

С.Д. Бардашевська, І.М. Будзуляк, С.І. Будзуляк, Б.І. Рачій, А.М. Бойчук

## Напівпровідникові квантові точки як матеріали для лазерів на їх основі

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ,  
76025, Україна, e-mail: [svitlana.bardashevcka@gmail.com](mailto:svitlana.bardashevcka@gmail.com)

Квантові точки (КТ), на сьогодні належать до центральних об'єктів досліджень багатьох наукових груп. Вивчення властивостей структур малих розмірів важливе як для подальшого розвитку електроніки, так і для удосконалення вже існуючих напівпровідникових приладів. На сьогодні є багато методів отримання КТ в лабораторних умовах: метод ультразвукового подрібнення, молекулярно-променевої епітаксії, імпульсної лазерної абляції, а також за допомогою таких методів хімічного синтезу, як металорганічний синтез, синтез у зворотніх міцелях, сольвотермальний синтез, золь-гель синтез, синтез з використанням тіол-стабілізаторів, синтез у неводному середовищі. Найбільш перспективними на даний момент є методи, засновані на використанні явища самоорганізації. Це методи молекулярно-променевої епітаксії та колоїдної хімії, причому останнім методом можна синтезувати кристали, які мають розмір декілька нанометрів і в яких ширина забороненої зони та енергія максимуму піку люмінесценції, визначаються розміром частинок.

**Ключові слова:** квантові точки, гідротермальний синтез, сольвотермальний синтез, напівпровідникові квантові точки, квантово-розмірний ефект.

*Стаття постуила до редакції 17.04.2018; прийнята до друку 15.06.2018.*

### Вступ

В останні роки значно зріс дослідницький інтерес до напівпровідникових гетероструктур з нульвимірними напруженими нанооб'єктами (квантовими точками (КТ)). Тривалий час низькорозмірні наносистеми формують нову ділянку досліджень у фізиці твердого тіла. Вивчення властивостей структур малих розмірів важливе як для подальшого розвитку електроніки, так і для удосконалення вже існуючих напівпровідникових приладів. Сучасні напівпровідникові технології дозволяють створювати штучне просторове обмеження для квазічастинок. Зважаючи на це, напівпровідникові наногетероструктури, а особливо КТ, на сьогодні належать до центральних об'єктів досліджень багатьох наукових груп.

### І. Квантові точки: основні поняття

Квантова точка (КТ) – ізольований напівпровідниковий кристал, обмежений за всіма трьома просторовими координатами, з розмірами меншими характерного Борівського радіуса екситону

в даному напівпровіднику. Потенціал практичного застосування КТ пов'язаний з можливістю контролю ефективної ширини забороненої зони при зміні лінійних розмірів.

Квантово-розмірні ефекти відіграють ключову роль в оптоелектронних властивостях КТ. Енергетичний спектр КТ (які називають «штучними атомами») суттєво відрізняється від спектра об'ємного напівпровідника. Існує два базових підходи до опису енергетичного спектра КТ – «зверху-вниз» і «знизу-вверх» [1]. В об'ємному напівпровіднику носій заряду може переміщуватись у всіх трьох напрямках простору. В КТ носій заряду просторово обмежений за всіма трьома координатами, так як, розміри КТ співрозмірні з довжиною хвилі коливання електрона. В результаті, носій заряду в нанокристалі знаходиться в трьохмірній потенціальній ямі [2], що призводить до вирождення неперервного енергетичного спектру об'ємного напівпровідника в дискретні рівні.

Важливою характеристикою напівпровідників і напівпровідникових наночастинок є ширина забороненої зони ( $E_g$ ) між верхнім енергетичним рівнем валентної зони (ВЗ) та нижнім рівнем зони провідності (ЗП). При поглинанні напівпровідником

фотона з енергією, що перевищує ширину забороненої зони, відбувається перехід збудженого електрона з валентної зони кристала в зону провідності. Цей процес, строго кажучи, являє собою утворення двох квазічастинок – електрона  $e^-$  з ефективною масою  $m_e^*$  і негативним зарядом – в зоні провідності, характеризує збудження електронної підсистеми кристала, і дірки з ефективною масою  $m_h^*$  і позитивним зарядом  $+e$  характеризує ансамбль електронів валентної зони, з якого був вилучений один електрон. Зв'язний стан електрон-діркової пари утворює воднеподібну квазічастинку - екситон, яка характеризується борівським радіусом екситону  $a_B$  [3]:

$$a_B = a_0 \frac{e' m_0}{m}, \quad a_0 = \frac{4\pi e' \hbar^2}{m_0 e^2}, \quad (1)$$

де  $a_0$  - перший радіус Бора атома водню,  $\epsilon_0'$  - діелектрична стала,  $\epsilon'$  - діелектрична проникність даного напівпровідника,  $m_0$  - маса спокою електрона,  $\mu$  - ефективна маса екситона.

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}, \quad (2)$$

де  $m_e^*$  - маса електрона,  $m_h^*$  - маса дірки. Борівський радіус екситона більше, ніж відповідний радіус атома водню і періоду ґратки кристала, так як ефективні маси електрона і дірки є меншими ніж маса спокою електрона, а  $\epsilon'$  значно більше 1. Для більшості напівпровідників  $a_B$  лежить в межах 1-15 нм, що значно перевищує параметри кристалічної ґратки ( $a_L$ ) і дозволяє отримувати структури, розмір яких  $d_i$  за одним, двома або всіма трьома напрямками  $a_L < d_i < a_B$ . В останньому випадку (при просторовому обмеженні за всіма трьома координатами) отриманий об'єкт є квазі-нульвимірним і називається квантовою точкою.

При розмірі частки порядку  $a_B$  і менше екситон відчуває просторове обмеження, електрон-діркова пара локалізована всередині нанокристалів, і екситон може розглядатися як «частинка в ящику» (тривимірної потенціальної ями). Енергія екситону всередині наночастинки є більшою за енергію «вільного» екситона в об'ємному матеріалі, що приводить до збільшення ширини забороненої зони [4].

В об'ємному напівпровідниковому кристалі повна енергія екситона складається з ширини забороненої зони  $E_g$ , зменшеної на енергію зв'язку електрона і дірки (енергію екситона)  $R_y^*$ , та кінетичної енергії центра мас екситона. Остання для сферичної наночастинки радіусом  $r \sim a_B$  відповідає енергії екситона в потенціальній ямі і становить  $n^2 \pi^2 \hbar^2 / 2\mu r^2$ . Врахування кулонівської взаємодії електрона і дірки дає наступний вираз енергії екситонного збудження сферичної напівпровідникової наночастинки:

$$E = E_{g \text{ bulk}} + \frac{n^2 p^2 \hbar^2}{2R^2 m} - 0,248 R_y^* - \frac{1,78 e^2}{e' R}, \quad (3)$$

$$R_y^* = \frac{e^2}{2e' a_B}$$

Три останні доданки (3) відповідають енергії локалізації екситону в наночастинці. Величини  $n > 1$  відповідають переходу екситона у вищі збуджені стани. Останній член виразу враховує кулонівську взаємодію. Сума перших двох доданків (3) являє собою ефективну ширину забороненої зони в нанокристалах:

$$E_{g \text{ qd}} = E_{g \text{ bulk}} + \frac{n^2 p^2 \hbar^2}{2R^2 m}, \quad (4)$$

Електронно-оптичні властивості квантово-розмірних структур залежать від розміру кристала в напрямку, по якому обмежено рух носіїв заряду. Для анізотропних структур ефективні маси електрона і дірки залежать від напрямку руху і в цьому випадку вираз (3) ускладнюється:

$$E = E_{g \text{ bulk}} + \frac{p^2 \hbar^2}{2} \left( \frac{n_x^2}{m^2 L_x^2} + \frac{n_y^2}{m^2 L_y^2} + \frac{n_z^2}{m^2 L_z^2} \right) - 0,248 R_y^* - \frac{1,78 e^2}{e R}, \quad (5)$$

де  $\mu_i$  - ефективні маси екситона,  $L_i$  - геометричні розміри структури вздовж відповідних напрямків ( $i = x, y, z$ ),  $n_i$  - цілі числа [5].

З формули (4) видно, що в міру зменшення розмірів КТ відбувається зростання забороненої зони - енергетичної щільності між рівнями розмірного квантування електрона і дірки, що веде до збільшення енергії оптичних переходів. У першому наближенні ефективна ширина забороненої зони КТ зростає при зменшенні розміру частки як  $R^{-2}$ . У цьому полягає основний прояв квантово-розмірного ефекту для напівпровідників - «синій зсув», гіпсохромне зміщення краю смуги поглинання і положення піку люмінесценції. Електронні переходи між рівнями розмірного квантування називають екситонними переходами. Нижній за енергією екситонний максимум ( $n = 1$ , див. формулу (3)) в спектрах поглинання наночастинок (поблизу довгохвильового краю поглинання) досить чітко детектується і служить джерелом інформації як про електронну будову наночастинок (тобто про ширину забороненої зони КТ-  $E_g \text{ qd}$ ), так і про статистичну характеристику даного ансамблю НЧ (тобто про розподіл часток за розміром) [6, 7]. Енергія першого екситонного піку КТ визначається складом шириною забороненої зони  $E_g$  і розміром КТ [8, 9, 10].

Таким чином, застосовуючи різні матеріали і змінюючи розміри частинок, можна варіювати ширину забороненої зони одержуваних КТ в зразковому діапазоні  $\sim 4,0 - 0,5 \text{ eV}$  ( $\sim 300 - 1500 \text{ nm}$ ), перекриваючи спектральний діапазон від ІЧ до УФ-області [11].

На рис. 1-2 представлені залежності ширини забороненої зони від її розміру для різних матеріалів.

$$D = (1,61 \cdot 10^{-9}) \lambda^4 - (2,66 \cdot 10^{-6}) \lambda^3 + (1,62 \cdot 10^{-3}) \lambda^2 - (0,43) \lambda + 41,57,$$

де  $D$  - діаметр КТ, а  $\lambda$  - положення першого екситонного піку поглинання.

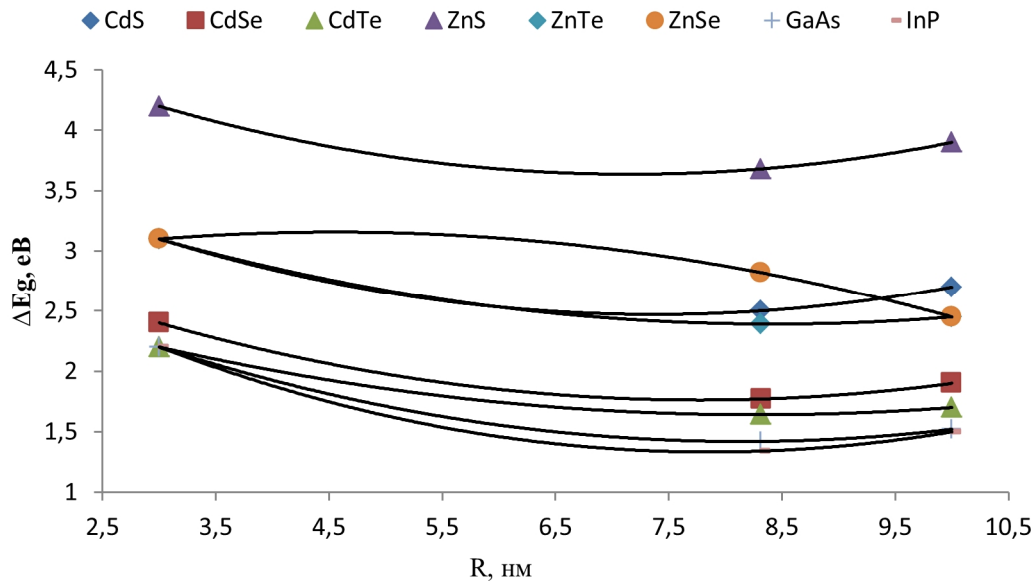


Рис. 1. Залежність ширини забороненої зони квантової точки від її розміру CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnTe, ZnSe, GaAs, InP.

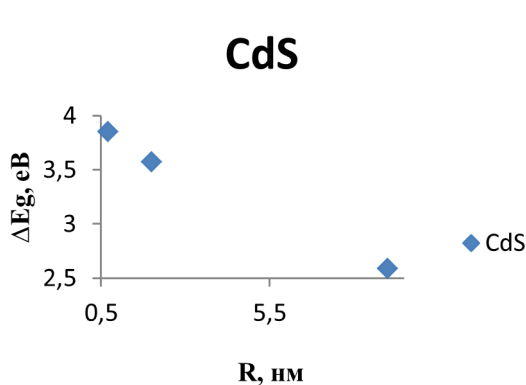


Рис. 1, а. Залежність ширини забороненої зони квантової точки від її розміру CdS з розміром.

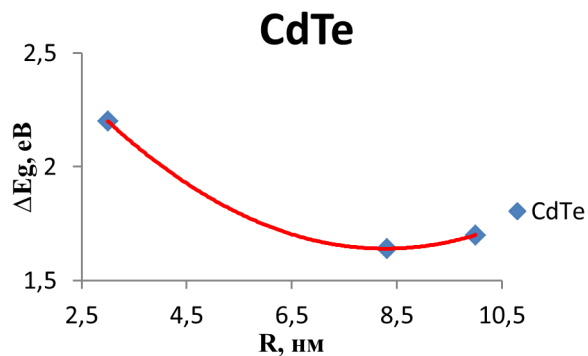


Рис. 1, б. Залежність ширини забороненої зони квантової точки від її розміру CdTe з розміром.

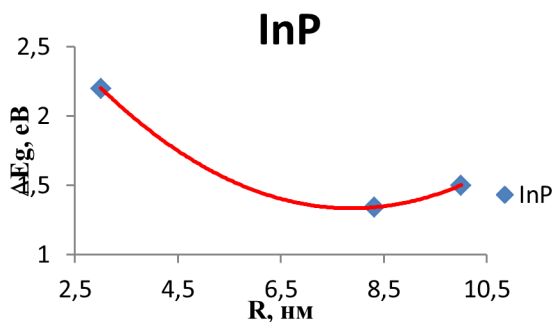


Рис. 1, в. Залежність ширини забороненої зони квантової точки від її розміру InP з розміром.

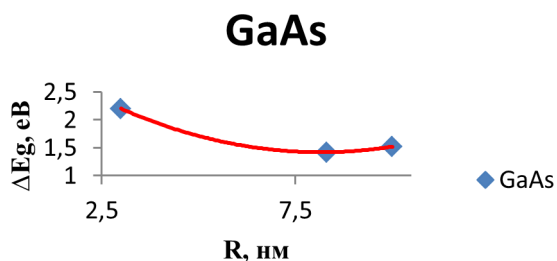
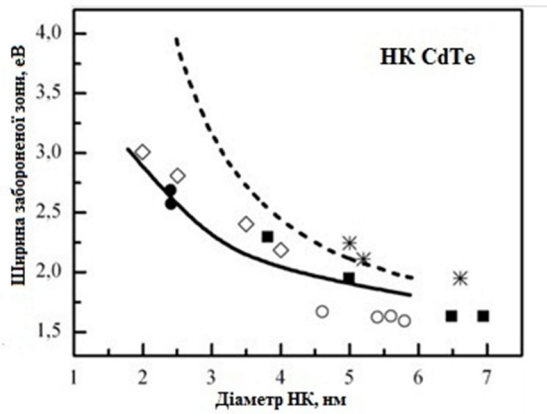
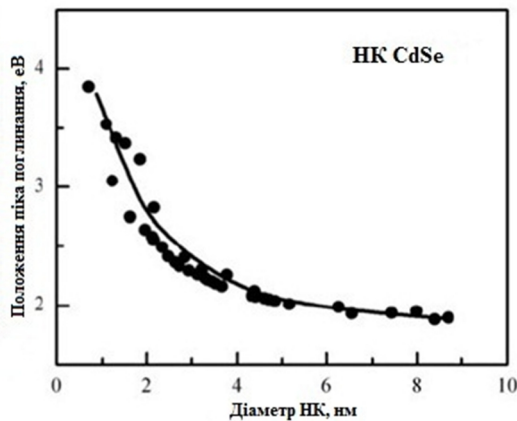


Рис. 1, г. Залежність ширини забороненої зони квантової точки від її розміру GaAs з розміром.



**Рис. 2** Зміна ширини забороненої зони нанокристалів CdTe з розміром. Експериментальні дані, отримані при різних температурах: [12](♦) та [12] (○) – 300 К; [13] (○) – > 300 К; [14] (●) – -77 К (більші значення) та 300 К (менші значення). Суцільна лінія – теоретичні значення розрахунків у наближенні сильного зв'язку [15], штрихова лінія – у наближенні ефективних мас.



**Рис. 3.** Залежність діаметра квантових точок CdSe від положення першого екситонного піка поглинання, виміряна при  $T = 300$  К. Точки є узагальненням даних з робіт [16]. Розміри нанокристалів визначено з даних просвітлюючої електронної мікроскопії, крім найбільш малих нанокристалів, розміри яких визначені з XRD. Емпірична підгоночна крива залежності розмірів (суцільна крива).

КТ привертають до себе увагу в першу чергу завдяки своїм люмінісцентним властивостям. Напівпровідникові нанокристали володіють рядом параметрів, які дозволяють маніпулювати характеристиками забороненої зони і, відповідно, спектрально-люмінісцентними властивостями. Такими параметрами є розмір, форма і склад наночастинок.

Залежність люмінісценції КТ від їх розміру знаходиться в дуже широкій області спектру – від ближнього ультрафіолетового до інфрачервоного випромінювання. КТ мають великий потенціал практичного застосування всюди, де потрібні змінні, перебудовувані за довжиною хвилі оптичні

властивості – в лазерах, сонячних батареях, світлодіодах [17, 18, 19].

Термін "колоїдна" вводить для розмежування "класичних" квантових точок, вирощених на підкладці методом молекулярно-променевої епітаксії, від золів, одержуваних хімічними методами в розчині.

Колоїдні КТ є суттєво відмінними від систем, що були описані вище, оскільки вони хімічно синтезуються з використанням мокрої хімії і є вільними наночастинками або нанокристаллами, вирощеними у розчині. Колоїдні КТ є підгрупою більш широкого класу матеріалів, які можуть бути синтезовані на наномасштабному рівні з використанням мокрих хімічних методів. При виготовленні колоїдних нанокристалів реакційною камерою є реактор, який містить суміш сполук, що контролюють нуклеацію та ріст. У загальному синтезі квантових точок у розчині кожний з видів атомів, що буде частиною нанокристалу, вводиться у реактор у формі прекурсору. Прекурсор є молекула або комплекс, що містить один або більше видів атомів, необхідних для вирощування нанокристалів. Як тільки прекурсори вводяться у реактивну камеру, вони розкладаються і формують нові реактивні одиниці (мономери), які викликають нуклеацію та ріст нанокристалів. Енергію, потрібну для розкладу прекурсорів, забезпечує рідина у реакторі, або її забезпечують шляхом термічних зіткнень, або шляхом хімічної реакції між рідким середовищем та прекурсорами, або комбінацією цих двох механізмів [20].

Колоїдний метод відноситься до методів зернового росту і дозволяє сильно варіювати концентрацію колоїдних частинок в розчині. Такі колоїдні наносистеми з розмірами частинок від 1 до 100 нм прийнято відносити до ультрадисперсних систем [21]. В органічній розчинник вводять розчини з елементів II і IV груп таблиці Менделєєва, які осідають на молекулах розчинника. При проведенні таких реакцій необхідно ретельно дотримуватися ряду параметрів, таких як рівень рН і концентрація ряду органічних сполук в системі, так як це істотно впливає на розміри частинок в колоїді. Як приклад, синтез колоїдних розчинів КТ CdSe здійснюється в дві стадії [22]. У типовій методиці великі нанокристали CdSe (радіусом близько 2,5 нм) синтезують шляхом поміщення розчину з активних сумішей, що містять Cd і Se, в колбу і нагрівають у вакуумі при температурах вище 100°C. Спочатку йде зростання зерен нової фази. При досягненні певної максимальної температури (~ 200°C) в розчині створюється слабке пересичення, і нанокристали CdSe стають нерозчинними в реакційній суміші. Утворення нових зерен припиняється і при цій температурі квантові точки повільно вирощуються з цих «зародкових кристалів» і збільшуються в розмірах у міру протікання реакції. Розмір частинок контролюють шляхом реестрації, наприклад, фотолюмінесценції зростаючого розчину. Після того, як бажаний розмір часток був досягнутий, розчин охолоджують і кілька разів промивають для видалення побічних продуктів, при цьому

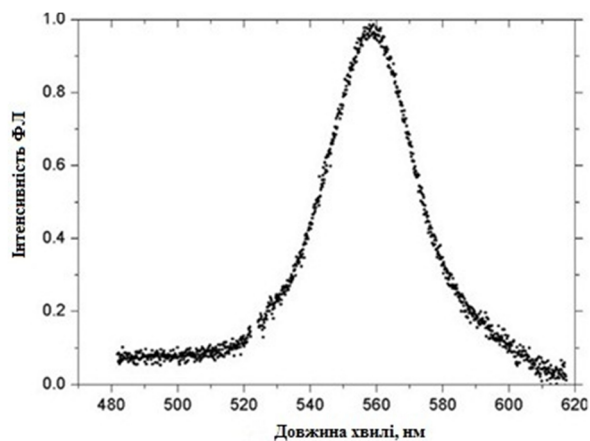


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції колоїдних квантових точок CdSe/ZnSe.

синтезовані частинки CdSe повинні бути нерозчинні в будь-якому застосовуваному розчиннику. Для синтезу менших нанокристалів CdSe (радіуси від 1,0 до 1,5 нм) розчин для росту частинок з тим же співвідношенням реагентів охолоджують, як тільки його температура досягає вищевказаної максимальної. Після осадження і промивання нанокристалів CdSe вони можуть використовуватися в якості ядер в синтезі структур ядро/оболонка CdSe/ZnS. На рисунку 4 представлені спектри фотолюмінесценції колоїдних КТ CdSe/ZnSe

Саме відкриття зручних методів хімічного синтезу золів монодисперсних нанокристалів халькогенідних напівпровідників на початку 90-х послужило каталізатором в дослідженні властивостей даних об'єктів, серед яких слід відзначити, перш за все, присутність дискретних енергетичних рівнів носіїв замість зон об'ємних напівпровідників, причому їх стан через квантово-розмірні ефекти

сильно залежить від розміру нанокристалів. Колоїдні КТ, таким чином, представляють величезний теоретичний інтерес, однак справжню популярність вони завоювали за рахунок своїх практичних властивостей. Відсутність дефектів кристалічної структури разом з хорошою пасивацією поверхні підвищують ймовірність випромінювальної рекомбінації носіїв після фотозбудження, що призводить до високих квантових виходів фотолюмінесценції (до 80%). Ці їхні властивості мають практичне застосування при створенні на їх основі нових поколінь сонячних батарей, лазерів, сенсорів.

## II. Класифікація квантових точок

Колоїдний синтез квантових точок відкриває широкі можливості як в отриманні квантових точок на основі різних напівпровідникових матеріалів, так і квантових точок з різною геометрією (формою). Більшість переваг колоїдних КТ пов'язано з наявністю в них квантово-розмірних ефектів [23], із-за того, що їх розміри є значно меншими, ніж довжина хвилі де Бройля електрона для матеріалу, який утворює ядро наночастинки. Фундаментальні параметри оптичних переходів в КТ можуть бути описані з використанням наближення ефективної маси на основі екситонних ефектів [24]. Важливим є можливість синтезу КТ, складних напівпровідників, які характеризуються різними складом, розміром, формою.

### 2.1. Склад КТ (матеріал напівпровідника)

В першу чергу КТ являють практичний інтерес як люмінесцентні матеріали. Основними вимогами,

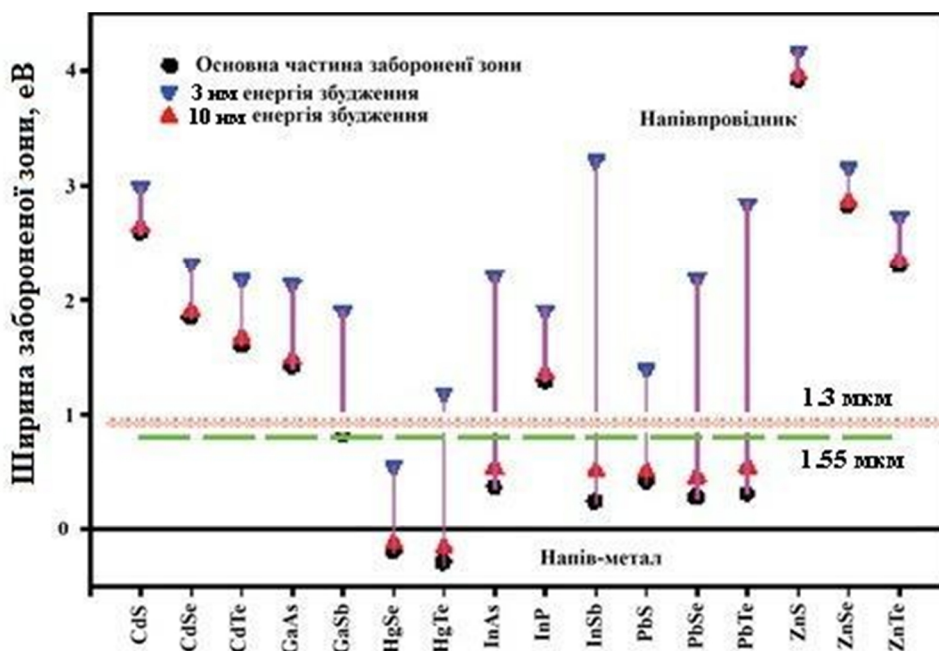


Рис. 5. Діапазони зміни ефективної ширини забороненої зони квантових точок при зміні розміру від 3 до 10 нм зони матеріалу ядра і зміщення максимуму люмінесценції в червону область.

які поставлені до напівпровідникових матеріалів, на основі яких синтезуються КТ, є наявність прямозонного характеру зонного спектра, що забезпечує ефективну люмінесценцію, мала ефективна маса носіїв заряду та прояв квантово-розмірних ефектів в досить широкому діапазоні розмірів в межах розміру нанокристалів. Серед напівпровідникових матеріалів, які використовують для отримання КТ слід виокремити: широкозонні напівпровідники (оксиди  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ) - ультрафіолетовий діапазон, середньозонні напівпровідники ( $A^2B^6$ , наприклад халькогеніди кадмію),  $A^3B^5$  - видимий діапазон та вузькозонні напівпровідники ( $A^2B^4$ , наприклад халькогеніди свинцю) ближній ІЧ діапазон.

На рис. 5 показана можливість варіювання ефективної ширини забороненої зони для найбільш поширених напівпровідникових матеріалів у вигляді нанокристалів з розміром в межах 3 - 10 нм.

## 2.2. Форма КТ

Крім складу і розміру серйозно впливає на властивості КТ геометрична форма.

– Сферичні КТ (безпосередньо quantum dots) – це велика частина КТ. На теперішній час мають найбільше практичне застосування. Які найбільш прості в виготовленні. Сучасні експериментальні методи дають змогу створювати багаточарові КТ як закритого, так і відкритого типу [25]. Для сферично-симетричних багаточарових КТ гетероструктур з урахуванням простого параболічного закону дисперсії квазічастинок, моделі прямокутних сферично-симетричних потенціальних ям і бар'єрів методом S-матриці, розв'язки відповідних рівнянь Шредінгера [26], дають можливість визначити залежності енергетичних спектрів частинок від геометричних розмірів шарів наногетероструктури.

– Еліпсоїдальні КТ (nanorods) - нанокристали, витягнуті уздовж одного напрямку. Коефіцієнт еліптичності 2-10. З практичної точки зору даний клас КТ має застосування як джерела поляризованого випромінювання. При великих коефіцієнтах еліптичності  $> 50$  даний тип нанокристалів часто називають нитками (nanowires).

– КТ зі складною геометрією (наприклад, tetrapods), можуть бути синтезовані у достатньо різних формах - кубічні, зірочки та ін. З практичної точки зору tetrapods можуть знайти застосування як молекулярні перемикачі. На даний момент представляють у великій мірі академічний інтерес.

## 2.3. Багатокомпонентні КТ

Методи колоїдної хімії дозволяють синтезувати багатокомпонентні КТ з напівпровідників з різними характеристиками, в першу чергу з різною шириною забороненої зони. Дана класифікація багато в чому аналогічна традиційно використовуваним в напівпровідниках.

Гетероструктури на основі поєднання InSb, отримані на вузькозонних підкладках InAs і GaSb, є перспективними для створення оптоелектронних приладів, що працюють в середньому інфрачервоному (ІЧ) діапазоні 2 - 5 мкм. Гетероструктури на основі КТ InSb, поміщених у вузькозонну матрицю n-InAs, характеризувалися

електролюмінесценцією в інтервалі довжин хвиль 3 - 4 мкм в широкому діапазоні температур аж до кімнатної. Спостережувана люмінесценція була обумовлена інтерфейсними випромінювальними переходами електронів з самоузгоджених квантових ям на стороні матричних шарів InAs через роз'єднану гетерограницю II роду InSb / InAs на рівні розмірного квантування дірок в КТ InSb. Однак наногетероструктури в системі InSb / InAs працюють тільки в довгохвильовій частині ІЧ діапазону (від 3 до 5 мкм), тоді як для проникнення в короткохвильову частину (від 2 до 3 мкм) будуть потрібні матриці з більшою шириною забороненої зони.

### а) леговані КТ

Як правило, кількість домішкових 1-10 атомів на КТ при середній кількості атомів в квантовій точці 300 - 1000. Електронна структура КТ при цьому не змінюється, взаємодія між атомом домішки і збудженим станом КТ носить дипольний характер і зводиться до передачі збудження. Основні легуючі домішки марганець, мідь (люмінесценція в видимому діапазоні).

### б) КТ на основі твердих розчинів

Для КТ можливе утворення твердих розчинів напівпровідників, якщо спостерігається взаємна розчинність матеріалів в об'ємному стані. Як і в випадку об'ємних напівпровідників, утворення твердих розчинів призводить до модифікації енергетичного спектра - ефективні характеристики є суперпозицією значень для індивідуальних напівпровідників. Даний підхід дозволяє змінювати ефективну ширину забороненої зони при фіксованому розмірі - дає ще один спосіб управління характеристиками КТ. Прикладом є вбудований прошарок твердого розчину  $In_xGa_{1-x}As$  - ( $x \sim 0,1-0,4$ ) у відносно більш товстий ( $\sim 1$  мкм) шар GaAs. У КТ подібна потенційна яма обмежує рух електронів і дірок по всіх трьох напрямках. Ширина забороненої зони твердого розчину  $In_xGa_{1-x}As - E_g(x)$  менше ширини забороненої зони GaAs 1,43 eВ і лінійно зменшується з ростом  $x$  до значення 0,36 eВ в InAs. На межі цих матеріалів виникає гетероперехід так званого "охоплюючого" типу, при якому розриви зони провідності  $\Delta E_c(x)$  і валентної зони  $\Delta E_v(x)$  утворюють просторово суміщені потенційні ями відповідно для електронів і дірок [27].

### в) КТ на основі гетеропереходів

Даний підхід реалізується в КТ типу ядро-оболонка. Властивостями нанокристалів можна керувати, здійснюючи покриття їх оболонкою з іншого матеріалу. Матеріалом оболонки в такій структурі типу "ядро-оболонка" може бути метал, напівпровідник або оксид. Матеріал оболонки дозволяє отримувати покращені властивості нанокристалів. Наприклад, дефекти, локалізовані на поверхні напівпровідникових НК, можуть бути перенесені до буферного шару матеріалу оболонки для отримання НК з вищим квантовим виходом випромінювання. У загальному випадку передбачає утворення контакту двох частин з різних напівпровідників. За аналогією з класичною теорією гетеропереходів можна виділити 2 типи КТ ядро-



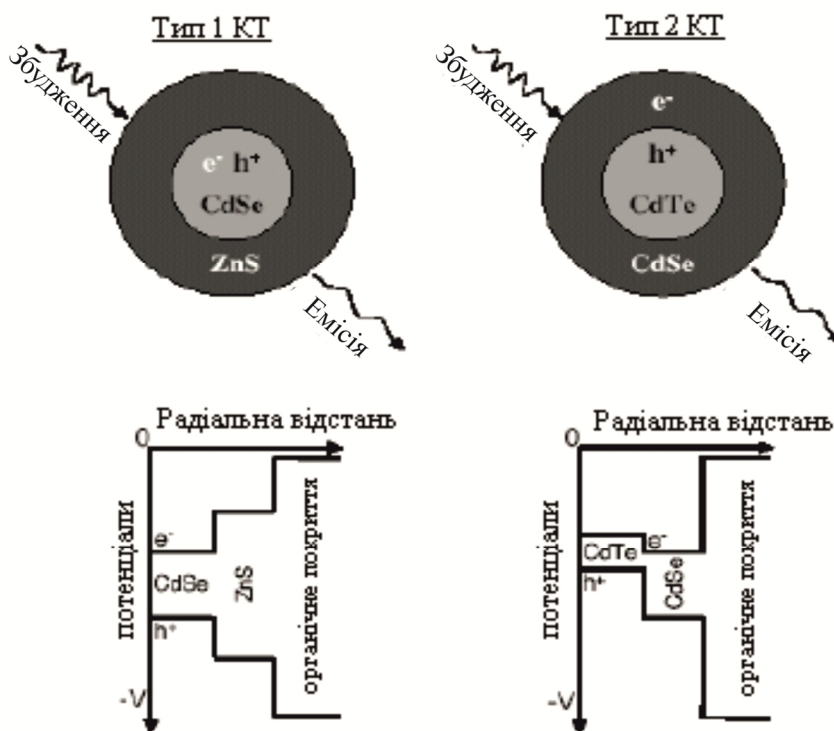


Рис. 6. Схематична будова і зонна діаграма для квантових точок ядро-оболонка з гетеропереходів типу 1 і типу 2. Сталі ґратки в CdSe й ZnSe відрізняються на 13 %.

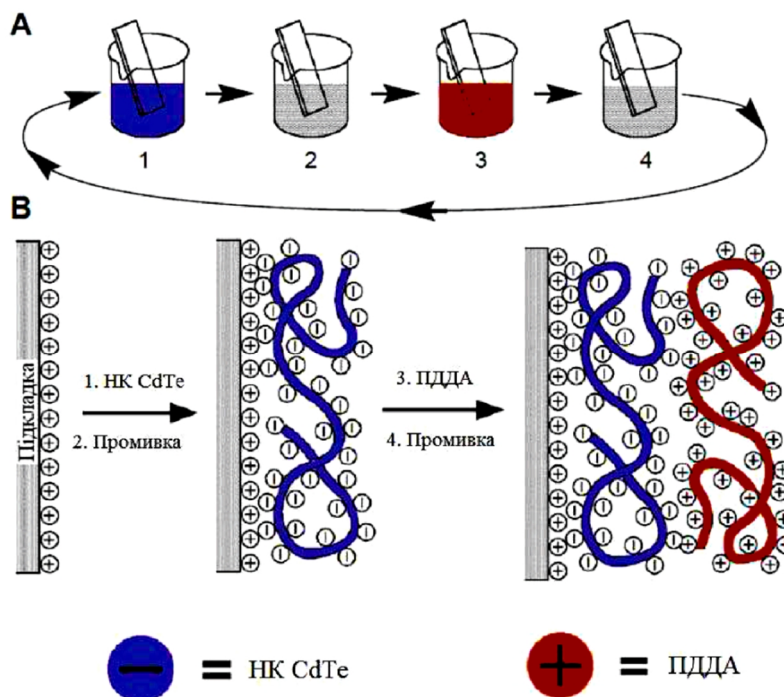


Рис. 7. Схематичне зображення циклічного процесу пошарового осадження плівок з колоїдних розчинів нанокристалів CdTe [29].

оболонка (рис. 6).

Тип 1. Широкозонний напівпровідник є оболонкою, вузькозонний – ядром, співвідношення між ширинами забороненої зони показано на (рис 6). Більш широкозонний напівпровідник виконує роль пасиватора поверхневих станів і локалізує електрон-

діркову пару всередині ядра. Даний підхід використовується для збільшення ефективності люмінесценції.

Тип 2. Ширини заборонених зон напівпровідників можна співставити, проте краї зон зсунуті один відносно одного. Фотозбудженням

носіям заряду енергетично вигідно перебувати в різних частинах такого нанокристалла, наприклад, електрону вигідно перебувати в оболонці, дірці - в ядрі (або навпаки). КТ ядро-оболонка типу 2 демонструють просторове розділення носіїв заряду і можуть бути цікаві для створення систем з великим часом життя фотозбудженої електрон-діркової пари. Іншим ефектом є зменшення ефективної ширини забороненої зони (ширина забороненої зони визначається різницею енергій краю зони провідності матеріалу оболонки і краю валентної зони матеріалу ядра) і зміщення максимуму люмінесценції в червону область.

Для отримання КТ типу "ядро-оболонка" застосовуються різні методики. Ключовими вимогами до таких методик є такі: ідеальний метод повинен давати тільки наночастинки типу "ядро-оболонка", а не наночастинки твердого розчину; ріст шару оболонки повинен бути рівномірним для отримання монодисперсних нанокристалів типу "ядро-оболонка".

Утворення гетероструктур типу "ядро-оболонка" вперше продемонстровано в роботі [28] на прикладі наночастинок CdSe/ZnS і ZnS/CdSe (рис. 7). Такі наночастинки отримуються в результаті контрольованого осадження молекул напівпровідника одного типу (оболонка) на попередньо синтезовані наночастинки іншого типу (ядро). Синтез оболонки здійснюють в колоїдному розчині методами, синтезу однокомпонентних наночастинок. Кристалічні оболонки на нанокристалічному ядрі ростуть незважаючи на те, що сталі ґратки в CdSe й ZnSe відрізняються на 13 %.

Синтезовані також наступні наночастинки типу "ядро-оболонка": HgTe/CdS, ZnS/ZnO й ZnO/ZnSe, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> й TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnO. Подібні гетеронаночастинки можуть бути, в свою чергу, покриті шаром ще одного напівпровідника.

### III. Методи синтезу

Синтез наноматеріалів контрольованого розміру і форми відіграє вирішальну роль в області нанотехнологій. З тих пір, як первинні дослідження їхніх властивостей почалися в 1980-х роках, напівпровідникові нанокристали (так-звані квантові точки (КТ)) продемонстрували багато різноманітних властивостей, характеристик і потенційних застосувань. Мікромасштабні і більші напівпровідникові кристали мають електронні та оптичні властивості, які залежать від їх об'ємних зонних структур. Коли розмір цих кристалів зводиться до нанорівня, вони по суті стають молекулою, і це призводить до унікальних властивостей, які відрізняють нанокристали від їх об'ємних аналогів. Найголовніше в КТ певні властивості більше не залежить від їх зонної структури, а лише від розміру і форми. Наприклад, у випадку CdS, ширина забороненої зони може набувати значень між 4,5 (275 нм) і 2,5 еВ (450 нм), так як їх розмір варіюється від макро- до молекулярного рівня. Енергія вище забороненої зони,

необхідна для додавання надлишкового заряду також зменшується на 0,5 еВ. Цей діапазон в фундаментальних властивостях матеріалу відкриває подальші можливості простежити еволюцію електронних і оптичних властивостей речовини від сипучого матеріалу до атомного кластера.

В даний час є досить велика кількість способів синтезу КТ. Це можуть бути підходи, засновані як на "дробленні" речовини (зверху вниз), так і на "виросливанні" КТ (від низу до верху). Нижче розглянуті методи одержання колоїдних КТ-нанокристалів напівпровідника, покритих шубою з молекул стабілізатора. Для синтезу колоїдних КТ використовуються хімічні методи, засновані на рості нанокристалів. В загальному синтез якісних нанокристалів з вузьким розподілом за розмірами представляє певні труднощі. КТ найкращої якості отримані шляхом збільшення в неполярних середовищах - методом, запропонованим С.В. Murtay в 1992р. і поклав початок бурхливому зростанню інтересу до колоїдних КТ.

- Синтез колоїдних КТ в неполярних середовищах

Метод колоїдних квантових точок в неполярних середовищах має ряд безсумнівних переваг:

1. можливість контролю процесу росту КТ
2. хороша пасивація поверхневих станів КТ
3. вузький розподіл за розмірами (на рівні 5-8%)
4. можливість подальшого виділення і очищення КТ.

- Відсутність матриці.

Розроблений на даний момент різновид даного методу включає синтез в координуючому розчиннику і синтез з координуючим прекурсором:

- Синтез в висококиплячому стабілізованому розчиннику (наприклад, триоктилфосфін оксид) [30].

Прекурсори - деметилкадмій і триоктилфосфін халькогенід.

- Синтез в висококиплячому інертному розчиннику (не координуючий розчинник, наприклад дифеніловий ефір) з використанням стабілізуючих прекурсорів (наприклад олеат кадмію) [31]

У колоїдному синтезі можна виділити три основні стадії:

- 1) нуклеація;
- 2) зростання зародків;
- 3) стадія дозрівання Освальда;

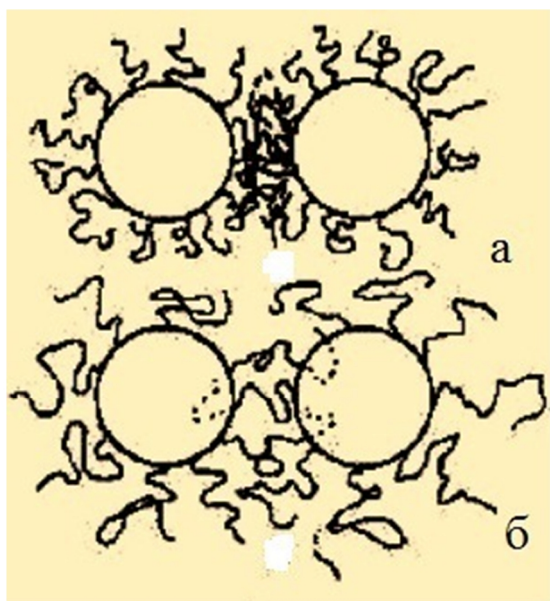
1. Стадія нуклеації в перенасиченому розчині.

Відповідно до класичної теорії зародкоутворення нуклеація відбувається спонтанно: в деяких нестабільних ділянках перенасичені розчину молекули або іони розчиненої речовини самі по собі здатні кристалізуватися, утворюючи зародки. Гомогенна нуклеація обумовлена термодинамічно, оскільки перенасичений розчин нестабільний по енергії [32].

2. Стадія зростання зародків.

Колоїдна теорія при інтерпретації явищ, пов'язаних з ростом кристалів, виходить із зв'язку між формою кристала і поверхневою енергією всіх його граней. Згідно дифузійному трактуванню росту кристалів, процес утворення кристалічної грані протікає з великою швидкістю і залежить тільки від





**Рис. 8.** Механізми, які протидіють зближенню колоїдних частинок за рахунок локального збільшення концентрації (а) і за рахунок механічного відштовхування (б).

швидкості дифузії. Оскільки процес є дифузійним, основний параметр для його регулювання є температура [33].

### 3. Дозрівання Оствальда

Коли реагенти вичерпані через зростання частинок починається процес дозрівання Оствальда, при якому великі частки продовжують рости за рахунок розчинення дрібніших, зменшуючи поверхневу енергію системи. При цьому відбувається дефокусування. При зменшенні ступеня перенасичення критичного розміру зародки ростуть і частки менші за критичний розмір розчиняються. Якщо реакцію швидко зупинити на цій стадії частки матимуть широкий розподіл за розмірами. На етапі дозрівання Оствальда неможливо отримати монодисперсні частки. Розмір, який залишається після повного зникнення перенасичення частинок можуть досягати декількох мікрометрів, тому нанокристали з хорошим розподілом за розмірами можна отримати лише при вибуховій нуклеації і зупинці реакції швидко після її закінчення і до початку дозрівання Оствальда. Для вибухової нуклеації необхідно створювати високу ступінь перенасичення.

### Стабілізація частинок.

Важливим є питання стабілізації золю. Необхідно досягти не тільки заданої дисперсності, а й стабілізувати властивості розчину в часі. Цього можна домогтися за рахунок зменшення енергії поверхневого натягу на межі поділу фаз, що веде до присутності в системі крім дисперсійного середовища і дисперсної фази ще одного компонента - стабілізатора дисперсної системи. Адсорбуючись на межі поділу фаз, він створює структурно-механічний бар'єр і таким чином перешкоджає агрегації. Саме вдалий вибір стабілізатора має вирішальне значення в колоїдному синтезі КТ. Вимоги до стабілізатора

ставляться досить високі: по-перше, він повинен запобігати агрегації частинок дисперсної фази. По-друге, не перешкоджати дифузному росту КТ. По-третє, орієнтуючись на поверхні колоїдні частинки, молекули стабілізатора повинні бути міцно з нею пов'язані ковалентним зв'язком з одного боку, в той час як вільний кінець молекули повинен мати сильну спорідненість до розчинника, тобто у дисперсійному середовищі, забезпечуючи тим самим досить високу «розчинність» КТ, рис.8 І по-четверте, молекули стабілізатора повинні пасивувати поверхню КТ, усуваючи обірвані зв'язки і локалізувати всередині неї носії заряду.

### Розмірно-селективне осадження.

«Розчинність» КТ різного розміру різна. На цьому явищі заснований метод розмірно-селективного осадження. Більші частинки можна осадити і отримати розчин практично однакових за розміром частинок. В даний час вдається відокремити квантові точки з діаметрами, які відрізняються тільки на кілька відсотків [30]. Отримана дисперсія середнього розміру складає 5-10% в залежності від складу використовуваного напівпровідника.

## IV. Застосування квантових точок

КТ мають великий потенціал практичного застосування. Перш за все це пов'язано з можливістю контролювано варіювати ефективну ширину забороненої зони при зміні розміру. При цьому будуть змінюватися оптичні властивості системи: довжина хвилі люмінесценції, область поглинання. Друга практично важлива особливість квантових точок – це можливість існувати у вигляді золей (розчинів). Це дозволяє легко отримати покриття із плівок КТ оптимальними методами, чи наносити КТ за допомогою струменевого друку на будь-які поверхні. Всі ці технології дозволяють уникнути при створенні пристроїв на основі КТ дорогих вакуумних технологій, традиційних для мікроелектронної техніки. Також за рахунок розчинних технологій можна вводити квантові точки в потрібні матриці та створювати композитні матеріали.

Можливість варіювання довжини хвилі люмінесценції є принциповою перевагою для створення нових лазерних середовищ. В існуючих лазерах довжина хвилі люмінесценції є фундаментальною характеристикою середовища і можливості її варіювання обмежені (лазери зі змінною довжиною хвилі використовують властивості резонаторів і більш складні ефекти). Інша перевага квантових точок - висока фотостійкість в порівнянні з органічними барвниками. КТ демонструють поведінку неорганічних систем.

Можливість варіювання довжини хвилі люмінесценції і легкість створення тонких шарів на основі КТ представляють великі можливості для створення світловипромінюючих приладів з

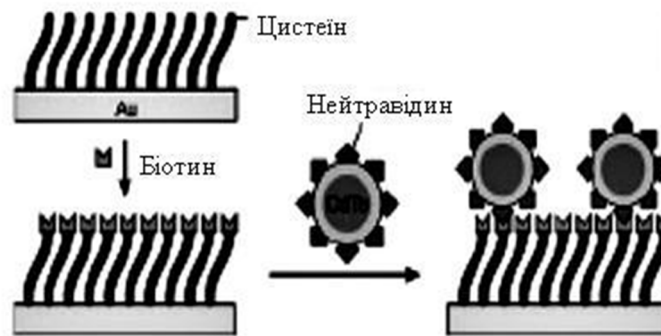


Рис. 9. Збірка електрохімічного сенсора на основі квантових точок CdTe

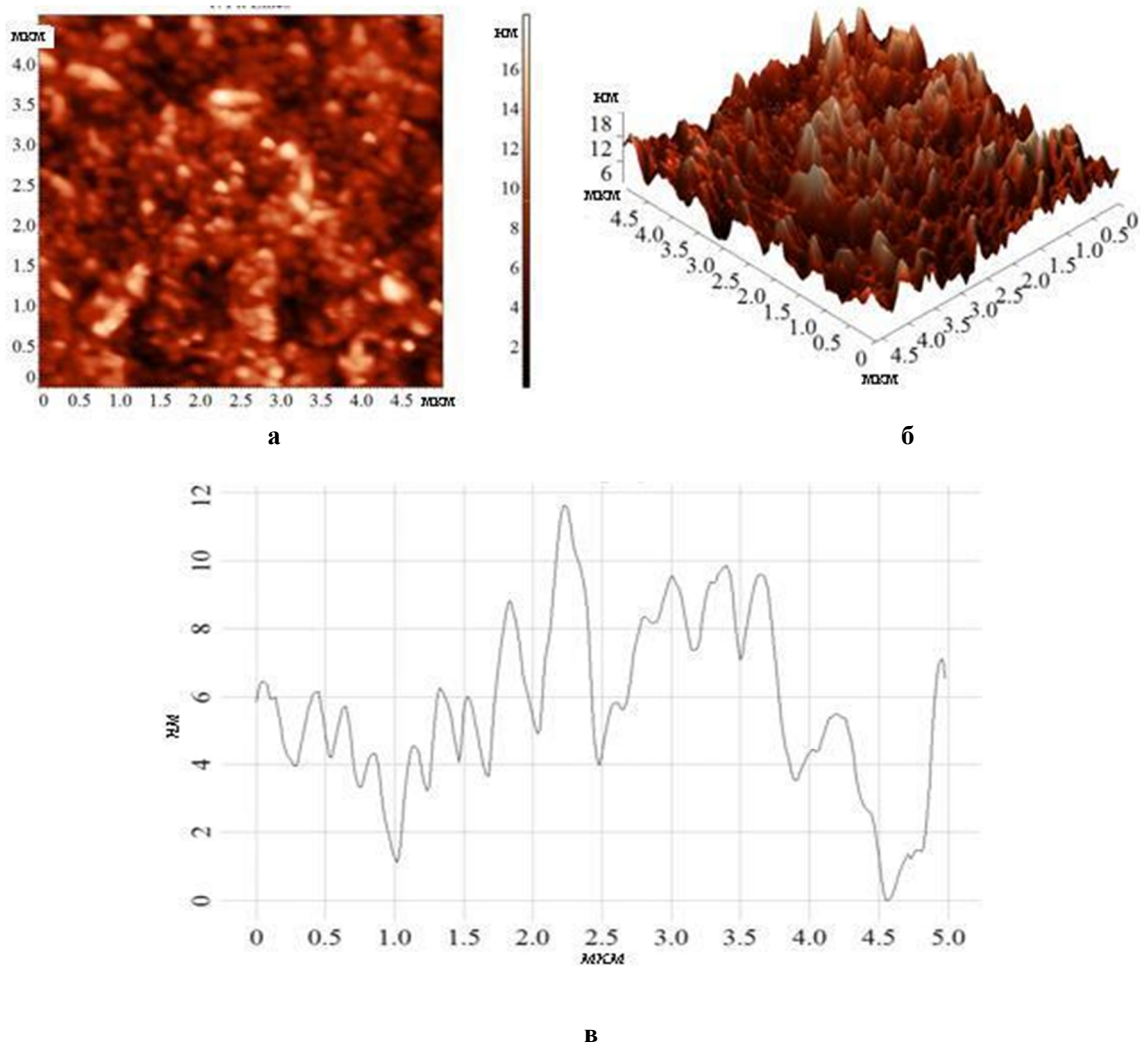


Рис. 10. АСМ-зображення отриманих плівок ZnO а) 2D, б) 3D, в) профіль поверхні.

електричним збудженням - світлодіоди. Більше того, особливий інтерес представляє створення панелей плоских екранів, що вельми актуально для сучасної електроніки.

Створення сонячних батарей є однією з перспективних галузей застосування колоїдних КТ. На даний момент найбільш високим коефіцієнтом перетворення (до 25 %) володіють традиційні батареї на кремнії. Однак вони досить дорогі і існуючі

технології не дозволяють створювати батареї великої площі (це є надто дороге виробництво). У 1992 р М. Gratzel [34] запропонував підхід до створення сонячних батарей, заснований на використанні матеріалів з великою питомою поверхнею (наприклад, нанокристалічний  $TiO_2$ ). Активізація до видимого діапазону спектра досягається додаванням фотосенсибілізатора (деякі органічні барвники). КТ можуть прекрасно виступати в ролі

фотосенсибілізатора, оскільки дозволяють керувати положенням смуги поглинання. Іншою важливою перевагою є високий коефіцієнт екстинкції (можливість поглинання значної частки фотонів в тонкому шарі) і висока фотостабільність, властива неорганічному ядру.

Використання масивів КТ в якості провідних шарів в мікроелектроніці вельми перспективне, оскільки можливе використання простих і дешевих «розчинів» технологією нанесення. Однак, можливість застосування обмежена на даний момент надзвичайно високим ( $\sim 10^{12}$  Ом \* см) опором шарів з КТ [35]. Однією з причин є велика відстань між індивідуальними квантовими точками, яку складають при використанні стандартних стабілізаторів типу тріоктилфосфін оксиду або олеїнової кислота від 1 до 2 нм, що занадто великі для ефективного тунелювання носіїв заряду.

Створення флуоресцентних міток на основі КТ є вельми перспективним. Можна виділити наступні переваги КТ перед органічними барвниками: можливість контролю довжиною хвилі люмінесценції, високий коефіцієнт екстинкції, розчинність в широкому діапазоні розчинників, стабільність люмінесценції до дії навколишнього середовища, висока фотостабільність. Також можна відзначити можливість хімічної або навіть біологічної модифікації поверхні КТ, що дозволяє здійснити селективне з'єднання з біологічними об'єктами [36].

Впровадження у виробництво хіміо- та біосенсорів є предметом інтенсивних досліджень в області квантових точок. У таких сенсорах КТ є невід'ємною частиною системи. Інтерес до лазерів на основі КТ в значній мірі був мотивований ранніми теоретичними роботами, в яких був передбачений ряд їх переваг у порівнянні з лазерами на основі квантових дрітків, квантових ям і об'ємних матеріалів: нижча гранична щільність струму, її більш висока температурна стабільність, більш високе підсилення. Однак, згодом детальний теоретичний аналіз показав, що переваги лазерів на КТ можуть бути реалізовані тільки при ретельній оптимізації як характеристик ансамблю самих точок (щільність, розкид за розміром, глибина локалізації основного стану і т.д.), так і конструкції лазера (товщина хвилеводу, профілі легування і т.д.). У зв'язку з цим, розробка методів управління характеристиками масиву КТ, досягнення глибокого розуміння фізичних властивостей оптоелектронних приладів на КТ і оптимізація їх параметрів є надзвичайно важливим і актуальним завданням. В останні роки значно зріс дослідницький інтерес до напівпровідникових гетероструктур InAs/GaAs з нульвимірними напруженими нанооб'єктами InAs (квантовими точками (КТ)) [37, 38, 39]. Такі нанооб'єкти мають високий квантовий вихід фотолюмінесценції і є перспективним матеріалом для створення лазерів у близькій інфрачервоній області спектру [40], яку можна змінювати параметром деформації; *p-n*-структур на напруженій гетеромежі

КТ - матриця; квантових комп'ютерів [41] та багатомодового лазера на основі КТ легованих різними домішками.

Приклади сенсорів на основі КТ, які повністю працюють в електрохімічному режимі рідко зустрічаються в літературі, через труднощі, пов'язані з електрохімією експерименту напівпровідникових нанокристалів. Таким чином, електрохімічні сенсори на основі квантових точок спираються на фрагмент нанокристалу як інтегрований компонент, здатний підвищити електрохімічний сигнал, а не експлуатувати електрохімічний сигнал КТ для функції зчитування. Такі сенсори, як правило, призначені для цільових молекул, які мають біологічну активність.

Електрохімічні сенсори для виявлення нейтравідину, які ґрунтуються на CdTe квантових точках були описані у [42]. Квантові точки CdTe були синтезовані в воді, і піддавались подальшій обробці з метою введення кінцевих карбоксильних груп на поверхню, що в кінцевому підсумку пропонують точку осідання для нейтравідинової сполуки.

Підготовлені КТ активували 1-етил-3-(3-диметиламінопропілом) карбодіїмідом і 4-гідроксісукцинімідом, і нарешті змішали з розчином нейтравідину, щоб досягти з'єднання. Золотий електрод був модифікований з самозібраного моношару цистеміну, згодом біотинільований. Сполуки КТ – нейтравідин були захоплені на верхівці модифікованого електрода завдяки здатності біотину розпізнавати нейтравідин. Формування вузла сенсора контролювали за допомогою експериментів імпедансу і вимірювань атомно-силової мікроскопії.

В кінці, захоплені КТ розчиняли в розчині кислоти, щоб викликати вивільнення іонів  $Cd_2^+$ , кількість яких було визначено за допомогою анодної інверсійної вольтамперометрії. Було виявлено залежність інтенсивності піку від концентрації сполуки КТ- нейтравідин і від ступеня їх зв'язування на поверхні електрода. У даній системі КТ відіграють вирішальну роль посилення поточного сигналу, чого не спостерігалося в контрольованих експериментах (при відсутності КТ).

Селективність сенсора була продемонстрована конкуруючими аналізами з іншими білками (пероксидозою хрому, гемоглобіну і міоглобіну), які не призводять до зміни сили струму, що спостерігається для нейтравідину (рис. 9). Специфічність сенсора заснована на протіканні специфічних і сильних взаємодій, які відбуваються між нейтравідином і біотином (ця пара рецептор-субстрат має постійну стабільність, високу як  $10^{15}$  м<sup>-1</sup>). Крім того, сигнал сенсора був доведений, лінійно, становить від 0,5 до 100 нг/л з межею виявлення до 0,5 нМ.

Світло-контрольований електрохімічний сенсор на основі КТ [43]. Складається з напівпровідника в поєднанні з ізолюючим шаром. Через наявність останнього, пристрій цього типу показує дуже погану провідність. Проте, провідність змінного струму,

може бути збільшена шляхом освітлення пристрою модульованим світлом, тим самим створюючи електронно-діркові пари. Опромінена ділянка поверхні пристрою визначає активну точку, де може протікати фотострум. Використання точкового джерела випромінювання забезпечує високу просторову роздільну здатність (кілька мікрон), незважаючи на той факт, що фотострум тече також в безпосередній периферії освітленої області, де електронно-діркові пари добре генеруються.

Зокрема, КТ різного розміру і складу, покриті дитіол-лігандом, іммобілізували на золотому електроді шляхом інкубації або спін-покривання. Генерацію фотоструму було досягнуто шляхом локальної подачі потенціалу на електрод і опроміненні його з сфокусованою світловою плямою, отриману від загальної лампи і лінзи. Вимірювання фотоструму проводилися з використанням потенціостата, використовуючи золоту плівку в якості робочого електрода. Ефект матеріалу КТ і поверхню іммобілізації на фотострумів дрейфу, шум, і вплив освітлення фотоструму були випробувані з метою оптимізації підготовки пристрою. Дійсно, виявлено сильну залежність сенсорних характеристик на основі КТ прикріплених до електрода.

Амперометричний біосенсор [44]. був побудований функціоналізацією склоподібного вуглецевого електрода з декількома стінками вуглецевих нанотрубок, прикрашених золотими наночастинками. Модифікований СВЕ додатково розроблений шляхом ковалентного приєднання КТ CdTe з тіоловими покриттями, на якому був іммобілізований фермент метилпараціону. Елемент золота у вуглецеві нанотрубки був введений, як для збільшення площі поверхні так і для каталізу ферментативної реакції, таким чином, забезпечуючи синергетичний ефект на посилення сигналу. У вольтамперограмах метилпараціону проявляється анодний пік, пов'язаний з окисненням *p*-нітрофенолу, продукт гідролізу, що каталізує метилпараціон. Анодний пік зростає при збільшенні концентрації метилпараціона. Сенсор показує низьку межу виявлення, (1,0 нг/мл) і високу селективність для виявлення фосфорорганічних сполук, що містять P-S зв'язок.

Важливою особливістю сенсора є можливість повторного використання, що робить його придатним в принципі, для безперервного моніторингу.

Конструювання хіміо- та біосенсорів є предметом інтенсивних досліджень в області КТ. У таких сенсорах КТ або з'єднані з іншими компонентами і, отже, вона є інтегрованою частиною системи, або вони просто розчиняються в тому ж середовищі аналіту або інших хімічних речовин, необхідних для розробки сигналу біосенсорів. Перше застосування електротермічного генерування хімілюмінесценції, що виникає з квантових точок, було повідомлено в 2004 році Zou і Ju. Були використані нанокристали CdSe, які були депоновані на вершині парафінового - просочення графітового електрода. Підготовлений сенсор був використаний для виявлення перекису водню в умовах зменшення

концентрації аж до 0,1 рМ. Оперативний механізм сенсора залежить від здатності аналіту виступати в якості електрохімілюмінесцентного сореагента.

Принцип дії напівпровідникових газових сенсорів заснований на зміні електропровідності напівпровідникового газочутливого шару при хімічній адсорбції на його поверхні газів. Ця обставина дозволяє ефективно використовувати їх у приладах протипожежної сигналізації, а також в сигналізаторах небезпечних для людини концентрації токсичних газів, де вони можуть розглядатися як альтернативні пристрої поряд з існуючими в даний час оптичними, тепловими та електрохімічними сигналізаторами. Основними матеріалами чутливих елементів таких сенсорів, є напівпровідникові оксиди металів [45, 46] і металовмісні органічні полімери [47]. Перераховані матеріали мають прийнятну чутливість до змін складу навколишнього газового середовища.

Серед широкого ряду оксидів металів, як матеріал для газових сенсорів особливий інтерес представляє оксид цинку (ZnO) [48]. Інтерес обумовлений такими властивостями оксиду цинку, як хімічна інертність, тимчасова стабільність, стійкість до атмосферного впливу, високої чутливості до токсичних і вибухонебезпечних газів [48, 49]. Відомі різні типи газових сенсорів на основі оксиду цинку: сенсори на товстих і тонких плівках, на наночастинках і нанотрубках [49]. При цьому показано, що чутливість матеріалу пропорційна відношенню площі поверхні до його обсягу.

Нанокристалічні плівки ZnO наносили на підкладку з ситаллу методом високочастотного реактивного магнетронного розпилення на установці VOC Edwards Auto 500 [50]. Використовували мішень Zn 99,999 % чистоти. Розпилення проводили в атмосфері суміші кисню і аргону. Вміст кисню в газовій суміші становила 20, 50 і 80 %; потужність магнетронного розряду - 100, 125 і 150 Вт; робочий тиск в процесі розпилення - 0,2, 0,5 і 0,8 Па; варіювалася температура попереднього підігріву. Товщину отриманих плівок підтримували на рівні  $60 \pm 4$  нм. Дослідження газочутливих характеристик отриманих плівок проводили на стенді для вимірювання газочутливості. У його склад входить камера з можливістю напуску газу і його вентиляції, температурний столик, що забезпечує нагрів до заданої температури, і контрольно-вимірвальна система.

Мікроскопічні дослідження показали, що отримані плівки ZnO однорідні, при цьому значення розміру зерен лежать в діапазоні від 50 до 250 нм.

До оптичних сенсорів можна віднести нанофотонний сенсор на основі квантово-розмірних детекторних структур для визначення ПАВ у водних об'єктах доквілля. Принципи нанофотоники реалізуються в даному пристрої шляхом застосування впорядкованих мономолекулярних шарів напівпровідникових КТ типу CdTe, що наносять методом Лангмюра-Блоджетт (ЛБ) на робочий електрод сенсора. Базовими принципами нанофотоники є просторове обмеження на нанорівні взаємодії фотонів та електронів, що знаходяться у

квантовому об'єкті. Вирішення цієї задачі здійснюється за допомогою відповідних рівнянь Шредінгера зі знаходженням хвильових функцій та значення енергії квантової системи.

Нанопотонний сенсор в якості детекторних елементів містить впорядковані моношари наноматеріалів, які наносяться за допомогою метода ЛБ наноматеріали представляють собою КТ типу CdTe.

Головними перевагами КТ при їх застосуванні як детекторів у порівнянні з органічними люмінофорами є їх фотохімічна стабільність, вузький спектр випромінювання, оптичне та неоптичне (при рекомбінації носіїв заряду) збудження, високі квантовий вихід та інтенсивність люмінесценції, залежність спектра люмінесценції від розмірів КТ. Зі зменшенням розмірів ядра КТ максимум довжини хвиль поглинання та випромінювання становляться меншими [51]. Таким чином, змінюючи радіус ядра КТ, можна переналаштовувати не тільки довжину хвилі випромінювання, але й визначати інші аналіти.

Для КТ, як і для більшості органічних молекул, характерні процеси окиснення та відновлення. Електрохімія розчинених у відповідному розчиннику КТ засновується на переносі заряду (електрона) між електродом та КТ з утворенням заряджених часток, аналогічних іон-радикалам органічних молекул.

Рекомбінація аніон- та катіон-радикалів даної КТ може привести до утворення електрон-збудженого стану КТ, випромінювальна дезактивація якого представляє оптичний аналітичний сигнал сенсора.

Для коректного вибору розміру КТ можна скористатися квантово-механічним методом розрахунку, використовуючи напівемпіричний розширений метод Хартрі-Фока за допомогою математичних та квантово-хімічних програм.

Розроблений нанопотонний сенсорний пристрій представляє собою проточну комірку з двома електродами – робочим та допоміжним. Робочий електрод представляє оптично прозору скляну підкладку, яка для забезпечення електропровідності модифікована прозорим струмопровідним покриттям  $In_2O_3$ . На останнє наносять впорядкований мономолекулярний шар за допомогою метода ЛБ напівпровідникові КТ. Модифікація робочого електрода КТ не лише значно зменшує кількість витратних реагентів, але й дає можливість багаторазового використання сенсорного пристрою.

Магнітні сенсори сьогодні використовуються у багатьох технічних системах, зокрема і в сучасних протитанкових ракетах. Носії інформації, побудовані на основі магніторезистивних структур стійкі до температурних перепадів, іонізуючого та радіаційного випромінювання, тому є перспективними для використання в мікропроцесорних системах наведення сучасних боеголовки. Сенсори аномалії магнітного поля також використовують в системах контролю морських кордонів, оскільки у водному просторі збурення магнітного поля не може мати випадковий характер, а зумовлено появою великих феромагнітних об'єктів,

які рухаються в немагнітному середовищі.

Магнітні датчики чисельно реєструють ці збурення фонового магнітного поля Землі, а сучасні методи цифрової обробки аналогових сигналів дозволяють з доволі високою точністю визначити масу, напрям та швидкість вищезазначених об'єктів [52].

Магніторезистивні структури – об'єкти, які мають здатність змінювати свої вольт-амперні характеристики в залежності від зміни зовнішнього магнітного поля. Сенсори на основі магніторезистивних структур мають високу чутливість до змін магнітного поля.

Сучасні біосенсори - це аналітичні пристрої, в яких для визначення компонентів проби використовуються високоспецифічні хімічні реакції, каталізуються ферментами, імунохімічні реакції або реакції, що проходять в органелах, клітках або тканинах.

Основна функція біосенсора - конвертувати високоспецифічні біохімічні процеси в аналітичний сигнал, який вловлюється детектором і служить джерелом інформації про якісний і кількісний вміст одного або декількох біоаналітів в досліджуваній пробі. Існує кілька класифікацій біосенсорів за різними ознаками.

Виділяють два основні класи біосенсорів - ферментні та афінні біосенсори. Афінні біосенсори включають в себе ДНК-сенсори і імуносенсор. Головна відмінність полягає в природі аналітичного сигналу. У ферментних біосенсорах аналітичний сигнал відображає швидкість перетворення субстрату під дією ферменту і досягає максимуму в перші хвилини протікання реакції. Після цього інтенсивність сигналу різко знижується. В основі роботи афінних біосенсорів лежать оборотні біохімічні реакції за типом «антиген-антитіло» і «ДНК-білок». У цьому випадку максимальний аналітичний сигнал спостерігається при досягненні рівноваги біохімічної реакції.

Ферментні сенсори - один з найпоширеніших типів біосенсорів, з унікальною структурою і властивостями ферментів - селективних каталізаторів біологічних процесів.

Виділяють дві групи ферментних біосенсорів: каталітичні (субстратні) і інгібіторні [53]. Каталітичні або субстратні біосенсори засновані на безпосередній взаємодії ферменту, іммобілізованого на підкладці або планшеті, і субстрату з утворенням продукту реакції, діленням енергії і низькомолекулярної речовини (наприклад, перекису водню). В даному випадку можна виділити один або кілька аналітичних сигналів і способів їх детектування. Принцип дії інгібіторних біосенсорів полягає в інгібуванні субстратом активності ферменту. Аналітичним сигналом в даному випадку є ступінь зниження активності ферменту (ступінь інгібування). Інгібування активності ферменту може бути як специфічним, внаслідок взаємодії з субстратом, так і неспецифічним через наявність в пробі сильних кислот, підстав, органічних розчинників, а також впливу високої температури,



радіації і т. д.

Основна проблема при розробці та використанні ферментних сенсорів - іммобілізація ферменту на поверхні трансдьюсера. Багато ферментів надзвичайно лабільні і фізичної сорбції часто буває недостатньо для міцного утримування. Хімічні способи іммобілізації можуть привести до часткової або повної втрати ферментативної активності [54]. Застосування наноматеріалів на основі вуглецю [55] або металів [56] за рахунок розвиненої поверхні і низького опору дозволяє більш міцно закріпити фермент на підкладці і поліпшити чутливість сенсора. Труднощі можливі і при аналізі багатокомпонентних систем, оскільки такі домішки в матриці як важкі метали, деякі органічні з'єднання також можуть бути причиною зниження або повного зникнення каталітичної активності ферменту.

Бікаталітичні ферментні сенсори, засновані на детектуванні інтегрального показника активності ферменту і каталітичної активності небіологічного компонента по відношенню до визначеного компоненту, дозволяють істотно покращити чутливість детектування [57].

Одним із сучасних напрямків розвитку ферментних сенсорів є розробка біосенсорів на основі неорганічних каталізаторів і ферментоподібних комплексних сполук. Автори [58] розробили каталітичний бесферментний сенсор на основі органічних комплексних з'єднань нікелю для визначення креатиніну. Сигнали електроокиснення визначених компонентів реєстрували амперометрично.

ДНК-сенсори. Відмінною рисою даної групи біосенсорів є використання в якості біологічного компонента фрагмента ДНК. Принцип дії ДНК-сенсорів заснований на комплементарній взаємодії між одноланцюговими ділянками ДНК компонента аналізованої проби і рецептора відомої будови.

Найбільш перспективними серед біосенсорів для визначення бактеріальних патогенів є сенсори і методи, в основі яких лежить використання імунореакції.

Для застосування в біоаналізі найбільш часто використовують наночастинки складаються з «неорганічного» ядра і полімерної оболонки. Часто в якості ядра виступає неорганічний матеріал, що виявляє магнітні властивості, а полімерна оболонка, модифікована різними функціональними сполуками, дозволяє отримувати сигнал від нанокompозиту. Для отримання подібних нанокompозитів, в основному, застосовують фізичну інкапсуляцію.

Даний метод полягає в одностадійній або послідовній адсорбції полімеру на зарядженій наночастинці. Адсорбція регулюється головним чином процесами електростатичної взаємодії і реалізуються за допомогою заряджених груп, або специфічними взаємодіями (наприклад, іон-іонна взаємодія, комплексоутворення, диполь-дипольна взаємодія і т.д.). Основна мета такого методу полягає у фізичному залученні неорганічних наночастинок всередину зарядженого полімеру, в кінцевому рахунку, що утворює оболонку нанокompозитних частинок. Іноді проводять багатостадійну процедуру

пошарового нанесення покриття. Таким чином часто інкапсулюють КТ, наприклад, покриваючи наночастинки полісахаридом за допомогою електростатичного взаємодії [59].

Полімеризація є одним з найбільш широко використовуваних методів створення покриття на поверхні наночастинок. В процесі мікроемульсійної полімеризації для отримання ідентичних субмікронних крапельок мономера, які перетворюються в стабільні колоїдні частинки, здійснюють інтенсивне перемішування фаз. Мономер в більшості випадків є ліпофільною речовиною, диспергованою у водному розчині ПАР. Велика площа поверхні дрібних крапель мікроемульсії (субмікронних розмірів) підвищує їх здатність захоплювати зростаючі радикали, які генеруються використовуваним ініціатором. Отже, кожна крапля перетворюється в мікрореактор, в якому відбувається полімеризація. На заключному етапі кожна крапля перетворюється в тверду частку. На відміну від звичайної емульсійної полімеризації, в мікроемульсійній не відбувається дифузія мономера через безперервну дисперсну фазу, що дозволяє домагатися отримання монорозмірних частинок. Велика кількість робіт присвячена покриттю неорганічних наночастинок полімером шляхом радикальної мікроемульсійної полімеризації. У літературі описано подібне покриття наночастинок: оксиду титану ( $TiO_2$ ), карбонату кальцію ( $CaCO_3$ ), часток кам'яного вугілля, ZnO, КТ (CdSe / CdS) і оксиду заліза ( $Fe_3O_4$ ) [60].

Метод Штобера є одним з найбільш простих методів, який дозволяє отримати на поверхні наночастинки міцне покриття з широкими можливостями для функціоналізації та подальшої модифікації. Простота синтезу також відіграє важливу роль в залученні уваги дослідників до цього класу матеріалів. До переваг методу [61], які дозволили знайти йому широке застосування в синтезі нанокompозитів, зокрема, відносяться:

- можливість створення різних структур з ультрадисперсною фазою;
- забезпечення високої чистоти як вихідного матеріалу, так і одержуваного продукту;
- гомогенність розподілу компонентів (в тому числі і невеликих добавок, що модифікують) і, як наслідок цього, можливість зниження мікронеоднорідності утворених з'єднань до молекулярного і іонного рівнів;
- можливість отримання нових кристалічних і аморфних фаз, матеріалів з катіонами в невластивих їм ступенях окислення, синтез яких традиційними методами скрутний або неможливий.

Гетероструктури з просторовим обмеженням носіїв заряду у всіх трьох напрямках (квантові точки) реалізують граничний випадок розмірного квантування в напівпровідниках, коли модифікація електронних властивостей матеріалу найбільш виражена. Електронний спектр ідеальної КТ являє собою набір дискретних рівнів, розділених областями заборонених станів, і відповідає електронного спектру одиночного атома, хоча реальна квантова точка може при цьому складатися з сотень тисяч



атомів.

систем обробки та зберігання інформації .

## Висновки

Зроблено огляд практичного застосування напівпровідникових наночастинок як матеріалів для різних видів сенсорів на їх основі, розглянуто різні методи отримання квантових точок, та їх властивості в залежності від умов синтезу, які показали, що квантово-розмірні ефекти відіграють ключову роль в оптоелектронних властивостях КТ. Енергетичний спектр КТ принципово відрізняється від спектра об'ємного напівпровідника. Матеріали, що володіють контрольованою люмінесценцією, зокрема на основі напівпровідникових нанокристалів, є перспективними як хімічні сенсори для флуоресцентної мікроскопії, в якості компонентів

**Бардашевська С.Д** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Будзуляк І.М.** – доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Будзуляк С.І.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник відділу напівпровідникових детекторів іонізуючого випромінювання;  
**Рачій Б.І.** – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;  
**Бойчук А.М.** - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] Р. Васильев , Д. Дирин, Квантовые точки: синтез, свойства, применение (ФНМ, Москва, 2007).
- [2] V. Klimov, Semiconductor and metal nanocrystals (Marcel Dekker Inc., New York, 2004).
- [3] S.V Gaponenko, Optical Properties of Semiconductor Nanocrystal (University Press Cambridge, 1998).
- [4] V. Klimov, Semiconductor and metal nanocrystals, (Marcel Dekker Inc., New York, 2004).
- [5] А.И. Гусев, Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Монография (Екатеринбург: УрО РАН, 1998).
- [6] M.T. Harrison., S.V Kershaw , M.G Burt, A.L Rogach, A Kornowski., A Eychmuller, H Weller, Pure and Applied Chemistry. 72, 295 (2000).
- [7] W.W., Yu, L.Qu , W. Guo W., X .Peng, Chemistry of Materials. 15, 2854 (2003).
- [8] M. Majumder , S. Karan , B Mallik , Study of steady state and time resolved photoluminescence of thiol capped CdS nanocrystalline powders dispersed in N,N-dimethylformamide ,Journal of Luminescence. 131, 2792 ( 2011).
- [9] C Unni, D. Philip, S.L Smitha, K.M. Nissamudeen, K.G Gopchandran, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 72, 827 (2009).
- [10] Y.J. Xi, Z.G. Ling, H.G. Rong, Microelectronic Engineering 66, 115 (2003).
- [11] Р.Б. Васильев, Д.Н Дирин, А.М Гаськов, Успехи химии 80(12), 1190 (2011).
- [12] Y. Mastai and G. Hodes, J. Phys. Chem. B 101, 2685 (1997).
- [13] Y. Masumoto, K. Sonobe, Phys. Rev. 56, 9734 (1997).
- [14] A.M. Kapitonov, A.P. Stupak, S.V. Gaponenko et al., J. Phys. Chem. 103, 10109 (1999).
- [15] A.I. Ekimov and A.A. Onushchenko, Sov. Phys.-Semiconductors 16, 775 (1982).
- [16] C.B. Murray, D.J. Norris, and M.G. Bawendi, J. Am.Chem. Soc. 115, 8706 (1993).
- [17] T. Xuan, J. Liu, R. Xie, H. Li, Z. Sun, Chemistry of Materials 27(4), 1187 (2015).
- [18] A. Uddin, C.C. Teo, Fabrication of high efficient organic/CdSe quantum dots hybrid OLEDs by spin-coating method, SPIE Proceedings. Organic Photonic Materials and Devices XV. 8622, 86220X (2013).
- [19] А.Г Витухновский, А.А Ващенко, Д.Н. Бычковский, Д.Н. Дирин, П.Н Тананаев, М.С. Вакштейн, Д.А. Коржонов, Физика и техника полупроводников 47(12), 1591 (2013).
- [20] О.В. Сторонський, В.М. Міца, Фізика і технологія наноб'єктів. Курс лекцій. Частина 1 (Ужгородський національний університет, Ужгород, 2009 р).
- [21] Б.Д. Сумм, Н.И. Иванова, Успехи химии 69(11), 995 (2000).
- [22] S.A Ivanov, A. Piryatinski, J. Nanda, S. Tretiak, K.R. Zavadil, W.O. Wallace, D. Werder, V.I. Klimov, J. Am. Chem. Soc. 129(38), 11708 (2007).
- [23] Ал.Л. Эфрос, Ф.Л. Эфрос, Физика и техника полупроводников 16, 1209 (1982).
- [24] M.L. Cohen M., J.R. Chelikowsky, Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors. Springer Berlin Heidelberg 273 (1988).
- [25] D. Schooss, A. Mews, A. Eychmuller, H. Weller, Phys. Rev. 49, 17072 (1994).
- [26] М.В. Ткач, О.М. Войцехівська, В.А. Головацький, О.М. Маханець, А.М. Гришук, Журн. фіз. досл. 10, 315 (2006).
- [27] Ю.В. Байбородин, Основы лазерной техники ( Вища Школа, 1981).
- [28] A.R. Kortan, R. Hull, R.L. Opila et al., J. Am. Chem. Soc. 112, 1327 (1990).

- [29] A. Rogach, *Semiconductor nanocrystal quantum dots. Synthesis, assembly, spectroscopy and application* ed. (Springer, New York, 2008).
- [30] C.B Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 8706 (1993).
- [31] C.B Murray, S Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T.A Betley, C.R. Kagan, *IBM J. Res. Dev.* 45, 47 (2001).
- [32] В.Б. Фенелонов, *Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов* (Новосибирск: Издательство СО РАН, 2002).
- [33] C.R. Bullen, P.V. Mulvaney, *Nanoletters* 4(12), 2303(2004).
- [34] .B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature* 353, 737 (1991).
- [35] C.A. Leatherdale, C.R. Kagan, N.Y. Morgan, S.A. Empedocles, M.A Kastner, Bawendi, *Physical Review B*, 62, 2669 (2000).
- [36] I.L. Medintz, H.T. Uyeda, E.R. Goldman, H.M. Mattuosi, *Nature Materials* 4, 435 (2005).
- [37] О.О. Даньків, Р.М. Пелешак, Б.М. Пелешак, *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*. Електроніка 482, 126 (2003).
- [38] Р.М. Пелешак, Г.Г. Зегря, О.О. Даньків, *УФЖ* 50(4), 395 (2005).
- [39] Р.М. Пелешак, О.О. Даньків, *УФЖ* 50(5), 495 (2005).
- [40] О.О. Даньків, Р.М. Пелешак, *Письма в ЖТФ* 31(16), 33 (2005).
- [41] О.О. Dan'kiv, R.M. Peleshchak, *Functional Materials* 13(1), 14 (2006).
- [42] D. Dan, J. Ding, Y. Tao, H. Li, Chen, X. *Biosens. Bioelectron.* 24, 863 (2008).
- [43] Z. Yue, W. Khalid, M. Zanella, A. Abbassi, A. Pfreundt, P. RiverGil, K. Schubert, F. Lisdat, W. Parak, *J. Anal. Biochem. Chem.* 396, 1095 (2010).
- [44] D. Dan, W. Chen, W. Zhang, D. Liu, H. Li, Y. Lin *Biosens, Bioelectron.* 25, 1370 (2010).
- [45] V. Kobrinsky, E. Fradkin, V. Lumelsky, A. Rothchild, Y. Komem, Y. Lifshitz, *Sensors and actuators B*. 148, 379 (2010).
- [46] В.В. Петров, Т.Н. Назарова, А.Н. Королев, А.Т. Козаков, Н.К. Плугогаренко, *Физика и химия обработки материалов* 3, 58 (2005).
- [47] И.С. Аль-Хадрами, А.Н. Королев, Т.В. Семенистая, Т.Н. Назарова, В.В. Петров, *Известия высших учебных заведений. Электроника* 1, 20 (2008).
- [48] V. Kobrinsky, E. Fradkin, V. Lumelsky, A. Rothchild, Y. Komem, Y. Lifshitz, *Sensors and actuators B*. 148, 379 (2010).
- [49] M. Tonezzer, R.G. Lacerda, *Sensors and Actuators B*, 150, 517 (2010).
- [50] Е.Ю. Гусев, В.А. Гамалеев, А.С. Михно, О.О. Мироненко, *Фундаментальные исследования* 11, 389 (2012).
- [51] *Електрохімічні та електрохемілюмінесцентні дослідження нанорозмірних частинок типу CdTe у водних розчинах: сб материалов 3-го Междунар. радиоэлектронного форума [Прикладная электроника. Состояние и перспективы развития], X.: ХНУРЕ. 4, 310 (2008).*
- [52] J. Lenz, A.S. Edelstein, *IEEE Sens. J.* 6, 631 (2006)
- [53] S. Bandyopadhyay, M. Cahay, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 1-2, 98 (2005).
- [54] E.W. Nery, L.T. Kubota, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 117, 551 (2016).
- [55] M.M. Rodriguez-Delgado, G.S. Alemón-Nava, J.M. Rodríguez-Delgado, G. Dieck-Assad, S.O. Martínez-Chapa, D. Barceló, R. Parra, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 74, 21 (2015).
- [56] J. Turan, M. Kesik, S. Soylemeza, S. Goker, S. Coskun, H.E. Unalan, L. Toppare, *Sensors and Actuators B: Chemical* 228, 278 (2016).
- [57] Ch. Wu, Z. Liu, H. Sun, X. Wang, P. Xu, *Biosensors and Bioelectronics* 79, 843 (2016).
- [58] A.N. Kozitsina, Zh.V. Shalygina, S.S. Dedeneva, G.L. Rusinov, G.M. Tolshchina, E.V. Verbitskiy, Kh.Z. Brainina, *Russian Chemical Bulletin* 58(6), 1119 (2009).
- [59] Y. Li, L. Fang, P. Cheng, J. Deng, L. Jiang, H. Huang, J. Zheng, *Biosensors and Bioelectronics* 49, 485 (2013).
- [60] L. Wu, B. Gao, F. Zhang, X. Sun, Y. Zhang, Z. Li, *Talanta* 106, 360 (2013).
- [61] X. Zhang, F. Zhang, H. Zhang, J. Shen, E. Han, X. Dong, *Talanta* 132, 600 (2015).

S.D. Bardasevska, I.M. Budzulyak, S.I. Budzulyak, B.I. Rachiy, A.M. Boychuk

## Semiconductor Quantum Dots as Materials for Lasers Based on Them

*VasylStefanykPrekarpathianUniversity, ShevchenkoStr., 57, Ivano-Frankivsk, 76025,  
Ukraine, e-mail: [svitlana.bardashevcka@gmail.com](mailto:svitlana.bardashevcka@gmail.com)*

Quantum dots (QDs) today belong to the central research objects of many scientific groups. The study of the properties of structures of small size is important both for the further development of electronics, and for the improvement of existing semiconductor devices. At present, there are many methods of obtaining QDs obtaining under the laboratory conditions: the method of ultrasonic grinding, molecular beam epitaxy, pulsed laser ablation, as well as using such methods of chemical synthesis as organometal synthesis, synthesis in reverse micelles, electrothermal synthesis, sol-gel synthesis, synthesis using thiol stabilizers, synthesis in a non-aqueous medium. Nowadays, the most promising methods are based on the use of the phenomenon of self-organization. These are molecular-beam epitaxy and colloidal chemistry methods, and the latter are used for synthesis of nanosized crystals. The band gap width and the energy of luminescence peak are determined by the size of the particles.

**Keywords:** quantum dots; hydrothermal synthesis, solvothermal synthesis; semiconductor quantum dots; quantum-dimensional effects.