

«Формирование системы инновационного образования в Московском государственном  
**Московский Ордена Ленина, Ордена Октябрьской Революции и  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Государственный Университет имени М.В.Ломоносова**

**ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ**

**КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ:  
СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

**Васильев Р.Б., Дирин Д.Н.**

ФНМ  
Москва 2007

## АННОТАЦИЯ

Курс «Квантовые точки: синтез, свойства, применение» рассчитан на студентов старших курсов, аспирантов и научных сотрудников, интересующихся проблемами синтеза и основными свойствами нанокристаллических полупроводниковых материалов, особенно материалов, проявляющих квантово-размерные свойства. Основной целью этого курса является знакомство с различными типами квантовых точек, их основными свойствами и применением. Рассмотрены химические методы синтеза коллоидных квантовых точек с заданным составом, размером, степенью монодисперсности на основе классической теории нуклеации и роста. Также приведены основные методы характеристики коллоидных квантовых точек и способы их интерпретации, позволяющие определять такие характеристики как средний размер и дисперсия размеров, энергетический спектр и времена жизни фотовозбужденных состояний. Основной упор сделан на практически важные аспекты. Для прохождения данного курса достаточно знание разделов химии и физики, преподаваемых на младших курсах естественно научных факультетов ВУЗов.

Рассматриваются следующие вопросы:

**Классификация.** Основные характеристики. Выбор полупроводниковых материалов. Возможности контроля свойств (размер, состав, форма). Специальные классы квантовых точек: легированные, бинарные, ядро-оболочка. Диапазоны варьирования свойств.

**Квантово-размерные эффекты.** Энергетический спектр, особенности спектров поглощения и люминесценции, времена жизни фотовозбужденных состояний, статистика рекомбинации.

**Синтез.** Особенности коллоидного синтеза полупроводниковых материалов. Нуклеация и рост. Кинетические модели. Стабилизация. Методы выделения и очистки.

**Методы характеристики.** Определение основных характеристик (средний размер, дисперсия размеров, концентрация). Рентгеновская дифракция, оптическая спектроскопия.

**Применение квантовых точек.** Оптические материалы (лазерные среды, конвертеры излучения). Электрические материалы (QLED, полевые транзисторы, солнечные батареи). Биометки.

## ВВЕДЕНИЕ

**Коллоидные квантовые точки** – полупроводниковые нанокристаллы с размером в диапазоне 2-10 нанометров, состоящие из  $10^3 - 10^5$  атомов, созданные на основе неорганических полупроводниковых материалов Si, InP, CdSe и т.д., покрытые монослоем стабилизатора («шубой») из органических молекул, рис.1). Квантовые точки по своим размерам больше традиционных для химии молекулярных кластеров (~ 1 нм при содержании не больше 100 атомов). Коллоидные квантовые точки объединяют физические и химические свойства молекул с оптоэлектронными свойствами полупроводников.

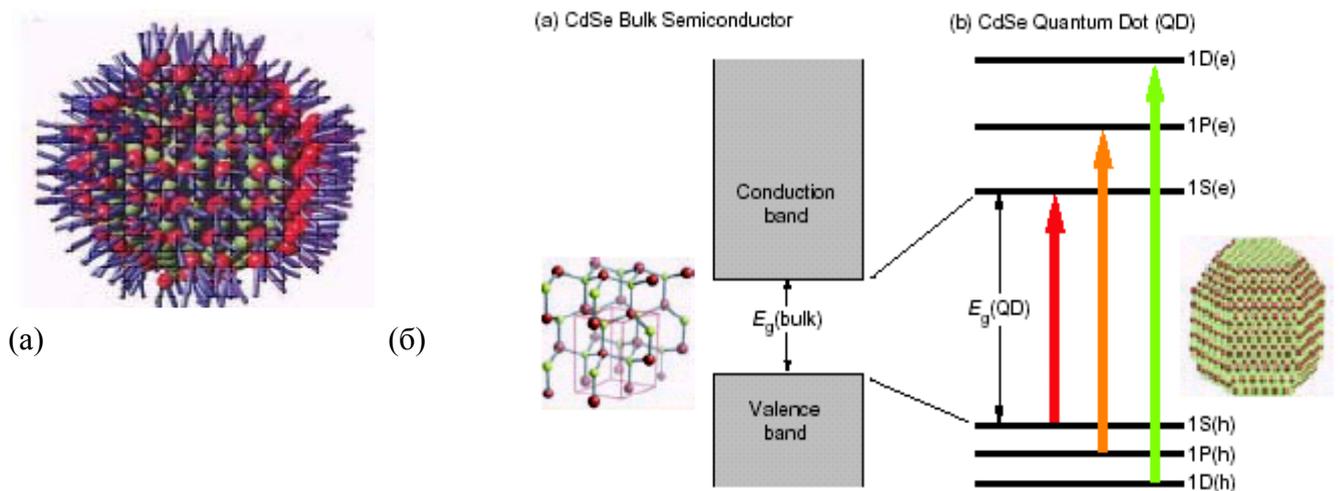


Рис.1 (а) Квантовая точка, покрытой “шубой” стабилизатора, (б) трансформация зонной структуры полупроводника при уменьшении размера.

Квантово-размерные эффекты играют ключевую роль в оптоэлектронных свойствах квантовых точек [1]. Энергетический спектр квантовой точки принципиально отличается от объемного полупроводника. Электрон в нанокристалле ведет себя как в трехмерной потенциальной “яме”. Имеется несколько стационарных уровней энергии для электрона и дырки с характерным расстоянием между ними  $\hbar^2 / (2md^2)$ , где  $d$  – размер нанокристалла (квантовой точки) (рис.1б). Таким образом, энергетический спектр квантовой точки зависит от ее размера. Аналогично переходу между уровнями энергии в атоме, при переходе носителей заряда между энергетическими уровнями в квантовой точке может излучаться или поглощаться фотон. Частотами переходов, т.е. длиной волны поглощения или люминесценции, легко управлять, меняя размеры квантовой точки (рис.2). Поэтому квантовые точки иногда называют «искусственными атомами». В терминах полупроводниковых материалов это можно назвать возможностью контроля эффективной ширины запрещенной зоны.

Есть еще одно принципиальное свойство, отличающее коллоидные квантовые точки от традиционных полупроводниковых материалов – возможность существования в виде растворов, или точнее в виде золей. Это свойство обеспечивает широту возможностей манипулирования такими объектами и делает их привлекательными для технологий.

Зависимость энергетического спектра от размера дает огромный потенциал для практического применения квантовых точек. Квантовые точки могут найти применения в оптоэлектрических системах, таких как светоизлучающие диоды и плоские светоизлучающие панели, лазеры, ячейки солнечных батарей и фотоэлектрических преобразователей, как биологические маркеры, т.е. везде, где требуются варьируемые, перестраиваемые по длине волны оптические свойства.



*Рис.2 Люминесценция образцов квантовых точек CdSe с размером в диапазоне 2.0-5.5 нм, приготовленных в виде золей. Вверху – без подсветки, внизу – подсветка ультрафиолетовым излучением. Фото автора.*

## КЛАССИФИКАЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Коллоидный синтез квантовых точек представляет широкие возможности как в получении квантовых точек на основе различных полупроводниковых материалов, так и квантовых точек с различной геометрией (формой). Немаловажным является возможность синтеза квантовых точек, составленных из разных полупроводников. Коллоидные квантовые точки будут характеризоваться составом, размером, формой.

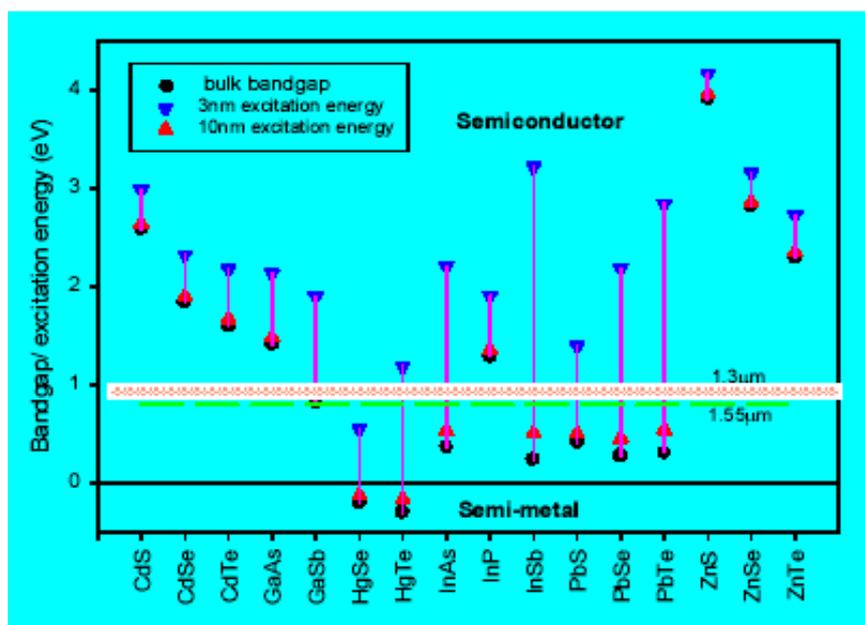
### 1. Состав квантовых точек (материал полупроводника)

В первую очередь квантовые точки представляют практический интерес как люминесцентные материалы. Основными требованиями, предъявляемыми к полупроводниковым материалам, на основе которых синтезируются квантовые точки, являются следующие. В первую очередь это прямозонный характер зонного спектра – обеспечивает эффективную люминесценцию, во вторых малая эффективная масса носителей заряда - проявление квантово-размерных эффектов в достаточно широком диапазоне размеров (конечно по меркам нанокристаллов). Можно выделить следующие классы полупроводниковых материалов.

Широкозонные полупроводники (оксиды ZnO, TiO<sub>2</sub>) - ультрафиолетовый диапазон.

Среднезонные полупроводники (A<sub>2</sub>B<sub>6</sub>, например халькогениды кадмия, A<sub>3</sub>B<sub>5</sub>) - видимый диапазон.

Узкозонные полупроводники (A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>, например халькогениды свинца ) ближний ИК-диапазон.



*Рис.3 Диапазоны изменения эффективной ширины запрещенной зоны квантовых точек при изменении размера от 3 до 10 нм.*

На рисунке 3 показана возможность варьирования эффективной ширины запрещенной зоны для наиболее распространенных полупроводниковых материалов в виде нанокристаллов с размером в пределах 3-10 нм. С практической точки зрения важные оптические диапазоны - видимый 400-750 нм, ближний ИК 800-900 нм - окно прозрачности крови, 1300-1550 нм – телекоммуникационный диапазон

## 2. Форма квантовых точек

Кроме состава и размера серьезное влияние на свойства квантовых точек будет оказывать их форма.

- Сферические (непосредственно quantum dots) - большая часть квантовых точек. На настоящий момент имеют наибольшее практическое применение. Наиболее просты в изготовлении.

- Эллипсоидальные (nanorods) - нанокристаллы, вытянутые вдоль одного направления. Коэффициент эллиптичности 2-10. Указанные границы условны. С практической точки зрения данный класс квантовых точек имеет применение как источники поляризованного излучения. При больших коэффициентах эллиптичности  $>50$  данный тип нанокристаллов часто называют нитями (nanowires).

- Нанокристаллы со сложной геометрией (например, tetrapods). Может быть синтезировано достаточное разнообразие форм - кубические, звездочки и др., а также разветвленных структур. С практической точки зрения tetrapods могут найти применение как молекулярные переключатели. На настоящий момент представляют в большой степени академический интерес.

## 3. Многокомпонентные квантовые точки

Методы коллоидной химии позволяют синтезировать многокомпонентные квантовые точки из полупроводников с различными характеристиками, в первую очередь с различной шириной запрещенной зоны. Данная классификация во многом аналогична традиционно используемой в полупроводниках.

### а. Легированные квантовые точки

Как правило, количество введенной примеси мало (1-10 атомов на квантовую точку при среднем количестве атомов в квантовой точке 300-1000). Электронная структура квантовой точки при этом не изменяется, взаимодействие между атомом примеси и возбужденным состоянием квантовой точки носит дипольный характер и сводится к передаче возбуждения. Основные легирующие примеси - марганец, медь (люминесценция в видимом диапазоне).

#### б. Квантовые точки на основе твердых растворов.

Для квантовых точек возможно образование твердых растворов полупроводников, если наблюдается взаимная растворимость материалов в объемном состоянии. Как и в случае объемных полупроводников, образование твердых растворов приводит к модификации энергетического спектра – эффективные характеристики являются суперпозицией значений для индивидуальных полупроводников. Данный подход позволяет изменять эффективную ширину запрещенной зоны при фиксированном размере – дает еще один способ управления характеристиками квантовых точек.

#### в. Квантовые точки на основе гетеропереходов.

Данный подход реализуется в квантовых точках типа ядро-оболочка (ядро из одного полупроводника, оболочка из другого). В общем случае предполагает образование контакта двух частей из разных полупроводников. По аналогии с классической теорией гетеропереходов можно выделить 2 типа квантовых точек ядро-оболочка (рис.4)

Тип1. Широкозонный полупроводник является оболочкой, узкозонный – ядром. соотношение между ширинами запрещенной зоны показано на рисунке. Более широкозонный полупроводник выполняет роль пассиватора поверхностных состояний и локализует электрон-дырочную пару внутри ядра. Данный подход используется для увеличения эффективности люминесценции.

Тип2. Ширины запрещенных зон полупроводников сопоставимы, однако края зон сдвинуты друг относительно друга. Фотовозбужденным носителям заряда энергетически выгодно находиться в разных частях такого нанокристалла, например, электрону выгодно находиться в оболочке, дырке – в ядре (либо наоборот). Квантовые точки ядро-оболочка типа 2 демонстрируют пространственное разделение носителей заряда и могут быть интересны для создания систем с большим временем жизни фотовозбужденной электрон-дырочной пары (вследствие уменьшения перекрытия волновых функций электроны и дырки). Другим эффектом является уменьшение эффективной ширины запрещенной зоны (ширина запрещенной зоны определяется разностью энергий края зоны проводимости материала оболочки и края валентной зоны материала ядра) и смещение максимума люминесценции в красную область.

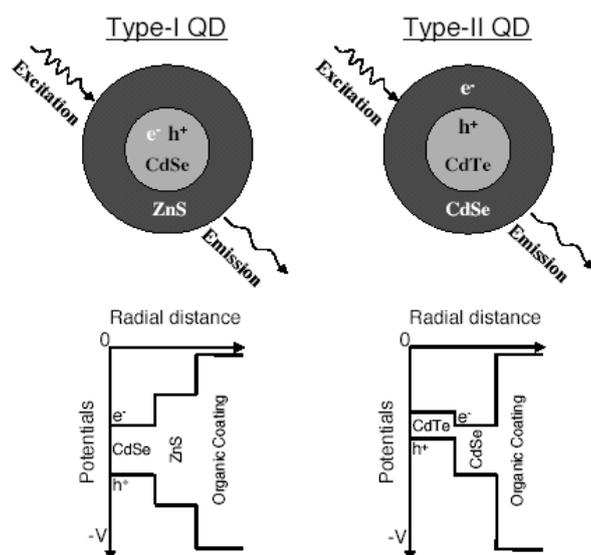


Рис.4 Схематичное строение и зонная диаграмма для квантовых точек ядро-оболочка с гетеропереходом типа 1 и типа 2.

### КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЕ СВОЙСТВА

Существует два подхода к описанию энергетического спектра нанокристаллов: «снизу» и «сверху». В соответствии с первым, наночастицу можно представить как многоатомную молекулу, у которой возникает набор электронных орбиталей (уровней): связывающие, расположенные ниже по энергии, и разрыхляющие (рис.5). В основном состоянии связывающие орбитали заполнены, а разрыхляющие свободны, но под действием возбуждения электроны могут переходить на лежащие выше по энергии орбитали – разрыхляющие. Электронная структура квантовых точек является “атомо-подобной”, т.е. в спектре возникают дискретные уровни для электронов.

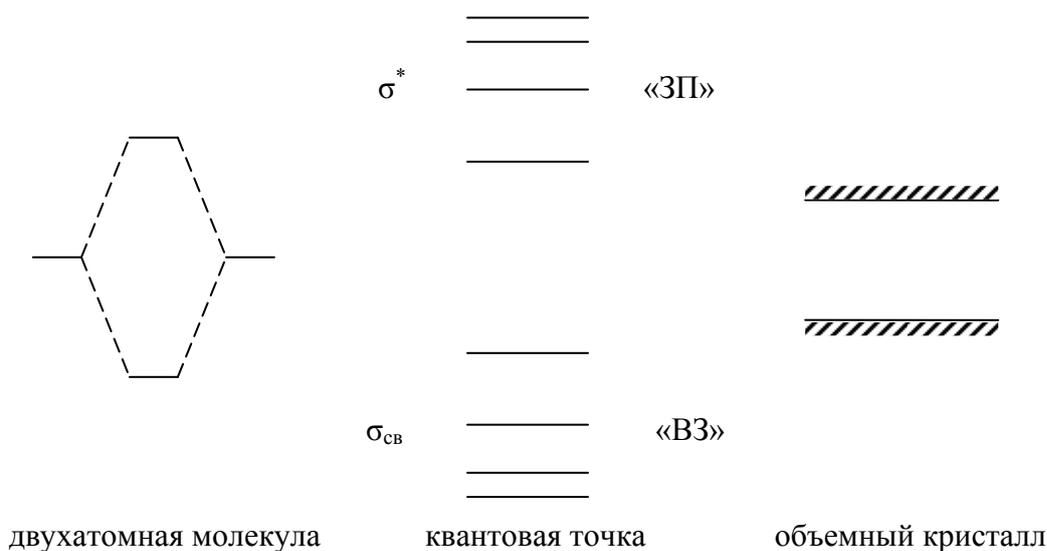


Рис.5. Образование уровней в квантовой точке

Основным следствием второго подхода к описанию наночастиц является эффект квантового ограничения. Квантовое ограничение – широко известный термин для низкоразмерных структур. В объемных кристаллах свойства материала не зависят от размера, а только от химического состава. При уменьшении размеров полупроводника до наномасштабов движение электронов лимитируется физическими размерами области, в которой они могут находиться. Влияние электростатических сил становится более выраженным, и электроны ограничиваются потенциальным барьером, т.е. электроны оказываются в потенциальной яме. Квантово-размерные структуры можно классифицировать по числу измерений, в которых движение носителей заряда ограничено – это 2D-структуры (квантовые ямы), 1D-структуры (квантовые проволоки) и 0D-структуры (квантовые точки) – рисунок 6.

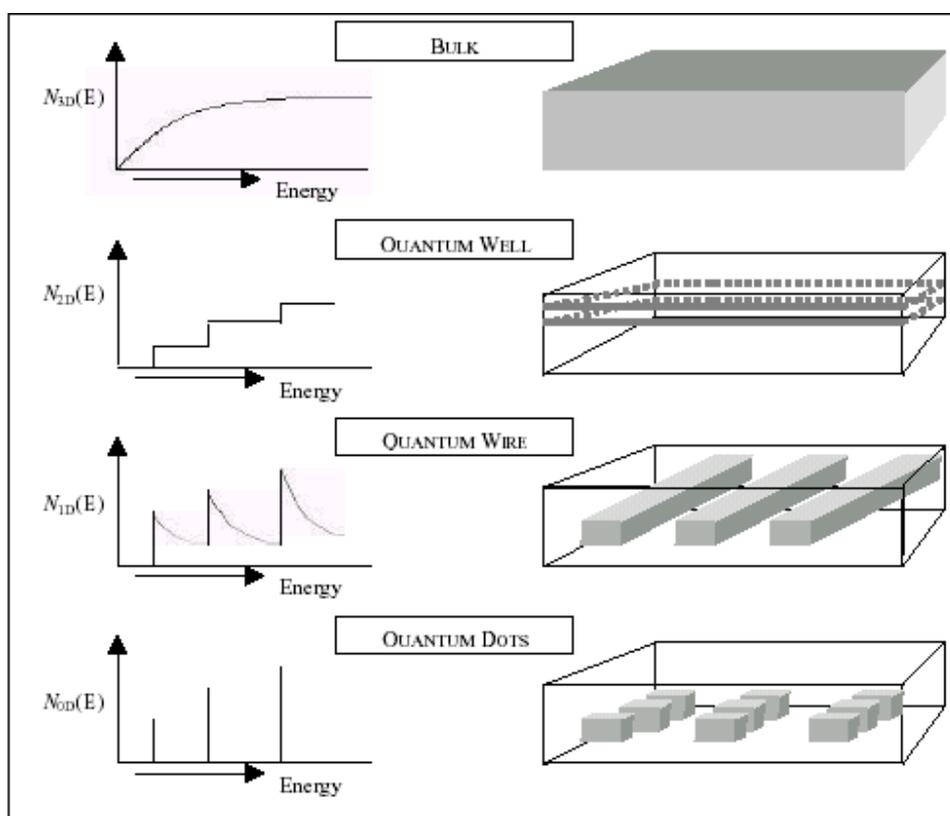


Рис.6. Различные типы квантово-размерных структур и соответствующий спектр плотности состояний.

В последнем случае движение носителей заряда ограничено во всех измерениях (трехмерная потенциальная яма). Электронная структура преобразуется из непрерывных зон в дискретные энергетические уровни. На рисунке 7а показано преобразование непрерывного параболического закона дисперсии для объемного полупроводника в дискретный.

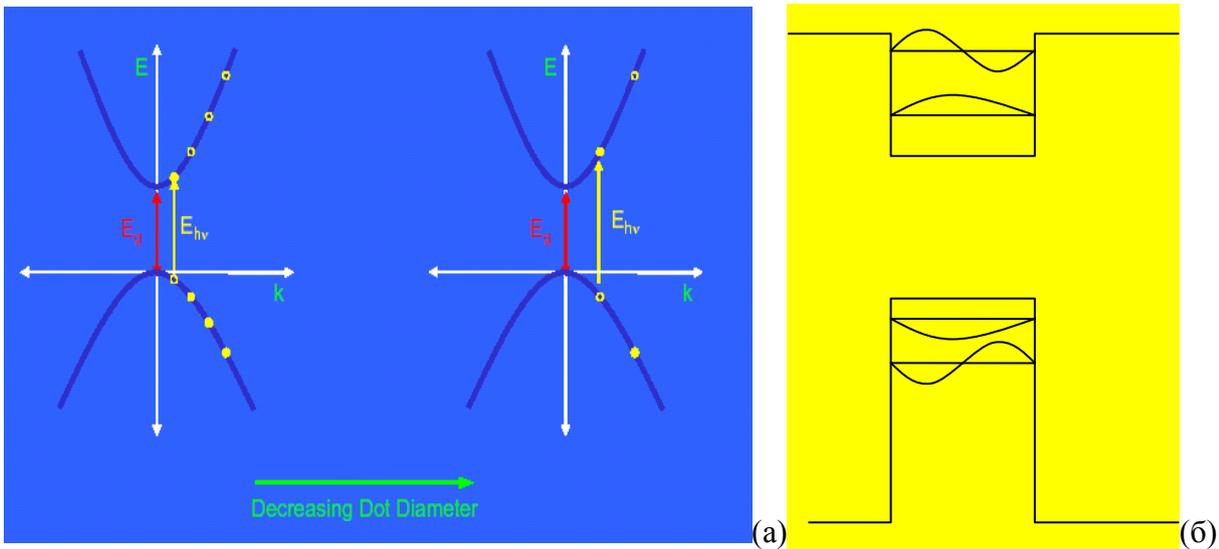


Рис.7. (а) – квантование параболического закона дисперсии в случае наноструктур, (б) – волновые функции электрона и дырки в квантовых точках.

Электронно-оптические свойства квантово-размерных структур зависят от размера кристалла в направлении, по которому ограничено движение носителей заряда (квантово-размерный эффект). В случае квантовых точек в зависимости от отношения радиуса кристаллов к Боровскому радиусу экситона можно выделить различные режимы локализации носителей заряда. При полной локализации электрона и дырки (радиус нанокристалла меньше Боровского радиуса объемного экситона) энергетический спектр квантовой точки представляет собой набор переходов между электронными и дырочными уровнями. Энергия первой полосы поглощения при этом равна:

$$\hbar\omega = E_g + \frac{\hbar^2\pi^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.786e^2}{\epsilon_1 R} + \frac{e^2}{R} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)(l+1)}{\epsilon_1(\epsilon_1 l + \epsilon_2(l+1))} \left[ \frac{r}{R} \right]^{2l}$$

где второе слагаемое отвечает за энергию электрона и дырки, помещенных в потенциальную яму, третье слагаемое учитывает их кулоновское взаимодействие между собой, а последнее – их взаимодействие с поверхностью нанокристалла.

Решение уравнения Шредингера для данной системы потенциальных ям позволяет также найти вид волновых функций для электрона и дырки. Они представляют из себя функции Бесселя порядка  $l$ , где  $l$  – орбитальное квантовое число (рис.7б).

### Оптические переходы между квантово-размерными уровнями

Дискретная структура энергетического спектра квантовых точек проявляется в первую очередь в спектрах поглощения [2]. На рисунке 8 показаны спектры поглощения пяти золь нанокристаллов CdSe с радиусами 1.2, 1.7, 2.3, 2.8 и 4.1 нм. Благодаря узкому распределению КТ по размерам на этих спектрах хорошо разрешаются особенности, соответствующие

межзонным оптическим переходам, связанные с различными электронными и дырочными квантовыми состояниями. Эти особенности могут быть описаны в рамках модели эффективных масс, если принять во внимание смещение трех валентных подзон, обусловленное квантовым ограничением.

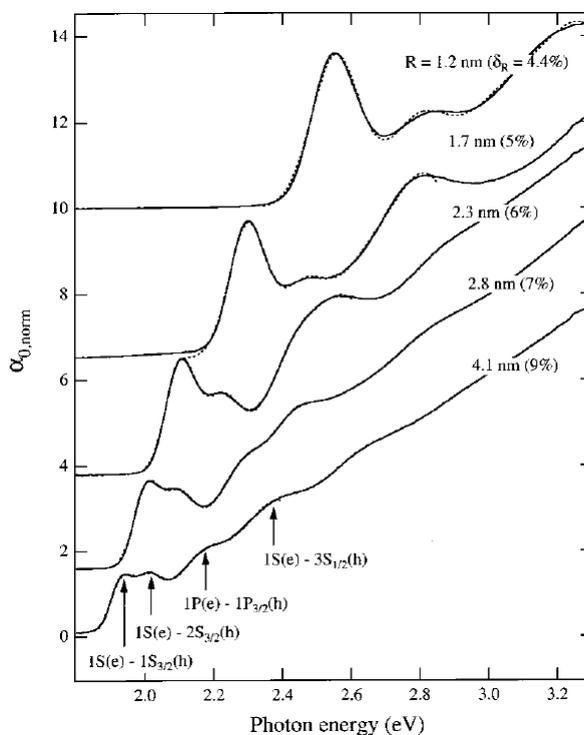


Рис.8. Спектры поглощения нанокристаллов CdSe с радиусом от 1.2 до 4.1 нм [2].

Две первые полосы в спектрах поглощения на рис.8 связаны с переходами между нижним уровнем электрона (1S) и двумя различными дырочными уровнями (1S<sub>3/2</sub> и 2S<sub>3/2</sub>). На спектрах квантовых точек с радиусом больше 2.5 нм так же разрешаются полосы, отвечающие переходу между 1P электроном и 1P<sub>3/2</sub> дыркой и вышележащему по энергии переходу между 1S электронным состоянием и дырочным уровнем, возникающем в результате спин-орбитального расщепления (3S<sub>1/2</sub> для КТ с радиусом 4.1 нм).

Уширение полос поглощения в спектрах коллоидных нанокристаллов преимущественно связано с дисперсией по размеру. В режиме полного квантового ограничения энергия перехода в первом приближении обратно пропорциональна радиусу нанокристалла. В этом случае уширение ( $\Gamma_i$ ) полосы поглощения с энергией  $\hbar\omega_i$  пропорционально сдвигу этого перехода относительно ширины запрещенной зоны объемного материала ( $E_g$ ). Для гауссова распределения по размерам со стандартным отклонением  $\Delta_R$ :

$$\Gamma_i = \frac{2\Delta_R}{R} (\hbar\omega_i - E_g) = 2\delta_R \Delta_i$$

где  $\Delta_i = \hbar\omega_i - E_g$ ,  $\delta_R = \Delta_R/R$ . Так, например для нанокристаллов радиусом R=1.7 нм ( $\Delta_{1S}$ =550 мэВ) с относительной дисперсией  $\delta_R$ =5% полуширина первого пика экситонного поглощения

должна составлять  $\Gamma_{1S} = 55$  мэВ, что хорошо согласуется с экспериментальными данными (65 мэВ).

На рис.9 показаны спектры поглощения тех же образцов, что и на рис. 5 в полулогарифмических координатах. Графики нормированы в области больших энергий в приведенном диапазоне. Из-за возросшей спектральной плотности электронных и дырочных состояний во всех образцах на больших энергиях переходы сливаются в единый профиль, одинаковый для всех образцов. Интересно, что при энергиях выше 3.5 эВ спектр поглощения нанокристаллов очень похож на спектр объемного CdSe.

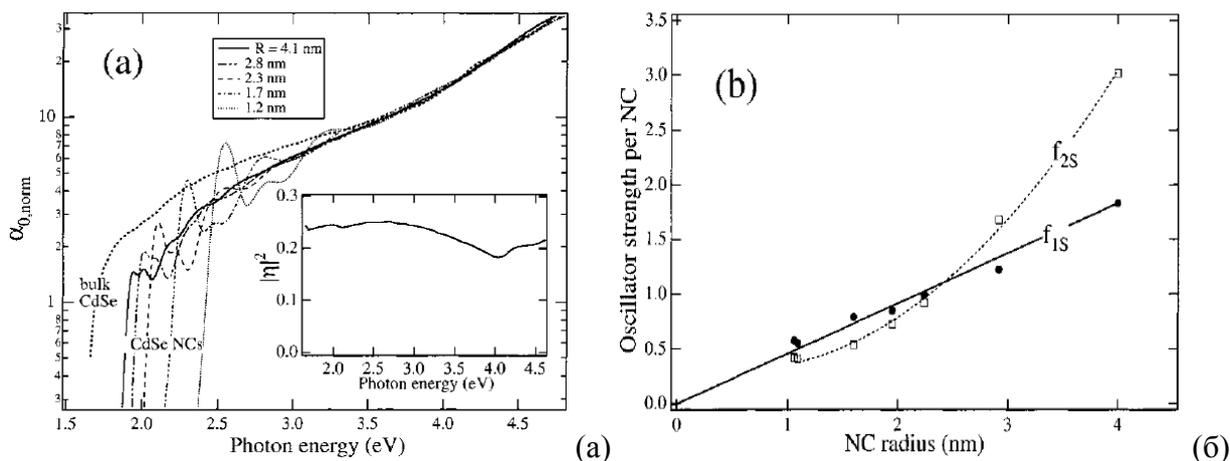


Рис.9. (а) – нормированные спектры поглощения нанокристаллов CdSe с радиусом от 1.2 до 4.1 нм в сравнении со спектром поглощения объемного CdSe; (б) – экспериментальная зависимость мощности осциллятора 1S и 2S переходов от размера квантовых точек. [2]

Тот факт, что спектры поглощения нанокристаллов различного размера сходятся при больших  $\hbar\omega$  к спектру объемного полупроводника говорит о том, что при высоких энергиях оптическое поглощение образцов нанокристаллов не зависит от размера, а только от количества материала полупроводника. Этот эффект предсказывает и модель эффективных масс.

### Люминесцентные свойства

В оптических свойствах квантово-размерный эффект проявляется как в спектрах поглощения, так и в спектрах люминесценции, приводя к изменению длины волны люминесценции, которая соответствует энергии рекомбинации электрон-дырочной пары. Однако спектр люминесценции всегда сдвинут относительно спектра поглощения в сторону длинных волн. Этот сдвиг называют стоковым. Данное правило объясняется двумя факторами:

- 1) в нанокристаллах с гексагональной структурой в оптических переходах при возбуждении и излучении участвуют разные дырочные подзоны (рис.10);
- 2) потеря некоторой части поглощённой энергии на тепловое движение молекулы.

Для нанокристаллов со структурой вюрцита величина стоковского сдвига в первом приближении линейно зависит от обратного радиуса наночастицы.

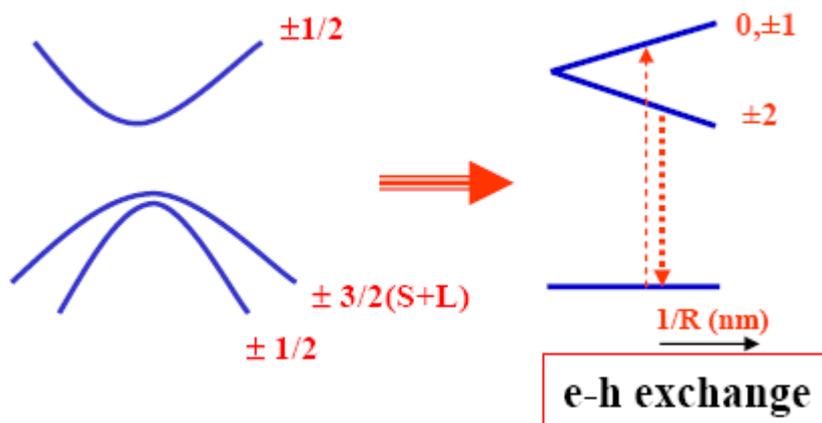


Рис.10. Схема возникновения стоковского сдвига для нанокристаллов со структурой вюрцита.

Независимо от способа возбуждения и длины волны возбуждающего света спектр люминесценции остается неизменным. Объясняется это тем, что излучательные переходы возможны лишь с низшего возбуждённого на высший основной уровень.

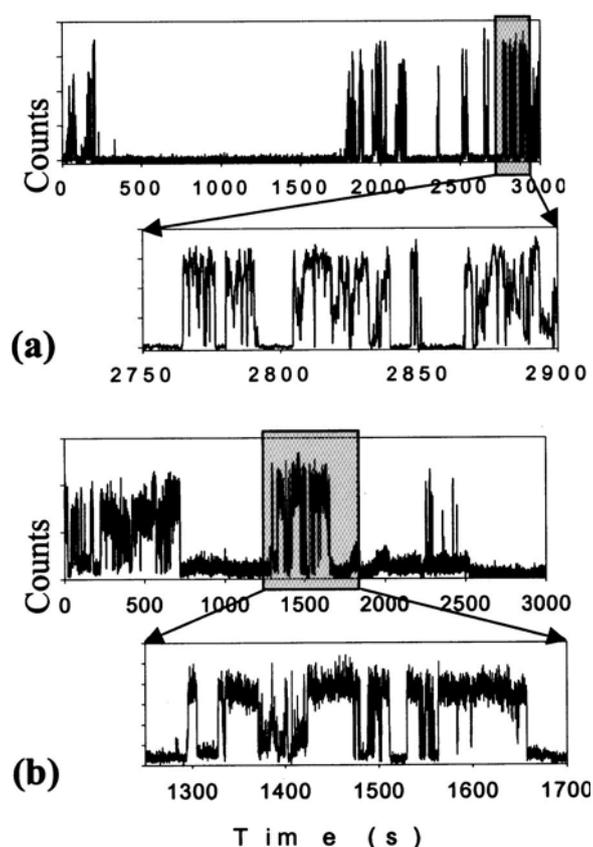
Существует ряд различных механизмов рекомбинации носителей заряда. При этом времена жизни фотовозбужденной пары носителей заряда до рекомбинации по различным механизмам отличаются и по разному зависят от структуры и размеров квантовых точек. Так, например, время жизни электрон-дырочной пары до рекомбинации по излучательному механизму пропорционально интегралу перекрытия волновых функций носителей заряда. Это хорошо заметно при сравнении времен жизни фотовозбужденной пары электрон-дырка в квантовых точках типа II с различной толщиной оболочки (табл.1):

Таблица 1. Результаты аппроксимации кинетики рекомбинации ансамбля квантовых точек CdTe, CdTe/CdSe и CdTe/CdSe/CdS (в скобках указано число монослоев оболочки) суммой четырех экспонент.

Образец	Люминесценция	A1	$\tau_1$	A2	$\tau_2$	A3	$\tau_3$	A4	$\tau_4$
CdTe	687	20.9	0	51.5	1.15	17.2	8.72	10.4	32.76
CdTe/CdSe(1)	700	22.7	0	41.4	1.67	17.4	13.77	18.4	40.66
CdTe/CdSe(2)	722	58.3	0	10.8	2.59	13.6	25.11	17.4	52.79
CdTe/CdSe(2.5)	735	48	0	5.4	11.91	36.1	34.34	10.4	53.6
CdTe/CdSe(3)	755	65.9	0	8	2.81	9.7	28.37	16.5	70.64
CdTe/CdSe(4)	802	40	0	30	2.10	13.3	22.60	17.2	86.63
CdTe/CdSe/CdS(4/1)	819	78.2	0	7.9	2.96	6.6	25.03	7.2	99.09
CdTe/CdSe/CdS(4/2)	822	51.3	0	19.2	3.57	14.6	27.2	14.8	99.64

### Флуоресцентный блиндинг квантовых точек

Оптическая микроскопия единичных квантовых точек показала, что им присуще «мерцающее» поведение, когда точка случайно-периодически переходит из люминесцирующего состояния (on-состояние) в темное состояние (off-состояние) [3]. Это объясняется тем, что после фотовозбуждения электрон-дырочной пары один из носителей заряда может быть инжектирован в окружение нанокристалла, а в результате квантовая точка оказывается заряженной, с чем и связано отсутствие люминесценции в off-состоянии. На рис. 11 приведены типичные примеры мерцания квантовых точек, наблюдающиеся в эксперименте.



*Рис.11. Типичные временные треисы флуоресцентного мерцания КТ CdSe/ZnS при комнатной температуре (a) и 10 К (b). Выделенные области демонстрируют схожесть природы мерцания при 10 К и комнатной температуре на различных масштабах времени. [3].*

В экспериментах по изучению фотопогасания КТ с одним делокализованным носителем заряда (дыркой или электроном) описывают как «темную» КТ. Поглощение заряженной КТ фотона приводит к образованию экситона, и в результате получается квазитрех-частичная система. Теоретически предсказано, что переход энергии от экситона к изолированному носителю заряда и безизлучательная релаксация носителя заряда (~100 пс) должны протекать быстрее, чем излучательная рекомбинация экситона (~от 100 нс до 1 мкс).

Исходя из гипотезы о том, что заряженная КТ не люминесцирует, можно

предположить 4 возможных механизма для перехода КТ обратно в люминесцирующее состояние (рис.12a-d). В предложенной модели после возбуждения лазером с постоянной длиной волны и образования экситона, электрон или дырка этого экситона локализуется возле поверхности КТ, отрываясь от делокализованного носителя заряда, оставшегося внутри ядра КТ. Вслед за этой локализацией заряда или ионизацией (1) нелокализованный носитель заряда также может быть локализован, что приводит, в конечном счете, к нейтральному ядру КТ. Если в окружении КТ есть заряды после процесса (1), тогда после последовательной ионизации заряд, локализованный в окружении КТ может релаксировать обратно в ядро КТ, рекомбинируя с нелокализованным носителем заряда (2). Другой вариант развития событий предполагает, что кулоновское взаимодействие может вызывать частичную переорганизацию локализованных носителей заряда, присутствующих в окружении КТ даже после такой релаксации заряда обратно в ядро и рекомбинации с исходным нелокализованным зарядом (3). Механизмы 1-3 создают поверхностный диполь и приводят к изменениям в локальном электрическом поле. Однако модель не требует обязательного спектрального сдвига после каждого мигания. Если темный период начался и закончился локализацией и возвращением одного заряда без реорганизации зарядов окружения нанокристалла (4), частота эмиссии не изменится. Все изменения в частоте эмиссии согласно этому механизму будут связаны с термическим возбуждением, и будут наблюдаться только малые спектральные сдвиги.

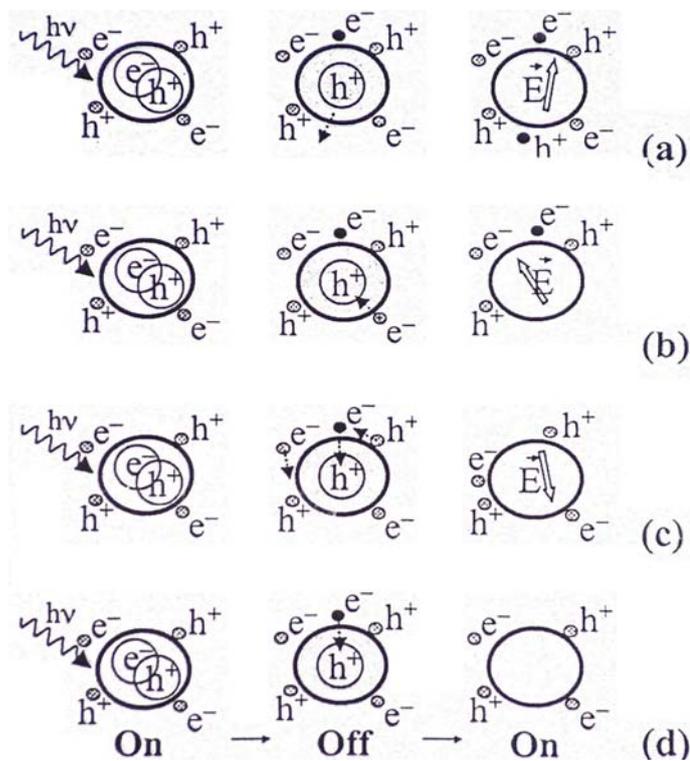


Рис.12. Четыре возможных механизма корреляции между спектральным сдвигом и мерцанием КТ. Пояснения см. в тексте.

Вероятностное распределение off-интервалов для единичной КТ CdSe/ZnS при комнатной температуре показано на рис.13. Данное распределение с хорошей точностью описывается степенным законом в приведенном интервале времен ( $\sim 10^3$  с):

$$P(t) = At^{-\alpha}$$

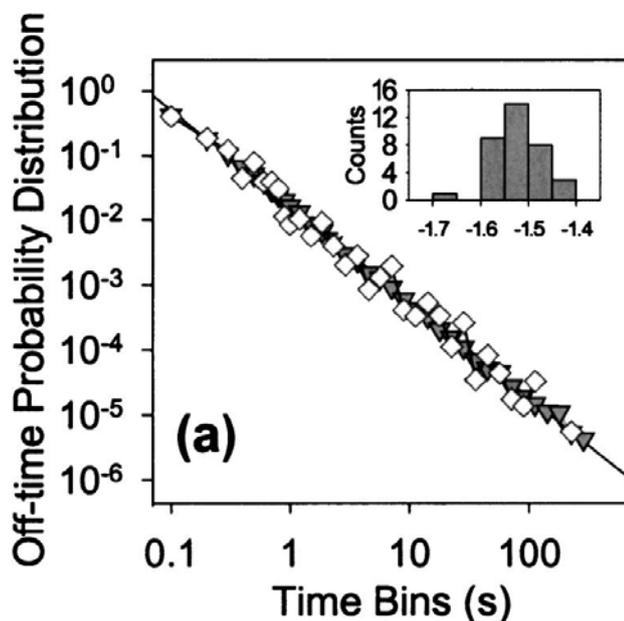


Рис.13. Нормализованное вероятностное распределение off-интервалов для одной КТ CdSe ( $\diamond$ ) и усреднение по 39 КТ CdSe ( $\blacktriangledown$ ). Прямая линия – результат аппроксимации с показателем степени -1,5. На вставке показано распределение показателя степени при аппроксимации 39 КТ степенным законом. [3].

Почти все индивидуальные КТ также показывают степенное распределение вероятности с подобным показателем экспоненты ( $\alpha \sim 1.5 \pm 0.1$ ). Гистограмма значений  $\alpha$  для индивидуальных КТ показана на врезке рис.13. Универсальность этой статистики говорит о том, что статистика для off-интервалов не чувствительна к различным характеристикам каждого нанокристалла (размер, форма, дефекты, окружение). Первые эксперименты при комнатной температуре показали, что подобная статистика мерцания также наблюдается в КТ CdTe и это степенное распределение не является особенностью КТ CdSe.

## МЕТОДЫ СИНТЕЗА КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

В настоящее время имеется достаточно большое число способов синтеза нанокристаллов. Это могут быть подходы, основанные как на “дроблении” вещества (сверху вниз), так и на “выращивании” нанокристаллов (снизу вверх). Ниже рассмотрены методы получения коллоидных квантовых точек - нанокристаллов полупроводника, покрытых шубой из молекул стабилизатора. Для синтеза коллоидных квантовых точек используются химические методы, основанные на росте нанокристаллов. Вообще говоря, синтез качественных нанокристаллов с узким распределением по размерам представляет определенные трудности. Квантовые точки наилучшего качества получены методом роста в неполярных средах – методом, предложенным С.В. Murray в 1992г. [4] и положившем начало бурному росту интереса к коллоидным квантовым точкам.

### Синтез коллоидных КТ в неполярных средах

Метод роста коллоидных квантовых точек в неполярных средах обладает рядом несомненных преимуществ:

1. возможность контроля процесса роста квантовых точек
2. хорошая пассивация поверхностных состояний квантовых точек
3. узкое распределение по размерам (на уровне 5-8 %)
4. возможность последующего выделения и очистки квантовых точек (отсутствие матрицы)

Разработанные на данный момент разновидности данного метода включают синтез в координирующем растворителе и синтез с координирующим прекурсором:

- Синтез в высококипящем стабилизирующем растворителе (например, триоктилфосфин оксид) [4]. Прекурсоры - диметилкадмий и триоктилфосфин халькогенид
- Синтез в высококипящем инертном растворителе (некоординирующий растворитель – например дифениловый эфир) с использованием стабилизирующих прекурсоров (например олеат кадмия) [5]

В коллоидном синтезе можно выделить 3 основные стадии:

- 1) Нуклеация;
- 2) Рост зародышей;
- 3) Стадия созревания Освальда;

### Стадия нуклеации в пересыщенном растворе.

Согласно классической теории зародышеобразования нуклеация происходит спонтанно: в некоторых нестабильных участках пересыщенного раствора молекулы или ионы растворённого вещества сами по себе способны кристаллизоваться, образуя зародыши

(рис. 14). Гомогенная нуклеация обусловлена термодинамически, поскольку пересыщенный раствор нестабилен по энергии [6]. Скорость образования зародышей пропорциональна относительному пересыщению и может быть выражена уравнением:

$$U=kS=k(C_{\text{п}}-C_{\text{н}})/C_{\text{н}},$$

где  $k$ - коэффициент пропорциональности,  $S$ - степень пересыщения,  $C_{\text{н}}$ - концентрация насыщенного раствора,  $C_{\text{п}}$ - концентрация пересыщенного раствора.

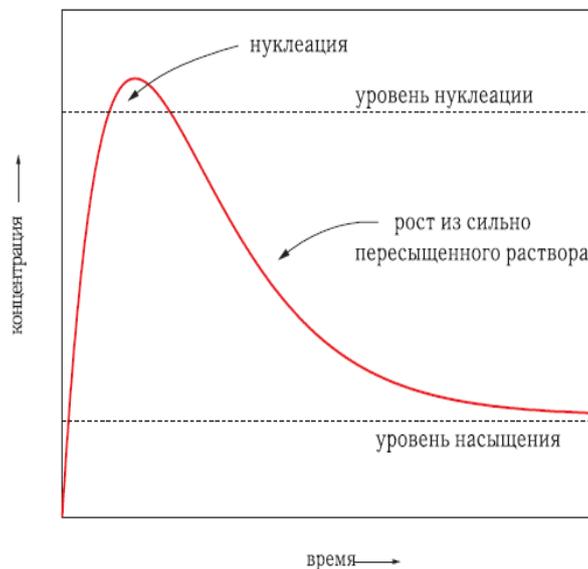


Рис. 14. Изменение концентрации конденсирующегося вещества на этапах нуклеации и роста из сильно пересыщенного раствора.

Чем больше разность  $C_{\text{п}}-C_{\text{н}}$  и чем меньше  $C_{\text{н}}$ , тем быстрее образуются зародыши, тем больше возникает центров кристаллизации и тем ближе по размеру оказываются коллоидные частицы к некоторому среднему значению.

При образовании зародышей появляется новая поверхность раздела фаз. Этот процесс увеличивает свободную энергию системы пропорционально квадрату диаметра частиц. В то же время происходит снижение энергии системы за счет химического превращения, пропорциональное диаметру кристаллитов в степени 3.

$$\Delta G = -\frac{4}{V} \pi r^3 k_B T \ln S + 4\pi r^2 \gamma$$

где  $V$  – молекулярный объем осаждаемой фазы,  $r$  – радиус зародыша,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\gamma$  – удельная поверхностная энергия.

Таким образом, зависимость суммарного изменения свободной энергии системы от размера частиц имеет экстремум при критическом размере  $r^*$  (рис.15):

$$r^* = \frac{2V\gamma}{3k_B T \ln S}$$

Максимальная свободная энергия равна энергии активации зародышеобразования. Для данного значения  $S$  все частицы с размером большим  $r^*$  будут расти, а все частицы с размером меньше  $r^*$  будут растворяться. Как видно из приведенного уравнения бóльшая степень пересыщения соответствует меньшему критическому размеру зародышей [6].

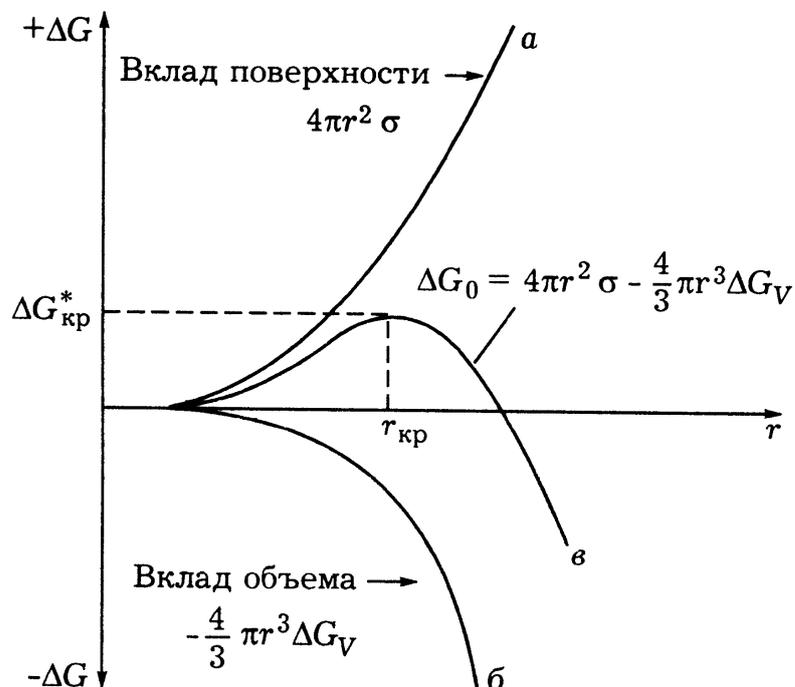


Рис. 15. Схема формирования барьера нуклеации: а) увеличение свободной энергии из-за роста межфазовой поверхности, б) снижение свободной энергии из-за фазового превращения, в) результирующее изменение  $\Delta G$ . [6].

#### Стадия роста зародышей.

Коллоидная теория при интерпретации явлений, связанных с ростом кристаллов, исходит из связи между формой кристалла и поверхностной энергией всех его граней. Согласно диффузионной трактовке роста кристаллов, процесс образования кристаллической грани протекает с большой скоростью и зависит только от скорости диффузии. Поскольку процесс является диффузионным, основным параметром для его регулирования является температура [7].

Если предположить, что процесс роста грани является более медленным, чем процесс подвода вещества, изменение концентрации вещества имеет вид

$$\frac{d[\text{Cd}]_r}{dt} = -kA(t)[\text{Cd}]_r N(t)$$

Тогда рост нанокристаллов сферической формы может быть описан следующим выражением

$$\frac{dr}{dt} = k \left( V_m ([Cd]_0 - [Cd]_{eq}) - \frac{N_o 4\pi r^3}{3} \right) = k(A - Br^3)$$

На рисунке 16 показана кинетика роста наночастиц CdSe (экспериментальные данные и аппроксимация выражением для роста сферических наночастиц)

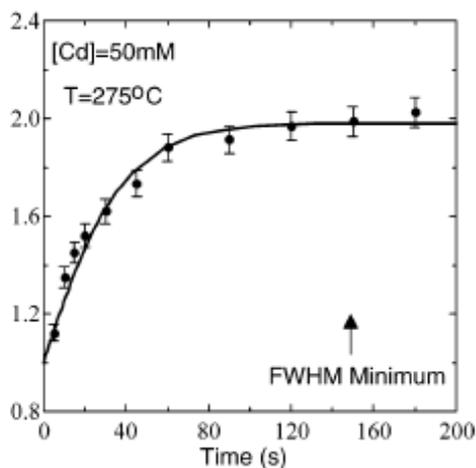


Рис.16 Зависимость размера нанокристаллов CdSe от времени роста [7].

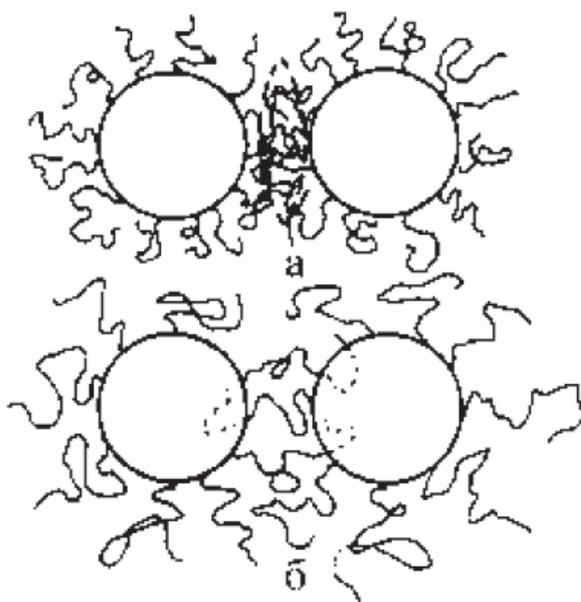
#### Созревание Освальда

Когда реагенты исчерпаны из-за роста частиц начинается процесс созревания Освальда, при котором большие частицы продолжают расти за счёт растворения более мелких, уменьшая поверхностную энергию системы. При этом происходит дефокусировка. При уменьшении степени пересыщения критический размер зародышей растёт и частицы меньше этого критического размера растворяются. Если реакцию быстро остановить на этой стадии частицы будут иметь широкое распределение по размерам. На этапе созревания Освальда невозможно получить монодисперсные частицы. Размер оставшихся после полного исчезновения пересыщения частиц может достигать микрометров, поэтому нанокристаллы с хорошим распределением по размерам можно получить лишь при взрывной нуклеации и остановке реакции быстро после ее окончания и до начала созревания Освальда. Для взрывной нуклеации необходимо создавать высокую степень пересыщения.

#### Стабилизация частиц.

Отдельного внимания заслуживает вопрос стабилизации золя. Нам необходимо достичь не только заданной дисперсности, но и стабилизировать раствор во времени. Этого можно добиться за счёт уменьшения энергии поверхностного натяжения на границе раздела фаз, что ведет к присутствию в системе кроме дисперсионной среды и дисперсной фазы еще одного компонента – стабилизатора дисперсной системы. Адсорбируясь на границе раздела фаз, он создает структурно-механический барьер и таким образом препятствует агрегации. Именно удачный выбор стабилизатора имеет решающее значение

в коллоидном синтезе КТ. Требования к стабилизатору предъявляются довольно высокие: во-первых, он должен предотвращать агрегацию частиц дисперсной фазы. Во-вторых, не препятствовать диффузионному росту КТ. В-третьих, ориентируясь на поверхности коллоидной частицы, молекулы стабилизатора должны быть крепко с ней связаны ковалентной связью с одной стороны, в то время как свободный конец молекулы должен иметь сильное сродство к растворителю, то есть к дисперсионной среде, обеспечивая тем самым достаточно высокую "растворимость" КТ. А в-четвертых, молекулы стабилизатора должны пассивировать поверхность КТ, устраняя оборванные связи и локализуя внутри нее носители заряда. Вопросы такой структурно-механической стабилизации, а также электростатической стабилизации, подробно рассмотрены в работе [8].



*Рис. 17. Механизмы, противодействующие сближению коллоидных частиц за счёт локального увеличения концентрации (а) и за счёт механического отталкивания.*

Силы, противодействующие агрегации нанокристаллов, можно проиллюстрировать следующим образом. При достаточном сближении коллоидных частиц, покрытых стабилизирующим веществом (СВ), происходит перекрытие защитных слоев сближающихся частиц, которое можно рассматривать как локальное увеличение концентрации СВ, а это, в случае высокого сродства алкильных окончаний молекул СВ к молекулам дисперсионной среды, ведет к увеличению свободной энергии системы.

### Основные типы стабилизаторов

При образовании нанокристаллов халькогенидов кадмия на поверхности оказываются непассивированные связи Cd (свободная p-орбиталь) и халькогена (свободная электронная пара), вследствие чего будут гаситься заряды, что значительно ухудшит

люминесцентные свойства. Поэтому необходимо вещество, способное устранить такие связи. Во-первых, необходимо стабилизировать связи Cd, который является акцептором электронной пары- необходим донор электронов. В этом случае возможно использование молекул триоктилфосфиноксида. На атоме фосфора имеется неподеленная электронная пара, которая необходима для стабилизации связи у Cd. Во-вторых, у него должны быть длинноцепочечные радикалы, во избежание агломерации (слипания частиц). Поэтому и используется хвост углеводородного радикала (октил), который помимо своей основной функции обеспечивает хорошую растворимость в неполярных (органических) соединениях.

Возможными органическими стабилизаторами могут выступать любые нуклеофильные реагенты (должны содержать в себе металлкоординирующую группу, которая обычно является донором электронов электрон-дефицитным атомам) с длинноцепочечными радикалами. Например, такие как: амины, тиолы, карбоновые кислоты (высшие кислоты) [9]. Остановимся подробнее на каждом классе.

- 1) Амины. Свойства аминов зависят от степени замещенности при атоме азота. Первичные и вторичные амины могут образовать как электродонорную (с Cd), так и протодонорную (с Te). Благодаря таким свойствам они могут использоваться в качестве стабилизатора. Немаловажную роль играет и тот факт, что свойства нуклеофила у алифатических аминов проявляются сильнее, нежели у ароматических, это дает возможность вводить длинные углеводородные радикалы.
- 2) Тиоспирты (тиолы) – аналоги обычных спиртов, в молекулах которых вместо кислородного атома содержится атом серы. Тиоспирты плохо растворяются в воде, но хорошо – во многих органических растворителях.
- 3) Наиболее перспективными стабилизаторами выступает класс карбоновых кислот, а точнее ряд длинноцепочечных (жирных) кислот. Атомом, осуществляющим стабилизацию, выступает кислород в гидроксильной группе. Наиболее значимый эффект оказывают жирные кислоты, в связи с наличием длинноцепочечного углеводородного радикала, который в большей мере препятствует агломерации частиц. Одним из лучших стабилизаторов этого класса является олеиновая кислота.

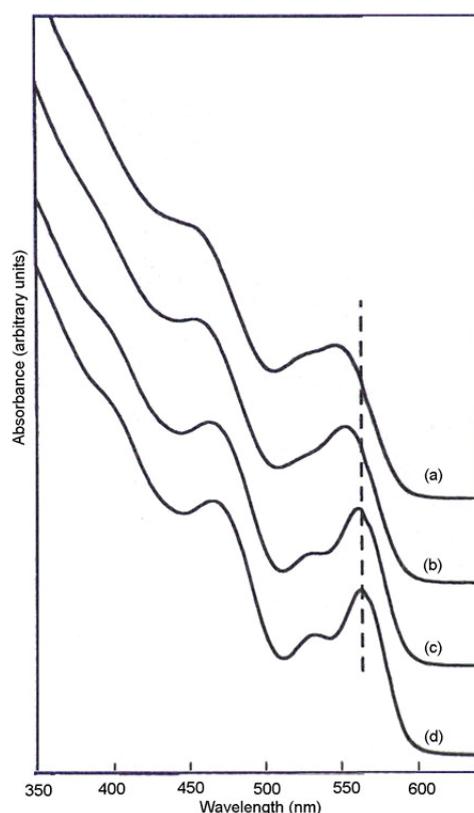
Анионные стабилизаторы.

- Фосфинхалькогениды, например триоктилфосфинхалькогениды TOP-S, TOP-Se TOP-Te. Наиболее распространенный тип анионной стабилизации. Относительно прочная связь между атомом фосфора и халькогеном (поверхностный атом) позволяет пассивировать оборванные связи на атоме халькогена, которые являются ловушками для фотовозбужденных дырок. Как правило, пассивация достигается

введением фосфинов в ростовую среду. Возможно использовать трибутилфосфин халькогениды.

#### Размерно-селективное осаждение.

«Растворимость» КТ разного размера различна. На этом явлении основан метод размерно-селективного осаждения (PCO). Более крупные частицы можно осадить и получить раствор практически одинаковых по размеру частиц. В настоящее время удаётся отделить квантовые точки с диаметрами, различающимися только на несколько процентов [4]. Полученная дисперсия среднего размера составляет 5-10% в зависимости от состава используемого полупроводника. (Рис.18).



*Рис. 18. Эффективность размерно-селективного осаждения на примере спектра поглощения нанокристаллов CdSe: (a) – спектр поглощения нанокристаллов в реакционной смеси до PCO, (b) - спектр поглощения нанокристаллов после одного PCO метанолом, (c) – спектр нанокристаллов после редиспергирования в бутаноле и повторного PCO метанолом, (d) – спектр после PCO из смеси бутанол/метанол. [4].*

## МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ

Ниже рассмотрены практически удобные методы определения основных характеристик квантовых точек – среднего размера, дисперсии размеров, концентрации для наиболее распространенных сферических квантовых точек на примере халькогенидов кадмия.

### Спектроскопия поглощения

Измерение коэффициента экстинкции полупроводниковых нанокристаллов необходимо для удобного и точного измерения концентрации нанокристаллов, а определение концентрации частиц в растворе, в свою очередь, чрезвычайно важно для исследования механизмов образования и роста коллоидных нанокристаллов. Если бы был известен коэффициент экстинкции нанокристаллов, было бы очень легко определить концентрацию нанокристаллов с помощью простого снятия спектра поглощения образца. В отличие от стандартных (обычных) органических и неорганических соединений, концентрацию коллоидных нанокристаллов трудно определить гравиметрическими методами. Поскольку количество лигандов на поверхности нанокристалла трудно поддается определению и может значительно изменяться под воздействием различных внешних условий, измерения, основанные исключительно на гравиметрических методах с использованием нанокристаллов, покрытых лигандами, являются корректными только в том случае, когда взаимосвязь между нанокристаллами и лигандами достаточно сильна для того, чтобы выдержать необходимые процедуры очистки. Вследствие этого, метод, основанный на изучении спектра поглощения, во многих случаях является наиболее практичным и удобным путем для определения концентрации частиц, если вообще не единственно возможным. Ниже приводятся данные, относящиеся к экспериментальному определению коэффициента экстинкции первого экситонного пика поглощения полупроводниковых нанокристаллов. На рисунке 19а показана калибровочная зависимость размера нанокристаллов от длины волны пика экситонного поглощения, отвечающего нижнему по энергии переходу. Приведенные графики получены в работе [10] на основе сопоставления данных спектроскопии поглощения и данных электронной микроскопии высокого разрешения. Для определения концентрации нанокристаллов предложено использовать зависимость коэффициента поглощения на длине волны максимума экситонного поглощения от концентрации нанокристаллов (рис. 19б). Коэффициент поглощения вычисляется с использованием закона Ламберта-Бера  $A = \epsilon CL$ , где  $A$  коэффициент поглощения первого экситонного пика для данного образца;  $L$  – длина оптического пути (см),  $\epsilon$  – коэффициент экстинкции,  $C$  – концентрация наночастиц.

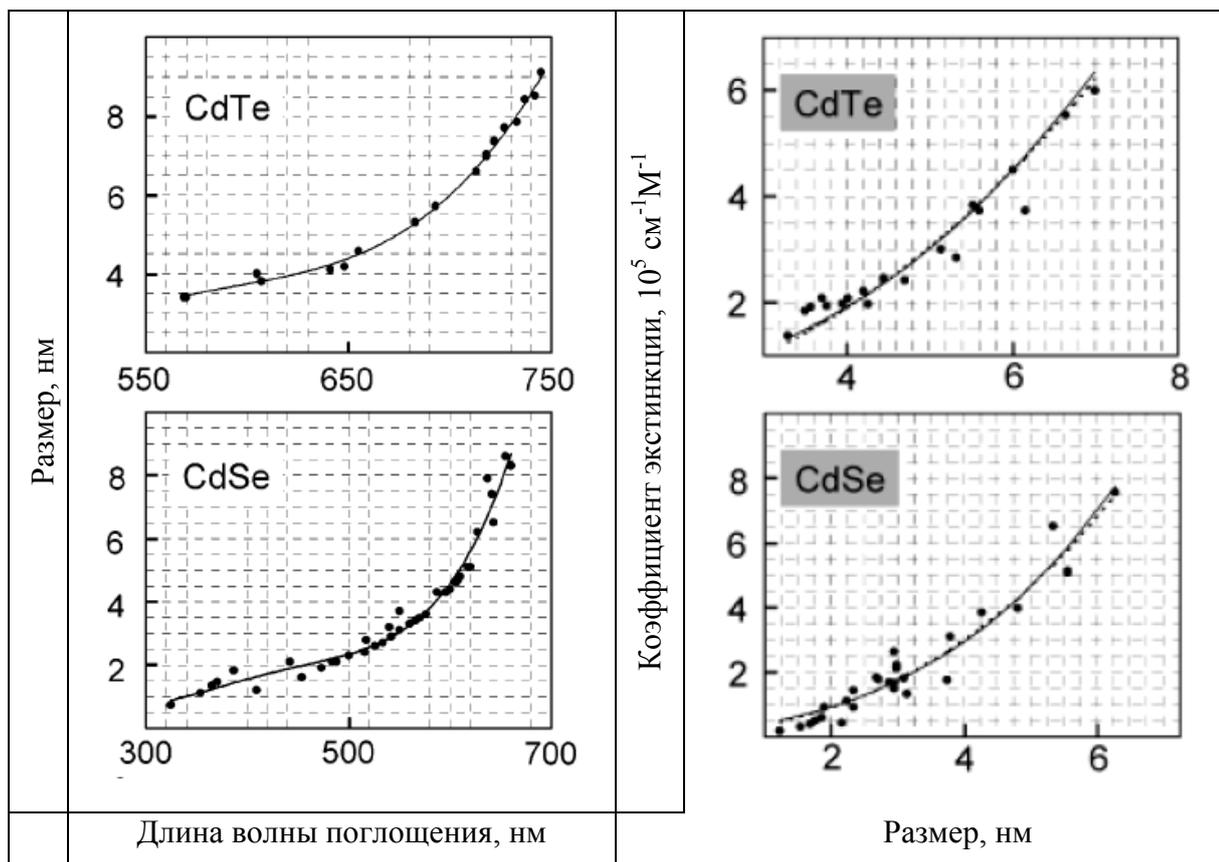


Рис. 19. а) Зависимость размера нанокристаллов от длины волны экситонного поглощения для квантовых точек CdTe и CdSe; б) Зависимость коэффициента экстинкции для нанокристаллов CdSe, CdTe от их размера. [10]

Данные спектроскопии пропускания позволяют рассчитать концентрацию наночастиц и их размер. Пример расчета.

Образец нанокристаллов CdTe объемом 1.25 мл. Отобрана проба 0,01 мл. Разбавлена гексаном до объема 0,6 мл (объем, достаточный для заполнения кюветы). Спектр поглощения имеет следующие характеристики: длина волны, соответствующая первому экситонному пику, составляет 561нм, оптическая плотность на данной длине волны  $A=0,73$ .

$L=0,2$  см. – длина оптического пути света.

Калибровочная зависимость позволяет определить размер (диаметр) квантовой точки CdTe:

$D=3,3$  нм.

Коэффициент экстинкции:

$$\varepsilon=10043 \cdot (D)^{2,12}=10043 \cdot (3,3)^{2,12} \approx 10043 \cdot 12,568 \approx 126220,424.$$

Используя закон Ламберта-Бера, определили концентрацию точек CdTe.

$$A=\varepsilon CL, C=A/(\varepsilon L)=(0,73/126220,424/0,2)\text{моль/л}=0,000289\text{моль/л}=2,89 \cdot 10^{-5}\text{моль/л};$$

Количество вещества квантовых точек в одной пробе

$n_{\text{точек}}(\text{CdTe}) = 2,89 \cdot 10^{-5} \cdot 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 1,734 \cdot 10^{-8} \text{ моль}$ . Общее количество квантовых точек CdTe

$n = 125 \cdot 1,734 \cdot 10^{-8} \text{ моль} = 216,75 \cdot 10^{-8} \text{ моль}$ .

Количество квантовых точек CdTe равно  $N = 216,75 \cdot 10^{-8} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 13005 \cdot 10^{15} = 1,3 \cdot 10^{18}$  штук.

### Рентгеновская дифракция

Информация о фазовом составе, а также о среднем размере нанокристаллов может быть получена методом рентгеновской дифракции. Для частиц нанометрового размера рефлексы отражений на дифрактограмме будут уширены. Величина уширения связана со средним размером нанокристаллов (точнее, областей когерентного рассеяния) по формуле Дебая-Шерера

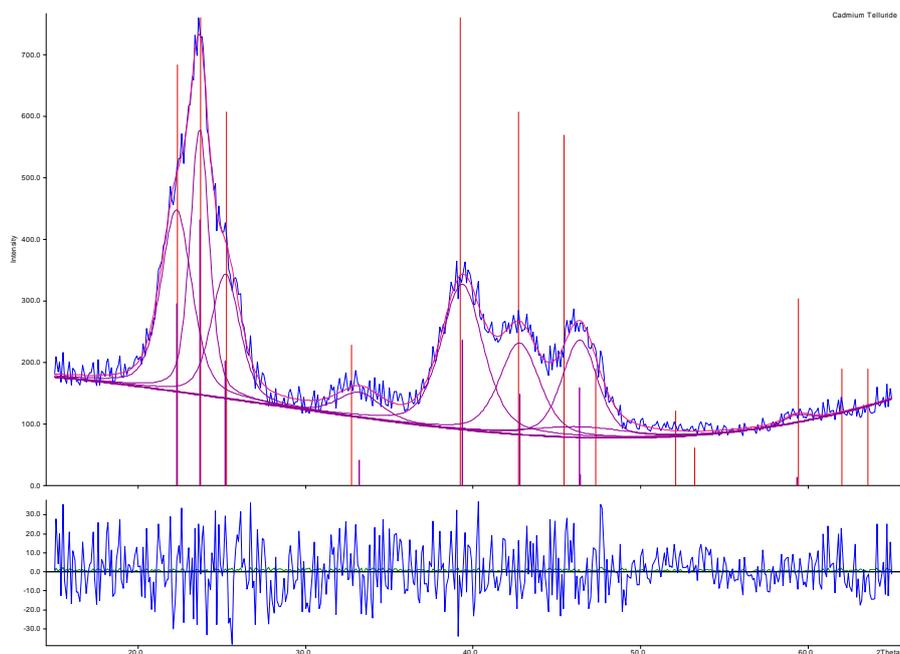
$$d = k\lambda / \beta \cos\theta$$

где  $d$  – средний размер нанокристалла,  $\lambda$  - длина волны использованного излучения,  $\beta$  - ширина рефлекса на половине высоты,  $\theta$  - дифракционный угол,  $k = 0.9$  (сферические наночастицы).

Расчет полуширин пиков может, например, проводиться с использованием стандартного пакета программ “Profan”. Средняя ошибка в определении величины  $2\theta$  для полуширины пика составляет  $\pm 0.01^\circ$ .

Пример дифрактограммы для нанокристаллов CdTe, стабилизированных олеиновой кислотой, приведен на рисунке. Образец представлял собой тонкую пленку, полученную высушиванием капли золя CdTe на монокристаллической подложке кремния.

Аппроксимация выполнена в программе “Profan”. Для образца обнаружена гексагональная модификация CdTe. Экспериментальные рефлексы аппроксимированы суперпозицией отражений с положением максимумов, отвечающим значениям для объемной модификации (рис.20). Расчет по формуле Дебая-Шерера позволил найти средний размер нанокристаллов CdTe как 4.3 нм, тогда как оценка из оптических измерений дает значение среднего размера  $3.9 \pm 0.3$  нм. Недостаток метода определения среднего размера нанокристаллов из данных рентгеновской дифракции – невозможность определения дисперсии размеров.



*Рис.20 Дифрактограмма и результаты аппроксимации профиля рефлексов для нанокристаллов CdTe с размером 3.9 нм.*

## ПРИМЕНЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Квантовые точки имеют большой потенциал практического применения. В первую очередь это связано с возможностью контролировать варьировать эффективную ширину запрещенной зоны при изменении размера. При этом будут изменяться оптические свойства системы: длина волны люминесценции, область поглощения. Другой практически важной особенностью квантовых точек является способность существовать в виде золь (растворов). Это позволяет легко получать покрытия из пленок квантовых точек дешевыми методами, например *spin-coating*, или наносить квантовые точки с помощью струйной печати на любые поверхности. Все эти технологии позволяют избежать при создании устройств на основе квантовых точек дорогих вакуумных технологий, традиционных для микроэлектронной техники. Также за счет растворных технологий возможно возможно вводить квантовые точки в подходящие матрицы и создавать композитные материалы. Аналогом может являться ситуация с органическими люминесцентными материалами, которые используются для создания светоизлучающих устройств, что привело к буму в технологии светодиодов и возникновению так называемых OLED.

### Материалы для лазеров.

Возможность варьирования длины волны люминесценции принципиальное преимущество для создания новых лазерных сред. В существующих лазерах длина волны люминесценции является фундаментальной характеристикой среды и возможности ее варьирования ограничены (лазеры с перестраиваемой длиной волны используют свойства резонаторов и более сложные эффекты). Другое преимущество квантовых точек – высокая фотостойкость по сравнению с органическими красителями. Квантовые точки демонстрируют поведение неорганических систем. Возможность создания лазерных сред на основе квантовых точек CdSe была продемонстрирована научной группой под руководством Виктора Климова [11] в Лос-Аламоской национальной лаборатории, США. В дальнейшем показана возможность вынужденного излучения для квантовых точек на основе других полупроводниковых материалов, например PbSe. Овной трудностью является малое время жизни возбужденного состояния в квантовых точках и побочный процесс оже-рекомбинации, что требует высокой интенсивности накачки [2]. На настоящий момент наблюдался как процесс вынужденной генерации, так и создан прототип тонкопленочного лазера при использовании подложки с дифракционной решеткой.

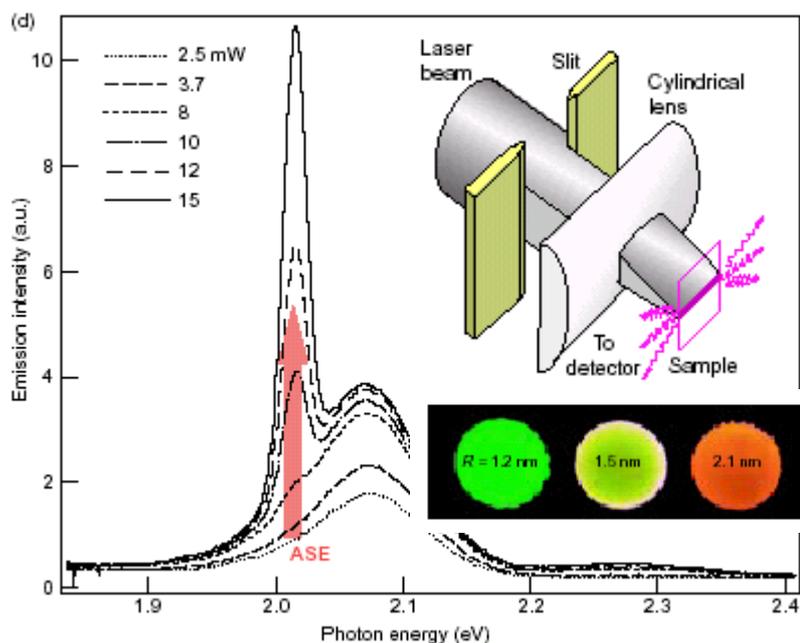


Рис.21. Использование квантовых точек в лазерах [11].

### Материалы для светодиодов.

Возможность варьирования длины волны люминесценции и легкость создания тонких слоев на основе квантовых точек представляют большие возможности для создания светоизлучающих устройств с электрическим возбуждением – светодиодов. Более того, особый интерес представляет создание панелей плоских экранов, что весьма актуально для

современной электроники. Использование струйной печати привело бы к прорыву в технологии OLED.

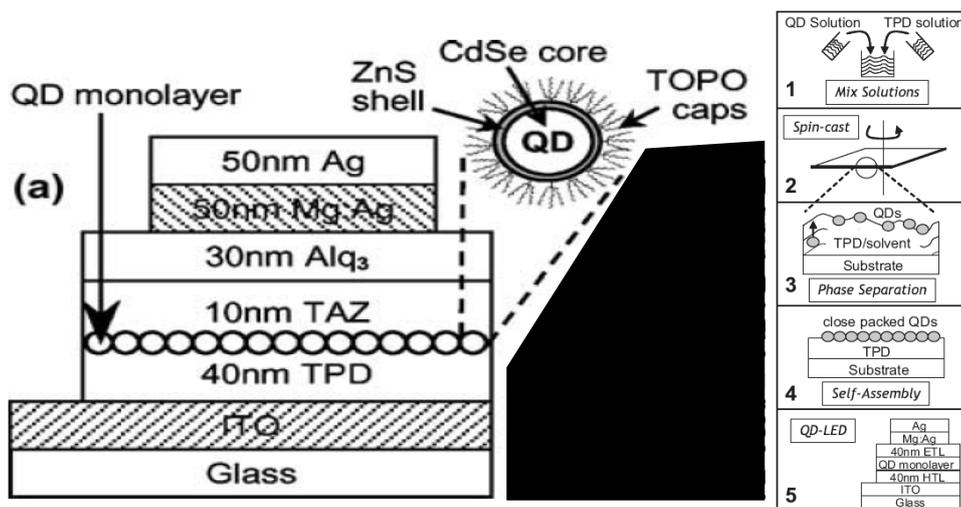


Рис.22. Использование квантовых точек в светодиодах [1].

Для создания светоизлучающего диода монослой квантовых точек помещается между слоями, имеющими проводимость р- и п- типов. В этом качестве могут выступать проводящие полимерные материалы, которые относительно хорошо разработаны в связи с технологией OLED, и легко могут быть сопряжены с квантовыми точками [12]. Разработкой технологии создания светоизлучающих устройств занимается научная группа под руководством М. Bulovic (MIT).

Говоря о светодиодах, нельзя не упомянуть о “белых” светодиодах, которые могут стать альтернативой стандартным лампам накаливания. Квантовые точки могут быть использованы для светокорректировки полупроводниковых светодиодов. В таких системах используется оптическая накачка слоя, содержащего квантовые точки, при помощи полупроводникового синего светодиода. Преимуществом квантовых точек в данном случае являются высокий квантовый выход, большая фотостойкость, и возможность составлять многокомпонентный набор из квантовых точек с различными длинами эмиссии, чтобы получить более близкий к “белому” спектр излучения.

### Материалы для солнечных батарей.

Создание солнечных батарей является одной из перспективных областей применения коллоидных квантовых точек. На настоящий момент наиболее высоким коэффициентом преобразования (до 25%) обладают традиционные батареи на кремнии. Однако они достаточно дороги и существующие технологии не позволяют создавать батареи большой площади (либо это является слишком дорогим производством). В 1992 г. М. Gratzel [13] предложил подход к созданию солнечных батарей, основанный на использовании

материалов с большой удельной поверхностью (например, нанокристаллический  $\text{TiO}_2$ ). Активирование к видимому диапазону спектра достигается добавлением фотосенсибилизатора (некоторые органические красители). Квантовые точки могут прекрасно выступать в роли фотосенсибилизатора, поскольку позволяют управлять положением полосы поглощения. Другими немаловажными достоинствами являются высокий коэффициент экстинкции (возможность поглощения значительной доли фотонов в тонком слое) и высокая фотостабильность, присущая неорганическому ядру.

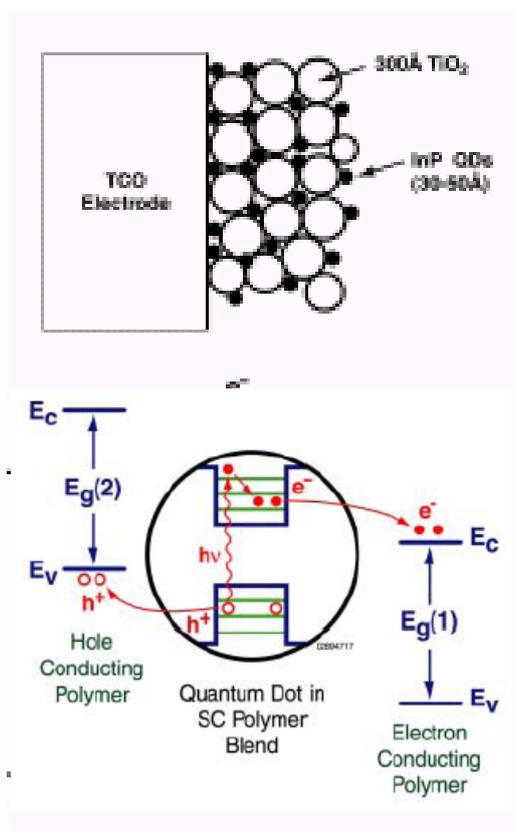


Рис.23. Использование квантовых точек в солнечных батареях.

Поглощенный квантовой точкой фотон приводит к образованию фотовозбужденных электрона и дырки, которые могут переходить в электрон- и дырочно-транспортные слои, как схематично показано на рисунке. В качестве таких транспортных слоев могут выступать проводящие полимеры n- и p-типов проводимости, в случае электрон транспортного слоя по аналогии с элементом Gratzel возможно использование пористых слоев оксидов металлов. Подобные солнечные батареи имеют немаловажное достоинство, как возможность создания гибких элементов при нанесении слоев на полимерные подложки, а также относительную дешевизну и простоту изготовления. Публикации о возможном применении квантовых точек для солнечных батарей можно найти в работа P.Alivisatos и A.Nozić [14].

## Материалы для полевых транзисторов.

Использование массивов квантовых точек в качестве проводящих слоев в микроэлектронике весьма перспективно, поскольку возможно использовать простые и дешевые “растворные” технологии нанесения. Однако возможность применения ограничена на настоящий момент чрезвычайно высоким ( $\sim 10^{12}$  Ом\*см) сопротивлением слоев из квантовых точек [15]. Одной из причин является большое (конечно по микроскопическим меркам) расстояние между индивидуальными квантовыми точками, которое составляет при использовании стандартных стабилизаторов типа триоктилфосфин оксида или олеиновой кислоты от 1 до 2 нм, что слишком велико для эффективного туннелирования носителей заряда. Однако при использовании в качестве стабилизаторов более короткоцепочечных молекул возможно уменьшить межчастичные расстояния до уровня, приемлемого для туннелирования носителей заряда ( $\sim 0.2$  нм при использовании пиридина или гидразина).

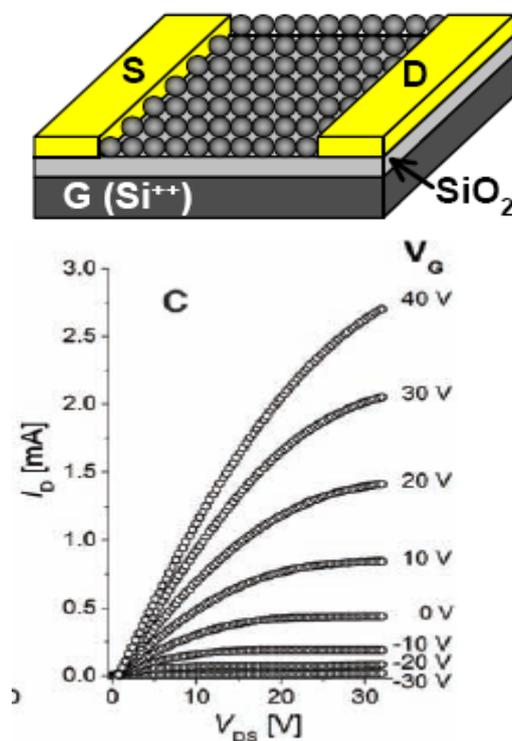


Рис.21. Использование квантовых точек в полевых транзисторах.

В 2005 г. К.Мюрреем и Д.Талапиным сообщено о создании тонкопленочного полевого транзистора на основе квантовых точек PbSe с использованием молекул гидразина для пассивации поверхности [16]. Как показано, для создания проводящих слоев перспективными являются халькогениды свинца вследствие высокой диэлектрической проницаемости и высокой плотности состояний в зоне проводимости.

### Использование в качестве биометок.

Создание флуоресцентных меток на основе квантовых точек является весьма перспективным. Можно выделить следующие преимущества квантовых точек перед органическими красителями: возможность контроля длины волны люминесценции, высокий коэффициент экстинкции, растворимость в широком диапазоне растворителей, стабильность люминесценции к действию окружающей среды, высокая фотостабильность. Также можно отметить возможность химической (или более того биологической) модификации поверхности квантовых точек, позволяющей осуществить селективное связывание с биологическими объектами [17]. На правом рисунке показано окрашивание элементов клетки при помощи водорастворимых квантовых точек, люминесцирующих в видимом диапазоне. На левом рисунке представлен пример использования неразрушающего метода оптической томографии. Фотография получена в ближнем ИК-диапазоне при использовании квантовых точек с люминесценцией в диапазоне 800-900 нм (окно прозрачности крови теплокровных), введенных в мышь.

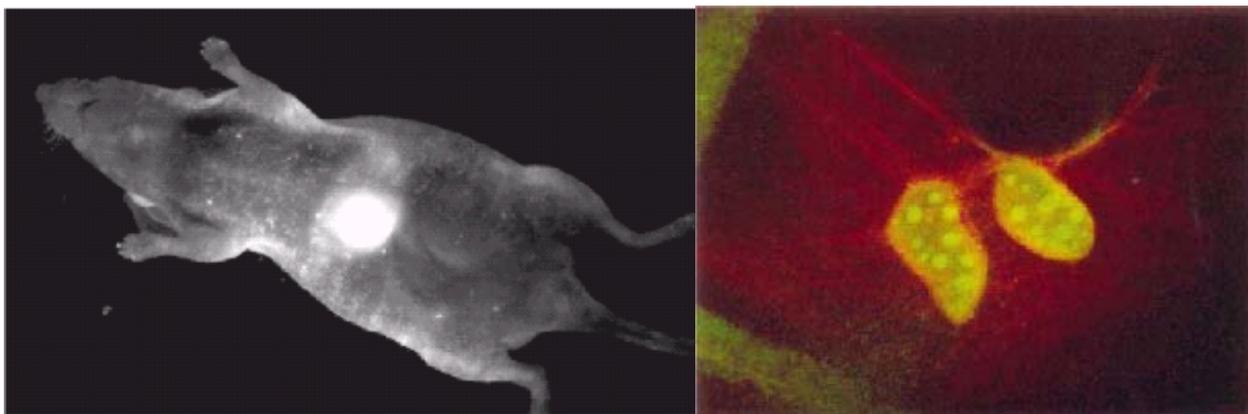


Рис.21. Использование квантовых точек в качестве биометок.

### **Цитируемая литература**

1. Semiconductor and metal nanocrystals. Edited by V.Klimov. *New York, Marcel Dekker Inc. 2004.*
2. Klimov V.I. Optical Nonlinearities and Ultrafast Carrier Dynamics in Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B 2000, 104, 6112-6123.*
3. Neuhauser R. G., Shimizu K. T., Woo W. K., Empedocles S. A., Bawendi M. G. *Phys.Rev.Lett.*, 2000, 85, 3301.
4. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites. *J.Am.Chem.Soc.*1993, V.115, p.8706.
5. Murray C.B., Sun S., Gaschler W., Doyle H., Betley T.A., Kagan C.R. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices. *IBM J.Res.Dev.* 2001, V. 45. P. 47-55.
6. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2002-стр. 236-239.

7. Bullen C.R., Mulvaney P. Nucleation and Growth Kinetics of CdSe Nanocrystals in Octadecene, *Nanoletters* 4(12), 2004, 2303-2307.
8. Overbeek J.T.G. Strong and weak points in the interpretation of colloid stability. *Adv.Coll.Interf.Sc.* №16, 1982 p.17.
9. Yin Y., Alivisatos P.A. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface. *Nature*. 2005, *Vol.437*, 664-670.
10. W.William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo, Xiaogang Peng. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chem.Mater.* 2003, vol.15(14), p.2854-2860.
11. Klimov VI, Mikhailovsky AA, Xu S, Malko A, Hollingsworth JA, Leatherdale CA, Eisler H, Bawendi . Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots. *Science* 2000, **290**: 314-317.
12. Coe S, Woo W-K, Bawendi M, Bulovic. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices. *Nature* 2002, **420**: 800-803.
13. B.O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature* **353**, 737 (1991).
14. W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos. Hybrid nanorod-polymer solar cells. *Science* 295 (March 29 2002): 2425-2427.
15. Leatherdale CA, Kagan CR, Morgan NY, Empedocles SA, Kastner MA, Bawendi. Photoconductivity in CdSe quantum dot solids. *Physical Review B*, 2000, **62**: 2669-2680.
16. D.Talapin C.Murray, PbSe Nanocrystal Solids for n- and p-Channel Thin Film Field-Effect Transistors, *SCIENCE*, 2005, *310*, 86-89.
17. Medintz I.L., Uyeda H.T., Goldman E.R., Mattuosi H. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nature Materials*, 2005, *Vol.4*, 435-446.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

### Книги

- Semiconductor and metal nanocrystals. Edited by V.Klimov. *New York, Marcel Dekker Inc. 2004.*
- И.П. Суздаев. Физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. *Москва. КомКнига, 2006.*
- Ч.Пул, Ф.Оуэнс. Нанотехнологии. *Москва, Техносфера, 2004.*
- Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Под редакцией М.К.Роко, Р.С.Уильямса, П.Аливисатоса. *Москва, Мир, 2002.*

### Обзоры

- Alivisatos A.P. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* 1996, *100*, 13226-13239.
- Klimov V.I. Optical Nonlinearities and Ultrafast Carrier Dynamics in Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* 2000, *104*, 6112-6123.
- Murray C.B., Sun S., Gaschler W., Doyle H., Betley T.A., Kagan C.R.. Colloidal synthesis of nanokristals and nanokrystal superlattices. *IBM J. Res. and Dev.* 2001. Vol.45. 47-56.
- Medintz I.L., Uyeda H.T., Goldman E.R., Mattuosi H. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nature Materials*, 2005, *Vol.4*, 435-446.

- Yin Y., Alivisatos P.A. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface. *Nature*. 2005, Vol.437, 664-670.

#### **Интернет-сайты**

- Исследовательская группа V.Klimov (Los-Alamos National Laboratory)  
<http://quantumdot.lanl.gov/>
- Исследовательская группа M.Bawendi (Massachusetts institute of technology)  
<http://nanocluster.lms.mit.edu/>
- Исследовательская группа P.Alivisatos (University of California, Berkeley)  
<http://www.cchem.berkeley.edu/pagrp/>