

НОБЕЛОВА НАГРАДА ЗА ХЕМИЈА ВО 2023 ГОДИНА

Добитници на Нобеловата награда за хемија во 2023 год. се: Mounji G. Bawendi, Louis E. Brus и Алексеј И. Екимов за „откривање и синтеза на квантни точки“.



M. G. Bawendi



L. E. Brus



А. И. Екимов

Мунџи Г. Бавенди (Mounji G. Bawendi) е роден во 1961 год. во Париз, Франција. Докторирал во 1988 год. на Универзитетот во Чикаго (University of Chicago), САД, и е професор на Технолошкиот институт во Масачусетс (Massachusetts Institute of Technology – MIT) во Кембриџ, САД.

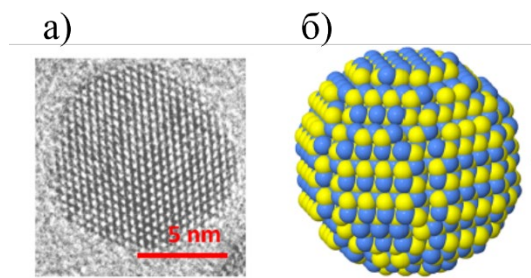
Луј Е. Брус (Louis E. Brus) е роден во 1943 год. во Кливленд, САД. Докторирал во 1969 год. на Универзитетот Колумбија (Columbia University) во Њујорк, САД, и е професор на истиот универзитет.

Алексеј И. Екимов (Алексей Иванович Екимов) е роден во 1945 год. во поранешниот СССР. Докторирал во 1974 год. на Физичко-технички институт Иоффе (Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе) во Санкт Петербург, Русија. Тој е поранешен главен истражувач на Институтот за нанокристална технологија (Nanocrystals Technology Inc.) во Њујорк, САД.

КВАНТНИ ТОЧКИ: ОТКРИВАЊЕ, СОВРЕМЕН РАЗВОЈ И ИДНИ ПРЕДИЗВИЦИ

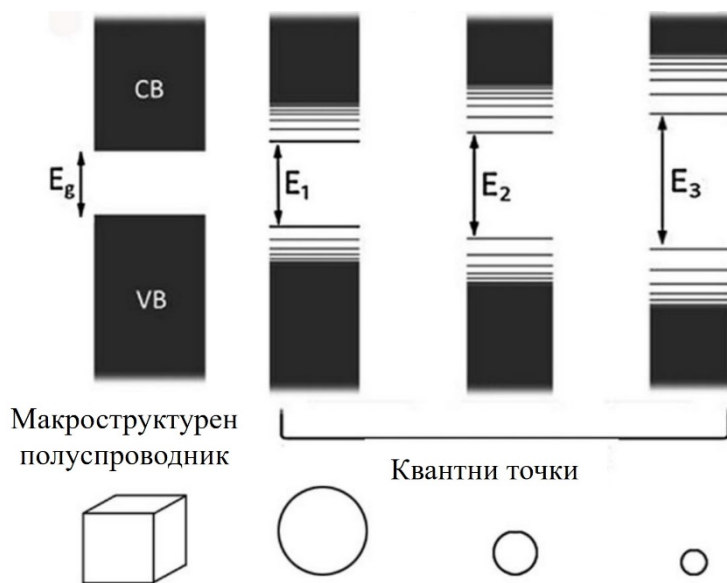
Електричните и оптичките својства на макроструктурните полупроводници се детерминирани од нивниот состав и структура, како и од присуството на примеси (посакувани или непосакувани) во нив, односно допанти. Овие материјали, како на пример силициум и галиум арсенид, доведоа до импресивен развој на многу технологии, од сметачи и мобилни телефони до ласери и сателити. Нискодимензионалните полупроводници се карактеризираат со електронски својства кои зависат од нивната големината и во споредба со макроструктурните полупроводници овозможуваат дополнителни начини за приспособување на својствата, како и дополнителни начини за дизајнирање на нови материјали и уреди темелени на нив. *Квантните ефекти предизвикани од големината на*

системот се манифестираат во услови кога движењето на електроните е ограничено во простор кој е споредлив со нивната De Broglie-ва бранова должина. Од аспект на бројот на насоки надолж кои електроните можат слободно да се движат, нискодимензионалните полупроводници се класифицираат како дводимензионални (2D), едnodимензионални (1D) и нула-димензионални (0D), односно како квантни јами (quantum wells), квантни жици (quantum wires) и квантни точки (quantum dots), соодветно.



Слика 1. Илустрација на квантни точки: а) ТЕМ-фотографија на квантна точка од CdSe, б) атомска структура на нанокристал (Преземено од A. L. Efros and L. E. Brus, *ACS Nano* **15** (2021) 6192.)

Во случајот на квантните точки, ограниченото движење на електроните резултира со дискретен тип на електронска структура и енергетски нивоа кои се зависни од големината на квантната точка. Со намалување на квантните точки, енергетската ширина на забранетата зона сè повеќе се зголемува и доведува до сино поместување на апсорпциониот раб.



Слика 2. Илустрација на зависноста на енергетската ширина на забранетата зона од големината на системот (Преземено од G. Dong et al., *Frontiers in Materials* **2** (2015) 1.)

Меѓу ексцитираниот електрон (во спроводната зона) и електронската празнина (во валентната зона) дејствуваат силни електростатски интеракции кои водат до образување на ексцитонски пар. Со оглед на нанодомените во кои се ограничени, однесувањето на носителите

на полнеж е поврзано со многу феномени кои влијаат на електронските и оптоелектронските својства на квантните точки.

I. ХРОНОЛОШКИ ПРЕГЛЕД

Квантните точки се вбројуваат меѓу најизучуваните наноматеријали кога станува збор за нискодимензионалните полупроводници. За прв пат биле експериментално забележани како честички вметнати во матрица од стакло, а бргу потоа биле синтетизирани како колоидни нанокристали со помош на хемиски методи. Имено, првите студии поврзани со нив датираат пред приближно четири децении кога Алексеј Екимов и Александер Ефрос, вработени во научни институции во Русија (Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова и Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе) започнале со изучување на стакла допингувани со полупроводници и со развивање теории за објаснување на нивните својства. Во исто време, но на другата страна на Земјината топка, Луј Брус, вработен во Bell Laboratories во Murray Hill, Њујорк, ги изучувал честичките од полупроводници во течни колоиди. Овие две независни истражувачки активности, разделени меѓусебно географски, како и со т.н. железна завеса, накрај довеле до откривање на квантните точки, како и до интерпретација на нивните оптички својства (поткрепена со соодветен теоретски модел) кои се детерминирани од нивната големина. Овие две истражувачки групи функционирале независно не знаејќи една за друга сè до 1984 год. кога Брус го прочитал преводот на трудот на Екимов. Меѓутоа, ефективна комуникација и интензивна размена на информации меѓу овие две истражувачки групи била воспоставена дури пет години подоцна, по паѓањето на железната завеса и воведувањето на перестројката во Русија.

а) Квантни точки во стакла

Технологијата за добивање стакла допингувани со колоидни честички датира од средниот век. Во тоа време овие стакла наоѓале примена кај прозорците на средновековните цркви. Различните бои на витражите се должеле на малите честички од некои метали, метални оксиди, па дури и полупроводници, хомогено распределени во стаклото. Во времето кога Екимов покажал интерес за стаклата допингувани со колоидни честички, тие се користеле како оптички филтри (т.н. Schott-стакла) и исто така било познато дека нивните оптички својства се детерминирани од присутните колоидни честички. Во фокусот на интересот на Екимов биле физичко-хемиските механизми на кои се должат боите на обоените стакла, кои во неговата истражувачка група ги добивале контролирајќи го типот и количеството на допант, како и температурата на третирање по топење на стаклото. Истражувањата на Екимов започнале со изучување на оптичките својства на стакла допингувани со колоидни честички од CuCl или CuBr , како и од CdS или CdSe . Првичните обиди поврзани со колоидните честички од халкогенидите на кадмиум биле неуспешни. Но првиот успех бил постигнат кога изучуваното стакло било допингувано со колоидни честички од халогенидите на бакар. Користејќи ја техниката темелена на рендгенско расејување при мали агли, Екимов покажал дека просечните големини на честичките изнесуваат од неколку нанометри до неколку стотици нанометри и потврдил дека големината на честичките на допантот зависи од температурата и времетраењето на термичкото третирање. Резултатите од експериментите укажувале на температурна зависност на големината на колоидните честички. Колку што изучуваниот примерок бил третиран при пониска температура, апсорпциониот раб бил повеќе поместен кон поголеми енергии (т.е. кон сино) во однос на соодветниот макроструктурен халогенид. Тоа, всушност, претставува првиот експериментален доказ за постоење на *квантните ефекти поради големината* на наночестичките. Инаку, неколку

години претходно овие ефекти биле регистрирани кај 2D квантни јами добиени со методот на епитаксија со молекуларни снопови (molecular beam epitaxy, MBE).

Од хронолошки аспект, за разбирање на ефектите што температурата ги предизвикува врз големината на колоидните честички, клучна улога одиграл Г. Т. Петровскиј, директор на Институтот „Вавилов“, кој во текот на една посета на групата на Екимов укажал на теоријата за контролирано распаѓање на фаза во презаситен цврст раствор по пат на дифузија развиена од страна на И. М. Лифшиц и В. В. Слезов. Оваа теорија придонела за разбирање на термодинамиката на процесот на растење на колоидните честички, а со тоа групата на Екимов се здобила со моќна алатка за синтеза на наночестички од полупроводници, т.е. квантни точки.

Со откривањето на квантните точки во матрица од стакло, Екимов и неговите соработници покажале дека *квантните ефекти поради големината* постојат не само во случајот на тенки филмови, туку и кај независни, диспергирани наночестички. Недостаток на нивното откритие е фактот дека овие квантни точки се „замрзнати“ во стакло и не се погодни за процесуирање.

Денес е практично невозможно да се замисли првичниот скептицизам на научната фела во поранешниот Советски Сојуз во врска со идејата дека може полупроводничките кристали со нанодимензии, кои во себе вклучуваат неколку стотици атоми, да се карактеризираат со оптички и електрични својства кои зависат *само* од еден параметар, односно *само* од нивната големина.

Потребата од интерпретација на експерименталните резултати, добиени од страна на групата на Екимов во врска со зависноста на апсорпциониот раб на колоидните честички, присутни во изучуваните стакла, од нивната големина, довела до долгогодишна соработка меѓу Екимов и Ефрос. Првично Екимов го искористил квантномеханичкиот модел за честичка во тродимензионална кутија со бескрајно високи ѕидови претпоставувајќи сферна форма на наночестичките и земајќи го предвид екцитонскиот ефект кој е силно изразен кога електроните и електронските празнини се ограничени на мал простор. Изразот до кој дошол Екимов е:

$$\hbar\omega = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2Ma^2},$$

каде E_g е енергетската ширина на забранетата зона на макроструктурен полупроводник, E_{ex} е екцитонската сврзувачка енергија, додека M е ефективната маса на носителите на полнеж.

Со цел да се надмине несогласувањето меѓу експерименталните резултати и теоретските очекувања, овој модел бил подобрен од страна на Ефрос кој предвид ја зел дисперзијата на големината на наночестичките и постигнал одлична согласност. Подоцна, исто така, Норис (Norris) и Бавенди (Bawendi) покажале дека овој модел успешно ги опишува оптичките својства на наночестичките од CdSe.

б) Квантни точки во течни колоиди

За разлика од витражите, изучувањето на честичките од полупроводници во течни колоидни системи нема толку долга историја. Во текот на седумдесеттите и осумдесеттите години од минатиот век многу хемичари од САД и Европа (меѓу кои Bard, Fendler, Graatzel и Henglein) започнале со изучување на полупроводнички колоиди пред сè поради можноста за нивна потенцијална примена при конверзија на сончевата енергија. Генерално, овие честички, иако со димензии на наноскала, биле преголеми за да манифестираат квантни ефекти поради големината. Единствено Henglein детектирал оптички ефекти во случајот на

колоиди од CdS и сметал дека тие се должат на аморфната структура на честичките, но подоцна во согласност со откритијата на Брус нив ги реинтерпретирал.

Брус ги забележал *квантните ефекти заради големината* сосема случајно следејќи органска фотохемија на површината на честички од CdS со примена на дводимензионалната Раманова спектроскопија (pump-probe RS). Во тоа време, тој и неговите соработници имале сознанија за веќе детектираните *квантни ефекти заради големината* во случајот на 2D квантни јами, но не знаеле за резултатите на групата на Екимов добиени две години претходно. За да ги потврдат квантните ефекти, Брус и неговите соработници направиле дополнителни експерименти покажувајќи дека апсорпциониот праг е сино поместен и дека со стареење на колоидниот систем тој се поместува назад кон енергетската ширина на забранетата зона на макроструктурен CdS. За да ги објасни овие резултати, Брус развил теоретски модел темелен на апроксимацијата на ефективната маса на носителите на полнеж и сферниот потенцијал, а ја зел предвид и електростатската интеракција меѓу електроните и електронските празнини. Со помош на овој модел Брус го објаснил поместувањето на апсорпциониот праг како функција од големината на наночестичките. Во следните години Брус во соработка со Пол Аливисатос (Paul Alivisatos), кој како постдокторанд бил дел од неговата група, продолжил да работи на развој на хемиски методи за добивање наночестички од полупроводници со контролабилна големина. По преминувањето на Аливисатос на Универзитетот во Беркли, во 1988 год., во групата на Брус се приклучил Мунги Бавенди (Moungi Bavendi) како постдокторанд. Тој продолжил да работи на развој на хемиски методи за добивање квантни точки од CdSe. Резултатите од тимската работа на моделирање, спектроскопија и колоидна синтеза на наноструктури од CdSe се сумирани во трудот објавен во 1990 год. под наслов: The quantum mechanics of larger semiconductor clusters („quantum dots“).

По завршувањето на постдокторскиот престој во групата на Брус, Бавенди заминал во Технолошкиот институт во Масачусетс (Massachusetts Institute of Technology) каде, заедно со неговиот докторанд Кристофер Мари (Christopher Murray), продолжил да работи на колоидни синтети за добивање квантни точки. Дал револуционерен придонес кон унапредување на методите за добивање на монодисперзни квантни точки со контролабилна големина во широк опсег и овозможил тие да бидат користени во нанотехнологијата за добивање низа уреди.

II. КВАНТНИ ТОЧКИ: ОД ИНЖЕНЕРСТВО ДО АПЛИКАЦИИ

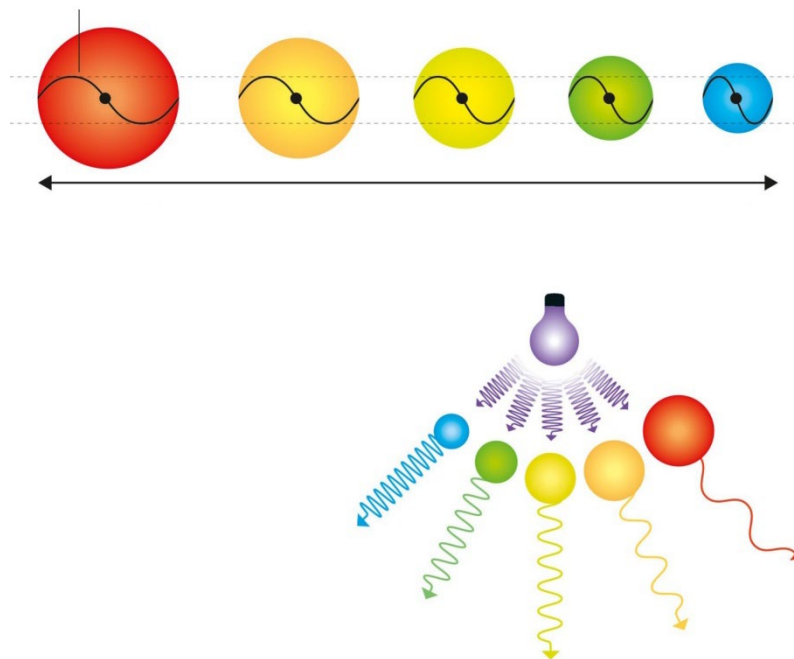
а) Енергетска ширина на забранетата зона (E_g)

Имајќи предвид дека енергетската ширина на забранетата зона зависи од големината на квантната точка, оваа величина може да се приспособува во широк енергетски интервал од ултравиолетовиот до инфрацрвениот дел по експериментален пат. Долната граница на енергетскиот интервал е детерминирана од енергетската ширина на забранетата зона на соодветниот макроструктурен полупроводник. Контролирањето на E_g е од клучно значење за технологиите кои се темелат на квантни точки (т.н. QD-технологии) како што се, на пример, технологиите поврзани со конверзија на сончевата енергија, со уреди за осветлување и дисплеи, со ласери за телекомуникации, сензори, метрологија, микроскопски техники и медицинска дијагностика.

б) Емисионен спектар

Како резултат на дискретниот енергетски спектар на квантните точки, емисиониот спектар на примерок составен од монодисперзни квантни точки се карактеризира со тесен емисионен пик (со FWHM од 20 до 80 meV) кој конвергира кон единична линија. Тоа

овозможува да се добијат бои со висок степен на чистота, т.е. практично монохроматски бои неопходни за производство на висококвалитетни дисплеи. Исто така, од аспект на фотолуминисцентните својства, примероците од монодисперзни квантни точки се карактеризираат со квантен принос (photoluminescence quantum yield, PLQY) кој конвергира кон 1. Како резултат на овие оптички карактеристики квантните точки наоѓаат примена кај телевизорите и дисплеите. Уште во 2012 год. истражувачите од Самсунг Електроникс (Samsung Electronics) конструирале дисплеи темелени на квантни точки кои трошеле 20 % помалку електрична енергија во однос на дисплеите темелени на течни кристали. Денес Самсунг, како и други компании, произведува телевизори темелени на технологијата QLED.



Слика 3. Илустрација на зависноста на фреквенцијата на емитираното зрачење од големината на квантните точки
(©Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences)

Дискутираните оптички карактеристики на квантните точки се, исто така, од голем интерес за луминисцентните соларни концентратори (luminescent solar concentrators, LSCs), уреди кои ја апсорбираат и складираат сончевата енергија која понатаму ја конвертираат во електрична. Главната предност на овие уреди е тоа што тие можат да произведуваат електрична енергија и во темнина. Дискретниот карактер на енергетскиот спектар на квантните точки претставува предност и во случајот на ласерите. Современата технологија на ласери се темели на квантни точки.

в) Површинска нанохемија

Во случајот на квантните точки, количникот меѓу плоштината на површината и волуменот е релативно голем. Уделот на површинските атоми исто така е голем и има растечки тренд со намалување на квантната точка. Како последица на тоа, квантните точки се многу сензитивни на непосредната околина. Тоа, пак, дава многу можности за менување и приспособување на нанохемијата на нејзината површина, а со тоа и манипулирање со интеракциите меѓу квантните точки и околината. Така, на пример, може квантните точки врз чија површина се врзани биолошки честички да се користат како оптички био-обележувачи,

што е од особено значење за апликациите во медицината, на пример во медицинската дијагностика и во хирургијата. Менувањето на површинската нанохемија, односно т.н. површинско програмирање на квантните точки, е корисна алатка и во контекст на потребата од трансформација на неспроводливите групации на квантни точки во спроводливи цврсти фази (conductive QD solids). Имено, со примена на соодветни лиганди чии честички се мали и спроводливи може да се подобри контактот меѓу квантните точки и да се олесни транспортот на електрони меѓу нив.

III. ИДНИ ПРЕДИЗВИЦИ

Научноистражувачката активност поврзана со квантните точки продолжува и понатаму со ненамален интензитет. Ова научно поле се карактеризира со нагласен интердисциплинарен карактер, вклучувајќи ја хемијата, физиката и науката за материјали. Според многумина релевантни фактори од оваа област, развојот на науката за наноматеријали во последните 20-тина години потсетува на развојот на технологијата темелена на макроструктурните полупроводници во средината на 20-тиот век. Денес голем број научници и инженери работат на проблеми поврзани со подобрување на начините за добивање и својствата на нискодимензионалните полупроводници, како и на дизајнирање уреди темелени на овие системи. Се смета дека ова научно поле сè уште не е доволно созреано. Така, на пример, пред помалку од 10 год., беа откриени квантните точки темелени на олово халид со перовскитен структурен тип. Според досегашните искуства, овие квантни точки релативно лесно можат да се синтетизираат, манифестираат интензивна луминисценција и очигледно отсуство на површински состојби, што секако оди во прилог на фотолуминисцентните својства. Доколку во иднина би се нашло соодветно решение за контрола на проблемот поврзан со токсичноста на оловото, овие системи би можеле да бидат основа на многу комерцијални уреди.

Денес во фокусот на интерес на ова поле се нанокристали кои се карактеризираат со комплексна хетероструктура која во себе вклучува јадро и една или повеќе обвивки. Многу често овие сложени наночестички се карактеризираат со програмирана површина. Во врска со овие сложени хетероструктури, од особен интерес е инженерство на следните карактеристики: фреквенција на емитирано зрачење, способност за трансфер на фотоекситирани електрони, потиснување на нерадијативната рекомбинација, намалување на времето на радијативна рекомбинација, допинг и/или специфична растворливост во различни медиуми.

Исто така, во иднина поголем фокус треба да се стави на развој на методи за добивање висококвалитетни нискодимензионални полупроводнички материјали кои во својот состав не вклучуваат тешки метали како што се, на пример, Cd, Pb и Hg. Од фундаментален аспект сè уште недостига комплетна слика за површините на квантните точки, за нивниот метастабилен карактер, како и за распоредот на градбените единици.

Иако не е едноставно да се предвиди во која насока ќе се развива технологијата во иднина, во принцип постојат повеќе можности. Една од можностите е тесно поврзана со епохалното откритие кое доведе до значително подобрување на квалитетот на животот насекаде, а станува збор за диодите темелени на GaN кои емитираат сина светлина (blue GaN light-emitting diodes, blue GaN LED). Комбинацијата на овие диоди со луминисцентните квантни точки (кои би биле екситирани од сината светлина) е основа за нова моќна технологија. Уредите кои би биле производ на оваа технологија би биле енергетски ефикасни и евтини, а би можеле да емитираат монохроматски бои или бела светлина со различни нијанси. Секако, замената на една добро востановена, созреана технологија со нова не е едноставен процес, но искуството покажува дека тоа не е невозможно.

Како и да е, одејќи напред со истражувањата, се создаваат услови за нови можности за креирање нови уреди темелени на квантни точки и генерално на нискодимензионални полупроводници.

IV. ЛИТЕРАТУРА

1. A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals, *JETP Lett.* **1981**, 34 345.
2. R. Rossetti, S. Nakahara, L. E. Brus, Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79 1086.
3. L. Brus, Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90 2555.
4. M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, The quantum mechanics of larger semiconductor clusters („quantum dots“), *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, 41 477.
5. Norris, D. J.; Bawendi, M. G. Measurement and Assignment of the Size-Dependent Optical Spectrum in CdSe Quantum Dots, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, 53 16338.
6. F. Meinardi, F. Bruni, S. Brovelli, Luminescent solar concentrators for building-integrated photovoltaics, *Nat. Rev. Mater.* **2017**, 2 17072.
7. Y.-S. Park, J. Roh, B. T. Diroll, R. D. Schaller, V. I. Klimov, Colloidal quantum dot lasers, *Nat. Rev. Mater.* **2021**, 6 382.
8. I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, H. Mattoussi, Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing, *Nat. Mater.* **2005**, 4 435.
9. M. A. Boles, D. Ling, T. Hyeon, D. V. Talapin, The surface science of nanocrystals, *Nat. Mater.* **2016**, 15 141.
10. N. Yazdani et al., Charge transport in semiconductors assembled from nanocrystal quantum dots, *Nat. Commun.* **2020**, 11 2852.
11. A. L. Efros, L. E. Brus, Nanocrystal quantum dots: From discovery to modern development *ACS Nano* **2021**, 15 6192.

Билјана Пејова
Институт за хемија
Природно-математички факултет
УКИМ