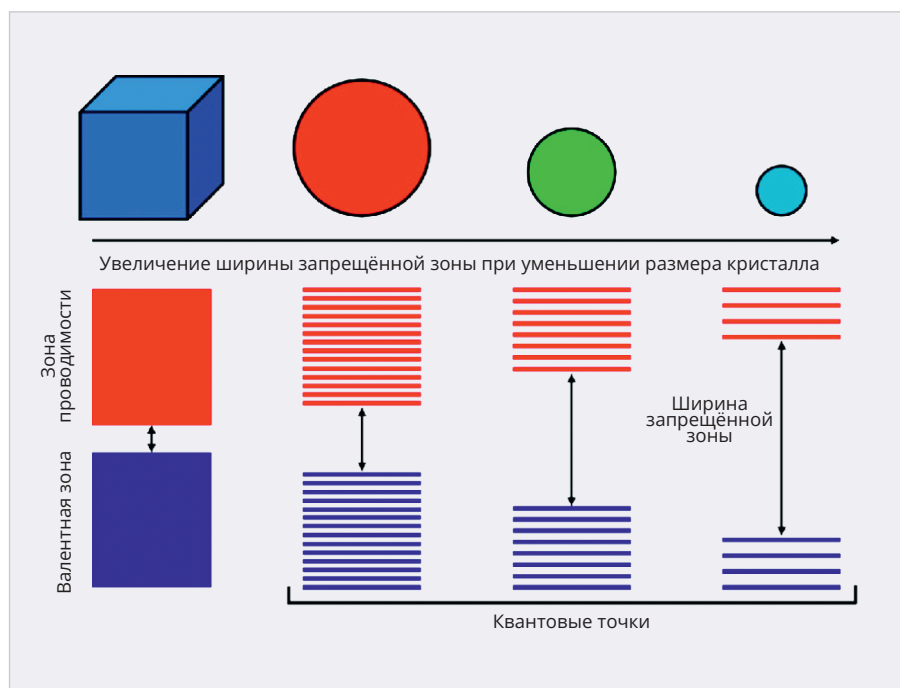


Рис. 7. Зоны проводимости в макрообъекте (Bulk) и в полупроводниковых микрокристаллах (Q-Dot) [30]

монстрировали максимумы спектра поглощения с длинами волн 3715 Å и 3823 Å. Таким образом, отчётливо видно, что максимумы спектров поглощения смещаются к фиолетовой области по мере уменьшения радиуса шарообразных микрокристаллов CuCl.

Оптическая плотность на рис. 6 для максимальных значений образцов с радиусом 310 Å, 100 Å, 25 Å составляет соответственно 2,9 OD, 1,8 OD и 0,8 OD (округлённо).

В этих экспериментах Алексей Екимов вместе со своими сотрудниками получили уникальный результат, достойный Нобелевской премии, заключающийся в том, что длины волн света, соответствующие максимуму экситонного поглощения, зависели от среднего радиуса микрокристаллов CuCl в стеклянной матрице.

Поскольку это крайне важный момент, обнаруженный Алексеем Екимовым, целесообразно пояснить смысл этого «экситонного поглощения». Экситон в энергетическом понятии квантовой механики характеризуется электронное возбуждение (excito), мигрирующее по кристаллу и не связанное с переносом электрического заряда и массы. В этом плане экситон представляет собой нечто наподобие связанного состояния электрона и дырки. Это чисто условное понятие квантовой механики, введённое российским физиком Яковом Френкелем в 1931 году для того, чтобы упростить

описание сложных процессов переноса заряда в кристаллических структурах [29].

В процессе экситонного поглощения электрон и дырка переходят в возбуждённое состояние, но остаются связанными друг с другом за счёт кулоновского взаимодействия.

Как отмечалось выше, Алексей Екимов, являясь высококвалифицированным физиком, знающим предысторию квантовых материалов, провёл серию экспериментов, позволивших оценить функциональную зависимость спектрального положения линий экситонного поглощения от среднего радиуса полученных шарообразных микрокристаллов CuCl.

Как оказалось, величина коротковолнового сдвига максимума в спектре поглощения обратно пропорциональна радиусу микрокристалла. Чем больше радиус микрокристалла, тем меньше сдвиг максимума спектра в фиолетовую область.

В самом грубом приближении этот эффект можно объяснить, используя простейшую модель переноса заряда в полупроводниках, получившую название «Particle in Box – PiB» (частица в потенциальной яме) [29].

В тех случаях, когда электрон заключён внутри микроскопического шарика (Box) с радиусом R, сравнимым с длиной волны де Бройля, согласно модели PiB, его разрешённые энергетические уровни ограничиваются собственными

ми состояниями волновой функции, зависящими от R. При этом расстояние между уровнями обратно пропорционально квадрату радиуса.

В полупроводниковом микрокристалле электроны (экситоны) оказываются запертыми в потенциальной яме, «стенками» которой служит поверхность микрокристалла (рис. 7).

В массивном полупроводнике электронные уровни атомов образуют валентную зону (VB) и зону проводимости (CB). При уменьшении размеров микрокристаллов количество атомов в них уменьшается, что обуславливает сокращение числа дискретных энергетических уровней. Как следствие, увеличивается ширина запрещённой зоны. Чем меньше радиус микрокристалла, тем шире становится запрещённая зона и жёстче поглощаемое излучение.

Таким образом, Алексей Екимов и его сотрудники впервые в мире целенаправленно создали полупроводниковые нанокристаллы, которые демонстрировали квантовые эффекты, зависящие от их размера. Эти структуры, состоящие из десятков тысяч атомов, обладали в комплексе ярко выраженными квантовыми свойствами со степенью свободы (0-DOF).

Наибольшую известность Алексею Екимову принесла другая статья, опубликованная в одном из самых авторитетных в мире научных журналов в области физики твёрдого тела «Solid State Communications» [31].

В этой статье была более подробно описана технология выращивания полупроводниковых микрокристаллов в стекловидной диэлектрической матрице. Также были добавлены результаты исследований других полупроводниковых микрокристаллов.

В частности, были проанализированы полученные при криогенных температурах спектры поглощения полупроводниковых кристаллов CuCl, CdSe, CdS, CuBr, выращенных в стеклянных матрицах. Для всех типов исследованных образцов наблюдался сдвиг экситонных линий и границы поглощения (Fundamental Absorption Edge) в зависимости от размеров микрокристаллов (квантово-размерный эффект).

Кроме того, в этой статье появился ещё один автор – российский физик-теоретик Александр Эфрос, который очень элегантно интерпретиро-

вал полученные экспериментальные результаты с точки зрения существовавшей на тот момент времени квантовой концепции переноса заряда в полупроводниках и микрокристаллах. Следует подчеркнуть, что интерпретация поведения зарядов в подобных объектах не является тривиальной задачей.

По сути, создание микрокристалла начинается с нескольких атомов, к которым затем присоединяются другие атомы или молекулы. На начальных стадиях этого процесса доминируют законы квантовой механики. По мере роста кристалла проявляются более общие свойства, присущие физике макромира. В результате полупроводниковые микрокристаллы, состоящие из сотен тысяч атомов, представляют собой некоторое промежуточное состояние вещества. С одной стороны, это уже не отдельные атомы, подчиняющиеся законам физики элементарных частиц, а с другой – это ещё и не массивные объекты макромира, для которых можно пренебречь связями между отдельными частицами и использовать простые законы общей физики. Поэтому для описания их поведения применяются специальные методики, включающие элементы квантовой механики.

В основном по этим двум статьям был определён приоритет Алексея Екимова в номинации на Нобелевскую премию 2023 года [32].

Позже было опубликовано ещё множество его статей на эту тему [33, 34, 35]. Работы Алексея Екимова вызвали огромный интерес и признание как в России, так и за рубежом. В 1989 году Алексей Екимов защитил докторскую диссертацию на тему «Квантовые размерные явления в полупроводниковых микрокристаллах».

По словам Алексея Онищенко, его руководитель Алексей Екимов организовал в ГОИ очень мощную, хорошо оснащённую научную лабораторию.

Достаточно сказать, что уже к началу 1980-х в их лаборатории было такое уникальное оборудование, как, например: английский продувной криостат фирмы Oxford, позволявший проводить измерения при низких температурах, вплоть до 4 градусов Кельвина; спектрофотометр фирмы Perkin Elmer; американский криптоновый лазер Spectra Physics и

многие другие образцы импортного оборудования.

После распада СССР в январе 1993 года Государственный Оптический Институт был преобразован в ФГУП «НИТИОМ ВНЦ ГОИ» со всеми вытекающими правами новых собственников. Это означало прекращение государственного финансирования и практически полную остановку всех фундаментальных научных исследований, не приносящих коммерческой выгоды. В эти годы были закрыты многие научные лаборатории, а их сотрудники оказались на улице [36].

Алексей Онущенко перешёл в другую лабораторию, а Алексей Екимов в 1999 году принял приглашение от американской корпорации Nanocrystals Technology Inc. Проработав там двадцать лет в должности главного научного сотрудника, он в 2019 году вышел на пенсию. При этом Алексей Екимов продолжал заниматься научной и преподавательской деятельностью. Был приглашённым профессором в Политехнической школе в Париже, в Лионском университете имени Клода Бернара, в Институте Макса Планка и в Университете Осаки.

Нужно отметить, что, несмотря на значимость открытия Алексея Екимова, его практическое применение ограничивалось тем, что квантовые микрокристаллы CuCl были «заморожены» в стекле и могли использоваться только для дальнейшего исследования оптических и других свойств в лабораторных условиях. К сожалению, их нельзя было высвободить из стеклянной матрицы и использовать в других устройствах. Эту проблему решили два других номинанта Нобелевской премии 2023 года Луис Брюс и Мунги Бавенди. Именно они разработали технологию массового производства коллоидных «Quantum Dots».

Литература

- URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/>.
- URL: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2023/advanced-information/>.
- URL: <https://www.youtube.com/watch?v=IDIA7cfNk8A>.
- URL: https://www.researchgate.net/figure/The-typical-illustration-of-a-multiple-quantum-well-structure-MQW-a-The-multiple_fig3_348894632.

- URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1386947721000734>.
- URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666675822001230>.
- URL: <https://www.nanowerk.com/mxene.php>.
- URL: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1102896>.
- URL: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.71.622>.
- URL: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2007.06.020>.
- URL: <https://bit.ly/48mVfXW>.
- URL: <https://spectrum.ieee.org/nanowire-transistors-could-keep-moores-law-alive>.
- URL: <https://www.thekurzweillibrary.com/nanowire-transistors-could-keep-moores-law-alive>.
- URL: <https://bit.ly/3TyVgnt>.
- URL: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.analchem.0c04476#>.
- URL: https://www.researchgate.net/publication/224502836_GaInAsPInP_quantum_wire_lasers.
- URL: http://www.jetpletters.ru/ps/1030/article_15644.pdf.
- URL: <https://bit.ly/3NZ5j1J>.
- URL: <https://bit.ly/3RDxKUN>.
- URL: https://www.worldscientific.com/doi/epdf/10.1142/9789812705709_0001.
- URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10825-016-0894-2>.
- URL: <https://bit.ly/41DT7Ji>.
- URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B978032390800900233X>.
- URL: <https://link.aps.org/accepted/10.1103/PhysRevLett.107.056402>.
- URL: <https://www.chemistryworld.com/features/the-quantum-dot-story/4018219.article>.
- URL: http://jetpletters.ru/ps/413/article_6504.pdf.
- URL: [https://engineering.pnzgu.ru/files/engineering.pnzgu.ru/iit_2016_vol_1__3_krevchik\(9\).pdf](https://engineering.pnzgu.ru/files/engineering.pnzgu.ru/iit_2016_vol_1__3_krevchik(9).pdf).
- URL: <https://doi.org/10.1063/1.0020874>.
- URL: <https://bit.ly/3RqkiUf>.
- URL: <https://www.bit.ly/3TtCOWD>.
- URL: [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(85\)80025-9](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(85)80025-9).
- URL: <https://habr.com/ru/companies/onlinepatent/articles/770812/>.
- URL: <http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/79/a079z1p01.pdf>.
- URL: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90275-R](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90275-R).
- URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0031-8949/1991/T39/033>.
- URL: <https://ngs.ru/text/world/2023/10/06/72781742/>.

