



КАРТЕЛЬ

Микола Тимофійович — академік НАН України, директор Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, академік-секретар Відділення хімії НАН України



ЛОБАНОВ

Віктор Васильович — доктор хімічних наук, професор, завідувач відділу квантової хімії та хімічної фізики наносистем Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

КВАНТОВІ ТОЧКИ – ОСНОВА СУЧАСНОГО ТА МАЙБУТНЬОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА

Нобелівська премія з хімії 2023 року

Цьогорічними лауреатами Нобелівської премії з хімії стали троє вчених із США — Мунгі Бавенді (Moungi G. Bawendi) з Массачусетського технологічного інституту, Луїс Брус (Louis E. Brus) із Колумбійського університету та Олексій Єкимов (Aleksey I. Yekimov) з Nanocrystals Technology Inc. — «за відкриття і синтез квантових точок». Як зазначено у пресрелізі Нобелівського комітету, квантові точки настільки дрібні наночастинки, що їхні фізичні властивості більшою мірою визначаються розміром і формою. «Ці найменші компоненти нанотехнологій тепер поширюють світло від телевізорів та світлодіодних ламп і, серед іншого, допомагають хірургам в операціях з видалення пухлинних тканин».

Ключові слова: Нобелівська премія з хімії 2023 року, квантові точки, Мунгі Бавенді, Луїс Брус, Олексій Єкимов, нанокристалічний напівпровідник, розмірний ефект, активоване скло, інверсні розчини міцел.

Цього року Нобелівський комітет у черговий раз відзначив досягнення розвитку нанотехнологій, присудивши Нобелівську премію з хімії трьом американським професорам Мунгі Бавенді, Луїсу Брусу та Олексію Єкимову за багаторічний цикл робіт, присвячений відкриттю та створенню квантових точок, властивості яких визначаються квантово-розмірними ефектами. Ці роботи поєднували в собі як інструментальні методи дослідження, так і методики неорганічної, органічної і колоїдної хімії.

Напівпровідникові кристали нанометрового діапазону, або, як їх пізніше стали називати, квантові точки, — це настільки малі наночастинки, що їх фізичний розмір визначає квантово-механічні стани носіїв заряду (електронів) в них, а тому їхні властивості залежать від розмірів та значно відрізняються від властивостей макрокристалічних напівпровідників.

Квантові точки становлять новий клас матеріалів, який не є молекулярним чи об'ємним. Вони мають таку саму структуру і атомний склад, як і відповідні об'ємні матеріали, але їхні властивості можна змінювати за допомогою єдиного параметра — розміру частинки. Наприклад, оптичне поглинання та випро-



Фото: MIT Department of Chemistry

МУНГІ БАВЕНДІ (Mounqi G. Bawendi) —

американський хімік, професор Массачусетського технологічного інституту (MIT).

Мунгі Бавенді народився 15 березня 1961 р. в Парижі у сім'ї туніського математика Мохаммеда Салаха Бавенді та французьки Хелени Бобар (Бавенді). У віці 10 років переїхав з родиною до США, де його батько отримав посаду викладача математичного відділення Університету Пердью в місті Вест-Лафаетт (штат Індіана). Там Мунгі Бавенді у 1978 р. закінчив середню школу. Навчався у Гарвардському університеті, де в 1982 р. здобув ступінь бакалавра, а в 1983 р. — ступінь магістра. У 1988 р. отримав ступінь доктора філософії з хімії в Чиказькому університеті за роботу, яку виконав під керівництвом хіміка-теоретика, фахівця в галузі хімії полімерів Карла Фріда (Karl Freed) і відомого спектроскопіста Такеші Ока (Takeshi Oka). Під час навчання в аспірантурі Т. Ока рекомендував М. Бавенді на літню програму в Bell Labs, де він познайомився з Луїсом Брусом і зацікавився дослідженнями квантових точок. Після закінчення навчання М. Бавенді як постдокторант перейшов у групу Л. Бруса в AT&T Bell Laboratories. У 1990 р. М. Бавенді почав працювати в MIT, де в 1996 р. став професором.

На сьогодні М. Бавенді є одним з найвідоміших фахівців з дослідження колоїдних квантових точок і одним з найбільш цитованих хіміків останнього десятиліття.

Мунгі Бавенді — член Американської асоціації зі сприяння розвитку наук (2003), Американської академії мистецтв і наук (2004), Національної академії наук США (2007). Має багато наукових нагород, зокрема він — лауреат стипендії Слоуна (1994), премії Кобленца (1998), премії Секлера (2001), премії Ернеста Орландо Лоуренса (2006), премії ACS з колоїдної хімії та хімії поверхні (2010), премії SEMI за дослідження квантових точок (2011), премії World Technology Award (2016), премії Clarivate Citation Laureates з хімії (2020) — списку ймовірних кандидатів на Нобелівську премію, складеного за показниками цитування.

мінювання квантових точок селеніду кадмію можна регулювати майже в усьому видимому діапазоні оптичного спектра. Це зумовлено тим, що ширина забороненої зони квантових точок CdSe змінюється від 1,8 (для об'ємного матеріалу) до 3 eV (для найменших за розміром квантових точок). Від розміру квантових точок залежать й інші властивості матеріалу, зокрема окисно-відновні потенціали, температура плавлення, температура фазових переходів тверде тіло — тверде тіло [1]. І це лише деякі з таких властивостей.

Відкриття квантових точок і можливість їх синтезувати відносно простими хімічними методами з точно визначеними складом та формою стало важливим кроком у розвитку нанонауки та нанотехнологій. Основний принцип нанонауки полягає в тому, що в масштабі нанометрів матеріали і частинки набувають нових, залежних від розміру властивостей, які можна контролювати і використовувати для різноманітних застосувань. Інструменти класичної хімії є незамінними в нанотехнологіях, їх застосовують у таких різних галузях, як біотехнологія, каталіз, зондування, медична діагностика, електроніка, фотоніка, квантові технології тощо.

Саме поняття квантових точок від часу їх відкриття поступово змінювалося і доповнювалося, охоплюючи все ширші діапазони властивостей та складу. На сьогодні під квантовою точкою розуміють наносистему, в якій квантово-механічні ефекти проявляються в електронній структурі або через квантові ефекти розміру, або через взаємодії багатьох тіл (екситонні стани), або через високе співвідношення кількості атомів, які розміщуються на поверхні частинки, до кількості атомів в її об'ємі, так що поверхневі стани домінують в електронній підсистемі. На додаток до малого розміру, порівнянного з довжиною хвилі де Бройля носіїв заряду, тепер визнано, що довжина квантової фазової когерентності, яка зазвичай обмежена непружним розсіюванням, повинна перевищувати розмір частинки.

Головну концепцію, що лежить в основі теорії квантових точок, дає задача щодо енерге-

тичного спектра мікрочастинки в потенціальній ямі з нескінченно високими непроникними стінками. Енергія дозволених станів такої мікрочастинки визначається виразом

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2, \quad (n = 1, 2, 3, \dots),$$

де m — маса мікрочастинки, L — характерний розмір потенціальної ями. Якщо характеристичний розмір L зіставний із довжиною хвилі де Бройля мікрочастинки, то для такої системи проявляються квантово-розмірні властивості.

Уперше думку про те, що властивості матеріалу можуть залежати від макроскопічних розмірів частинок, з яких він складається, ще в 1937 р. сформулював Герберт Фреліх. Він дійшов висновку, що модель газу з вільними електронами в металі [2] для малих частинок дає результати, суттєво відмінні від об'ємних металів, і що ці відмінності повинні проявлятися в макроскопічній властивості, а саме — у питомій теплої електронної підсистеми. Згідно з його розрахунками, для фіксації цього ефекту потрібні металеві частинки розміром менш як 10 нм, а температура має становити кілька градусів Кельвіна [2]. Проте експериментальна перевірка теоретичного передбачення Фреліха про те, що малі частинки повинні визначати залежні від розміру властивості матеріалу, на той час ще була недоступною.

У наступні десятиліття проводили теоретичні дослідження багатьох розмірних ефектів. Серед них слід відзначити передбачення періодичності термодинамічного потенціалу, зумовленого квантовими розмірними ефектами [3], а також впливу квантової розмірності на електронну теплоємність та фліп-процеси в металах, який було запропоновано спостерігати в експериментах зі спінового резонансу за низьких температур.

У 1960-х роках розвиток мікроелектроніки стимулював підвищений інтерес до електронних властивостей тонких плівок. В експериментах, проведених з двовимірним електронним газом, а також з тонкими шарами вісмуту, сформованими на поверхні кремнію, квантові

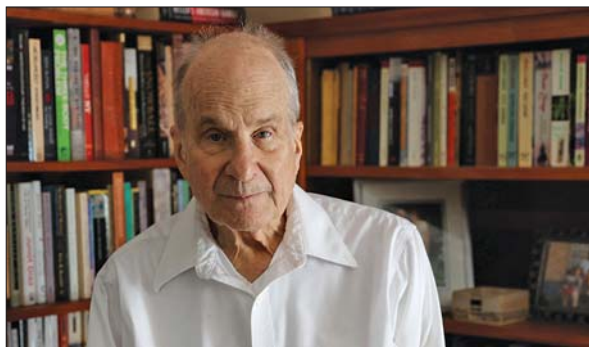


Фото Reuters

ЛУІС БРУС (Louis E. Brus) —

американський фізико-хімік, піонер у галузі квантових точок, професор хімічного факультету Колумбійського університету. Народився 10 серпня 1943 р. у Клівленді (штат Огайо, США) в родині страхового агента Віктора Джона Бруса. У 1961 р. вступив до Університету Райса за стипендією Коледжу корпусу підготовки офіцерів військово-морського резерву, що вимагало від нього служби на флоті мічманом. У 1965 р. здобув ступінь бакалавра, а ступінь PhD — у 1969 р. в Колумбійському університеті під керівництвом відомого фізико-хіміка Річарда Берсона (Richard Bersohn). Потім повернувся на флот у званні лейтенанта і служив науковим співробітником у Військово-морській науково-дослідній лабораторії США. У 1973 р. Л. Брус за рекомендацією Р. Берсона перейшов до AT&T Bell Laboratories, де й виконав цикл робіт, який привів до відкриття колоїдних квантових точок. Він також розробив теоретичні основи опису поведінки квантових точок і визначив зв'язок між розміром частинок і довжиною хвилі випромінюваного ними світла, відомий тепер як рівняння Бруса. З 1996 р. працював професором Колумбійського університету.

Луїс Брус був обраний членом Американської академії мистецтв і наук (1998), Національної академії наук США (2004), іноземним членом Норвезької академії наук (2009). Він лауреат премії Ірвінга Ленгмюра (2001), премії Вуда Оптичного товариства Америки разом з О. Єкимовим і О. Ефросом «за відкриття нанокристалічних квантових точок і новаторські дослідження їхніх електронних та оптичних властивостей» (2006), премії Кавлі разом з Суміо Ідзіма «за великий вплив на розвиток нанонауки в галузі нульових та одновимірних наноструктур у фізиці, хімії та біології» (2008), премії Вілларда Гіббса «за провідну роль у створенні хімічних квантових точок» (2009), премії Національної академії наук США з хімії (2010), премії Петра Дебая (2011), премії Боуера Інституту Франкліна та премії за досягнення в науці (2012), премії Clarivate Citation з хімії «за відкриття колоїдних напівпровідникових нанокристалів» (2012).



Фото Wilfredo Lee / AP

ОЛЕКСІЙ ЄКИМОВ (Aleksey I. Yekimov) — радянський і американський вчений, фахівець у галузі фізики твердого тіла й оптики, один із піонерів досліджень наноматеріалів, головний науковий співробітник компанії Nanocrystals Technology (штат Нью-Йорк).

Олексій Єкимов народився 28 лютого 1945 р. в Ленінграді. У 1967 р. закінчив фізичний факультет Ленінградського державного університету (кафедра молекулярної фізики). У 1974 р. захистив кандидатську дисертацію на тему «Оптична орієнтація спінів носіїв у напівпровідниках», у 1989 р. — докторську дисертацію на тему «Квантові розмірні явища в напівпровідникових мікрокристалах». Працював у Фізико-технічному інституті ім. А.Ф. Йоффе та в Державному оптичному інституті ім. С.І. Вавилова. У 1981 р. Олексій Єкимов разом з Олексієм Онущенко повідомили про відкриття квантово розмірних ефектів у нанокристалах хлориду міді у склі — явища, відомого сьогодні як квантові точки. Надалі Єкимов досліджував ці системи та разом з Олександром Ефросом розробив теорію квантового обмеження. Протягом 1990-х років був запрошеним професором Політехнічної школи в Парижі, Ліонського університету імені Клода Бернара (Франція), Інституту Макса Планка (ФРН) та Університету міста Осаки (Японія). У 1999 р. переїхав до США, де й донині працює в Nanocrystals Technology Inc.

Олексій Єкимов був удостоєний Державної премії СРСР за цикл робіт «Виявлення та дослідження нових явищ, пов'язаних з оптичною орієнтацією спінів електронів і ядер в напівпровідниках» (1975), премії Гумбольдта (2006), премії Вуда Оптичного товариства Америки разом із Луїсом Брусом і Олександром Ефросом «за відкриття нанокристалічних квантових точок і новаторські дослідження їхніх електронних та оптичних властивостей» (2006), медалі Є.Ф. Гросса Оптичного товариства імені академіка Д.С. Рожественського (2013).

ефекти проявлялися у вигляді осциляцій питомого опору, опору Холла і магнітоопору як функції товщини плівки. Періодичність спостережуваних осциляцій відповідала довжині хвилі електронів при очікуваній ефективній масі. Було встановлено, що передумовами для можливості енергетичного прояву квантових ефектів є низькі температури, а також досить тривалі часи релаксації носіїв заряду. Для цього потрібні були матеріали високої якості, оскільки середній вільний пробіг носіїв має перевищувати товщину, d , плівки. Дослідники спостерігали систематичну $1/d^2$ -залежність оптичного поглинання в плівках CdS і порівнювали її з теоретичними передбаченнями [4].

Якісний прорив стався з розвитком молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ) в надвисокому вакуумі, яка в поєднанні з мас-спектрометрією уможливила осадження високоякісних напівпровідникових тонких плівок з точним контролем товщини і складу. Це дозволило оптично розрізнити квантові стани в тонких (<5 нм) квантових ямах GaAs, сформованих між шарами AlGaAs, після селективного хімічного травлення для видалення підкладки GaAs. Ці результати привернули увагу спільноти фізиків, які працювали з напівпровідниками, оскільки раніше вважалося неможливим виготовити гетероструктури з достатньою якістю, щоб так чітко спостерігати квантові явища.

Однак згадані вище експериментальні й теоретичні дані стосувалися квантових розмірних ефектів у структурах, вбудованих всередину об'ємних матеріалів, або на їхній поверхні, які самі по собі не могли вважатися матеріалами.

Перший експериментальний доказ прояву квантових розмірних ефектів у наночастинках було отримано при вивченні властивостей кольорового скла. З давніх-давен склороби дуже добре знали, що домішки, такі як золото, срібло, кадмій, сірка та селен в невеликих кількостях, можна використовувати для одержання кольорового скла. Наприклад, оптичні фільтри з різними частотами відсікання, так звані стекла Шотта, виготовляли, контролюючи тип і кількість домішки, а також деталі термічного процесу після плавлення скла. Було також

зрозуміло, що властивості скла пов'язані з включеннями «колоїдних частинок» у склі, але механізм не було досліджено.

У 1979 р. Олексій Єкимов почав працювати в Державному оптичному інституті ім. С.І. Вавилова, який був оснащений технікою, необхідною для вирощування скла Шотта. Його завданням було дослідити основні фізико-хімічні механізми появи різноманітних кольорів у напівпровідникових стеклах. Початкова ідея полягала у визначенні структури та хімічного складу колоїдних частинок у склі, механізму їх появи та подальшого росту. На відміну від старовинних рецептів отримання кольорового скла, він вирішив вивчити ефект активації скла однією сполукою. Було проведено експерименти зі склом, активованим хлоридом або бромідом міді (CuCl, CuBr), а також зі склом, активованим сульфідом або селенідом кадмію (CdS, CdSe).

Перші спроби Єкімова зрозуміти спектри поглинання активованих стекел CdS і CdSe були безуспішними. Активація створила додаткові особливості в поглинанні скла, положення максимумів спектра якого істотно змінювалися при різних умовах термічної обробки. Перший успіх прийшов з дослідженням стекел, активованих хлоридом міді. Отримані спектри активованих зразків проявили чітку структуру з двома близько розміщеними максимумами, подібну до спектра на краю смуги поглинання масивних кристалів CuCl. В об'ємному CuCl структура спектра була ідентифікована як результат двох екситонних переходів, зумовлених спін-орбітальним розщепленням.

Подібність обох спектрів поглинання однозначно доводила, що «колоїдні» частинки є просто кристалічними включеннями CuCl, диспергованими в скляній матриці. Положення екситонних ліній показали, однак, високу чутливість до температури відпалу зразка [5]. Зменшення температури відпалу приводило до більшого синього зсуву екситонної структури спектра від її об'ємного положення. Така поведінка засвідчила наявність зв'язків між параметрами відпалу та розміром частинок.

Щоб виявити ці кореляції, було визначено середній радіус (\bar{r}) нанокристалів за допомогою малокутового рентгенівського розсіювання для зразків, відпалених за температури від 500 до 700 °С, з тривалістю відпалу від 1 до 96 год. Ці вимірювання виявили широкий діапазон розмірів від $\bar{r} = 17 \text{ \AA}$ для зразків, відпалених за 500 °С протягом 4 год, до $\bar{r} = 310 \text{ \AA}$ для зразків, відпалених за 700 °С протягом 1 год.

Для пояснення різних впливів відпалу на розмір нанокристалів було задіяно теорію дифузійного фазового розпаду перенасичених твердих розчинів [6], яка описує зростання краплі води в повітрі, перенасиченому водяною парою. Таке середовище нестійке, і його розпад починається з утворення дуже малої краплі води. Як тільки утворюються такі «ядра» нової фази, молекули води починають дифундувати до великих крапель, збільшуючи їхній розмір за рахунок дрібних крапель. Цей процес, зумовлений вищою поверхневою енергією маленьких крапель, відомий як дозрівання Оствальда і приводить до збільшення з часом середнього розміру краплі. Такі самі процеси відбуваються в напівпровідникових активованих стеклах, отриманих швидким охолодженням розплаву скла.

Розпад активованого скла контролюється дифузією $D = D_0 \exp(-\Delta E/k_B T)$, де ΔE – енергія активації дифузії, яка експоненціально залежить від температури відпалу T . У таких середовищах напівпровідникові нанокристали є «ядрами» нової фази. Згідно з теорією Ліфшица і Сльозова [6], середній радіус краплі \bar{r} збільшується з часом відпалу t як

$$\bar{r} = (4\alpha Dt / 9)^{1/3},$$

де α – міжфазна енергія. Цей простий вираз дуже добре описав експериментальні залежності розміру нанокристалів від температури і тривалості відпалу. Енергію активації ΔE визначали за результатами експерименту. Таке розуміння термодинаміки росту частинок дало групі Єкімова потужний інструмент для синтезу квантових точок.

Через десять років цю техніку було модифіковано для поліпшення дисперсії розміру на-

нокристалів. Стаціонарна дисперсія розмірів, створена на стадії дозрівання Оствальда, становить близько 15 %. Щоб зменшити цю дисперсію розміру, Єкимов із співробітниками [7] використали флуктуаційну теорію фазового розпаду для пояснення формування квантових точок. Спочатку скло, перенасичене напівпровідниковою фазою, піддавали короткочасній високотемпературній обробці, під час якої утворювалися численні зародки нової фази — нанокристали. Дисперсія розмірів створених у такий спосіб напівпровідникових кристалів значно менша за 15 %, оскільки ймовірність флуктуаційного утворення такого кристала експоненціально залежить від його об'єму. Послідовне швидке охолодження скла дозволяє зберегти вузький розподіл розмірів. Повільне зростання, яке відбувається за нижчих температур, дає змогу змінити середній розмір із збереженням 5 % дисперсії розміру. Тут проглядається очевидна схожість з методом колоїдного гарячого впорскування, який був винайдений більш ніж на десятиліття пізніше (про це йтиметься далі).

Якщо відкриття квантових точок у склі можна вважати подальшим розвитком на науковому рівні стародавніх рецептів одержання кольорового скла, то відкриття напівпровідникових частинок у рідких колоїдах та вивчення їхніх властивостей не має стосунку до довгої історії виготовлення вітражів. У 1970-х — 1980-х роках хіміки у Сполучених Штатах та Європі розпочали дослідження напівпровідникових колоїдів, переважно за програмою розвитку сонячної енергетики. Хоча ці частинки, як правило, були надто великими для прояву квантових обмежень, в них спостерігалися оптичні ефекти, залежні від розміру колоїдної частинки.

Перше спостереження Луїса Бруса ефектів квантового розміру сталося випадково. Наприкінці 1982 р. він вивчав фотохімію органічних сполук, адсорбованих на поверхні частинок CdS, використовуючи раманівську спектроскопію. Водні колоїди CdS він одержував припиненням випадання осаду після швидкого введення іонів-попередників. При цьому

спектри CdS іноді змінювалися зі старінням зразка, після дозрівання Оствальда. Це навело Бруса на думку, що спостережувані змінення спектра зумовлені зміненням розміру колоїдних частинок. Для підтвердження цієї ідеї він уповільнив ріст напівпровідникових кристалів CdS, зменшивши концентрації прекурсорів і знизивши температуру росту в розчиннику ацетонітрилі, що привело до утворення кристалів менших розмірів. Це дозволило виміряти синій зсув і положення піка екситонів на краю смуги поглинання CdS у свіжоприготовленому зразку. Середній діаметр напівпровідникових кристалів становив 4,5 нм, і спостережуваний зсув поглинання узгоджувався зі зростанням ширини енергетичної щілини в кристалі такого розміру через просторове обмеження руху електронів та дірок [8]. У старих колоїдах середній діаметр напівпровідникових кристалів сягав 12,5 нм, а край смуги поглинання зразка зміщувався назад до об'ємного значення ширини забороненої зони CdS.

Ґрунтуючись на цих експериментальних даних, Брус розробив ефективну теорію, яка описувала залежність зсуву смуги поглинання від розміру напівпровідникових кристалів. Ці дослідження потім було поширено на нанокластери ZnS, PbS, ZnSe, CdSe та галогеніди срібла [9].

Структуровані рідкі інверсні розчини міцел було досліджено у спробі контролювати ріст і структуру частинок CdSe. Ці розчини містили краплі води діаметром 100 Å з шаром поверхнево-активної речовини в рідкому гептані. При цьому кожну краплю можна розглядати як «мікрореактор», що містить одну зростаючу квантову точку. Структура міцели запобігає тому, щоб напівпровідникові кристали в різних краплинах зливалися один з одним. Після початкової нуклеації було помічено, що в разі повільного додавання реагентів кристали CdSe збільшуються без утворення нових напівпровідникових кристалів, про що свідчили відповідні зміни у спектрі поглинання розчину. Напівпровідникові кристали в міцелярному розчині за кімнатної температури були стійкими до агрегації, але їхні поверхні виявилися

реакційно здатними щодо додаткових порцій реагентів.

Ідею послідовного зростання було використано для створення потенційних напівпровідникових кристалів ядро—оболонка з CdSe та ZnS. Якщо до міцелярного розчину CdSe повільно додавати реагенти для одержання ZnS, то утворення ZnS починається на поверхні CdSe. Цей процес відбувався як в оптичному поглинанні, так і в люмінесценції. Спостерігалось величезне збільшення люмінесценції ядра CdSe. Отримані частинки мали погану кристалічність, оскільки їх виготовляли за кімнатної температури. Надалі експериментально було встановлено, що синтез за вищих температур дає змогу отримати кращі квантові точки, ніж в інверсному міцелярному процесі за кімнатної температури. На сьогодні відомо багато інших, більш ефективних методів синтезу напівпровідникових кристалів ядро—оболонка [10].

Так, дослідницька група Мунгі Бавенді в Массачусетському технологічному інституті значною мірою була зосереджена на вивченні властивостей колоїдних напівпровідникових кристалів і органічних флюорофорів. У 1993 р. вони повідомили про метод швидкої ін'єкції, який наразі є найбільш вживаним методом синтезу квантових точок [11]. Подальші дослідження Бавенді стосувалися спектроскопії квантових точок у лазерах, однак у його останніх роботах вирішено багато проблем синтезу, застосування наноматеріалів у біології, а також у сонячних елементах. Зараз Бавенді успішно займається спектроскопією одиничних квантових точок за допомогою детектування одиничних молекул.

Отже, температура розчинника стала потужним інструментом оптимізації росту напівпровідникових кристалів, як це було в дослідженнях скла Єкімова. Середній розмір і дисперсія розміру напівпровідникових кристалів залежать від температури росту після зародження, згідно з принципом мінімуму вільної енергії поверхні. Було показано, що ретельне регулювання температури необхідне для підтримання стабільного росту та збільшення середнього

розміру напівпровідникових кристалів [11]. При розширенні розподілу за розміром температура, необхідна для повільного стабільного росту, спадала, і навпаки. Регулювання температури реакції відповідно до змінення ширини лінії спектра поглинання забезпечувало чіткий розподіл за розміром в міру зростання зразка.

Усе це хімічне «ноу-хау» стало стандартною методологією для високоякісного колоїдного синтезу квантових точок і забезпечило контрольований ріст наночастинок CdS, CdSe та CdTe.

Квантові точки можна вважати проміжними утвореннями між молекулами та об'ємним твердим тілом. Аспекти їхньої поведінки іноді можуть бути більш зрозумілими з молекулярної точки зору, а іноді — з точки зору теорії твердого тіла. Окремі хімічні та фізичні підходи можуть дати однаковий результат, наприклад, модель параболічної ефективної маси в імпульсному просторі еквівалентна молекулярній орбітальній моделі міцного зв'язку. Квантові точки невеликого розміру, яким притаманне сильне обмеження руху носіїв заряду, мають дискретні рівні енергії і ϵ , по суті, великими молекулами, а їхні властивості можна пояснити в рамках підходів квантової хімії та молекулярної динаміки. Розрахунки просторової структури квантових точок у наближенні теорії функціоналу електронної густини можуть виявити властивості, які не передаються моделями ефективної маси, особливо щодо їх атомної структури та адсорбції молекул на їхній поверхні. У моделі значного конфайнменту просторові хвильові функції електронів і дірок визначаються положенням атомів, а не їхнім взаємним кулонівським притяганням. Стан з перенесеним електроном з вищої зайнятої молекулярної орбіталі на нижчу вакантну молекулярну орбіталь ϵ , по суті, молекулярно-збудженим електронним станом. Проте з історичних причин його називають екситоном. Для порівняння, екситони у великих напівпровідникових кристалах різної форми та з кристалічним внутрішнім середовищем мають чітке походження у фізиці твердого тіла і їх можна ефективно проаналізувати з точки зору зонної структури твердого тіла.

Одним цікавим ефектом у квантових точок є «нелокальне кулонівське» притягання між електроном і діркою. Взаємний потенціал, який діє на електрон і дірку, залежить від їхнього точного положення в квантовій точці, а також від відстані між ними. Іншим ефектом є «проміжний» режим утримання, який реалізується, якщо ефективна маса дірки набагато більша за масу спокою електрона. У цьому випадку існує діапазон розміру, в якому енергія утримання електрона, E_e , набагато більша, ніж енергія екранованої кулонівської взаємодії, $e^2/k\bar{\epsilon}$, яка, у свою чергу, набагато більша за енергію утримання дірки, E_h . Енергетичні спектри дірок і правила відбору сильно змінюються, оскільки дірки рухаються в адиабатичному потенціалі, створюваному сильно обмеженими електронами. Наукова група, до якої входив Єкимов, реалізувала всі три режими утримання в різних напівпровідниках: «сильний» — у квантових точках CdS та CdSe, «проміжний» — у квантових точках CdS та CuBr і «слабкий» — у квантових точках CuCl та CuBr.

Сьогодні поняття режимів утримання використовують для опису оптичних властивостей різних квантових точок, нанодротів, нанострижнів, нанопластинок [7, 12].

Українські науковці також мають певні досягнення в галузі отримання квантових точок та дослідження їхніх властивостей. Широкомасштабні роботи з молекулярно-променевого отримання квантових точок германію на поверхні кристалічного кремнію проводилися в Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України під керівництвом кандидата фізико-математичних наук Юрія Миколайовича Козирева. Активну участь у дослідженнях, спрямованих на застосування квантових точок у технології створення тандемних сонячних елементів на основі кремнію з нанокристалітами SiGe, SiC, SiEr та їх похідними, брали академік НАН України Антон Григорович Наумовець

(Інститут фізики НАН України) [13], член-кореспондент НАН України Володимир Сергійович Лисенко (Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України) та інші вчені [14, 15]. Слід також відзначити цикл робіт з дослідження електродинаміки дисперсних систем, який було виконано в Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України під керівництвом доктора фізико-математичних наук Леоніда Григоровича Гречка.

Квантові точки особливо перспективні для оптичних застосувань, що зумовлено їхнім високим коефіцієнтом поглинання та високими оптичними нелінійностями. Вони здатні виконувати функції одноелектронного транзистора і проявляють ефект кулонівської блокади. Квантові точки пропонувалися також для реалізації кубітів при обробленні квантової інформації і як активні елементи для термоелектриків.

Загалом нанонаука з безліччю її різних відгалужень, яка досліджує широкий спектр матеріалів і відповідних явищ, є дуже перспективним напрямом, орієнтованим на різноманітні сфери застосування — від сучасної електроніки до каталізу в промислових масштабах, від точної медицини до квантових технологій. Нанотехнології використовують інструменти фізики напівпровідників, органічної та неорганічної хімії, молекулярної біології, біотехнології.

Однак сучасна нанонаука потребує точного (в ідеалі — на атомному рівні) контролю синтезу наноструктур. Тому можливість виготовляти матеріали нанометрового розміру з субнанометровою точністю і високою достовірністю з використанням хімічних реакцій періодичної дії є необхідною умовою її подальшого розвитку та розроблення новітніх нанотехнологій. Цьогорічні нобелівські лауреати відіграли ключову роль у створенні таких можливостей, а отже, дали імпульс багатьом галузям нанонауки.

REFERENCES

[СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Brus L.E. A Simple Model for the Ionization Potential, Electron Affinity, and Aqueous Redox Potentials of Small Semiconductor Crystallites. *J. Chem. Phys.* 1983. **79**(11): 5566–5571. <https://doi.org/10.1063/1.445676>
2. Fröhlich H. Die spezifische Wärme der Elektronen kleiner Metallteilchen bei tiefen Temperaturen. *Physica*. 1937. **4**(5): 406–412. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(37\)80143-3](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(37)80143-3)
3. Lifshitz I., Kosevich A. On the oscillations of the thermodynamic parameters of a degenerate Fermi gas at low temperatures. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Physics*. 1955. (19): 353–357.
[Лифшиц И.М., Косевич А.М. Об осцилляциях термодинамических величин для вырожденного ферми-газа при низких температурах. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1955. № 19. С. 395.]
4. Stasenko A.G. Dependence of Forbidden Energy Gap in Cadmium Sulfide Films on Film Thickness. *Fizika Tverdogo Tela*. 1968. **10**(1): 186–190.
5. Ekimov A.I., Onushchenko A.A., Tsekhomskii V. Exciton light absorption by CuCl microcrystals in glass matrix. *Fizika i Khimiya Stekla*. 1980. **6**(4): 511–512.
[Екимов А.И., Онущенко А.А., Цехомский В.А. Экситонное поглощение кристаллами CuCl в стеклообразной матрице. *Физика и химия стекла*. 1980. Т. 6, № 4. С. 511–512.]
6. Lifshitz I.M., Slezov V.V. Kinetics of Diffusive Decomposition of Supersaturated Solid Solutions. *Sov. Phys. JETP*. 1959. **8**(2): 331–339.
7. Ekimov A.I., Hache F., Schanne-Klein M.C., Ricard D., Flytzanis C., Kudryavtsev I.A., Yazeva T.V., Rodina A.V., Efros A.L. Absorption and Intensity-Dependent Photoluminescence Measurements on CdSe Quantum Dots: Assignment of the First Electronic Transitions. *J. Opt. Soc. Am. B*. 1993. **10**(1): 100–107. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.10.000100>
8. Rossetti R., Nakahara S., Brus L.E. Quantum Size Effects in the Redox Potentials, Resonance Raman Spectra, and Electronic Spectra of CdS Crystallites in Aqueous Solution. *J. Chem. Phys.* 1983. **79**(2): 1086–1088. <https://doi.org/10.1063/1.445834>
9. Chestnoy N., Hull R., Brus L.E. Higher Excited Electronic States in Clusters of ZnSe, CdSe, and ZnS: Spin-Orbit, Vibronic, and Relaxation Phenomena. *J. Chem. Phys.* 1986. **85**(4): 2237–2242. <https://doi.org/10.1063/1.451119>
10. Kortan A.R., Hull R., Opila R.L., Bawendi M.G., Steigerwald M.L., Carroll P.J., Brus L.E. Nucleation and Growth of CdSe on ZnS Quantum Crystallite Seeds, and Vice Versa, in Inverse Micelle Media. *J. Am. Chem. Soc.* 1990. **112**(4): 1327–1332. <https://doi.org/10.1063/1.445834>
11. 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. **115**(19): 8706–8715. <https://doi.org/10.1021/ja00072a025>
12. Ekimov A.I., Onushchenko A.A., Plukhin A.G., Efros A.L. Size Quantization of Excitons and Determination of the Parameters of Their Energy Spectrum in CuCl. *Sov. Phys. JETP*. 1985. **61**(4): 891–897.
13. Dadykin A.A., Naumovets A.G., Kozyrev Yu.N., Rubezhanska M.Yu., Lytvyn P.M., Litvin Yu.M. Field and photo-field electron emission from self-assembled Ge-Si nanoclusters with quantum dots. *Prog. Surf. Sci.* 2003. **74**(1): 305–318. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2003.08.024>
14. Lysenko V., Gomeniuk Y.V., Kudina V., Garbar N., Kondratenko S., Melnichuk Y.Y., Kozyrev Y. Hopping conduction and LF noise in structures with Ge nanoclusters grown on oxidized Si(001). *Journal of Materials Science*. 2016. **51**(19): 8799–8811. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0071-9>
15. Kondratenko S.V., Lysenko V.S., Kozyrev Y.N., Kratzer M., Storozhuk D.P., Iliash S.A., Czibula C., Teichert C. Local charge trapping in Ge nanoclusters detected by Kelvin probe force microscopy. *Applied Surface Science*. 2016. **389**: 783–789. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.148>

Mykola T. Kartel

Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9431-5921>

Victor V. Lobanov

Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3557-1033>

QUANTUM DOTS ARE THE BASIS OF PRESENT AND FUTURE MATERIALS SCIENCE

Nobel Prize in Chemistry 2023

This year the Nobel Prize in Chemistry was awarded to American researchers Mounqi G. Bawendi from Massachusetts Institute of Technology, Louis E. Brus from Columbia University, and Aleksey I. Yekimov from Nanocrystals Technology Inc. “for the discovery and synthesis of quantum dots”. As stated in the press release of the Nobel Committee, quantum dots are nanoparticles so small that their physical properties are determined to a much greater extent by their size and shape than by their chemical composition. “These smallest components of nanotechnology now spread their light from televisions and LED lamps, and can also guide surgeons when they remove tumour tissue, among many other things”.

Keywords: Nobel Prize in Chemistry 2023, quantum dots, Mounqi Bawendi, Louis Brus, Aleksey Yekimov, nanocrystal-line semiconductor, size effect, activated glass, inverse micelle solutions.

Cite this article: Kartel M.T., Lobanov V.V. Quantum dots are the basis of present and future materials science. *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2023. (12): 33–42. <https://doi.org/10.15407/visn2023.12.033>