

Открытие квантовых точек и разработка технологии их массового производства

Часть 3. Технология синтеза коллоидных квантовых точек

Виктор Алексеев

Данная статья посвящена конкретному вкладу каждого из трёх лауреатов Нобелевской премии по химии в 2023 году. В первой части 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. В третьей части статьи подробно рассмотрена технология синтеза коллоидных квантовых точек, разработанная Мунги Бавенди. Эта технология позволила организовать бурно развивающееся в настоящее время массовое производство квантовых точек для различных приложений, начиная с медицины, электронных компонентов и заканчивая катализом в промышленных масштабах.

Мунги Бавенди – разработка базовой технологии промышленного производства квантовых точек

Мунги Бавенди (Moungi Bawendi) родился 15 марта 1961 года в Париже. Его отец, тунисский математик Мохаммед Салах Бавенди, в конце 1970-х получил должность профессора в американском «Университете Пердью», штат Индиана, и семья переехала в США.

Мунги Бавенди получил классическое американское образование. После окончания средней школы в 1978 году Мунги Бавенди продолжил образование в Гарварде (Harvard University), где защитил диплом бакалавра в 1982 году и степень магистра управления среднего звена (MBA) в 1983 году. Затем Бавенди продолжил научное образование в аспирантуре (APD) Чикагского университета (University of Chicago).

Во время учёбы в аспирантуре Бавенди проходил летнюю практику в Bell Labs под руководством Луиса Брюса. Здесь Мунги Бавенди впервые познакомился с тематикой коллоидных полупроводниковых микрокристаллов.

В 1988 году он защитил докторскую диссертацию (PhD), которая носила чисто теоретический характер, на тему «Статистическая механика во взаимодействии с квантовой механикой при образовании многоатомных молекул» [1].

Для прохождения двухгодичной стажировки после защиты диссертации (Postdoctoral Level) он выбрал Bell Lab, куда и был принят по рекомендации Луиса Брюса.

Как отмечает сам Мунги Бавенди, к профессиональной химической лабораторной деятельности он практически не был подготовлен. Во многом преодолеть этот недостаток ему помог Майк Штайгервальд (Mike Steigerwald), один из ведущих специалистов в области теоретической и экспериментальной химии, который был удостоен звания «Почётный член технического персонала Bell Lab». По словам Мунги Бавенди, Майк Штайгервальд не только объяснял и показывал ему основные приёмы экспериментальной химии, но также позволял самостоятельно проводить синтез микрокристаллов в своей лаборатории.

В своих нобелевских лекциях и Мунги Бавенди, и Луис Брюс выразили особую благодарность Майку Штайгервальду и отметили его как специалиста высочайшей категории, который на практике проверял все их бесконечные идеи с заменами один на другой режимов и реагентов.

Несмотря на прорывной характер и огромную популярность работ Луиса Брюса с микрокристаллами CdS, коллоидные полупроводниковые точки (КТ), описанные в предыдущем разделе, имели один крайне существенный недоста-

ток: большой разброс параметров в каждой серии экспериментов. Это означало, что использованный Луисом Брюсом метод синтеза КТ не мог быть применён в массовом производстве.

Основная проблема заключалась в том, что как сами КТ, так и электронные компоненты, изготовленные на их основе, должны были иметь допустимый разброс параметров, не превышающий долей процента.

Однако усилия многочисленных лабораторий по всему миру, участвовавших в этой проблеме, не приводили к желаемым результатам.

К решению этой задачи, которая была крайне актуальна и в Bell Lab, подключился молодой постдокторант Мунги Бавенди. В своей нобелевской лекции он особенно подчеркнул, что работал в коллективе сотрудников, вклад которых в эту премию неоспорим. Имена конкретных людей, участвовавших в конкретных исследованиях, включены в авторский коллектив статей, опубликованных по результатам выполненных работ. Поэтому, говоря в этой статье о достижениях Мунги Бавенди, каждый раз под этим именем понимается группа сотрудников, которой он руководил.

Один из «базовых» для того времени в Bell Lab способов приготовления микрокристаллов CdSe, основанный на использовании агрегатов поверхностно-активных веществ (ПАВ), включал следующие основные этапы.

Синтез и покрытие кристаллитов CdSe проводились в мицеллярной среде (Aerosol-OT) с использованием стандартной инертной атмосферы и дезоксигенированных растворителей. Частицы (CdSe)Ph блокировались ионами Cd и Se-фенильными группами в водном растворе Cd(C₁₀)₂.

Затем по каплям добавляли водный раствор Zn(C₁₀)₂ и разведённый в гептане тиофенол. После введения необходимых микрообъёмов пиридина (Pyridine) возникали твёрдые микрокристаллы CdSe. Образовавшийся крас-

ный порошок отфильтровывали и промывали.

Несмотря на многочисленные комбинации режимов и реагентов, полученные таким образом микрокристаллы оставались неоднородными по структуре и размерам. Поэтому Мунги Бавенди попытался контролировать рост кристаллитов, проводя реакцию в растворах обратных мицелл АОТ/Н₂О/гептан.

Целесообразно отметить, что мицеллы (Micelle) представляют собой сложные комплексные образования, состоящие из смеси молекул ПАВ в коллоидном растворе. Наряду с мицеллами в растворе могут существовать и неприсоединённые молекулы. Мицелла состоит из ядра и оболочки (рис. 1). Различают два типа мицелл. В «прямых мицеллах» (Direct Micelle – DM) ядро образовано гидрофобными радикалами, а гидрофильные группы составляют внешнюю оболочку. В «обратных мицеллах» (Inverse Micelle – IM), наоборот, гидрофильные группы (CdSe) формируют ядро, а гидрофобные – внешнюю оболочку.

Было выяснено, что описанные выше металлоорганические реакции в растворе обращённых мицелл дают хороший выход микрокристаллов CdSe. Кроме того, было показано, что соотношение Н₂О/АОТ существенно влияет на размер конечных кристаллов [3].

Тем не менее идеологи этой методики Луис Брюс, Майк Штайгервальд и Пауль Аливисатос были недовольны полученными результатами и решили ещё раз поэкспериментировать с реактивами, заменяя чистый пиридин другими его производными (Pyridine Derivatives). Эту задачу они поручили молодому постдокторанту Мунги Бавенди, которому Майк Штайгервальд выдал все производные пиридина, которые только были в его лаборатории.

Задача Бавенди была достаточно простая – изо дня в день повторять один и тот же эксперимент, меняя каждый раз реагент с пиридиновым кольцом и измеряя затем спектры рассеяния и поглощения.

В череде рутинных экспериментов очередная комбинация параметров дала неожиданные результаты. Вот как рассказывает про это событие сам Мунги Бавенди в своей нобелевской лекции: «Произошло действительно какое-то волшебство, потому что мы действительно не очень хорошо понимали, что происходит. Мы обнаружили, что эти частицы росли и меняли цвет при

этом. В конце процесса мы получили удивительные образцы, которые давали великолепные чёткие спектральные пики: намного лучше, чем мы видели раньше» [4].

С помощью Майка Штайгервальда удалось выяснить, что во время «магического эксперимента» вместо пиридина был использован оксид триоктилфосфина (Trioctylphosphine Oxide). Для того чтобы понять, в чём заключается «магическое действие» этой замены, нужно было бы привести все этапы реакций и их объяснений с точки зрения теоретической и экспериментальной органической химии, а также квантовой химии и квантовой физики. К счастью, такой подход выходит за рамки задач данной статьи. Желающие могут получить исчерпывающую информацию из оригинальных публикаций, ссылки на которые приведены в этой статье.

В итоге было обнаружено, что в растворе с обратными мицеллами, содержащем варьируемые количества трибутилфосфиноксида, при нагреве до 220°C изменялся цвет раствора, смещаясь в красную область спектра в зависимости от времени. При этом в спектре появлялся явно выраженный экситонный пик в районе длины волны 550 нм. Размер микрокристаллов увеличивался в течение 2 часов до 3–4 нм. Рентгенограммы, полученные для трёх различных типов нанокластеров CdSe размерами от 35 до 40 Å, показали, что спектры пиролизных частиц CdSe, выращенных в растворах с обратными мицеллами и легирующими добавками ZnS, больше всего соответствовали спектрам кристаллических структур вюрцита цинка (кристаллическая модификация сульфида цинка с гексагональной структурой). Электронная микроскопия и измерения брэгговского рентгеновского рассеяния указывали на то, что полученные Мунги Бавенди и его коллегами микрокристаллы имеют ту же структуру и элементарную ячейку, что и объёмный полупроводник. Эти результаты, опубликованные в статье [5], вселяли оптимизм. Поэтому исследования молодых учёных продолжились с ещё большим энтузиазмом. В одной из серий экспериментов, проведённых Мунги Бавенди и его коллегами, использовался Phenylselenotrimethylsilane – PhSeTMS, который вытеснял ПАВ и взаимодействовал с поверхностью, обогащённой молекулами кадмия. Когда фенильные группы химически связывались с кристаллитом, он становился гидрофобным. В результате на поверхности ядра обрат-

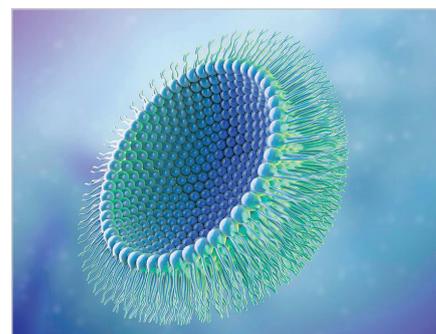


Рис. 1. В структуре обратной мицеллы гидрофильные группы (CdSe) формируют ядро, а гидрофобные – внешнюю оболочку [2]

ной мицеллы возникал прочно удерживаемый слой ионов. Между ядром и раствором, окружающим коллоид, создавался термодинамический потенциал, под влиянием которого из раствора притягивались ионы противоположного знака, располагавшиеся вокруг ядра двумя слоями. Этот процесс можно объяснить следующим образом. Первый слой определяется электростатическими силами потенциалоопределяющих ионов. Второй слой, образованный за счёт электрокинетического заряда, обладает способностью к эквивалентному обмену на ионы того же знака заряда из окружающего раствора.

Электростатические силы заряженной поверхности твёрдой фазы притягивают ионы противоположного знака, создавая градиент их концентрации в пределах диффузного слоя. С другой стороны, тепловое движение ионов стремится выровнять концентрацию ионов во всём объёме раствора. В результате устанавливается некоторое равновесное состояние, прекращающее рост ядра обратной мицеллы. При этом внешняя оболочка прочно сохраняет форму образовавшегося кристаллита. Размеры ядра определяются температурой и концентрациями реагентов. Полученная структура предотвращает слияние кристаллитов и позволяет извлекать в виде сыпучего порошка «чистые» и прочные микрокристаллы, покрытые защитной оболочкой.

Кроме того, экспериментально и теоретически было показано, что спектр вторичного излучения полупроводниковых коллоидных микрокристаллов (КТ), обусловленный возбуждённым состоянием, можно изменять путем модификации поверхностного слоя.

Результатом этих работ стала публикация 1990 года Мунги Бавенди в соавторстве с Луисом Брюсом и Михаэлем Штайгервальдом [6].

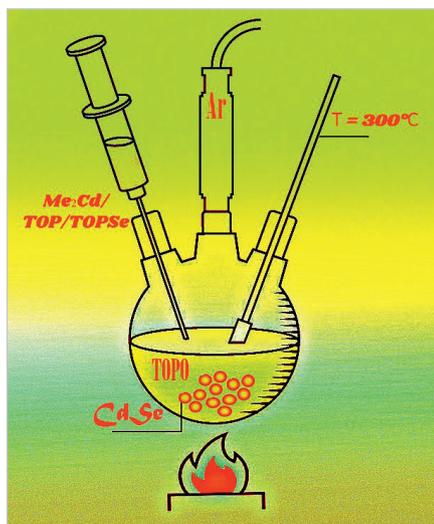


Рис. 2. Упрощённая схема синтеза квантовых точек CdSe методом «горячего впрыска», предложенная Мунги Бавенди (в нагретый до 300°C раствор ТОРО в атмосфере аргона впрыскивалась смесь $\text{Me}_2\text{Cd}/\text{TOP}$ и TOPSe/TOP) [8]

Эти статьи, написанные во время стажировки в Bell Lab и привлёкшие внимание широкой научной общественности, позволили Мунги Бавенди после окончания стажировки в Bell Lab получить в 1990 году должность доцента в Массачусетском Технологическом Институте (Massachusetts Institute of Technology – MIT), где он продолжил заниматься проблемой синтеза коллоидных квантовых точек. В этих исследованиях ему помогали два аспиранта (PhD): Давид Норрис (David J. Norris) и Кристофер Мюррей (Christopher B. Murray).

Прежде всего, они попытались усовершенствовать разработанную в Bell Lab методику, которая была основана на синтезе в коллоидных водных растворах и дальнейшем проращивании кристаллов в среде обратных мицелл. Основным недостатком этих методов был большой разброс микрокристаллов по размерам. Поэтому было принято решение полностью отказаться от водных коллоидных растворов.

В поисках подходящего решения, перебирая литературу, Мунги Бавенди наткнулся на «старинную» статью, написанную ещё в 1950 году [7].

В этой статье Виктор Ламер (Victor K. LaMer) и Роберт Динегар (Robert H. Dinegar) рассмотрели способы получения монодисперсного гидрозольа серы при медленном разложении производной тиосульфата (HS_2O_3 – Trioxidosulfanidosulfate) в разбавленной соляной кислоте. Они показали, что, в зависимости

от концентрации реагентов, процентного содержания воды, температуры и других параметров проведения реакции, образовывались различные сочетания молекул растворённой серы и ионов бисульфита.

Внимание Мунги Бавенди привлёк тот факт, что быстрое увеличение концентрации реагентов, а также разбавление раствора водой и последующее охлаждение приводят к резкому пересыщению. Это, в свою очередь, вызывает процесс нуклеации (зародышеобразования) кристаллов серы. На данной стадии фазового перехода из исходной метастабильной фазы образуется основное число устойчиво растущих зародышей новой, стабильной фазы. Ключевым моментом здесь является то, что процесс нуклеации можно инициировать в строго заданный момент времени (рис. 2).

Мунги Бавенди с сотрудниками решили отказаться от обратных мицелл и использовать для синтеза вариант «горячего впрыска» (Hot Injection). Идея заключалась в том, что в нагретый до высоких температур координационный растворитель быстро впрыскивался раствор прекурсоров металла Cd и халькогена Se.

При этом инициировался процесс нуклеации и начиналось образование микрокристаллов. При охлаждении раствора рост кристаллов останавливался. Однако при повторном нагревании рост микрокристаллов возобновлялся, благодаря «эффекту Оствальда».

Пройдя многочисленные промежуточные этапы проб и ошибок, Мунги Бавенди разработал технологию создания полупроводниковых квантовых точек, которая, несмотря на все исследования, проведённые за последние 30 лет, даже сегодня является базовой для подавляющего большинства методов синтеза КТ.

Для того чтобы понять, за что именно Мунги Бавенди получил Нобелевскую премию, имеет смысл описать разработанную им технологию немного подробнее. Сегодня этот простой метод, описанный практически во всех учебниках, известен любому студенту, специализирующемуся в области нанотехнологий. Однако до 1993 года никто не предполагал, что всё окажется так просто и надёжно. В оригинальной статье методика синтеза коллоидных квантовых точек CdSe детально описана следующим образом [9].

На базе фирменных реактивов готовились исходные растворы ТОРО и TOPSe (Trioctylphosphine Selenide). Рас-

твор ТОРО нагревали до 300°C в атмосфере аргона.

Затем смешивали предварительно подготовленные растворы $\text{Me}_2\text{Cd}/\text{TOP}$ и TOPSe/TOP и впрыскивали эту смесь в горячий раствор ТОРО.

При этом начинали формироваться микрокристаллы CdSe, и раствор приобретал насыщенный жёлто-оранжевый цвет, а температура резко падала до 180°C и удерживалась на этом уровне.

Часть раствора отбиралась, помещалась на хранение в отдельной герметичной ёмкости, а с помощью спектров поглощения и рассеяния определялись химический состав и размеры образовавшихся в этом образце микрокристаллов.

Температуру постепенно повышали, рост микрокристаллов продолжался, и через заданные интервалы времени (порядка 10 мин) отбирали очередную порцию раствора, которую помещали в свои собственные ёмкости. При этом для каждой пробы снимались спектры поглощения и рассеяния.

Таким образом, в одном подобном эксперименте удавалось получать микрокристаллы CdSe с размерами в диапазоне от 1,5 до 115 нм [10].

Выделение микрокристаллитов из отобранных проб раствора проводилось при температуре 60°C с помощью добавления к аликвоте соответствующего количества безводного метанола, что вызывало процесс флокуляции нанокристаллитов. Напомним, что термин «флокуляция» означает такую форму коагуляции, при которой мелкие частицы во взвешенном состоянии образуют рыхлые хлопьевидные скопления, то есть флокулы. Разделение и очистка были реализованы с помощью центрифугирования и последующей вакуумной сушки.

Полученный порошок диспергировался в безводном 1-бутаноле, образуя оптически прозрачный раствор. Добавление безводного метанола и обработка ультразвуком позволяли получать осадок, обогащённый самыми крупными кристаллитами в данном образце. Диспергирование осадка в 1-бутаноле и избирательное по размеру осаждение метанолом повторялось до тех пор, пока не было отмечено дальнейшее уменьшение ширины пика в спектре оптического поглощения.

Модификация внешней оболочки микрокристаллов CdSe, покрытых оболочкой ТОРО/TOP, реализовывалась с использованием метода многократного воздействия избытка конкурирующей блокирующей группы. Нагретую до 60°C

смесь микрокристаллитов и пиридина обрабатывали гексаном, что вызывало флокуляцию. Многократное повторение этого процесса и последующее центрифугирование позволяли получать микрокристаллы CdSe с необходимыми параметрами покрытия.

Квантовый выход CdSe, как правило, не превышает 5%. Запрещённая зона CdSe составляет 1,71 эВ. Для повышения квантового выхода и фотостабильности флуоресцирующие ядра CdSe покрывали слоем различных полупроводников со схожими структурой и составом, но с более широкой запрещённой зоной, таким как, например, ZnS (3,64 эВ). При замене лигандов гидрофобные молекулы, покрывающие КТ в органических средах, замещаются на гидрофильные с использованием тиольных групп, имеющих наибольшее сродство к поверхности ядра. Таким образом, носители заряда в ядре за счёт внешней оболочки отделяются от поверхностных ненасыщенных связей, которые ослабляют оптические характеристики.

Нанесение оболочки ZnS на ядра CdSe было реализовано методом нагревания диэтилцинка (Diethyl Zinc) и гексаметилдисилатиана (Hexamethyldisilathiane) в смеси TOP-TOPRO до температуры 140–230°C.

Подробно этот процесс описан в статье Мунги Бавенди и других соавторов [11].

В работе была предложена модифицированная методика, в которой на первом этапе в реактор помещали одновременно как ядра CdSe, так и прекурсоры цинка и серы [12].

Квантовые точки CdSe с покрытием ZnS показали увеличение квантового выхода люминесценции до 50% при комнатной температуре.

Таким образом, в результате экспериментов Мунги Бавенди были получены квантовые точки селенида кадмия с регулярной структурой, необходимой формой ядра, покрытые защитной оболочкой и с чётко определёнными размерами [13].

Типичная структура полупроводниковой квантовой точки с защитной оболочкой показана на рис. 3.

На рис. 4 показаны стилизованные оптические абсорбционные спектры, полученные при комнатной температуре для нанокристаллов CdSe, диспергированных в гексане с размерами от 1,2 до 11,5 нм (отрезок самой верхней кривой).

Следует подчеркнуть, что приведённая стилизованная кривая подчёркивает само наличие пиков. Для того чтобы

получить точные значения длин волн этих пиков, необходимо обратиться к оригинальной статье.

Приведённые результаты измерений включают спектры, начиная от квантовых точек с размерами, близкими к молекулярным, содержащих менее 100 атомов, и заканчивая спектрами кристаллических структур, содержащих более 30 000 атомов.

В целом вся исследованная серия продемонстрировала ярко выраженный квантово-размерный эффект, проявляющийся в сдвиге основных пиков в ультрафиолетовую область спектра по мере уменьшения размеров частиц.

Запрещённая зона CdSe соответствует квантовому ограничению, позволяющему синтезировать нанокристаллы CdSe с фотолюминесценцией, охватывающей большую часть видимого спектра.

В спектре мелких частиц чётко выражены два пика, соответствующие разрешённым переходам как, например, для КТ с диаметром 1,2 нм в районе 360 нм и 410 нм. С ростом размера частиц этот эффект сглаживается, поскольку запрещённые зоны становятся уже.

Суммируя результаты работ, которые стали основанием для присуждения Мунги Бавенди Нобелевской премии, можно сказать, что огромным преимуществом предложенной им технологии была адаптируемость и воспроизводимость методики. Модернизированный метод синтеза квантовых точек, разработанный Мунги Бавенди, в наши дни получил устоявшееся название «высокотемпературный металлоорганический синтез с использованием горячего впрыска» (organometallic chemical hot injection). Крайне важным было то, что этот метод могли воспроизводить и использовать все желающие разработчики, экспериментировавшие с синтезом полупроводниковых микрокристаллов для самых разных приложений. Таким образом, результат работы группы Мунги Бавенди стал краеугольным камнем для крупномасштабных применений полупроводниковых квантовых точек не только в науке, но также в массовом производстве, например, в телевизорах с экранами на квантовых точках.

Работы Мунги Бавенди защищены многочисленными патентами [15]. В настоящее время он продолжает свои исследования наноматериалов. Наряду с преподавательской деятельностью в MIT Бавенди занимается как чисто теоретическими вопросами, связанными с

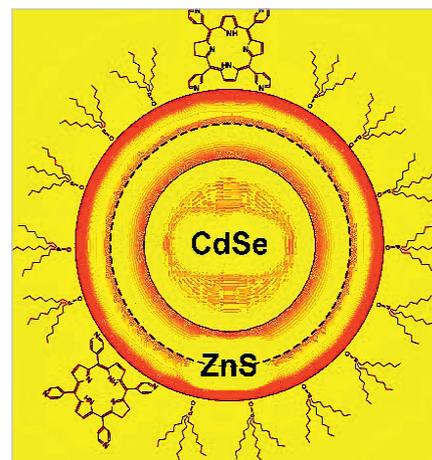


Рис. 3. Типичная структура полупроводниковой квантовой точки с защитной оболочкой [14]

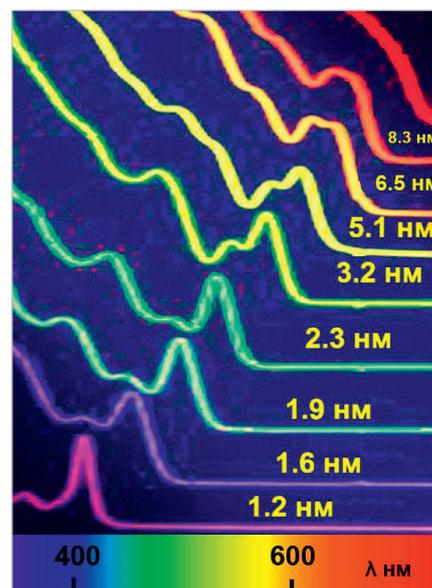


Рис. 4. Оптические абсорбционные спектры, полученные при комнатной температуре для нанокристаллов CdSe, диспергированных в гексане, с размерами от 1,2 до 8,3 нм

природой и моделированием КТ [16, 17, 18], так и задачами прикладного характера [19].

Квантовые точки вокруг нас

Человечество интуитивно использовало нанотехнологии на протяжении многих веков, основываясь на результатах случайных опытов.

Так, например, оказалось, что секретный древнеримский рецепт «омолаживания», окрашивающий седые волосы, основан на образовании внутри волосяных фолликул наночастиц сульфидов свинца размером примерно 5 нм [20]. Следует отметить, что и в настоящее время сульфиды добавляют в вино для прекращения брожения.



Рис. 5. Кубок Ликурга меняет цвет в зависимости от угла падающего на него солнечного света благодаря наличию в стекле наночастиц коллоидного золота и серебра с размерами около 50 нм

Тайна кубка Ликурга, работы IV века, обладающего волшебным свойством менять цвет с зелёного на ярко-красный в зависимости от времени года, оставалась нераскрытой в течение пятнадцати веков (рис. 5).

Только в конце 1990-х годов британские учёные обнаружили, что цвет кубка изменяется в зависимости от угла падающего на него солнечного света. Проведённые с помощью электронной микроскопии исследования показали, что этот эффект обусловлен наличием в стекле наночастиц коллоидного золота и серебра с размерами около 50 нм [21].

Стекла для знаменитых венецианских витражей, тайна изготовления которых была утеряна, в настоящее время можно получать с помощью добавления нанокристаллов CdS или CdSe к силикатному стеклу в аморфных пересыщенных растворах. Причём цвет стекла можно произвольно варьировать, изменяя процедуры синтеза и отжига [22].

Эти и другие примеры говорят о том, что многие «чудеса» прошлого можно сегодня объяснить, основываясь на открытиях квантовых точек, сделанных Екимовым, Брюсом и Бавенди десятилетиями назад.

Работы этих учёных вызвали огромный интерес к новой категории нановеществ во всём мире и сделали это направление одним из самых популярных у молодого поколения исследователей. Сегодня в большинстве крупных исследовательских университетов есть кафедры или лаборатории, занимающиеся нанонаукой и нанотехнологиями.

Нанотехнологии используют инструменты физики полупроводников, органической и неорганической химии, молекулярной биологии и биотехнологии. Область применения нанокристаллов охватывает огромный диапазон

приложений от квантовых технологий в современной электронике и нанометок в молекулярной биологии до катализа различных материалов в промышленных масштабах.

Исторически сложилось так, что впервые квантовые точки (КТ) в прикладном плане были использованы в биологии и медицине. Интеграция неорганических нанокристаллов в биологические системы стала возможной благодаря синтезу водорастворимых квантовых точек с высоким оптическим качеством. Такие модифицированные квантовые точки представляют собой новый инструмент для маркировки биомолекул, как снаружи, так и внутри клеток [23].

Современные медицинские системы на базе КТ позволяют диагностировать повреждённые органы на молекулярном уровне и доставлять лекарства точно в нужные клетки [24].

Квантовые точки можно модифицировать таким образом, чтобы на поверхности закреплялись светочувствительные молекулы, которые разогреваются под действием флуоресцентного излучения самой КТ. Модифицированные КТ доставляются непосредственно в раковые новообразования и облучаются УФ-светом определённой длины волны, вызывая нагрев за счёт люминесценции. Этот метод, разрушающий раковые клетки за счёт нагрева, получил название фототермической терапии (ФТТ) [25, 26].

Специально синтезированные и отобранные углеродные квантовые точки с высокими квантовыми выходами флуоресценции используются в качестве меток клеток живых организмов [27].

Очень перспективным представляется метод отслеживания единичных случаев поведения вирусов (Single Virus Tracking – SVT) с помощью квантовых точек. Новая технология, разработанная в период всплеска эпидемии коронавируса, позволила отслеживать траектории проникновения в клетку отдельных вирусов с нанометровой точностью в режиме реального времени в интервалах сотых долей микросекунды [28].

Оригинальное решение было предложено для контроля переноса жидкостей в различного типа трубопроводах. Так называемые квантовые маркеры-репортёры, которые представляют собой уникальные комбинации полупроводниковых нанокристаллов (КТ), инкорпорируются в тонких полимерных плёнках, растворимых в жидкостях определённого типа, например, в воде, бензине, нефти и других. Эти плёнки уста-

навливаются на фильтры на конкретном участке трубопровода. При растворении плёнки набор квантовых точек попадает в жидкость. На участке контроля определяется уникальный спектр люминесценции, сформированный комбинацией квантовых точек различного размера и состава [29].

Квантовые точки прочно внедрились в сферу электронной промышленности. В первую очередь это касается нового поколения светодиодов, получивших название «светодиоды на квантовых точках» (QD-LED). В этих устройствах используется основное преимущество квантовых точек, которое заключается в том, что при облучении внешним мягким ультрафиолетом они излучают свет в очень узком направленном диапазоне.

Квантовые светодиоды имеют лучшие углы обзора. Так, например, под углом 60 градусов яркость QD LED выше на 34%, а сдвиг цвета на 50% меньше по сравнению с OLED [30].

Сегодня высококачественные дисплеи на квантовых точках крупные производители производят уже в коммерческом масштабе. Характеристики этих дисплеев кажутся фантастическими. Например, QD-OLED дисплей Samsung 8K UHD имеет разрешение 7680×4320 пикселей и может передавать более миллиона оттенков различных цветов [31] (рис. 6).

Судя по обилию и разнообразию публикаций о новых образцах, следует ожидать, что в ближайшем будущем видеотехника, использующая технологии QD LED, постепенно будет вытеснять устройства на базе традиционных люминофоров [32].

Одна из последних разработок QD-LED, по существу, представляет собой устройство, содержащее полупроводниковые квантовые точки и вентильную схему, которая обеспечивает спектральную настройку переходов и детерминированный контроль заряженных состояний (рис. 6). Схема обеспечивает однофотонное излучение без мерцания. Спектральный анализ показал расширение спектра не более 9 нс. Это устройство может быть использовано для высокоскоростных перестраиваемых квантовых источников света [33].

Использование квантовых точек позволяет существенно повысить эффективность солнечных батарей. Добавление КТ на основе оксида олова в качестве дополнительного транспортного слоя позволило более эффективно переносить электроны, вырабатываемые перовскитом под действием солнечного излуче-

ния. Такой подход позволил получить эффективность преобразования солнечной энергии равной 25,7% [34].

В другой интересной новой публикации описана модернизированная конструкция квантовых точек, предназначенная для устройств преобразования солнечного света. В этой схеме ядро КТ на основе селенида свинца было легировано марганцем и покрыто оболочкой из селенида кадмия. В такой конструкции роль наномангнитов выполняют ионы марганца. При этом магнитные спины атомов марганца взаимодействуют как с ядром квантовой точки, так и с её оболочкой. Вследствие чего возникает эффект «спин-обменного умножения носителей», при котором одиночный поглощённый фотон генерирует две электронно-дырочные пары. Благодаря чрезвычайно высокой скорости спин-обменных взаимодействий магнитно-легированные квантовые точки демонстрируют трёхкратное увеличение выхода носителей по сравнению с нелегированными квантовыми точками с аналогичной структурой [35].

Перспективным представляется направление, связанное с люминесцентными солнечными концентраторами на квантовых точках (Quantum Dots Luminescent Solar Concentrators – LSC). Идея LSC заключается в том, что квантовые точки типа $\text{CuInSe}_2\text{-xSx}$ (CISes) поглощают солнечное излучение в инфракрасной области и эффективно излучают в процессе флуоресценции в несколько смещённом спектре. Этот метод в принципе позволяет превратить стандартные окна или боковые стены дома в энергогенерирующие устройства.

Следует также отметить другой тип устройства фотопреобразования на базе КТ, использующий эффект размножения носителей, в процессе которого генерируется несколько электронно-дырочных пар из одного поглощённого фотона. Это уникальное свойство может найти применение в разработках новых лазерных устройств медицинского назначения [36].

Ещё один значимый сегмент приложений, в которых используются квантовые точки, относится к фотохимическим реакциям (ФХР), которые инициируются и протекают под воздействием излучения определённой длины волны. Возбуждая атомы или переводя молекулу в ионизированное состояние, внешнее излучение подготавливает химическое взаимодействие на макроуровне. Идея этого направле-

ния заключается в том, что потенциальные участники ФХР предварительно размещают на поверхности квантовых точек, эмитирующих вторичное стимулирующее излучение под действием внешнего облучения.

Так, например, в работе [37] в качестве катализаторов ФТР использовался коллоидный раствор чувствительных к видимому свету квантовых точек селенида кадмия, которые испускали вторичное излучение, обеспечивающее энергию, необходимую для начала взаимодействия молекул. В результате фотохимической реакции циклоприсоединения образовывались биологически активные четырёхзамещённые циклобутановые фрагменты.

Этот тип реакций относится к классу циклоприсоединения, который является одним из наиболее важных при создании многих современных лекарств. Внедрение квантовых точек в эти процессы позволяет значительно повысить эффективность технологии и сократить расходы на её реализацию в промышленных масштабах.

Из примеров чисто утилитарных применений квантовых точек можно привести краску с добавлением КТ, позволяющую с помощью УФ-сканера быстро найти подверженные коррозии поверхности металлических корпусов самолетов, железнодорожных вагонов, машин и других аналогичных устройств и механизмов [38].

Приведённый краткий перечень примеров использования квантовых точек далеко не полностью охватывает весь диапазон приложений бурно развивающейся наноиндустрии. С каждым годом перечень новых разработок будет только расширяться.

Поэтому можно с уверенностью утверждать, что Нобелевская премия 2023 года была присуждена Алексею Екимову, Луису Брюсу и Мунги Бавенди вполне заслуженно, хотя и спустя десятилетия после того, как эти учёные сделали свои выдающиеся открытия.

Литература

- URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Moungi-Bawendi#cite_note-14.
- URL: <http://bit.ly/3uDZRKS>.
- URL: <http://bit.ly/49u6VIT>.
- URL: <http://bit.ly/42g5LYt>.
- URL: <http://bit.ly/3STExdM>.
- URL: <https://bit.ly/3HAzQPB>.
- URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01167a001>.
- URL: https://www.nobelprize.org/uploads/2023/10/fig1_ke_23.pdf.

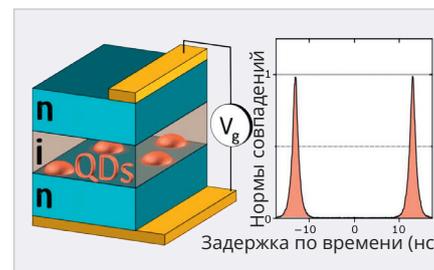


Рис. 6. Структурная схема сборки на полупроводниковых квантовых точках, предназначенная для высокоскоростных перестраиваемых квантовых источников света

- URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00072a025>.
- URL: <https://www.nobelprize.org/uploads/2023/12/popular-chemistryprize2023-3.pdf>.
- URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp971091y>.
- URL: <https://www.osti.gov/biblio/196641>.
- URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp971091y>.
- URL: <https://bit.ly/48idNld>.
- URL: <https://patents.justia.com/inventor/moungi-bawendi>.
- URL: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.94.087403>.
- URL: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.111.177401>.
- URL: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.131.053603>.
- URL: <https://academic.oup.com/chemistry/publications.php?pid=63189>.
- URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/17034086/>.
- URL: <https://goo.su/wLRPoyH>.
- URL: <https://inlnk.ru/dnPO0M>.
- URL: <https://goo.su/APISE>.
- URL: <https://www.dovepress.com/getfile.php?fileID=80458>.
- URL: <https://bit.ly/3k5kHxC>.
- URL: <https://bit.ly/3EGM7aB>.
- URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.5b05665>.
- URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.accounts.1c00276>.
- URL: <https://energyland.info/analytic-show-182009>.
- URL: <https://innovate.samsungdisplay.com/technology/>.
- URL: <https://bit.ly/3xz7qAk>.
- URL: <https://sid.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/msid.1306>.
- URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.nanolett.3c01658>.
- URL: <https://actu.epfl.ch/news/quantum-dots-boost-perovskite-solar-cell-efficiency/>.
- URL: <https://goo.su/NI008NR>.
- URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnanolett.2c00781>.
- URL: <https://www.nature.com/articles/s41557-019-0344-4>.
- URL: <https://goo.su/UBGiAc>.