

Квантовые электронные компоненты

Часть 1. Молекулярная электроника и квантовые точки

Виктор Алексеев, к.ф.-м.н

Увеличение функциональных возможностей единицы объёма электронного устройства является основной тенденцией развития современной микроэлектроники. Для того чтобы в каждую полупроводниковую микросхему можно было встроить больше новых и сложных функций, базовый транзистор должен стать меньше, а его энергопотребление должно быть сведено к минимуму. Решить эту задачу помогают нанотехнологии, результаты разработок которых достигли за последние десятилетия впечатляющих результатов. Были разработаны нанопроволоки, нанопроводники, нанотрубки, наноточки, наноплоскости, нанотранзисторы. Технические аспекты производства этих изделий относятся к компетенции так называемой междисциплинарной научной дисциплины, получившей название «молекулярная электроника». Это направление рассмотрено в первой части статьи. Кроме того, в первой части описаны основные типы квантовых точек. Вторая часть статьи посвящена квантовым транзисторам.

Введение

Основная тенденция развития современной электроники связана с миниатюризацией комплектующих. Задача заключается в том, чтобы увеличить функциональные возможности единицы объёма электронного устройства. Эта тенденция проявляется в многочисленных примерах, которые можно повсеместно наблюдать в окружающей нас действительности. Мобильный телефон, весивший когда-то на заре своего существования несколько килограммов, сегодня размещается в наручных смарт-часах. Первые огромные навигаторы сегодня выглядят, как маленькая бирка, которую можно прикрепить к ошейнику собаки или кошки. Авиационная и космическая техника, микроминиатюрные медицинские камеры и многие другие электронные устройства поражают воображение соотношением размеров и возможностей.

Для увеличения количества полупроводниковых микросхем, установленных на ограниченной поверхности кремниевой (Si) подложки, естественно, необходимо уменьшить размер самой полупроводниковой микросхемы. Для того чтобы в каждую полупроводниковую микросхему можно было встроить больше новых

и сложных функций, базовый транзистор должен стать меньше, а его энергопотребление должно быть сведено к минимуму.

Лауреат Нобелевской премии Ричард Фейнман в 1959 году во время ежегодного собрания Американского физического общества (California Institute of Technology) прочитал лекцию под названием «На дне есть избыток свободного пространства» (There's Plenty of Room at the Bottom). В этой лекции Фейнман предсказал появление в ближайшем будущем устройств, работающих на молекулярном уровне [1].

Можно полагать, что эта лекция послужила основанием для зарождения нового научного направления манипулирования материей на атомно-молекулярном уровне. В настоящее время данное направление получило название «нанонаука». Идеи Фейнмана развивались по двум направлениям этой науки: «top-down» и «bottom-up».

Подход «top-down» подразумевает чисто механическое создание устройств с размерами десятки нанометров. Примером могут служить современные микрочипы. Например, площадь битовой ячейки SRAM в последней серии микросхем N3 TSMC имеет размеры 140×140 мкм, а соединительные проводники – несколько

нанометров. На одном квадратном миллиметре кристалла такого чипа содержатся сотни миллионов транзисторов [2].

За шестьдесят лет, прошедшие со дня легендарной Фейнмановской лекции, нанонаука и нанотехнологии достигли фантастических результатов. Некоторые открытия стали реальными прорывными научными событиями научно-технического прогресса [3].

Перечислять все эти достижения в рамках данной статьи не представляется возможным.

В качестве наиболее интересных разработок, которые внесли существенный вклад в развитие микроэлектроники, можно отметить следующие:

- 1974 г., Mark A. Ratner, Arieh Aviram «Основы молекулярной электроники» [4];
- 1981 г., Alexey Ekimov «Открытие нанокристаллических квантовых точек в стеклянной матрице» [5];
- 1983 г., Louis Brus «Открытие коллоидных квантовых точек» [6];
- 1987 г., Dimitri Averin, Konstantin Likharev «Транзистор с одноэлектронным туннелированием (SET)» [7];
- 1998 г., Cees Dekker «Создание транзистора с использованием углеродных нанотрубок» [8].

Именно эти достижения будут кратко рассмотрены в данной статье.

Молекулярная электроника

Концепция «bottom-up» подразумевает пошаговое создание наноструктур – атом за атомом или молекула за молекулой с использованием физических и химических методов синтеза и самосборки.

Химический синтез позволяет получать необработанные материалы, которые можно использовать либо непосредственно в продукте в их объёмной неупорядоченной форме, либо в качестве строительных блоков для более совершенных упорядоченных материалов. Метод «bottom-up», при котором атомы или молекулы организуются

ся в упорядоченные наноструктуры за счёт химико-физических взаимодействий между ними, получил название «самосборка».

Последние двадцать лет стремительно развивалось новое междисциплинарное научное направление, получившее название «молекулярная электроника» (МЭ) [4]. Основной задачей этой дисциплины, охватывающей некоторые разделы мезоскопической физики, квантовой химии, криогенной технологии и материаловедения, является разработка и изучение молекулярных блоков, обладающих свойствами, необходимыми для их использования в качестве элементарных структур электронных компонентов. То есть молекулярная электроника имеет дело с объектами размеров на уровне молекул. Напомним, что диаметр человеческого волоса в среднем равен 100 нм, а диаметр хромосомы человека – 2,5 нм.

В настоящее время технологии, разработанные в рамках МЭ, используются при производстве чипов, микросенсоров, светодиодов с ультраточной настройкой длины волны и в других аналогичных приложениях.

В качестве одного из примеров можно привести «квантовую проволоку» (quantum wire – QW), представляющую собой проводник с поперечным сечением около нескольких нанометров, в котором квантовые эффекты влияют на протекание через него электрического тока. В общем случае, если диаметр проводника составляет 1–5 нм, электроны в нём будут испытывать так называемое «квантовое ограничение» в поперечном направлении (quantum confinement in the transverse direction), при котором происходит сжатие электронов и электронных дырок до размеров, приближающихся к критическому квантовому измерению, вызывающему образование экситонов. Поэтому нанопроволоки характеризуются только двумя степенями свободы [9].

В результате сопротивление проволоки не подчиняется классическому закону $R = \rho \cdot L/S$. Вместо этой простой формулы для вычисления сопротивления нанопроволоки нужно проводить сложный расчёт значений поперечных энергий удерживаемых электронов с учётом энергии квантования. Аналогичным образом квантовые свойства проявляются также в оценках ёмкости и индуктивности петель из нанопроволоки.

Различные типы нанопроволоки широко применяются в электронной промышленности [10].

К классу QW относятся также углеродные нанотрубки (carbon nanotube – CNT), которые представляют собой кристаллическую структуру из атомов углерода в виде трубки с диаметром от 0,4 до 5 нм.

Наряду с естественными аллотропами графитом и алмазом одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT) представляют собой одну из искусственных структурно-модифицированных форм углерода.

С помощью методов МЭ в 2004 году был изготовлен другой аллотроп углерода, получивший название «графен» (graphene). Этот двумерный кристалл углерода состоит из одного слоя атомов, расположенных в гексагональной наноструктурной решетке.

Структуру одностенной углеродной нанотрубки SWCNT можно представить как свёрнутые одиночные листы графена (рис. 1). Эта прокатка может выполняться под разными углами и с разной кривизной, что приводит к различным свойствам нанотрубок. При этом диаметр трубки может варьироваться в диапазоне от 4 до 40 нм.

Свойства углеродных нанотрубок в значительной степени зависят от типа конечной структуры. То, под каким углом и как плотно «закатано» в трубку «полотно» графена, определяет физические, химические и электрические свойства конечного типа SWCNT [12].

Существующие методики позволяют синтезировать наноуглеродные трубки со свойствами металлических проводников или полупроводников, а также изоляторов.

Одна из конструкций под названием «многостенные углеродные нанотрубки» (MCNT) состоит из вложенных друг в друга, слабо связанных между собой ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями одностенных углеродных нанотрубок.

Механические, электрические и электрохимические (суперконденсаторные) свойства углеродных нанотрубок хорошо известны.

Из-за наноразмерного поперечного сечения электроны распространяются только вдоль оси CNT. В результате углеродные нанотрубки часто называют одномерными проводниками.

Определённые типы CNT обладают уникальной электропроводностью. Теоретически CNT с высокой элек-

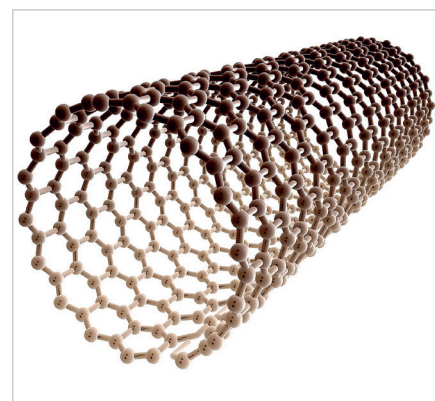


Рис. 1. Структуру одностенной углеродной нанотрубки SWCNT можно представить, как свёрнутые одиночные листы графена [11]

тропроводностью («металлические» нанотрубки) могут работать при токах, плотность которых более чем в 1000 раз превышает допустимую плотность тока в меди [13].

С помощью углеродных нанотрубок можно создавать полупроводники различного типа. В зависимости от типа металла, имплантируемого в кристаллическую структуру CNT, получаются полупроводники с различным типом проводимости, с малой или средней шириной запрещённой зоны.

Легирование углеродных нанотрубок отличается от легирования кремния. Например, щелочные металлы, обладающие избытком электронов, приводят к проводимости n-типа, поскольку они отдают электроны π -электронной структуре нанотрубки. Напротив, акцепторы π -электронов, такие как $FeCl_3$ с дефицитом электронов, действуют аналогично примеси p-типа вследствие того, что они оттягивают π -электроны от вершины валентной зоны. В полупроводниках такого типа ширина запрещённой зоны может варьироваться от нуля до примерно 2 эВ, а электропроводность может иметь металлический или полупроводниковый характер.

Используя углерод вместо кремния, который применяется в стандартной технологии, можно будет получать транзисторы CNTFET с уникальными электрическими, оптическими, механическими и тепловыми характеристиками [14].

Есть одностенные углеродные нанотрубки, которые имеют одну из самых высоких среди существующих в природе материалов прочность на растяжение. Поскольку прочность зависит от структуры нанотрубки, а внутрен-

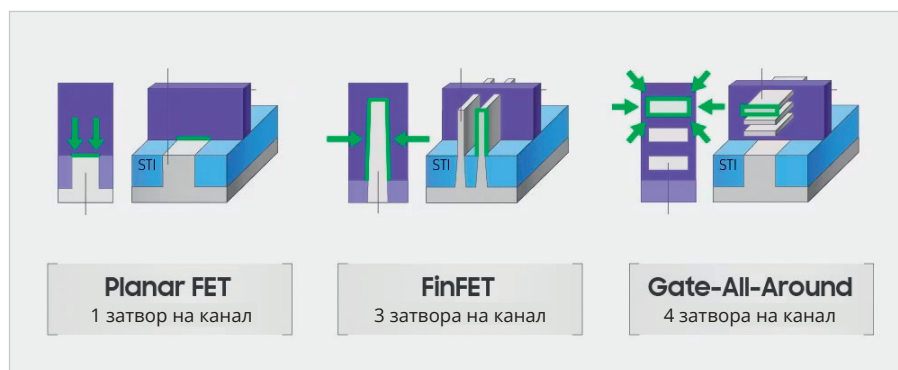


Рис. 2. Три основных типа конструкций транзисторов микрочипов SoC [20]

нее межатомное напряжение наиболее сильное в структурах трубки, изогнутой в виде «кресла», то и самые высокие значения прочности на разрыв наблюдаются именно в таких типах CNT [15].

Эти и другие уникальные свойства углеродных нанотрубок находят всё большее применение в таких приложениях, как производство элементов микроэлектроники, системы очистки от вредных примесей, новые типы аккумуляторов, фильтры электромагнитного излучения, сверхточные оптические системы контроля, ударопрочные композиционные материалы и многие другие [16–18].

Для производства углеродных нанотрубок были разработаны специальные методы, среди которых можно отметить такие, например, как: дуговой разряд; лазерная абляция; химическое осаждение из паровой фазы (CVD); диспропорционирование монооксида углерода под высоким давлением (HiPCO). Большинство этих процессов происходит в вакууме или с технологическими газами. Более подробную информацию на эту тему можно найти в статье [19].

Наибольших коммерческих успехов молекулярная электроника добилась в производстве современных микрочипов SoC. Это действительно так, если учесть, что годовой оборот мирового рынка микроэлектронных компонентов составляет сотни миллиардов долларов. Современные чипы system-on-a-chip (SoC) содержат сотни миллионов транзисторов на одном квадратном миллиметре кристалла. Конструкция транзисторов этих чипов исторически прошла через три этапа. Три основных типа конструкций транзисторов микрочипов SoC показаны на рис. 2.

В основном все транзисторы в чипах SoC представляют собой простейшие транзисторные ключи, содержа-

щие исток, сток, затвор, подложку. То есть этот ключ (gate), переключаемый внешним напряжением, либо открывает канал протекания тока (channel), либо перекрывает его, обеспечивая тем самым на выходе логические ноль или единицу.

Наиболее широко используемые транзисторы в современной полупроводниковой промышленности относятся к классу металло-оксидных полупроводников (МОП). На крайней слева картинке (рис. 2) показана структура планарного МОП – транзистора (planar), у которого затвор и проводящий канал расположены в одной плоскости. На рис. 2 показаны три его основные части – металлический электрод, оксидный изолятор и полупроводниковый канал. Планарная конструкция имеет ограничения по минимизации, связанные с тем, что по мере того, как расстояние между истоком и стоком становится меньше, затрудняется работа затворов в качестве переключателя (эффект короткого канала – short-channel effect, SCE).

С целью преодоления эффекта SCE был разработан транзистор следующего поколения с полным обеднением (Fully Depleted transistor). В этом транзисторе используется тонкий кремниевый канал (thin silicon), позволивший эффективно управлять миниатюрным затвором. Вместо плоской 2D-конструкции в этом транзисторе используются вертикальные ребра с размещённым внутри прямоугольным каналом, который соединён с затворами с трёх сторон (средняя схема на рис. 2). Таким образом, ребристый транзистор имеет объёмную структуру, которая позволяет трём сторонам канала (исключая его дно) контактировать с затворами. Поскольку этот тонкий стоячий канал чем-то напоминает спинной плавник рыбы, его также называют плавниковым тран-

зистором (fin transistor). Кроме того, что 3D-контакт с затворами улучшает характеристики полупроводника, такая конструкция позволяет снизить управляющее рабочее напряжение.

На сегодняшний день большинство FinFET изготавливаются методом «сверху вниз», при этом проводящее ребро вытравливается из объёмной плоскости кристалла.

В июне 2022 года концерн Samsung Electronics объявил о начале производства своего нового технологического узла с применением архитектуры транзисторов Gate-All-Around (GAA) – 3 nm на базе технологии Multi-Bridge-Channel FET (MBCFET™) [21].

Уместно обратить внимание на то, что «3 nm» не означает точный размер проводников или транзисторов в этой новой технологии. Здесь «3 nm» выполняет роль одной из частей названия новой технологии. Так же, как и в предыдущих маркетинговых схемах, «3 nm», «5 nm», «7 nm», «14 nm» и т.д. обозначает условный масштаб, характеризующий степень уплотнения комплектов на кристалле – die shrink, а не истинный размер, например, транзисторов и памяти в этой технологии. Упоминание «3 nm» говорит только о том, что данная технология в принципе способна изготавливать конструкции такого размера [22].

Возникает вполне закономерный вопрос: если «3 nm», «5 nm», «7 nm», «14 nm» и т.д. – это лишь некоторые отвлеченные названия, то каковы же реальные размеры компонентов в чипах этих технологий? Ни одна из фирм – производителей чипов не сообщает абсолютно никаких технических подробностей о технологических процессах, в том числе и размеры проводников, транзисторов, памяти и т.д. Однако эти параметры можно оценить, используя публикации сторонних разработчиков.

Так, в статье [23] рассмотрена спецификация технологии «TSMC – 7 nm – CMOS – 2016», которая была обнародована для участников альянса. В частности, в документе «Paper #2.7, 7 nm Platform Technology Featuring 4th Generation FinFET Transistors» сказано, что при использовании литографии EUV с длиной волны UF 13.5 nm расстояние между транзисторами (gate poly pitch) составляет 44/48 nm и шаг металлизации равен 36 nm. В этой же спецификации говорится о том, что ячейка памяти «High-

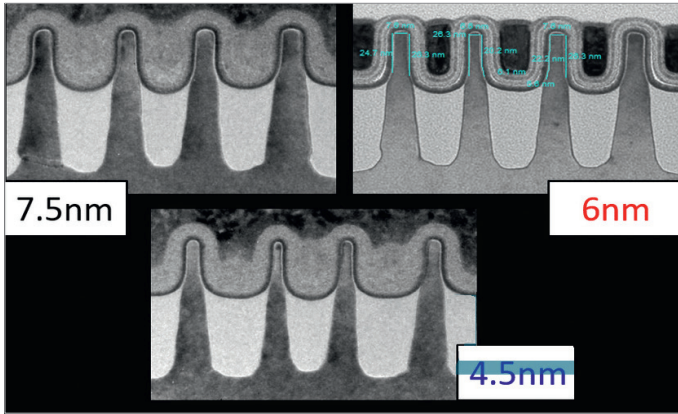


Рис. 3. Фотографии элементов чипов, сделанные с помощью электронного микроскопа [25] «Палантур» для релаксации

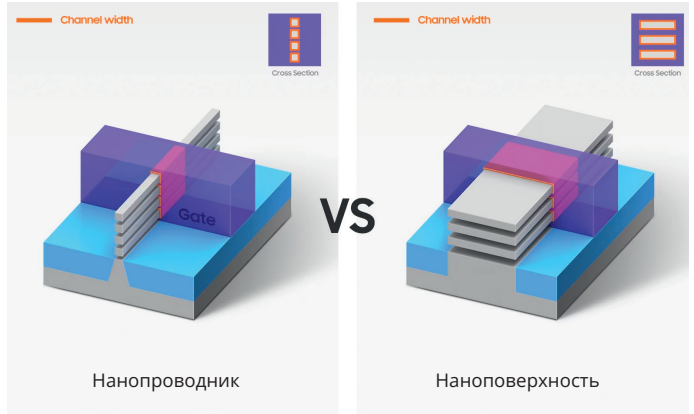


Рис. 4. Схемы двух вариантов нового транзистора Samsung Gate-All-Around [27]

Density 6-T SRAM Cell for Mobile SoC Applications» имеет площадь 0,027 квадратных микрон.

Таким образом, для технологии, которую в данной работе называют коротко «7 нм», транзисторы разнесены между собой на расстояние не меньше 44 нм, а ячейка памяти, в предположении её квадратной формы, имеет размеры 164×164 нм. Сечение ребра транзистора FinFET имеет форму трапеции. Тот факт, что форма ребра отличается от прямоугольной, объясняется проблемами, связанными с ограниченными возможностями современных литографических инструментов, а дальнейшее совершенствование техники оптической литографии чрезвычайно затруднено [24].

Порядок величин размеров транзистора можно получить, используя фотографию, приведённую в цитированной статье, и указанный на ней размер верхней грани трапеции $W_{fin} = 6$ нм (это ключевой параметр, указываемый в технической документации). Несложные манипуляции позволяют оценить порядок величин высоты трапеции и длины нижней грани, соответственно равными 60 нм и 35 нм.

На рис. 3 показаны фотографии элементов чипов различных технологий, сделанные с помощью электронного микроскопа [25].

На фотографиях, приведённых на рис. 3, показаны сечения рёбер транзисторов FinFET, условные объёмные картинки которых можно видеть на средней схеме рис. 2.

Анализ этих фотографий с использованием данных, приведённых в статье для варианта технологии 6 нм, позволяет оценить размеры верхней грани (W_{fin}), высоты и нижней грани, сечения ребра транзистора, соответствен-

но равных 7,6 нм (W_{fin}); 100 нм; 39 нм. Аналогичные оценки сделаны в публикации [26].

Проанализированные фотографии вскрытых чипов, сделанные с помощью электронного микроскопа высокого разрешения, позволили оценить размер верхней грани ребра радиатора около $W_{fin} = 6$ нм. Высота радиатора около 50 нм. В основании радиатор имеет размеры примерно 75×45 нм. Эти оценки хорошо согласуются с выводами работы [27].

Приведённые оценки дают возможность полагать, что современные технологии позволяют изготавливать на кристалле микрокомпоненты с размерами, соответствующими названию спецификации, то есть 3 нм, 5 нм и т.д. Однако истинные размеры транзисторов, памяти, точек вывода могут составлять десятки нанометров.

Возвращаясь к последней разработке Samsung, можно сказать, что основным её преимуществом является то, что новая структура «Gate-All-Around» (GAA), показанная в правой части рис. 2, позволила подключить затвор к полупроводниковому каналу с четырёх сторон. Такая структура, обеспечивающая 360-градусный охват всей площади канала, сводит к минимуму «эффект короткого канала» и дополнительно снижает управляющее рабочее напряжение.

На рис. 4 показаны схемы двух вариантов нового транзистора Samsung Gate-All-Around.

В базовом варианте нового GAA-транзистора, схема которого приведена в левой части рис. 4, полупроводниковый канал имеет форму тонкой и длинной нанопроволоки. Однако малый диаметр нанопроволоки затрудняет получение более высоких значений тока.

Для того чтобы сделать канал как можно шире, чтобы через него мог протекать большой ток, концерн Samsung разработал и запатентовал свой собственный полевой транзистор MBCFET™ (Multi-Bridge Channel Field Effect Transistor). Характерным отличием нового транзистора является то, что у него каналы в виде нанопроволоки заменены на двумерные нанолиты (2-dimensional nanosheets). Нигде в документации Samsung не указывает, какие именно эти нанолиты.

В самом общем определении двумерный однослойный, однокомпонентный нанолит (2D-nanosheets) представляет из себя плоский отрезок кристаллической структуры, состоящий из одного слоя атомов или молекул определённого вещества.

Интерес к этим наноматериалам особенно вырос после открытия графена, который также является нанолитом углерода. Однослойные нанолиты характеризуются толщиной в диапазоне от 0,4 до 5 нм, а самый тонкий нанолит из графена имеет толщину всего 0,335 нм. Эти параметры обуславливают ограничение перемещения электронов внутри нанолитов по вертикальному направлению. Так же, как в случае нанопроволоки, для нанолитов неприемлемы простые законы электромагнитного поля, которые используются для объектов макромира. Электрическое сопротивление, сила тока, генерируемое внешнее поле и другие параметры рассчитываются для нанолитов с использованием элементов физики элементарных частиц.

За последние десятилетия были получены различные варианты двумерных нанолитов, состоящих из слоёв вещества толщиной в один атом или молекулу, таких, например, как дихалькогенид переходного металла

(transition metal dichalcogenide), чёрный фосфор (black phosphorus), дисульфид молибдена (molybdenum disulfide 2D-MoS₂) и другие.

Двумерные моноэлементные нанолиты обладают хорошей металлической проводимостью и регулируемые электрохимическими свойствами. Например, 2D тетрагональный монослойный TiC характерен высокой динамической стабильностью и анизотропными механическими свойствами. Двумерный монослой нитрида иттрия (t-YN), благодаря уникальным электронным свойствам, может быть успешно использован в электронике [28].

Особый интерес представляют двумерные моноэлементные керамические наноматериалы, полученные на основе объёмного кристалла, известного под общим термином «MAX». Этот класс нанолитов получил название «MAX – Xenes», или сокращённо «MXenes».

В отличие от большинства керамических 2D-нанолитов, MXenes по своей природе обладают хорошей проводимостью и превосходной объёмной ёмкостью, поскольку они представляют собой молекулярные листы, сделанные из карбидов и нитридов металлов, таких, например, как титан. Нанолиты MXenes в настоящее время нашли применение в аккумуляторах, оптоэлектронных устройствах, медицинских диагностических приборах.

Сегодня известны MXenes нанолиты, обладающие уникальными физическими, химическими, электронными и оптическими свойствами, такие, например, как: борофен, силицен, германен, станен, фосфорен, арсенен, антимонен, висмутен и теллуриен.

Крайне интересным представляется то, что класс MXenes нанолитов теоретически может состоять из миллионов возможных комбинаций атомов углерода, азота и таких металлов, как молибден, титан и других. Сложность заключается в том, что среди этих комбинаций лишь некоторые являются устойчивыми. Поэтому для исследователей данных материалов существуют практически неограниченные возможности [29, 30].

Разработка новых материалов для микроэлектроники является крайне важным направлением, обещающим много новых и интересных открытий в ближайшем будущем.

Квантовые точки

В предыдущих статьях затрагивалась очень тонкая тема о том, где наступает граница между классической физикой, описывающей движение бруска по наклонной плоскости, и квантовой механикой, описывающей волновую функцию движения электронов в атоме [31]. В качестве примера была приведена система из десяти кубитов, которая полностью подчиняется законам современной квантовой механики. Однако для системы из 100, а тем более из 1000 кубитов, классическая теоретическая квантовая механика в некоторых моментах перестаёт работать.

Под термином «квантовая точка» (quantum dot – QD) понимают фрагменты полупроводника с размерами порядка нескольких нанометров, движение электронов в котором ограничено по определённым направлениям электрическими полями. С одной стороны, подобного рода ограничения могут возникать в результате воздействия внешнего электрического поля и использования наноразмерных электродов. С другой стороны, ограничивающие поля могут наблюдаться в случае, когда квантовая точка размещена внутри кристаллической решётки материала с большой запрещённой зоной.

Следует особо подчеркнуть, что квантовая точка – это не отдельные элементарные частицы, а системы, которые могут состоять из десятков и сотен тысяч атомов и молекул. Таким образом, квантовые точки определяют некоторое промежуточное состояние. С одной стороны, это уже не физика микромира в современном её состоянии, а с другой стороны, это ещё и не макромир, где можно пренебречь связями между отдельными частицами.

Таким образом, для описания поведения квантовых точек применяются элементы квантовой механики.

На сегодняшний день разработано большое количество методов моделирования и расчёта структуры квантовых точек. Эти методы можно разделить на две основные группы: теоретические и эмпирические. В одном случае задействуются прямые методы квантовой механики, которые позволяют вычислять такие параметры квантовых точек, как, например: волновые функции электронов и дырок; энергии связи; энергии оптического

перехода для экситонных комплексов и другие аналогичные. Точные решения подобных уравнений невозможны. Поэтому используются упрощённые модели и различные методы аппроксимации, такие как метод сильной связи; функционал плотности (DFT) Кона-Шема, XANES-спектры; функции Грина, программные коды ADF, оптимизация атомной геометрии.

В тех случаях, когда имеется достаточное количество экспериментальных данных, используются эмпирические и полуэмпирические методы.

Моделирование квантовых точек – это отдельная сложная тема, по которой дополнительную информацию можно найти на сайтах [32–34].

Первые квантовые точки в виде микрокристаллов CuCl синтезировал в стеклянных матрицах в 1981 году российский учёный Алексей Екимов. Он экспериментально доказал, что размеры нанокристаллов полупроводников CdS, CdSe, CuCl и CuBr, включённых в структуру стёкол, определяют спектроскопические параметры их поглощения bit.ly/3X3FbV5.

В 1984 году американский физик Луи Брюс опубликовал статью о полупроводниковых микрокристаллах в коллоидных растворах, которые позже получили название коллоидных квантовых точек [35].

В тех случаях, когда в качестве материала квантовой точки используется полупроводник, говорят о полупроводниковой квантовой точке. Если нужно подчеркнуть разницу между квантовыми точками на основе проводника и полупроводника, то употребляется термин (semiconductor quantum dot – SQD) [36]. В этой статье будут рассмотрены только вопросы, связанные с полупроводниковыми квантовыми точками, и для их обозначения используется общепринятая аббревиатура QD.

В зависимости от способа изготовления различают два типа – эпитаксиальные и коллоидные квантовые точки.

Эпитаксиальный процесс подразумевает упорядоченный, ориентированный рост монокристаллических слоёв с контролируемой степенью легирования на поверхности кристалла, называемого подложкой.

Существуют различные типы эпитаксии, среди которых наиболее распространены в настоящее время: молекулярно-пучковая эпитаксия; твердофазная эпитаксия; газофазная эпитаксия; осаждение из газовой фазы

фазы; жидкофазная эпитаксия; хлорид-гидридная газофазная эпитаксия.

Большей частью технологии эпитаксии используются для производства полупроводниковых приборов и интегральных схем в тех процессах, где необходимо создание высоколегированных слоёв на слабо легированных подложках или подложках другого типа проводимости. Это отдельная специальная технологическая область, описание которой выходит за рамки темы данной статьи. Поэтому здесь мы больше не будем останавливаться на вопросах эпитаксии. Дополнительную информацию на данную тему можно найти в публикации [37].

С точки зрения современных квантовых точек в основном интересны коллоидные процессы, в результате которых получают коллоидные полупроводниковые нанокристаллы (colloidal semi-conductor nanocrystals). Именно этот тип полупроводниковых нанокристаллов принято называть квантовыми точками (quantum dots – QD).

За последнее время был разработан ряд эффективных методов коллоидного синтеза квантовых точек.

Полученные в результате этих процессов «Colloidal quantum dots» (CQD) представляют собой полупроводниковые кристаллы размером от 2 до 12 нм, покрытые молекулами поверхностно-активного вещества (лиганда), предотвращающего процесс агломерации.

В качестве основы кристаллов квантовых точек могут быть использованы такие вещества, как CdTe, CdS, CdSe, GaInP, InGaAs, ZnSe, ZnS и другие.

На сегодняшний день наиболее широкое распространение получили монодисперсные коллоидные квантовые точки на основе CdSe, CdTe, PbS. Квантовые точки халькогенидов кадмия, например теллурида кадмия, привлекают особое внимание благодаря наличию у них целого ряда уникальных свойств и возможности их применения в нанопотонике, фотовольтанике, нанобиологии и наномедицине.

Структурная схема коллоидной квантовой точки (colloidal quantum dot) показана на рис. 5. На условном изображении коллоидной квантовой точки розовым цветом показано внутреннее ядро, а также внешняя жёлтая оболочка и чёрные линии полимерных лигандных добавок.

Одной из характерных особенностей CQD является то, что они имеют дис-

кретный флуоресцентный спектр, аналогичный тому, который наблюдается для некоторых атомов.

В совместной работе Алексея Екимова и Александра Эфроса, выполненной в Ленинградском ФТИ им. Иоффе, было показано, что нанокристаллы обладают определённым набором квантовых свойств и проявляют себя аналогично «искусственным атомам» [39]. Поведение электрона в квантовой точке можно описать с помощью решения уравнения Шрёдингера для случая движения квантовой частицы в трёхмерной потенциальной яме с непроницаемыми стенками. Полученные при этом параметры, такие, например, как квантование энергии, вырождение энергетических уровней и другие аналогичные характеристики, позволяют с достаточно большой вероятностью моделировать квантовые точки. Структура электронных волновых функций QD во многом напоминает их аналоги для реальных атомов.

Поэтому полупроводниковые квантовые точки часто называют искусственными атомами [40].

Например, если облучать квантовую точку ультрафиолетом (УФ), то электрон в квантовой точке может быть возбуждён до состояния с более высокой энергией и соответственно перейдёт на более высокий энергетический уровень. Для полупроводниковой квантовой точки этот переход означает перенос электрона из валентной зоны в зону проводимости. Состояние в таком виде крайне неустойчиво, и, возвращаясь на прежний уровень, электрон снимает возбуждение, испуская фотон определённой длины волны.

В видимой части спектра цвет этого излучения зависит от разницы энергий между зоной проводимости и валентной зоной. В случае, когда зонная структура в QD чётко не определена, длина волны излучения зависит от интервала между дискретными энергетическими состояниями.

Благодаря эффекту «квантового ограничения» (quantum confinement), возникающего из-за небольшого размера точек, количество выделяемой энергии относительно постоянно для QD с одинаковым размером, что даёт излучение одного цвета. Таким образом, длина волны фотонов, испускаемых QD при снятии возбуждения, зависит от размера самой квантовой точки. Так, например, крупные квантовые точки с размерами около 5 нм испуска-

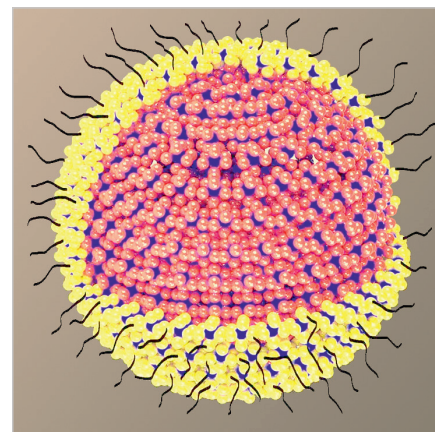


Рис. 5. Структурная схема коллоидной квантовой точки (colloidal quantum dot) [38].

ют красный и оранжевый свет, а точки с размером 2–3 нм излучают более высокоэнергичные фотоны, обеспечивающие цвета в фиолетовой части спектра. Однако следует подчеркнуть, что конкретные цвета излучения QD различаются в зависимости от её точного физико-химического состава.

На рис. 6 показаны спектры излучения коллоидных квантовых точек в зависимости от размера.

С практической точки зрения важно то, что энергетический спектр излучения квантовой точки можно корректировать, варьируя такие параметры, как, например, геометрические размеры, форму, легирование и деформацию. Кроме того, внешние электроды, генерирующие управляющее поле, позволяют менять излучение квантовой точки в реальном масштабе времени. Крайне важно, что квантовые точки обладают очень большим квантовым выходом излучения (> 90%).

Перестраиваемая ширина запрещённой зоны QD позволяет проектировать устройства, предназначенные для работы в определённом диапазоне длин волн.

Особое место среди нанокристаллов занимают флуоресцентные углеродные наноматериалы (fluorescent carbon nanomaterials), которые в 2004 году случайно были открыты в процессе экспериментов с углеродными нанотрубками [42]. Два года спустя в результате целенаправленных экспериментов этот материал был синтезирован и тщательно изучен в лаборатории университета Clemson University, South Carolina, USA. В процессе исследований были обнаружены высокая люминесценция и хорошая растворимость в воде.

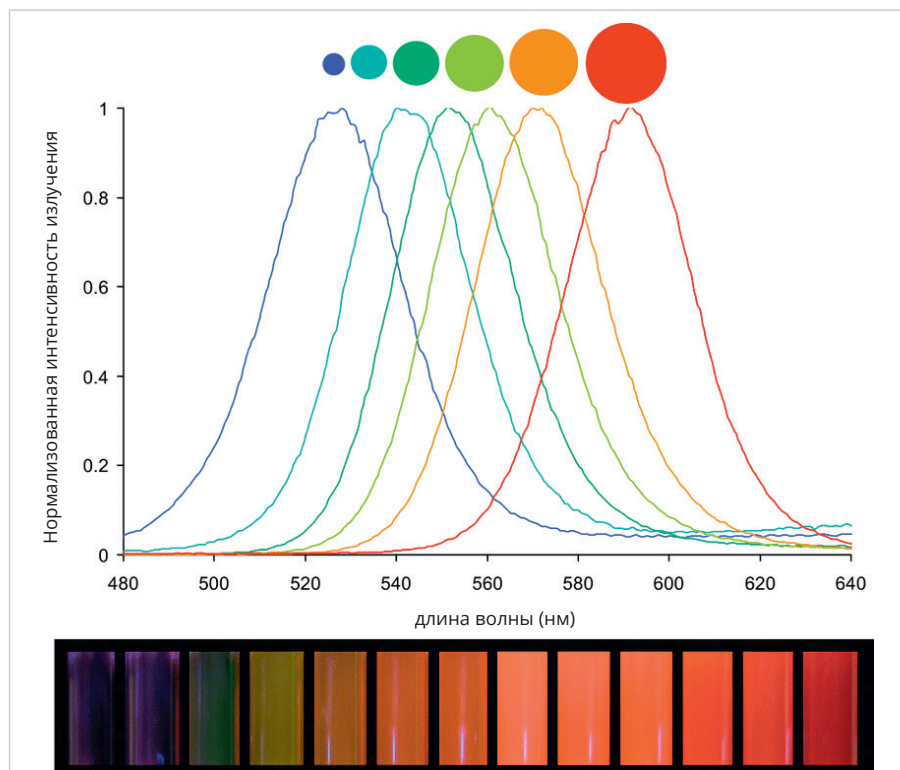


Рис. 6. Спектры излучения коллоидных квантовых точек CdSe в зависимости от размера [41]

Известно, что углерод в своей элементарной форме представляет собой чёрный минерал, который слабо флуоресцирует и плохо растворяется в воде. Несмотря на это, новый материал, который не является полупроводником, авторы назвали в своей публикации «Carbon quantum dots» (CQDs) (углеродные квантовые точки) [43].

Это название укрепилось в англоязычной научной литературе. Однако в ряде случаев аббревиатура «CQD» означает «colloidal quantum dots» – коллоидные квантовые полупроводниковые точки.

Квантовые точки на основе углерода обладают различными свойствами в зависимости от их структуры. В свою очередь, структура CQD определяется технологическими особенностями их изготовления. Процесс производства углеродных квантовых точек проще и дешевле, чем полупроводниковых QD. Функциональные группы, такие как карбоксильные группы на поверхности CQD, обеспечивают биосовместимость и растворимость в воде. Многочисленные биологические, полимерные, органические или неорганические материалы используются для пассивации поверхности и химической модификации CQD. Поверхностная пассивация переносит различные дефекты на поверхность, тем самым улучшая флуоресцентные свойства CQD. Они

обладают стабильной флуоресценцией, проводимостью и высоким квантовым выходом (QY). Нужно отметить, что физика процесса флуоресценции в углеродных квантовых точках отличается от аналогичного процесса в полупроводниковых квантовых точках.

Некоторые типы углеродных квантовых точек по структуре соответствуют наложенным друг на друга листам графена. Эти графеновые квантовые точки, получившие название «Graphene quantum dots» (GQDs), имеют шаг кристаллической решетки около 0,24 нм, что соответствует примерно 100 плоскостным границам решетки графена. Поэтому G-CQD обладают исключительной прочностью, сравнимой и даже превышающей прочность алмазов [43].

Углеродные наноточки CQD могут излучать флуоресценцию в диапазоне от ближнего ультрафиолета (NUF) до ближнего инфракрасного (NIR) диапазона. Благодаря уникальной биосовместимости, растворимости и низкой токсичности CQD представляют огромный интерес, прежде всего, для медицинских, биологических и фармакологических приложений в качестве нанометки различных молекулярных и внутриклеточных процессов.

Кроме того, CQD используются также в электронной, текстильной и пищевой промышленности.

Отметим также, что успешные разработки углеродных квантовых точек проводят и российские учёные. В 2021 году объединённый коллектив учёных из ИТМО, ФТИ им. Иоффе и СОГУ опубликовал результаты своих разработок углеродных наноточек, способных поглощать и испускать свет в инфракрасном спектре. Благодаря уникальным спектральным свойствам эти точки можно эффективно использовать для визуализации различных биологических тканей в живых организмах [44].

Более подробную информацию о свойствах углеродных квантовых точек можно найти на сайтах [45, 46].

Технологии современной коллоидной химии позволяют управлять в процессе производства размерами и внутренней структурой квантовых точек с почти атомной точностью, обеспечивая высокоточный контроль над их физическими свойствами.

При синтезе коллоидных полупроводниковых QD нанокристаллы не осаждаются в виде твёрдого вещества и не остаются растворёнными. При нагреве до определённой температуры образуются сложные структуры, состоящие из нанокристаллов, покрытых монослоем органических молекул, которые выполняют роль стабилизатора.

Современные методы, используемые для изготовления CQD, позволяют синтезировать кристаллы с одинаковыми размерами и однородными свойствами, что крайне важно при массовом производстве комплектующих для радиоэлектронной промышленности.

Существует множество различных методов коллоидного синтеза, в которых в качестве исходного компонента могут быть использованы взвеси мелких твёрдых и жидких частиц в газе или жидкости.

В настоящее время метод горячей инъекции (hot-injection approach) остаётся наиболее распространённым методом синтеза монодисперсных нанокристаллов. Он включает в себя получение гомогенных ядер путём быстрого введения металлоорганических реагентов в горячий растворитель.

Варьируя температуру, концентрацию ПАВ и время реакции, можно получать КТ различных размеров.

Метод нагревания (heat-up method – HU) представляет собой процесс постоянного нагревания вещества-предшественника (precursors) в присутствии лиганда (ligand).

Аналогично методу с горячим впрыском технология HU использует процессы гомогенного зарождения, которые проявляют высокую реакционную способность только при достижении определённой температуры.

Метод нагрева считается более эффективным подходом к получению нанокристаллов, поскольку он позволяет получать QD в одном сосуде без стадии инъекции [47, 48].

Кластерный метод (cluster-assisted method) использует однородные кластеры или затравочные частицы внутри реакционной системы. Они действуют как зародыши и вызывают контролируемый рост нанокристаллов. Реакция обычно инициируется путём объединения известной концентрации небольшого металлоорганического кластера с координирующим растворителем в присутствии полупроводниковых предшественников [49].

Метод синтеза нанокристаллов с использованием СВЧ (microwave-assisted method – МАМ) основан на использовании специальных СВЧ-печей (2,45 ГГц) для мгновенного нагрева прекурсора, обладающего высокой степенью поляризации. В результате возникает активация и зарождение кристаллов [50].

Метод с непрерывным потоком имеет по сравнению с другими улучшенные значения таких параметров, как автоматизация и контроль параметров реакции, эффективность смешивания прекурсоров, масштабируемость. Кроме того, в этой методике можно использовать двухфазный сегментированный поток (газ-жидкость или жидкость-жидкость), ускоряющий диффузионное смешение прекурсоров. Метод с непрерывным потоком на сегодняшний день является оптимальным с точки зрения автоматизированного производства высококачественных нанокристаллов CQD в промышленных масштабах.

Кроме перечисленных методов коллоидной химии для изготовления квантовых точек применяются и другие технологии.

Процессы производства углеродных квантовых точек проще, поскольку целевое вещество углерод можно синтезировать быстро и дешево, сжигая в рабочей смеси любой органический продукт. Например, небольшие углеродсодержащие молекулы, такие как лимонная кислота, глюкоза и саха-

роза, достаточно просто провести через ряд реакций полимеризации и карбонизации, в результате которых образуется CQD.

Другой, более трудоёмкий способ получения CQD использует два этапа. Сначала диспергируются углеродсодержащие макромолекулы, такие как графит, наноалмазы, углеродные нанотрубки, графен и активированный уголь. Затем с помощью известных методов эти взвеси используют для синтеза CQD [51].

Для производства специальных видов QD используются двумерные электронные газы (2DEG), которые обладают уникальным сочетанием таких свойств, как высокая подвижность электронов, сильное спин-орбитальное взаимодействие, малая эффективная масса. Это делает их привлекательной платформой для синтеза различных типов квантовых точек, например, с помощью модифицированного литографического метода [52, 53].

Также нужно отметить ещё один современный метод изготовления квантовых точек, который использует плазменный синтез, позволяющий контролировать размер, форму, поверхность и состав QD [54, 55].

Более подробную информацию о современных методах изготовления квантовых точек можно найти на сайте [56].

Благодаря узкополосному спектрально регулируемому излучению полупроводниковые квантовые точки QD обеспечивают уникальное качество цвета и значительно более широкий охват всего видимого спектра по сравнению с существующими устройствами на стандартных люминофорах. Эти свойства квантовых точек делают их крайне привлекательными в производстве таких устройств следующих поколений, как, например: квантовые светодиоды; дисплеи сверхвысокого разрешения; интегральные фотонные схемы; приборы оптической связи; фотодетекторы и другие аналогичные изделия [57].

В новом поколении светодиодов, получивших название «светодиоды на квантовых точках» (QD-LED), используется основное преимущество QD, которое заключается в том, что при облучении внешним мягким ультрафиолетом они излучают свет в очень узком направленном диапазоне. При этом эффективность высвечива-

ния может превышать 90%. Технология QD-LED позволила создать источники света с параметрами чистоты, глубины цветопередачи, яркости, энергопотребления и эффективности, намного превосходящими светодиоды на основе традиционных люминофоров.

Буквально с первого момента появления квантовых точек крупнейшие производители телевизоров и компьютеров начали разработки дисплеев на базе квантовых точек. В 2011 году Samsung объявил об экспериментальной разработке дисплея с диагональю четыре дюйма на основе квантовых точек, управляемого с помощью активной матрицы. Такая конструкция позволила контролировать каждую QD отдельно [58].

Сегодня высококачественные дисплеи на квантовых точках крупные производители производят уже в коммерческом масштабе. Характеристики этих дисплеев кажутся неправдоподобными. Например, QD-OLED дисплей Samsung 8K UHD имеет разрешение 7680×4320 пикселей и может передавать более миллиона оттенков различных цветов. Правда, и цена у этого чудо-устройства тоже впечатляет: около десяти тысяч долларов США [59].

Не остаются в стороне и другие производители дисплеев. Весной 2022 года SONY объявила о создании своего первого QD-OLED телевизора, сочетающего в себе последние технологические достижения в области квантовых точек и органических светоизлучающих диодов. Заметим, что фирма Sony была одной из первых, изготовивших коммерческие образцы QD-телевизоров в 2013 году, в которых использовались коллоидные квантовые точки, разработанные «QD Vision».

В 2016 году Samsung поглотила «QD Vision» и теперь производит новые панели QD-OLED для Sony [60].

В мае 2022 года в Калифорнии, США, прошла выставка-симпозиум «Display Week 2022», на которой были показаны новейшие образцы AR/VR, OLED, microLED оборудования, телевизоров и носимых устройств на базе QD (рис. 7). На симпозиуме было представлено более 425 технических презентаций от ведущих разработчиков со всего мира. Образцы дисплеев сверхвысокого разрешения и качества, системы машинного обучения для дисплеев, уличные дисплеи больших размеров и миниатюрные дисплеи продемонстрирова-



Рис. 7. На выставке «Display Week 2022» были показаны новейшие образцы AR/VR, OLED, microLED оборудования, телевизоров и носимых устройств на базе QD [61]

ли революционный прогресс в этой области.

Судя по обилию и разнообразию представленных образцов новой продукции, следует ожидать, что в ближайшем будущем видеотехника, использующая технологии QD, постепенно будет вытеснять устройства на базе традиционных люминофоров [62].

Очень интересным является 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. При этом реабсорбция составляет незначительную величину.

Этот метод в принципе позволяет превратить стандартные окна или боковые стены дома в энергогенерирующие устройства [63].

Квантовые точки открывают возможность создания принципиально новых устройств фотопреобразования, принцип работы которых основан на уникальных физических процессах, характерных для сверхмалых коллоидных квантовых точек. В качестве примера можно привести размножение носителей, в процессе которого генерируется несколько электронно-дырочных пар из одного поглощённого фотона. Это уникальное свойство используется в разработках новых лазерных устройств медицинского назначения [64].

Благодаря размерам в несколько нанометров, уникальному узкому спектру излучения, очень большому квантовому выходу, а также биологической совместимости углеродные квантовые

точки стали идеальным средством для производства зондов комплексной визуализации химических и биологических процессов на клеточном уровне.

В последние годы флуоресцентная визуализация биологических объектов (bioimaging) приобретает всё большую популярность в медицинских, биологических и фармацевтических исследовательских лабораториях. Эта методика позволяет в реальном масштабе времени изучать процессы в различных химических реакциях, в том числе происходящих в живых организмах.

Современные технологии позволяют синтезировать QD, излучающие в первом (650...950 нм) и втором (1000...1400 нм) окнах ближнего инфракрасного диапазона (NIR), которые обеспечивают высокое качество изображения исследуемых объектов.

Для многоцветной биовизуализации с использованием двух или более длин волн излучения применяются полупроводниковые квантовые точки и углеродные квантовые точки. Эта методика позволяет исследовать многоступенчатые биологические процессы [65].

Среди эффективных методов лечения рака известны два метода, использующие внешнее воздействие на поражённые клетки лучом лазера. Один из методов, фототермическая терапия ФТТ (PTT – photothermal), преобразует лазерный луч в тепло, разрушающее опухолевые клетки. Другой метод, фотодинамическая терапия ФДТ (photodynamic therapy – PDT), использует лазерный свет для генерации активных форм кислорода, которые могут разрушать раковые клетки.

В последнее время появились работы, в которых используются методы ФДТ и ФТТ в совокупности с многоцветной биовизуализацией.

Наноточки можно модифицировать таким образом, чтобы на их поверхности закреплялись светочувствительные молекулы, которые сильно разогреваются под действием флуоресцентного излучения QD. Модифицированные наноточки доставляются в раковые клетки и облучаются ультрафиолетовым светом определённой длины волны, вызывающим, в свою очередь, разогревающий эффект. Аналогичная комбинированная схема применяется и в случае с ФДТ. Подобные исследования проводятся во многих лабораториях мира. Например, в работе [66] использовались модифицированные

графеновые квантовые точки (GQD) для фототермической терапии (PTT).

Ученые из Национального университета Сингапура обнаружили, что агрегированные, фотосенсибилизированные агрегаты наночастиц золота могут успешно использоваться для мультимодальной визуализации и синергетической фототерапии при лечении раковых заболеваний [67].

В современной медицине на первом этапе лечения основной является детальная диагностика, выполняемая с помощью сложнейшего электронного оборудования. Наряду с уже используемыми методами идентификаторы положения и подсвечивающие устройства на базе QD являются необходимыми компонентами диагностического комплекса, работающего в режиме реального времени. На сегодняшний день системы биовизуализации на базе QD, помимо излучающих нанозондов, содержат также сложные электронные системы регистрации и обработки излучения. Эта техника позволяет не только обнаруживать повреждённые клетки в организме человека, но также и доставлять средства лечения непосредственно в клетку (рис. 8).

Оригинальное применение наноточкам нашли разработчики из Технологического института ВВС США (Air Force Institute of Technology). Они разработали краску, содержащую квантовые точки, которые меняют спектр флуоресценции в зависимости от состояния поверхности металла, на который она нанесена. Таким образом, появляется возможность экспресс-анализа состояния деталей самолета с помощью просвечивания его мягким ультрафиолетом [69].

Уникальное свойство исключительной прочности углеродных квантовых точек использовали в своих разработках китайские учёные из Университета Паньжихуа (Panzhuhua University). Они разработали моторное масло для автомобильных двигателей, в которое в качестве присадок добавляли углеродные квантовые точки (CQD) (рис. 9)

Прочные и однородные по размеру CQD, обладающие низкой токсичностью наряду с высокой химической и термической стабильностью, вызывают возрастающий интерес, кроме традиционных электронной и медицинской областях, в таких приложениях, как материаловедение, автомобильный, морской и авиационный транспорт.

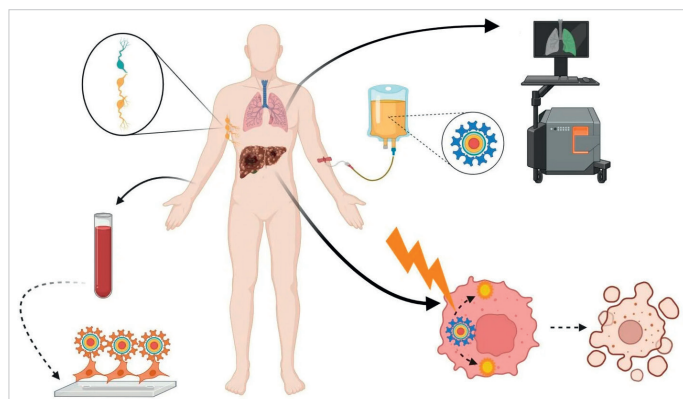


Рис. 8. Современные медицинские системы на базе QD позволяют диагностировать повреждённые органы на молекулярном уровне и доставлять лекарства точно в нужные клетки [68]

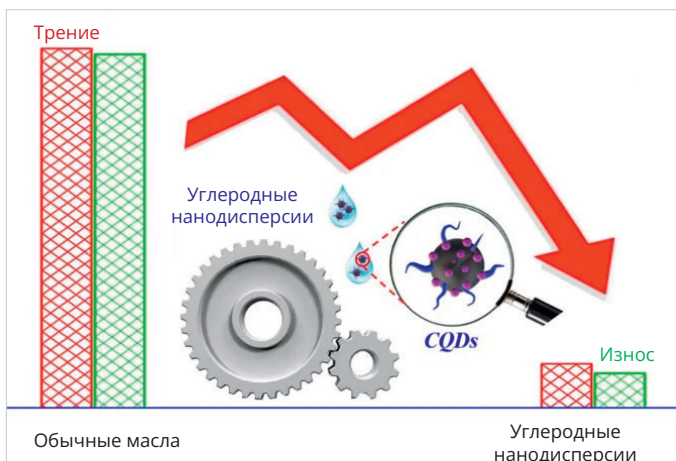


Рис. 9. Углеродные квантовые точки можно использовать в качестве присадок в моторных маслах [70]

Крайне перспективное и интересное применение квантовые точки могут найти в электронике следующих поколений, превращаясь при определённых условиях в квантовые транзисторы. Этому направлению будет посвящена вторая часть статьи.

Литература

- URL: bit.ly/3YGMPX4.
- URL: <https://analyticsindiamag.com/tsmcs-3nm-gets-lost-in-the-memory-lane/>.
- URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6982820/>.
- URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0009261474850311>.
- URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0038109885800259>.
- URL: <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.445834>.
- URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00683469>.
- URL: <https://www.nature.com/articles/29954>.
- URL: bit.ly/3lLShJl.
- URL: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.analchem.0c04476#>.
- URL: <https://www.britannica.com/science/carbon-nanotube>.
- URL: <https://nanotube.msu.edu/HSS/2006/1/2006-1.pdf>.
- URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11664-021-08928-2>.
- URL: <https://www.mdpi.com/2072-666X/13/8/1257/pdf>.
- URL: <https://www.nature.com/articles/s41467-019-10959-7>.
- URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/18/6231>.
- URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2405829722001325>.
- URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1005030222003450>.
- URL: bit.ly/3lGC74e.
- URL: bit.ly/415ym8s.
- URL: bit.ly/3lLSkov.
- URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Die_shrink.
- URL: <https://www.electronicweeky.com/news/business/7nm-processes-iedm-2016-10/>.
- URL: <https://www.nature.com/articles/s41467-020-15096-0>.
- URL: bit.ly/3Xlxd3H.
- URL: <https://www.quora.com/How-small-are-computer-transistors>.
- URL: <https://semiconductor.samsung.com/us/newsroom/tech-blog/gaa-dtco-for-ppa/>.
- 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: bit.ly/3Yvr5NF.
- URL: http://www.issp.ac.ru/ebooks/disser/Nenashev_A_V.pdf.
- URL: <https://homepage.mi-ras.ru/~msh/download/ppi-2.pdf>.
- URL: <https://apmi.bsu.by/assets/files/levchuk/3-vesti-2017.pdf>.
- URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Louis_E._Brus.
- URL: bit.ly/3Rzi4jR.
- URL: bit.ly/3S7HlBV.
- URL: bit.ly/3XE0lJt.
- URL: bit.ly/3HzuZ0F.
- URL: bit.ly/3DElAw6.
- URL: bit.ly/3KgVjj8.
- URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja040082h>.
- URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja062677d>.
- URL: <https://news.itmo.ru/ru/science/photonics/news/12848/>.
- URL: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2021.700403/full#B95>.
- URL: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acsaem.1c00783>.
- URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12274-022-4791-7>.
- URL: bit.ly/3XEb5ra.
- URL: bit.ly/3IwSkBQ.
- URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527648122.fmatter>.
- URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8705349/>.
- URL: <https://journals.aps.org/prapplied/abstract/10.1103/PhysRevApplied.13.041003>.
- URL: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/5.0126704>.
- URL: <https://www.iasj.net/iasj/download/f7a1428d3d98a607>.
- URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/chapterpub/10.1002/9781119313021.ch6>.
- URL: bit.ly/40wgGm5.
- URL: bit.ly/3EaOtHV.
- URL: bit.ly/3Iwj05K.
- URL: bit.ly/3xz7qAk.
- URL: <https://sid.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/msid.1306>.
- URL: bit.ly/3Z1DUPH.
- URL: bit.ly/3S42KMz.
- URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsenerylett.2c00781>.
- URL: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.aax3489>.
- URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0001868619302969?via%3Dihub>.
- URL: bit.ly/3k5kHxC.
- URL: bit.ly/3EgM7aB.
- URL: <https://www.dovepress.com/getfile.php?fileID=80458>.
- URL: <https://spectrum.ieee.org/quantum-dot-paint-could-make-airframe-inspection-quick-and-easy>.
- URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-021-06032-8>.