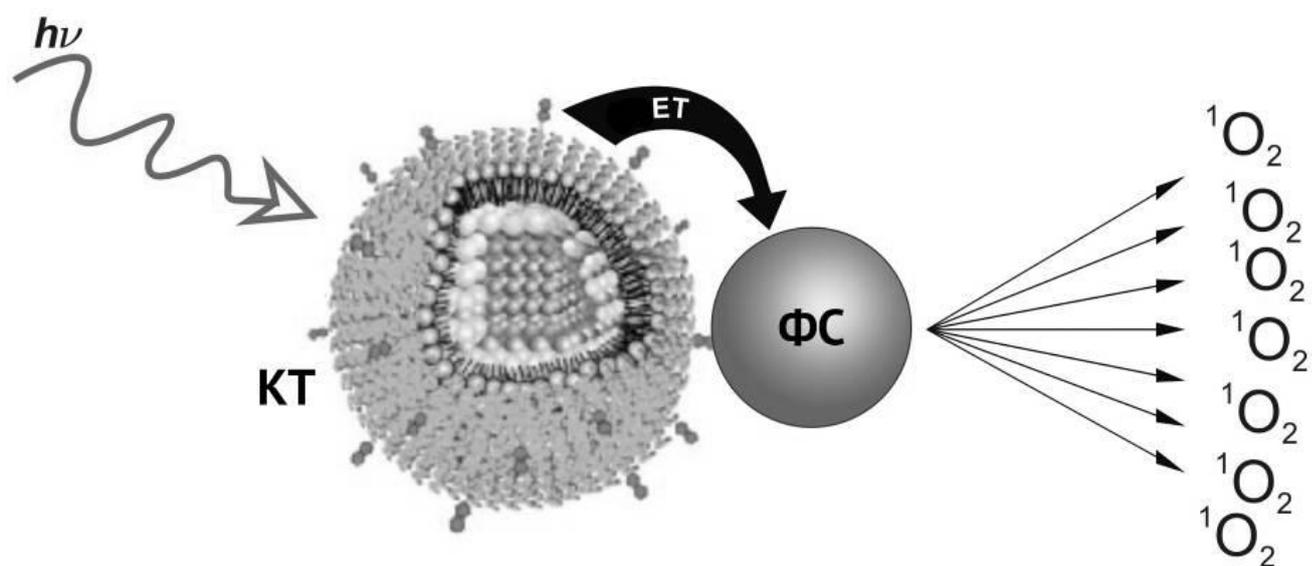


А.В. Баранов, В.Г. Маслов, А.О. Орлова,

А.В. Федоров

Практическое использование наноструктур



Учебное пособие

Санкт-Петербург

2014

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ**

**А.В. Баранов, В.Г. Маслов, А.О. Орлова,
А.В. Федоров**

Практическое использование наноструктур

Учебное пособие



Санкт-Петербург

2014

Баранов А.В., Маслов В.Г., Орлова А.О., Федоров А.В. Практическое использование наноструктур. Учебное пособие. – СПб: НИУ ИТМО, 2014. – С. 102 Рис. 41. Библ. 66.

Рассматриваются основные современные подходы создания и применения полупроводниковых, металлических и углеродных наночастиц, а также структур на их основе.

Учебное пособие предназначено для обучения магистров по направлению 200700 Фотоника и оптоинформатика для изучения дисциплины «Практическое использование наноструктур». Материал может быть рекомендован для студентов старших курсов физико-технических специальностей, а также при подготовке магистров и аспирантов, специализирующихся в области применения оптических методов в нанотехнологиях.

Рекомендовано УМО вузов Российской Федерации по образованию в области приборостроения и оптоэлектроники для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки магистратуры 12.04.03 (200700) "Фотоника и оптоинформатика", протокол заседания Президиума УМО №.2 от 09.04.2014



© Санкт-Петербургский научно-исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2014.

© Авторы: Баранов А.В., Маслов В.Г., Орлова А.О., Федоров А.В., 2014.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Основные технологические подходы при создании наноструктур	5
§ 1.1. Нанолитография	5
§ 1.2. Молекулярно-лучевая эпитаксия	9
§ 1.3. Методы осаждения из газовой фазы	11
§ 1.4. Атомно-слоевое осаждение	17
§ 1.5. Металлоорганический синтез полупроводниковых нанокристаллов	19
§ 1.6. Фотофизические свойства квантовых точек	24
§ 1.7. Самоорганизация квантовых точек	27
§ 1.8. Синтез и свойства фуллеренов, углеродных нанотрубок и графена	30
Глава 2. Нанотехнологии в солнечной энергетике	40
§2.1. Фотовольтаические устройства первого и второго поколений	40
§2.2. Фотовольтаические элементы на основе полупроводниковых наноструктур	46
Глава 3. Альтернативные источники света	62
§3.1. Активные среды на квантовых точках	62
§3.2. Светодиоды на квантовых точках	65
§3.3. Полноцветные дисплеи на квантовых точках	67
Глава 4. Применение наноструктур в полиграфической продукции	68
§4.1. Средства защиты документов	68
§4.2. Информационная маркировка	70
§4.3. Многоцветная маркировка с использованием полупроводниковых квантовых точек	73
Глава 5. Нанотехнологии в биологии и медицине	77
§5.1. Многофункциональные наночастицы	77
§5.2. Синтез новых лекарственных средств на основе коллоидных квантовых точек	80
§5.3. Диагностика <i>in vitro</i>	84
Глава 6. Нанотехнологии для обеспечения безопасности жизнедеятельности человека	89
§6.1. Сенсорные элементы на основе наноматериалов	89
§6.2. Дегазация, обеззараживание окружающей среды	94
§6.3. Материалы с новыми свойствами	96
Список литературы	99

ВВЕДЕНИЕ

Нанотехнологии стали востребованы после того, как появились технологии и инструменты, позволяющие манипулировать веществом на наноскопическом уровне, а также осуществлять контроль и диагностику нанообъектов. Важнейшим направлением в нанотехнологии является постоянное совершенствование методов нанопроизводства. Применяются два принципиально разных подхода к обработке вещества и созданию наноизделий и наноструктур: технологии «сверху-вниз» (top-down) и «снизу-вверх» (bottom-up).

Подход «сверху-вниз» - обработка вещества с последовательным уменьшением размеров до требуемых (нанометровых) размеров. Наноструктура создается в объемном материале. К технологиям, которые используют подход «сверху-вниз» можно отнести фотолитографию и рентгенолитографию. Если в результате применения этих методов получают нанообъекты, то данные методы могут быть названы нанолитографией.

Подход «снизу-вверх» заключается в том, что при создании наноструктур набирают и выстраивают отдельные атомы и молекулы в упорядоченную структуру. Этот подход также осуществляется с помощью самосборки или некоторой последовательности химических реакций. Примерами технологий изготовления наноструктур с использованием подхода «снизу-вверх» являются молекулярно-лучевая эпитаксия, различные методы осаждения из газовой фазы, металлоорганический синтез коллоидных нанокристаллов, методы самоорганизации и т.д.

Настоящий учебный курс представляет собой базовый элемент магистерской программы «Физика наноструктур». В рамках курса студенты должны получить представление об основных подходах в создании наноструктурированных материалов и возможностях их практического применения для создания нового типа функциональных устройств в различных областях жизнедеятельности человека.

Для освоения данной дисциплины необходимы знания, полученные в рамках общего курса физики, курсов теоретической механики, электродинамики, квантовой механики, физики твердого тела и оптики полупроводников, диэлектриков, металлов.

ГЛАВА 1

ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ПРИ СОЗДАНИИ НАНОСТРУКТУР

§ 1.1. Нанолитография.

Нанолитография [1.1] является естественным развитием фотолитографии, используемой на протяжении многих лет в микроэлектронике для производства различных приборов и устройств, в том числе и больших интегральных схем. Традиционно рисунок будущих приборов и схем создается с помощью фотолитографии следующим образом. На первом этапе каким-либо образом изготавливают увеличенное изображение (маску) прибора. Затем это изображение с уменьшением переносится на полупроводниковую пластинку, которая покрыта фоточувствительным слоем (фоторезистом), то есть фотографируется с уменьшением. Фоторезист - это сложная полимерная светочувствительная композиция. Фоторезист, у которого растворимость освещенного участка уменьшается, называется негативным, а фоторезист, растворимость которого после облучения возрастает, - позитивным. После обработки освещенного фоторезиста в специальном составе, удаляющем растворимые участки, образуется рельефное изображение, которое должно быть устойчивым к воздействию технологических факторов, в частности кислот, с помощью которых стравливается полупроводниковая структура.

На рисунке 1.1. представлен принцип формирования изображения с использованием проекционной фотолитографии.

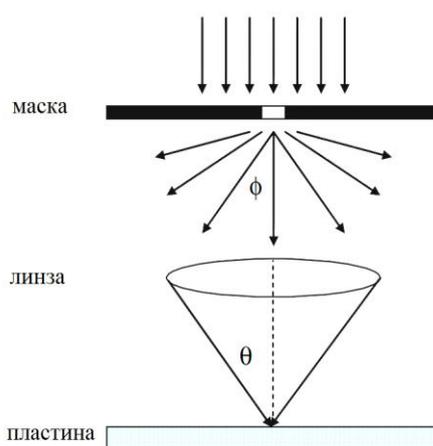


Рис.1.1. Принцип формирования изображения с использованием проекционной фотолитографии.

Прозрачные части маски могут рассматриваться как щели, на которых

наблюдаться дифракция лучей аналогично дифракции Юнга на одиночной щели. В результате дифракции на маске лучи могут отклоняться на углы, величина которых определяется выражением

$$\sin \phi = m \cdot \frac{\lambda}{a}, \quad m=1,2,3\dots \quad (1.1)$$

где λ – длина волны света, падающего на маску; a – латеральный размер прозрачного участка маски.

Дифракция падающего луча на прозрачной части маски приводит к размытию, неоднородному освещению и увеличению площади засветки фоторезиста. В свою очередь это накладывает ограничения на минимальный размер элемента, который может быть получен с помощью фотолитографии в плоскости подложки.

Из формулы 1.1. следует, что угол дифракции луча, падающего на маску, прямо пропорционален длине волны падающего излучения и обратно пропорционален латеральному размеру прозрачного участка маски. Очевидно, что для фиксированной длины волны падающего света паразитное увеличение площади засветки фоторезиста будет больше для узкой щели, чем для широкой. В тоже время, уменьшение длины волны света, которым освещается маска, может компенсировать размытие изображения маски на слое фоторезиста.

Для фокусировки в плоскости фоторезиста дифрагировавших на маске лучей применяются линзы (см. рис.1.1). Любая линза имеет конечные размеры и характеризуется числовой апертурой (NA):

$$NA = n \cdot \sin \theta, \quad (1.2)$$

где n – показатель преломления среды, расположенной между линзой и плоскостью подложки с фоторезистом; θ - угол между крайними лучами, входящими или выходящими из линзы.

Для проекционной фотолитографии предел пространственного разрешения (минимальное расстояние между двумя изображениями в плоскости фоторезиста, на котором данные изображения различимы по отдельности) зависит от длины волны падающего света и числовой апертуры и может быть выражен следующим образом:

$$R = k_1 \cdot \frac{\lambda}{NA}, \quad (1.3)$$

где λ – длина волны света, которым освещается маска; NA – числовая апертура линзы; k_1 – специфический фактор, учитывающий специфику конкретного технологического процесса фотолитографии ($k_1 < 1$).

Из уравнения (1.3) следует, что для улучшения пространственного разрешения и, соответственно, для уменьшения латеральных размеров элементов, получаемых фотолитографическим методом, необходимо уменьшать длину волны света, облучающего маску, использовать фокусирующие линзы как можно с большей числовой апертурой и уменьшать фактор k_1 .

В традиционной фотолитографии при изготовлении микросхем

исходно для освещения маски использовалось излучение с длиной волны 436 нм (*G*-линия ртутной лампы). Необходимость миниатюризации элементов микросхем, изготавливаемых методом фотолитографии, привела сначала к переходу к *I*-линии ртутной лампы (365 нм). Дальнейшее уменьшение элементов микросхем привело к невозможности использовать ртутную лампу в качестве источника для освещения маски. Поэтому в качестве источника освещения стали применяться эксимерные лазеры – импульсные газоразрядные лазеры, излучающие в дальнем ультрафиолетовом спектральном диапазоне (DUV). В таблице 1.1 приведены эксимерные лазеры, используемые в фотолитографии, и их относительная мощность.

Таблица 1.1. Эксимерные лазеры.

Длина волны излучения, нм	Активный газ	Относительная мощность, %
157	Молекулярный фтор (F ₂)	10
193	Фторид аргона (ArF)	60
248	Фторид криптона (KrF)	100
308	Хлорид ксенона (XeCl)	50
351	Фторид ксенона (XeF)	45

KrF эксимерный лазер, генерирующий свет с длиной волны 248 нм, обладает наибольшей мощностью по сравнению с другими эксимерными лазерами и является оптимальным выбором для применения в фотолитографии. Для уменьшения размеров элементов до 70 нм в 1998 году начался процесс разработки 157 нм фотолитографической технологии с использованием лазера на основе молекулярного фтора.

Однако, при переходе от лазера на основе фторида аргона, излучающего на длине волны 193 нм, к лазеру на молекулярном фторе возникает три основных технологических проблемы: материал для линз, прозрачная, устойчивая к облучению защитная пленка для маски и материал для фоторезиста. Данные проблемы обусловлены сильным поглощением материалов, используемых в традиционной фотолитографии, излучения с длиной волны 157 нм. В связи с сильным поглощением и плохой пропускной способностью кварцевые линзы, применяемые для 248 нм и 193 нм технологий, оказываются непригодны при использовании излучения на длине волны 157 нм. Кристаллический фторид кальция прозрачен в области 157 нм и может быть использован в качестве материала для фокусирующих линз в 157 нм технологии. В отличие от кварцевого стекла, кристаллы фторида кальция обладают двулучепреломлением. Этот эффект приводит к размытию формируемого на фоторезисте изображения и, соответственно, ограничивает разрешающую способность системы. Это приводит к необходимости выращивания максимально изотропных кристаллов, свойства которых ближе к стеклу, чем к кристаллам, что является трудновыполнимой задачей. С появлением в 2004 году иммерсионной 197 нм технологии,

которая принципиально позволяет формировать структуры с латеральными размерами 70 нм и меньше, необходимость использовать лазер на молекулярном фторе отпала. В тоже время использование вакуумного ультрафиолетового излучения (EUV) с длиной волны 13 нм остается актуальным, поскольку позволяет уменьшить размеры изображений с 32 до 22 нм или меньше. В таблице 1.2. приведена зависимость минимальных латеральных размеров элементов, полученных фотолитографическим методом, от длины волны излучения, освещающую маску.

Таблица 1.2 Уменьшение длины волны излучения в оптической литографии

Минимальный размер элемента, нм	7000-1000	1000-350	350-180	180-32	32 и меньше
Длина волны источника излучения, нм	436 (G-линия)	365 (I-линия)	248 (DUV)	193 (DUV)	13 (EUV)

Строго говоря, 13 нм излучение не относится к оптическому диапазону. Данный тип излучения часто называют мягким рентгеновским излучением (soft X-ray). Для того, чтобы данный вид литографии отличать от рентгеновской литографии, в которой используется рентгеновское излучение более короткого диапазона (hard X-ray), 13 нм технологию относят к оптической литографии (EUVL). Многие аспекты этой технологии схожи с традиционной оптической литографией. Однако это не относится к традиционной рефрактометрической оптике, поскольку в данном спектральном диапазоне практически все материалы сильно поглощают. В качестве альтернативного подхода применяются рефлекторные фокусирующая оптика и маски. На рисунке 1.2. приведена схема, иллюстрирующая принцип вакуумной ультрафиолетовой литографии.

Из рисунка 1.2. видно, что излучение от EUV источника системой зеркал фокусируется на маску, с которой через другую систему зеркал проецируется на подложку. Для уменьшения поглощения EUV излучения атмосферой данный процесс осуществляется в условиях технического вакуума.

В EUVL технологии существует четыре технологические проблемы: источник вакуумного ультрафиолетового диапазона, проецирующая оптика, материал маски и фоторезиста. В промышленных EUVL установках, как правило, используются источники излучения на основе ионизированного излучения ионов. Так, ионизированный атом Li может излучать в диапазоне от 10 нм до 22 нм, при этом максимальная интенсивность излучения приходится на длину волны 13.5 нм. Основная проблема используемых сегодня источников излучения для EUV литографии заключается в их низкой мощности, что сказывается на производительности данных установок.

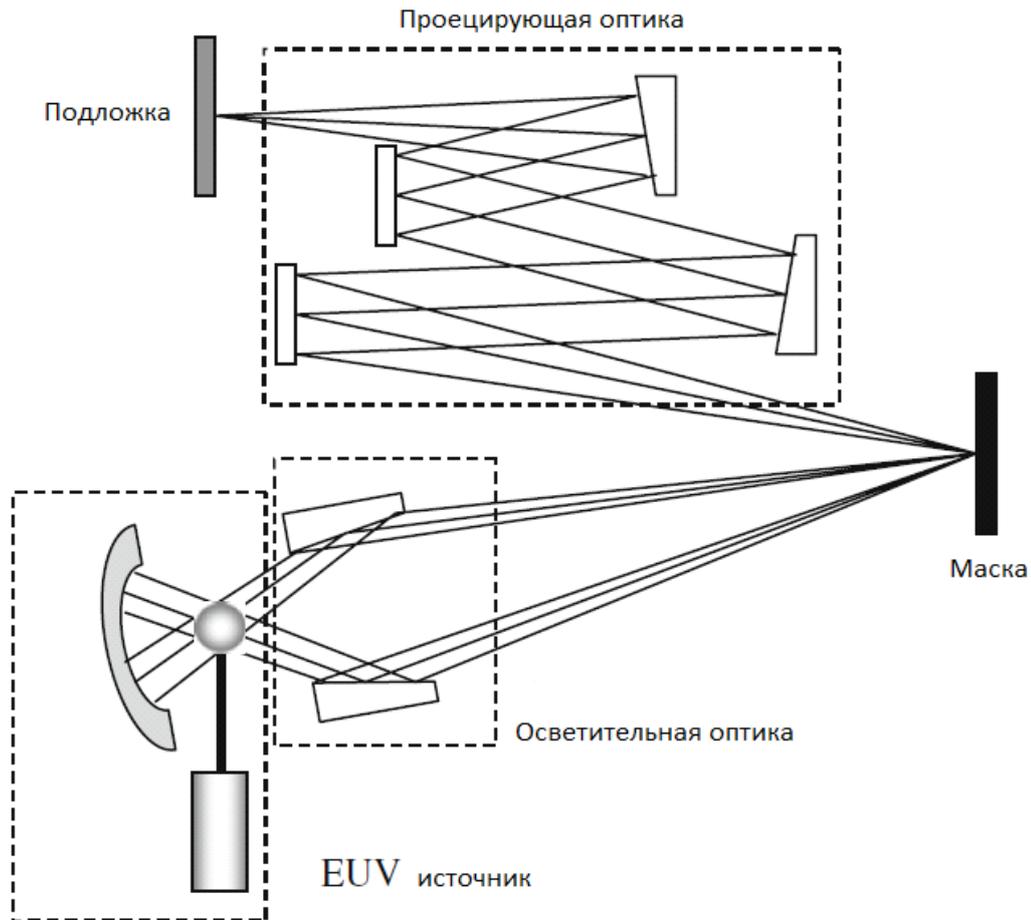


Рис.1.2. Схема, иллюстрирующая принцип вакуумной ультрафиолетовой литографии.

Помимо фотолитографии существуют электронно-лучевая и ионно-лучевая литография, которые позволяют добиться очень высокого пространственного разрешения создаваемых наноструктур. В этих методах нанобъекты рисуются электронным или ионным пучком.

§ 1.2. Молекулярно-лучевая эпитаксия.

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МВЕ) представляет собой усовершенствованную разновидность метода термического напыления материалов в условиях сверхвысокого вакуума [1.1]. Идею метода МВЕ можно пояснить с помощью блок-схемы технологической установки, изображенной на рисунке 1.3.

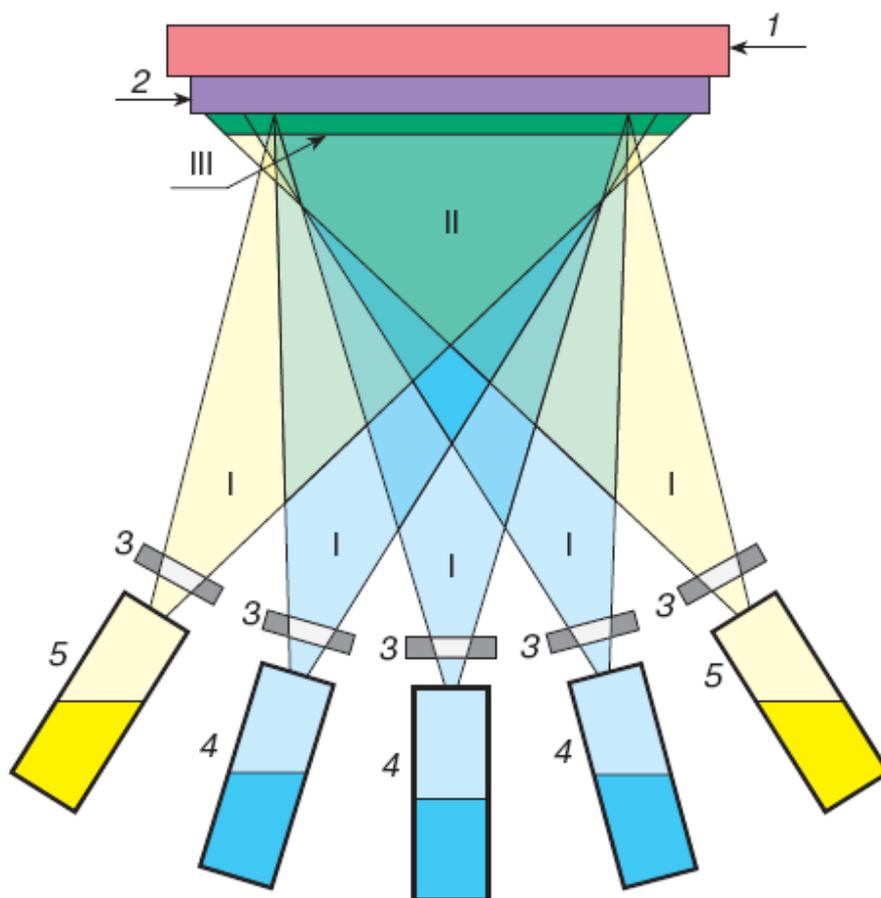


Рисунок 1.3. Схема МВЕ установки: 1 – подложка, 2 – растущая пленка, 3 – заслонки, 4 – эффузионные ячейки основных компонентов, 5 - эффузионные ячейки легирующих примесей; I – зона генерации молекулярных пучков, II – зона смешивания пучков, III – зона кристаллизации на подложке (зона роста).

Потоки атомов или молекул создаются в зоне генерации (I) за счет испарения жидких или сублимации твердых материалов, помещенных в эффузионные ячейки (источники). Эффузионная ячейка – это цилиндрический либо конический тигель, на выходе которого имеется круглое отверстие (диафрагма). Для изготовления тиглей часто используют пиролитический графит высокой чистоты или нитрид бора BN. Потоки атомов (молекул) направляются на подложку, проходят зону смешивания (II), и осаждаются на ней в зоне роста (III), образуя пленку из вещества требуемого состава.

Зону роста можно разделить на три области, первая из которых представляет собой подложку или очередной выросший моноатомный слой материала. Вторая область – газовая смесь компонентов гетероструктуры в приповерхностной области. Третья область – переходной слой, геометрия которого и протекающие в нем процессы сильно зависят от выбора условий роста. Составом выращиваемой пленки и наличием легирующих примесей определяется количество эффузионных ячеек, используемых в МВЕ установке. Так для выращивания чистых элементарных полупроводников

кремния (Si) и германия (Ge), требуется лишь одна ячейка. Если необходим легированный элементарный полупроводник, то нужно добавить, по крайней мере, еще одну ячейку. Очевидно, что для получения пленок сложных полупроводников, например, двойных и тройных соединений требуется ячейка для каждого компонента пленки. Температура эффузионной ячейки определяет величину потока частиц, поступающих на подложку, и поэтому тщательно контролируется. Управление составом выращиваемого материала и концентрацией легирующих примесей осуществляется с помощью заслонок, которые перекрывают тот или иной поток частиц. Если при выращивании структуры нужно резко менять концентрацию одной и той же примеси, то используют несколько эффузионных ячеек с легирующим веществом, нагретых до различных температур. Однородность состава пленки по площади и ее кристаллическая структура определяется однородностью молекулярных пучков. Для повышения однородности, во многих случаях, подложка с растущей пленкой постоянно вращается.

Метод МВЕ позволяет выращивать гетероструктуры заданной толщины с моноатомно гладкими гетерограницами и с заданным профилем легирования. В установках МВЕ имеется возможность исследовать качество пленок «*in situ*» (то есть прямо в ростовой камере во время роста). Для процесса эпитаксии необходимы специальные хорошо очищенные подложки с атомарно гладкой поверхностью.

Метод МВЕ используется для изготовления квантовых точек, квантовых нитей, квантовых ям, сверхрешеток, плоских волноводов, псевдоаморфных пленок и различных наноструктур для полупроводниковых приборов, например, транзисторов с высокой подвижностью электронов, лазеров, зеркал и т.п.

Основное преимущество МВЕ метода — возможность создания уникальных наноструктур с очень высокой чистотой, однородностью и малым количеством дефектов. К недостаткам метода можно отнести высокую цену оборудования и исходных материалов, малую скорость роста, сложность поддержания высокого вакуума.

1.3. Методы осаждения из газовой фазы.

Остановимся вначале на одном из наиболее распространенных методов осаждения из газовой фазы (Vapor Deposition, VD), а именно на технологии химического осаждения из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений (Metalorganic Chemical Vapor Deposition, MOCVD). В методе MOCVD осуществляется эпитаксиальный рост материалов путем осаждения на подложку продуктов термического разложения (пиролиза) молекул органических газов, содержащих необходимые химические элементы, называется методом осаждения металлоорганических соединений из газообразной фазы. В отличие от МВЕ

при MOCVD рост происходит не в вакууме, а в присутствии газа при умеренных давлениях. При комнатных температурах металлоорганические соединения находятся в жидком или даже твердом состоянии. Поскольку эти вещества, как правило, имеют высокое давление паров, их можно легко доставить в зону химической реакции путем продувки газа носителя через жидкости или над твердыми телами, играющими роль источников. В качестве газа носителя используют водород или инертные газы (гелий, аргон). Идею метода MOCVD можно проиллюстрировать с помощью рисунка, схематически изображающего реактор, в котором происходит эпитаксиальный рост структуры, представленном на рисунке 1.4.

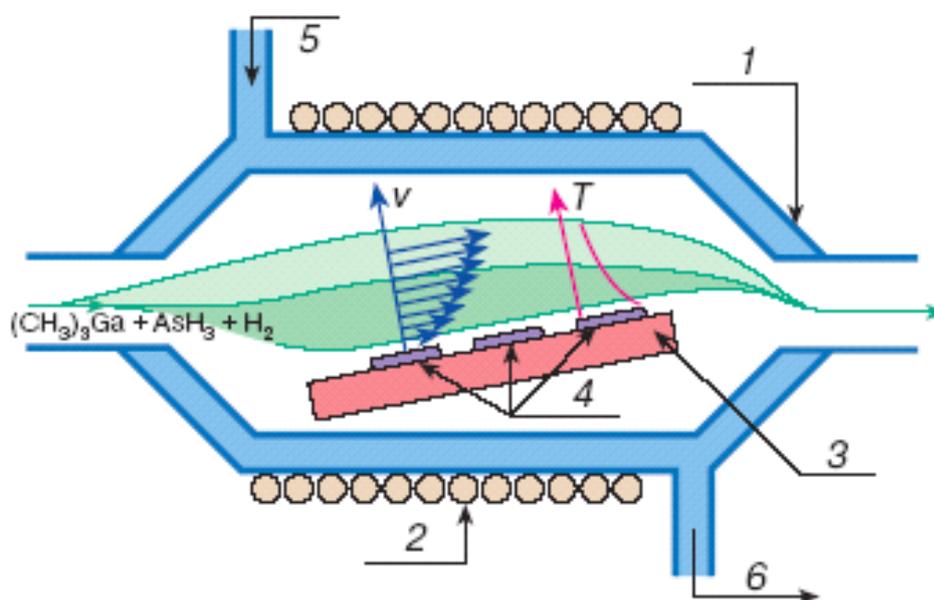


Рис. 1.4. Схема горизонтального реактора открытого типа с охлаждаемыми стенками для MOCVD: 1 – кварцевый корпус, 2 – катушка высокочастотного генератора для нагревания подложки, 3 – блок нагревания, 4 – подложки, 5 – водяное охлаждение (впуск), 6 – водяное охлаждение (выпуск). Схематически показано распределение скоростей v и температуры T в газовом потоке в диффузионном слое вблизи подложки.

Кристаллизация материала на нагретой подложке, расположенной в реакторе с холодными стенками, осуществляется при пропускании над ней однородной газовой смеси реагентов с газом-носителем. В результате пиролиза, при котором газообразные соединения разлагаются на компоненты на горячей поверхности, образуется стабильное твердое полупроводниковое соединение. Температура пиролиза составляет 600-800 С. Подложка и растущая пленка обычно нагреваются высокочастотным генератором с частотой 450 кГц. Пиролиз происходит в открытом реакторе при атмосферном или пониженном давлении (~70 мм рт. ст.). Снижая давление газовой смеси при выращивании соединений можно управлять градиентом изменения состава основных компонент и примесей в гетероструктуре. При

пониженных давлениях выращивание ведется при больших, чем при атмосферном давлении скоростях газового потока, что позволяет получать более однородные слои.

Методом MOCVD могут быть последовательно выращены многослойные, многокомпонентные эпитаксиальные структуры в едином ростовом цикле, поскольку к реактору можно подключить несколько источников различных материалов и изменять состав газовой смеси в реакторе. Скорость, с которой можно обеспечить нужное изменение, зависит от геометрии реактора и величины полного потока газа через реактор. При высоких скоростях потока изменение состава можно осуществлять достаточно быстро и, следовательно, можно получать гетеропереходы с резкой гетерограницей. Методом MOCVD можно выращивать структуры достаточно высокого качества с толщиной отдельных слоев, составляющих всего 5-6 межатомных расстояний. Достоинством технологии MOCVD является возможность получать структуры большой площади с высокой скоростью роста, удовлетворяющие требованиям массового промышленного производства. Современные MOCVD установки оснащаются горизонтальными «планетарными реакторами», позволяющими работать одновременно с большим числом подложек, вращающимися в процессе роста гетероструктур. Это приводит к высокой однородности слоев по отношению к составу основных компонентов и легированию.

Следует подчеркнуть, что MOCVD метод является лишь одной, хотя и широко используемой, разновидностью производства наноструктур путем осаждения из газообразной фазы (VP - Vapour Deposition). VP методы можно разделить на два больших класса: химическое (CVD – Chemical Vapour Deposition) и физическое (PVD – Physical Vapour Deposition) осаждение из газообразной фазы [1.1].

При физическом осаждении (PVD) материал покрытия переходит из твердого состояния в газовую фазу в результате испарения под воздействием тепловой энергии или в результате распыления за счет кинетической энергии столкновения частиц материала. Энергия, распределение и плотность потока частиц определяются методом нанесения, параметрами процесса и формой источника частиц. Испарение осуществляется за счет резистивного сопротивления, индукционного нагрева, электронно-лучевых пучков, низковольтной дуги, полого катода, катодной или анодной дуги, лазерного луча. Процессы могут проходить с дополнительной ионизацией или без нее, в среде реакционного газа или без него, с напряжением смещения или без него. Распыление бывает диодное или магнетронное, при постоянном токе или токе высокой частоты, в среде реакционного газа или без него, с напряжением смещения или без него, с дополнительной модификацией магнитного поля (несбалансированной или с замкнутым полем) или без нее.

Для нанесения слоев на подложку в подавляющем большинстве случаев применяется один из трех методов ионного осаждения. К ним относятся: испарение электронным пучком, испарение электрической дугой,

распыление (магнетронное) ионной бомбардировкой. Процессы осаждения протекают в среде инертного газа в присутствии реакционного газа (например, азота и/или ацетилена) при отрицательном напряжении смещения на подложке. Для улучшения переноса частиц в камере поддерживается пониженное давление. Поскольку покрытие наносится только на поверхности, обращенные в сторону источника частиц, покрываемый материал должен совершать сложное планетарное движение. Для реализации такого движения материал помещают на специальные подставки (Рис. 1.5).

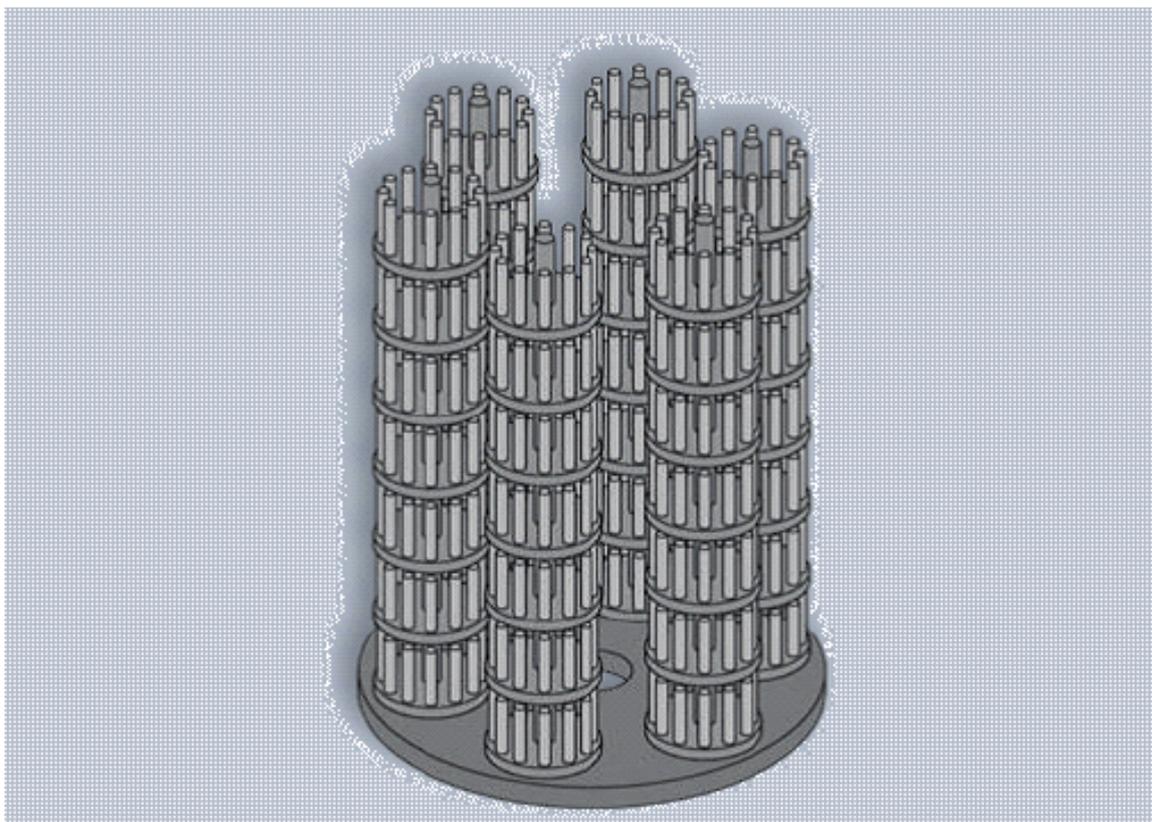


Рис. 1.5. Подставка для планетарного движения подложек в PVD установке.

Практически все современные установки работают по замкнутому циклу, включающему:

- загрузку в очищенную камеру подставки с тщательно очищенным материалом (подложкой), на который будет наноситься покрытие;
- откачивание воздуха из камеры;
- нагрев камеры и материала внешним источником и ионной бомбардировкой (при положительном напряжении смещения на материале);
- очистку материала ионным травлением (аргонно-ионным или металлоионным) с последующим отсосом загрязнений;
- испарение или распыление и ионизацию материала "мишени" (например, титана) с одновременной подачей рабочего газа (например, аргона) и реакционного газа (азота для образования нитридов, углеводорода для образования карбидов и кислорода для образования оксидов); перенос частиц

(ионов, атомов, молекул, электронов, радикалов) в среде ионизированного газа (плазме); столкновение частиц с материалом и конденсацию (для улучшения процесса применяется отрицательное напряжение смещения на материале);

- охлаждение камеры и материала;

- выгрузку подставки с материалом после выравнивания давления.

При правильно подобранных параметрах процесс выполняется автоматически с высокой степенью надежности и воспроизводимости. Обязательное условие – тщательная очистка подложек перед нанесением слоев, осуществляемая последовательной обработкой (отмывкой) в нескольких химических средах, частично с ультразвуковой обработкой. После этого следует промывка в чистой воде и сушка. Подложка не должна иметь никаких следов термической обработки.

В установках, использующих испарение электронным пучком, к катоду с тлеющей дугой подводится высокое напряжение (1–10 кВ). В результате создается сфокусированный и ускоренный пучок электронов (около 200 А), который направляется на мишень с металлическим материалом покрытия. Мишень установлена в центре горизонтально расположенного котла из графита, керамики или меди. К котлу подведено положительное напряжение. К противоположной подставке с покрываемыми подложками подведено отрицательное напряжение, называемое напряжением смещения. Положительные ионы испаренного вещества (например, титана) вступают в реакцию с реакционным газом (например, азотом) и образуют материал покрытия (нитрид титана), который осаждается на покрываемой подложке. Камера покрытия изготавливается из нержавеющей стали с двойными стенками с системами нагрева и охлаждения.

При использовании дугового испарения зажигается электрическая дуга. В англоязычной литературе метод носит название AIP (Arc Ion Plating – дуговое ионное осаждение). После зажигания дуги ее перемещение по поверхности мишени, установленной в медном охлаждаемом катоде, управляется с помощью системы магнитов. Основная цель – обеспечить равномерное удаление материала с поверхности мишени и продлить срок ее службы. Катод устанавливается вертикально на стенки камеры, и к нему подводится отрицательное напряжение. Начинается испарение металла мишени, однако при испарении вместе с ионами материала также ускоряются неионизированные частицы металла (капли), которые также осаждаются на поверхность подложки. Наличие такой капельной фазы является основным недостатком дугового метода, так как капли ухудшают качество покрытия. Удаляются капли последующей обработкой после нанесения покрытия. Наибольшее количество капель образуется в момент розжига дуги. Технология LARC фирмы Platit позволяет практически полностью исключить попадание этой первичной капельной фазы на покрываемый материал.

На дуговых установках можно наносить композитные (состоящие из нескольких металлов) и многослойные покрытия. Для этого применяются

различные мишени. На противоположных стенках камеры можно установить несколько мишеней из чистых металлов (например, титана и алюминия), а можно использовать одну мишень из их сплава. При недостатке места можно использовать комбинированные мишени, состоящие из нескольких "чистых", сведенных на одном катодном блоке мишеней. Применение нескольких одинаковых мишеней увеличивает скорость нанесения покрытия.

Из установок, использующих метод распыления, наибольшее применение находят установки на основе магнетронов (MSIP – Magnetron Sputtering Ion Plating – ионное осаждение магнетронным распылением). При приложении высокого напряжения в атмосфере инертного газа (как правило, аргона) возникает тлеющий разряд. Ионы инертного газа из плазмы, обладающие высокой энергией, ударяются об мишень, включенную как катод. За счет ударного импульса материал распыляется, минуя промежуточную жидкую фазу. В этом случае, в отличие от установок с котлом, возможно произвольное расположение мишеней. С помощью магнитных полей (замкнутых и разомкнутых) путь электронов удлиняется (по спирали вдоль линий магнитного поля), увеличиваются плотность плазмы и ударная энергия. Позади мишени располагается магнитная система, определяющая распределение области распыления материала по всей поверхности мишени. Для совмещения положительных свойств различных методов нанесения покрытий выпускаются установки, объединяющие эти методы. Распространены установки с несколькими дугowymi и двумя магнетронными катодами, позволяющие наносить покрытия TiAlN с поверхностным слоем из снижающего трение покрытия металл-углерод.

В классе CVD методов, принцип действия которых рассмотрен выше при описании MOCVD, можно выделить технологию плазменного CVD (PCVD – Plasma Chemical Vapor Deposition). В этом методе, схема установки приведена на рисунке 1.6, для начала химических реакций используется не высокая температура, а наличие в рабочей камере плазмы.

Плазма оказывает каталитическое воздействие и концентрирует энергию. В результате процессы могут протекать при более низких температурах. С помощью PCVD метода, в зависимости от подводимого газа, можно наносить карбидные, нитридные и карбонитридные слои при температурах 400–500°C. В отличие от обычных слоев CVD в этом случае практически отсутствует снижение вязкости в граничной зоне между сплавом и покрытием. По сравнению с полученными по методу PVD, эти слои имеют лучшую адгезию и меньшие внутренние напряжения. Кроме того, отпадает необходимость в особом расположении подложек для получения равномерного слоя. Однако метод PCVD пока не получил широкого распространения.

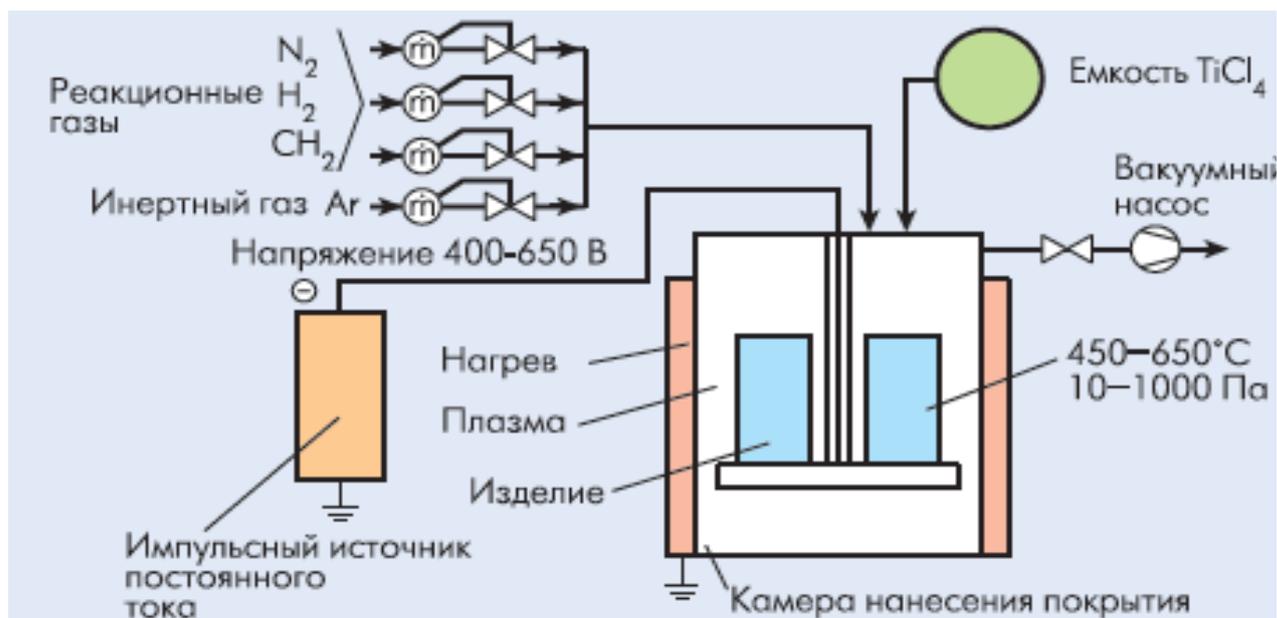


Рис. 1.6. Схема установки для нанесения покрытий методом плазменного CVD.

§ 1.4. Атомно-слоевое осаждение.

Атомно-слоевое осаждение (Atomic layer deposition – ALD) - это тонкопленочная технология, которая позволяет производить совершенно новые и высокотехнологичные продукты. ALD является мощным инструментом для исследования в области нанотехнологии и низкоразмерных систем. Пленки, нанесенные методом ALD, находят применение в областях, где требуется нанести абсолютно безпористые и равномерные покрытия с прецизионной точностью по толщине на подложки сложной формы и геометрии.

ALD - это технология, позволяющая производить новые материалы и изделия со свойствами, которые либо невозможно было достичь другими методами, сохраняя при этом экономическую эффективность, либо недостижимыми в принципе. ALD как тонкопленочная технология позволяет:

- Прецизионный контроль толщины пленки.
- Формирование пленок с атомарно гладкой поверхностью, отсутствие пор и дефектов поверхности.
- Возможность нанесения пленок на подложки с большой площадью поверхности и на поверхности сложной формы, включая пористые материалы и порошки.
- Стабильные и легко масштабируемые для коммерческого производства процессы.

Процесс осаждения основан на химическом взаимодействии между поверхностью подложки и реагентами. Два или более реагентов последовательно вступают в реакцию с активными группами поверхности, осаждаясь в виде одного монослоя материала. А многократная обработка позволяет осадить тонкую пленку целевого материала требуемой толщины с

высокой точностью. Большинство ALD реакторов используют проточную схему, когда инертный газ непрерывно пропускается через реактор, а реагенты небольшими дозами добавляются в газ-носитель. Газ-носитель доставляет реагент в реакционную камеру и далее через систему фильтрации и нейтрализации к вакуумному насосу. Типичный ALD цикл схематично показан на рисунке 1.7.

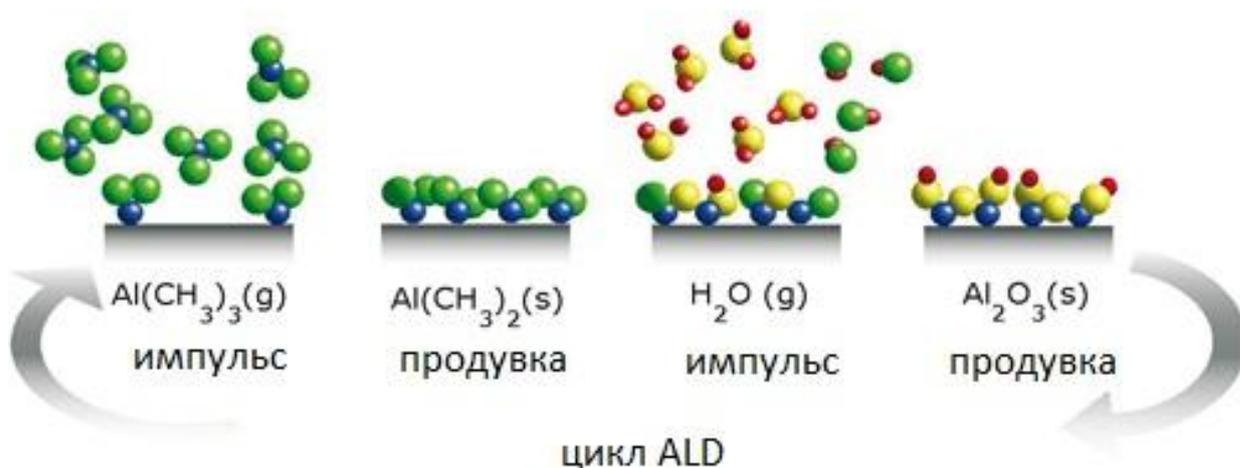


Рисунок 1.7. Схема ALD цикла при осаждении оксида алюминия (Al_2O_3).

ALD цикл для осаждения оксида алюминия из триметилалюминия (ТМА) и воды состоит из следующих этапов:

1. Напуск ТМА в реакционную камеру, где молекулы реагируют и закрепляются на поверхности подложки. Процесс идет до тех пор, пока все активные группы поверхности не прореагируют с молекулами ТМА.
2. Через камеру пропускается инертный газ, который удаляет газообразные продукты реакции и оставшиеся реагенты.
3. Напуск паров воды в реакционную камеру, где молекулы воды реагируют с поверхностью подложки, образуя слой оксида алюминия.
4. Продувка камеры инертным газом для удаления газообразных продуктов реакции.

Описанные 4 этапа представляют собой один ALD цикл. Требуемая толщина пленки достигается путем повторения ALD цикла необходимое количество раз.

Процесс атомно-слоевого осаждения обычно протекает при давлении 0.1 – 10 мбар и температуре 50 – 500 °С.

Полученные методом ALD покрытия обладают следующими свойствами:

1. *Превосходная адгезия.* Хемосорбция прекурсора на поверхности и абсолютная равномерность покрытия обеспечивает отличную адгезию.

2. *Саморегуляция.* Благодаря тому, что процесс основан на химической реакции, рост носит саморегулирующийся характер, что избавляет от необходимости использования высокоточного оборудования и постоянного присутствия

оператора в течение процесса. Полученные бездефектные и безпористые покрытия идеальны для поверхностной пассивации, барьерных слоев и изолирующих покрытий.

3. *Последовательный рост.* Дискретный и последовательный характер проведения процесса обеспечивает превосходную точность и стабильность роста без необходимости постоянного контроля со стороны оператора. Это упрощает аппаратное оформление, вследствие чего увеличивается надежность системы и уменьшается стоимость обслуживания.

4. *Поверхностные реакции.* Так как движущей силой процесса является химическая реакция между поверхностью и реагентом, это позволяет наносить покрытия на подложки любой и формы, и размеров: плоские подложки, пористые материалы, порошки или на сложные структуры, такие как решетки, нанотрубки, нити и др.

5. *Точность и стабильность.* Толщина пленки, наслаиваемая за один цикл ALD, зависит от конкретного процесса и наслаиваемого материала, но обычно это значение лежит в пределах 1 Å (0.1 нм). Высокая повторяемость результатов обеспечивается за счет проведения процесса в условиях, когда происходит полное насыщение поверхности реагентами.

§1.5. Металлоорганический синтез полупроводниковых нанокристаллов.

Традиционный синтез для получения частиц сферической формы и его модификации. Появление коллоидных полупроводниковых квантовых точек связано с разработкой научной группой Бавенди высокотемпературного органометаллического синтеза монодисперсных CdE (E – S, Se, Te) полупроводниковых нанокристаллов [1.2]. Синтез основан на введении органометаллических прекурсоров: диметилкадмия [(CH₃)₂Cd] и триоктилфосфин селенида [TOPSe] в раствор координирующего соединения триоктилфосфин оксида (ТОРО), нагретого до высоких температур (порядка 350 °С). Данный вид синтеза позволяет получать коллоидные наночастицы с хорошим качеством кристаллической решетки, с малой дисперсией по размерам (порядка 5%). Пассивация поверхности нанокристаллов CdSe, CdS, CdTe несколькими монослоями полупроводника с большей шириной запрещенной зоны (например, ZnS) за счет уменьшения поверхностных дефектов ядра позволило получить полупроводниковые наночастицы с высоким квантовым выходом люминесценции (до 80%) [1.3]. Данный вид синтеза до сих пор очень широко используется для получения коллоидных полупроводниковых нанокристаллов, растворимых в неполярных средах (толуоле, хлороформе, гексане и др.).

Однако практически с момента разработки высокотемпературного

органометаллического синтеза во многих научных группах мира не прекращается исследования по модификации метода и разработки новых видов синтеза коллоидных нанокристаллов. Это обусловлено тем, что метод имеет один принципиальный недостаток – несоблюдение постоянства химического состава синтезированных полупроводниковых частиц. Это означает, что в результате синтеза всегда имеется ансамбль частиц, который может быть охарактеризован средним размером ядра частицы с определенной дисперсией по размерам. Следует отметить, что этот недостаток, к сожалению, присущ и всем остальным современным методам синтеза коллоидных полупроводниковых нанокристаллов. Помимо этого метод имеет ряд других существенных недостатков. Так, во время органометаллического синтеза необходимо использовать высокотоксичные, самовоспламеняющиеся и взрывоопасные химические реагенты при высоких температурах.

Существует большое число модификаций высокотемпературного синтеза, в которых исключено использование опасного органометаллического прекурсора (диметилкадмия $[(\text{CH}_3)_2\text{Cd}]$). Например, в работе [1.4] был использован оксид кадмия (CdO) для получения полупроводниковых коллоидных квантовых точек CdSe, CdS и CdTe. В других модификациях высокотемпературного металлоорганического синтеза наночастиц вместо смеси диметилкадмия $[(\text{CH}_3)_2\text{Cd}]$ и триоктилфосфин селенида [TOPSe] предусматривается использование одного прекурсора. Например, в качестве однокомпонентного прекурсора может быть использованы bis(dialkyldithio-/diseleno-carbamato)cadmium(II) или zinc(II): $\text{M}(\text{E}_2\text{CNR}_2)$ (где M = Zn или Cd, E = S или Se, R = alkyl), которые вводились при пониженной температуре (порядка 200 °C). Использование данных прекурсоров позволило синтезировать нанокристаллы относительно хорошего качества. В работе [1.5] таким способом помимо квантовых точек CdS также были синтезированы квантовые точки смешанного состава $\text{CdS}_x\text{Se}_{x-1}$. Следует отметить, что большинство модификаций метода, в которых используется однокомпонентный прекурсор, не позволяет синтезировать полупроводниковые квантовые точки с высоким квантовым выходом люминесценции и хорошей монодисперсностью.

Модификации синтеза для получения частиц несферической формы. Сегодня для получения полупроводниковых наночастиц несферической формы (стержней, мультипалов, проволок, лент) применяется ряд модификаций высокотемпературного органометаллического синтеза наночастиц. Например, в работе [1.6] авторы продемонстрировали, что в результате добавок к прекурсорам соляной, серной кислот, хлорида марганца и хлорида железа (II) возможен высокоэффективный (до 80%) синтез качественных монодисперсных полупроводниковых тетрапалов CdSe. Синтезированные частицы имеют ядро (диаметр ~ 4 нм) с гексагональной кристаллической решеткой (вюрцит) и плечи (диаметр ~ 3 нм, длина ~ 8 нм) с кубической

решеткой (цинковая обманка). Электронные спектры поглощения коллоидного раствора полупроводниковых тетраподов CdSe практически не отличаются от спектров поглощения квантовых точек с таким же средним диаметром ядра. Это хорошо согласуется с теоретическими оценками энергии возбужденных состояний наночастиц, приведенными в работе, согласно которым различия между КТ и тетраподом будет проявляться только выше четвертого возбужденного состояния. Синтезированные таким способом полупроводниковые тетраподы CdSe обладали заметной люминесценцией, ширина полосы которой была несколько больше по сравнению с полосой люминесценции квантовых точек (на 0.1 eV).

Другая модификация метода заключается в разбиении высокотемпературного органометаллического синтеза наночастиц на два этапа. На первом этапе проводится синтез сферической частицы (ядро) одного типа полупроводника, а на втором этапе – наращивание на ядро нескольких (от одного до четырех) стержней из полупроводника другого химического состава [1.7]. Данная модификация позволяет синтезировать полупроводниковые тетраподы с различной кристаллической структурой ядра и плеч. Так, в работе [1.7] был осуществлен эффективный (выход до 90%) синтез полупроводниковых нелюминесцирующих тетраподов ZnTe/CdSe и ZnTe/CdS, у которых ядро ZnTe имело кубическую кристаллическую решетку, а плечи – гексагональную решетку. У синтезированных частиц, также как и в предыдущей работе, диаметр ядра примерно соответствовал диаметру плеч (~ 7 нм). Отсутствие люминесценции у синтезированных в данной работе полупроводниковых тетраподов ZnTe/CdSe и ZnTe/CdS, скорее всего, связано с качеством синтезированных нанокристаллов, а не с использованием разных полупроводниковых материалов для ядра и плеч тетраподов. Так, в работе [1.8] продемонстрирован синтез ярко люминесцирующих (квантовый выход люминесценции - 10-75%) гетерогенных квантовых стержней CdSe/CdS с малой дисперсией по размерам и разным соотношением соотношению сторон. Люминесценция связана с ядром CdSe. В качестве затравочного ядра использовались монодисперсные частицы сферической формы CdSe (кристаллическая решетка типа вюрцит). В работе продемонстрировано, что при нанесении на упорядочивающую подложку стержни, имеющие длину ~ 5 нм и малый диаметр, способны образовывать 2D упорядоченные структуры, в то время как с увеличением размера частиц это свойство исчезает. Спектры поглощения и люминесценции стержней CdSe/CdS оказываются смещены в длинноволновую сторону по сравнению с квантовыми точками CdSe такого же диаметра. Используя приближение огибающей функции (envelope function approximation, EFA) авторы рассчитали теоретический спектр поглощения смешанных стержней: модельная частица представлялась как сферическое ядро CdSe внутри CdS гексагональной призмы. Экспериментальные спектры поглощения имеют очень хорошее соответствие с теоретической кривой. Нечувствительность стоксова сдвига к изменению соотношения сторон

свидетельствуют, по мнению авторов, о высокой степени монодисперсности частиц. В работе также продемонстрирована возможность применения данной модификации высокотемпературного органометаллического синтеза для получения полупроводниковых тетраподов ZnTe/CdS и ZnSe/CdS. В этих случаях затравочные ядра имели кубическую решетку, что привело к росту четырех плеч CdS на каждом ядре. В случае ядра ZnTe синтезированные тетраподы имели существенно меньший разброс по размерам по сравнению с ZnSe/CdS тетраподами.

К другому типу модификации высокотемпературного органометаллического синтеза полупроводниковых нанокристаллов можно отнести метод, в котором после синтеза нанокристаллов осуществляется частичное или полное катионное замещение ионов металла. В работе [1.9] продемонстрировано двухэтапное катионное замещение ионов металла в CdS стержнях для получения нанокристаллов PbS с сохранением анизотропной формы частицы (стержни). Катионное замещение возможно в таких системах за счет принципиально разной растворимости двух катионов и использования лигандов, которые преимущественно связываются либо с моновалентным, либо с двухвалентным катионом. На первом этапе происходит замещение Cd^+ у стержней CdS на ионы Cu^{2+} . На следующем этапе происходит замещение ионов меди на ионы свинца. В результате последнего этапа замещаются только ионы меди. Конечный состав стержней определяется первым этапом замещения, результат которого зависит от соотношения ионов меди к ионам кадмия. Такой подход позволяет независимо на трех этапах контролировать форму (синтез исходных наностержней), топологию и конечный химический состав. Аналогичное катионное замещение осуществлено также и для сферических частиц (квантовых точек). В работе [1.10] показано, что при катионном замещении ионов кадмия в полупроводниковых стержнях CdS возможно получать гетерогенные наностержни с разной локализацией замещенных областей. Так, в случае использования ионного кристалла Cu_2S в результате синтеза получают наностержни с областями Cu_2S на концах стержня. В тоже время, использование кристалла Ag_2S позволяет получать гетерогенные наностержни, в которых области Ag_2S разделены областями CdS.

Одноэтапная модификация высокотемпературного органометаллического синтеза, примененная в работе [1.5] для синтеза полупроводниковых квантовых точек CdS и CdS_xSe_{x-1} была модифицирована для получения тетраподов CdS [1.11]. Было показано, что увеличение концентрации добавляемого в процессе синтеза сурфактанта хлорида цетилтриметиламмония (cetyltrimethylammonium chloride, СТАС) приводит к изменению типа кристаллической решетки с кубической на гексагональную. Это обуславливает изменение формы синтезируемых нанокристаллов со сферической на тетраподы. В работе продемонстрировано, что ключевую роль в изменении типа кристаллической решетки и, соответственно, в изменении формы синтезируемого нанокристалла, играют ионы хлора.

Солюбилизация полупроводниковых нанокристаллов.

Ярко люминесцирующие полупроводниковые нанокристаллы находят широкое применение в биологии, экологическом мониторинге, в биомедицинском скрининге. Это означает, что коллоидные нанокристаллы, синтезированные в органических растворителях, необходимо перевести в водную среду. Сегодня хорошо отработан протокол солюбилизации гидрофобных нанокристаллов, в результате которого происходит замена молекул стабилизатора (например, триоктилфосфин оксида) на молекулы солюбилизатора (например, молекулами тиогликолевой кислоты), что обеспечивает растворимость нанокристаллов в водных средах. Следует отметить, что помимо методов синтеза гидрофобных полупроводниковых нанокристаллов в органических растворителях, хорошо известны и распространены методы, которые позволяют напрямую получать коллоидные водные растворы нанокристаллов.

Водный синтез полупроводниковых нанокристаллов. Полупроводниковые нанокристаллы (квантовые точки) могут быть синтезированы в водной среде. При стандартном водном синтезе CdTe нанокристаллов на первом этапе через щелочной раствор $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ насыщенный тиольными молекулами пропускается телуроводород (H_2Te). В результате образуется нелюминесцирующий прекурсор CdTe. На втором этапе в течение нескольких часов при температуре 100 °С происходит образование и вызревание CdTe квантовых точек.

Другие виды синтеза полупроводниковых нанокристаллов. Существует достаточно большое число типов синтеза полупроводниковых нанокристаллов, которые в силу ряда причин (высокой стоимости реагентов, сложных экспериментальных условий, малого выхода синтезируемых наночастиц) не получили широкого распространения. Например, в работе [1.12] описан синтез треугольных монокристаллических наноколец PbS в результате химического травления нанопризм PbS. Нанопризмы получены на границе раздела вода/воздух, в ленгмюровских слоях арахиновой кислоты в результате реакции ионов свинца, находящихся в субфазе, с сероводородом, находящимся в газовой фазе.

Следует отметить гидротермальные/сольвотермальные методы синтеза полупроводниковых нанокристаллов. Данный класс методов позволяет получать нанокристаллы с хорошо контролируемыми свойствами не только сферической и простых анизотропных форм (например, стержни), но и самых причудливых трехмерных форм, например, «наноцветы» (nanoflower) [1.13].

§ 1.6. Фотофизические свойства квантовых точек.

Квантовые точки — коллоидные полупроводниковые нанокристаллы, имеющие размеры от 2 до 10 нанометров и состоящие из $10^3 - 10^5$ атомов, созданные на основе неорганических полупроводниковых материалов (Si, InP, CdTe, CdSe, и т.д.), покрытые монослоем солубилизатора из органических молекул. Квантовые точки по своим размерам больше традиционных для химии молекулярных кластеров (~ 1 нм при содержании не больше 100 атомов). Коллоидные квантовые точки объединяют физические и химические свойства молекул с оптоэлектронными свойствами полупроводников.

В таких нанокристаллах, вследствие столь малых размеров, существенны квантово-размерные эффекты [2]. Они играют ключевую роль в фотофизических свойствах КТ. Энергетический спектр квантовой точки существенно отличается от спектра объёмного полупроводника. В квантовой точке движение носителей заряда пространственно ограничено по всем трём измерениям, поэтому электрон в таком нанокристалле ведёт себя как в трёхмерной потенциальной “яме”. Это приводит к тому, что энергетический спектр кристалла из непрерывного превращается в дискретный, и возникает эффект размерного квантования. Имеется несколько стационарных уровней энергии для электрона и дырки с характерным расстоянием между ними:

$\frac{\hbar^2}{2md^2}$, где d — это диаметр квантовой точки (рис. 1.7.). Таким образом, энергетический спектр квантовой точки зависит от её размера. Как и в случае перехода между уровнями энергии в атоме, при переходе носителей заряда между энергетическими уровнями в квантовой точке может излучиться либо поглотиться фотон.

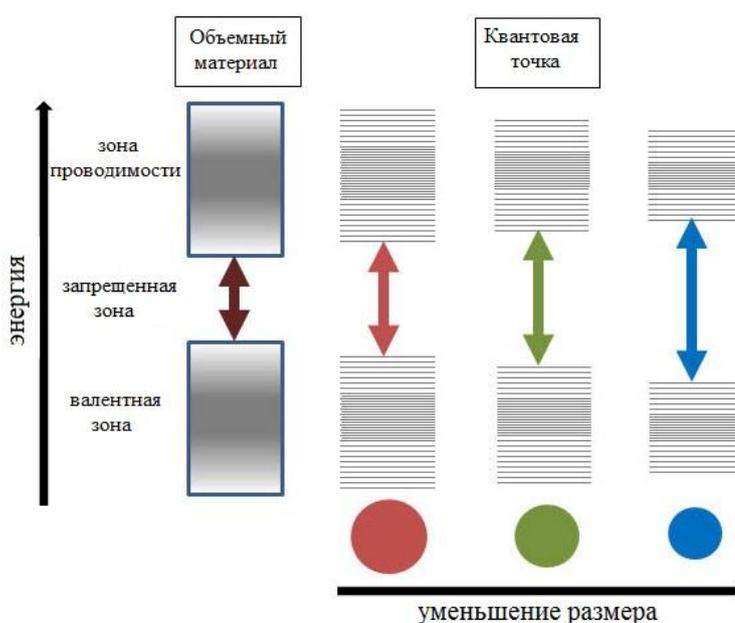


Рисунок 1.8. Трансформация зонной структуры полупроводника при уменьшении размера

Частотами переходов, т.е. длиной волны поглощения или люминесценции, легко управлять, меняя размеры квантовой точки (рис.1.8). Поэтому квантовые точки ещё часто называют “искусственными атомами”. В терминах полупроводниковых материалов это можно назвать возможностью контроля эффективной ширины запрещенной зоны.

Коллоидные квантовые точки являются хорошей альтернативой традиционных органических и неорганических люминофоров. Они превосходят их по фотостабильности, яркости флуоресценции, а также обладают некоторыми уникальными свойствами: протяженным спектром поглощения в видимой и ближней УФ области, хорошей поглощательной способностью (коэффициент молярной экстинкции достигает $\sim 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), достаточно узкой полосой люминесценции, высоким квантовым выходом люминесценции ($\sim 80\%$), длительным временем затухания люминесценции ($\sim 20 \text{ нс}$), а также высокой фото- и химической стойкостью. Это открывает широкие возможности для эффективного применения квантовых точек в качестве флуоресцентных меток и сенсоров и позволяет им успешно конкурировать с традиционными органическими красителями для детектирования и диагностики в биологии и медицине. Квантовые точки также применяются в оптоэлектрических системах, таких как: светоизлучающие диоды и плоские светоизлучающие панели, лазеры, ячейки солнечных батарей и фотоэлектрических преобразователей.

На рисунках 1.9 – 1.11 для примера приведены оптические спектры CdSe/ZnS квантовых точек со средними диаметрами $2.5 \pm 0,1 \text{ нм}$, $3.1 \pm 0,1 \text{ нм}$ и $5.2 \pm 0,1 \text{ нм}$, растворенных в гексане. Концентрация квантовых точек выбиралась таким образом, чтобы оптическая плотность раствора в максимуме длинноволновой полосы поглощения квантовых точек не превышала 0.1, что необходимо для дальнейших измерений квантового выхода люминесценции квантовых точек. Люминесценция квантовых точек возбуждалась излучением с длиной волны 415 нм.

Квантовый выход люминесценции квантовых точек со средними диаметрами $2.5 \pm 0,1 \text{ нм}$, $3.1 \pm 0,1 \text{ нм}$ и $5.2 \pm 0,1 \text{ нм}$, растворенных в гексане, был измерен путем сопоставления с квантовым выходом органического красителя Родамина 6Ж в этаноле, который составляет 88% по стандартной методике. Для возбуждения люминесценции квантовых точек и родамина 6Ж использовалось излучение с длиной волны 415 нм. Измерения показали, что квантовый выход люминесценции квантовых точек со средними диаметрами $2.5 \pm 0,1 \text{ нм}$, $3.1 \pm 0,1 \text{ нм}$ и $5.2 \pm 0,1 \text{ нм}$, растворенных в гексане, составил 66%, 55% и 52%, соответственно.

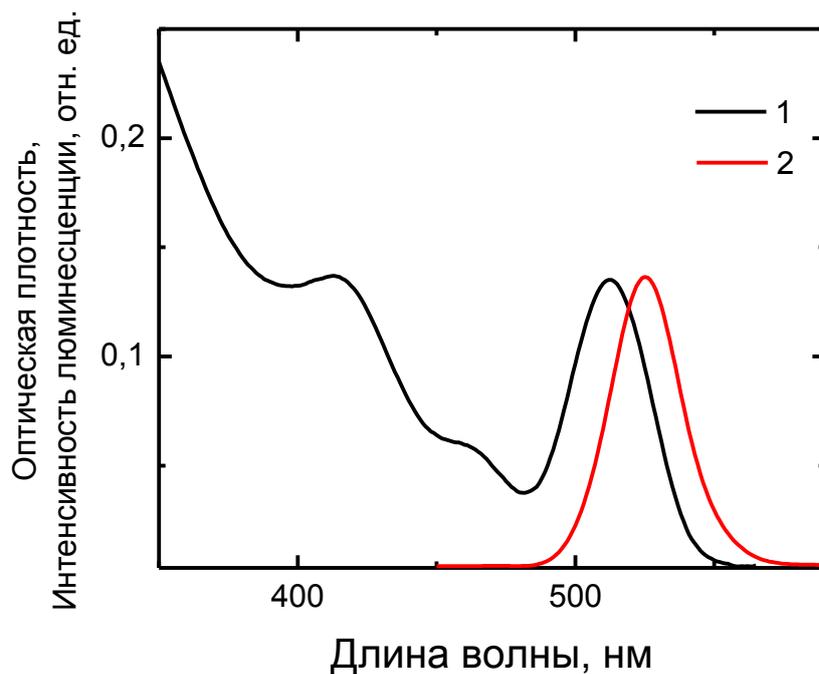


Рис. 1.9. Спектры CdSe/ZnS квантовых точек со средним диаметром 2.5 нм в гексане: 1 – спектр поглощения; 2 – спектр люминесценции, длина волны возбуждения 415 нм.

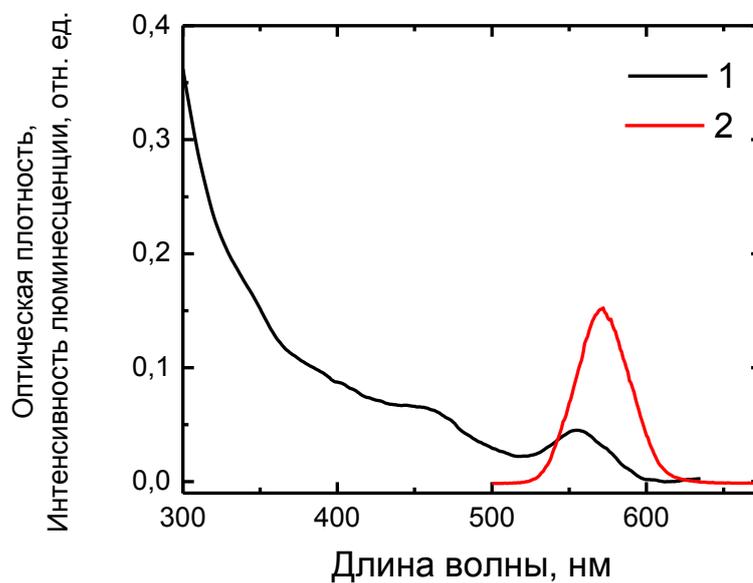


Рис. 1.10. Спектры CdSe/ZnS квантовых точек со средним диаметром 3.1 нм в гексане: 1 – спектр поглощения; 2 – спектр люминесценции, длина волны возбуждения 415 нм.

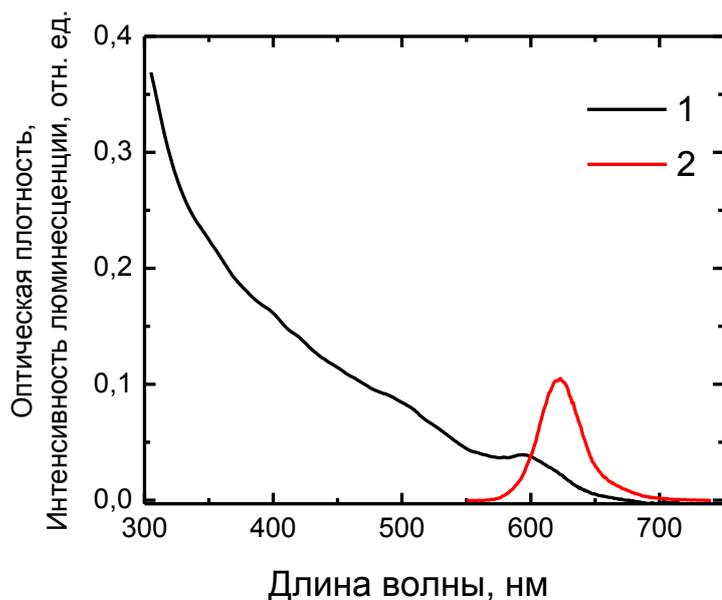


Рис. 1.11. Спектры CdSe/ZnS квантовых точек со средним диаметром 5.2 нм в гексане: 1 – спектр поглощения; 2 – спектр люминесценции, длина волны возбуждения 415 нм.

В Таблице 1.3 приведены данные об абсорбционно-люминесцентных параметрах образцов CdSe/ZnS квантовых точек в зависимости от размеров нанокристаллов.

Таблица 1.3. Оптические параметры коллоидных полупроводниковых CdSe/ZnS квантовых точек.

№№ п/п	Диаметр (нм)	Пик поглощения (нм)	Пик люминесценции (нм)	Полуширина пика люминесценции (нм)	Коэффициент экстинкции, $M^{-1}cm^{-1}$	Квантовый выход люминесценции %
1	2.5±0,1	513	525	28	8.0x10 ⁴	66
2	3.1±0,1	555	569	41	2.3x10 ⁵	55
3	5.2±0,1	597	621	38	3.0 x10 ⁵	52

§ 1.7. Самоорганизация квантовых точек.

Одними из наиболее перспективных технологий создания наноструктур считаются методы, основанные на процессах самоорганизации нанокристаллов на различных поверхностях. Самоорганизация металлических, полупроводниковых и диэлектрических наночастиц дает уникальные возможности для формирования ансамблей с высокой степенью

упорядочения, которые часто обладают новыми свойствами и являются потенциальными рабочими элементами различных устройств [1.14]. В этом направлении открываются возможности создания нового поколения наноструктурированных устройств, многоуровневая иерархическая архитектура которых основывается на способности нанокристаллов образовывать упорядоченные ансамбли в результате термодинамически индуцированных процессов самоорганизации. Важно отметить очевидный факт – использование технологий, основывающихся на процессах самоорганизации, не требует привлечения больших инвестиций в инфраструктуру производства.

Среди различных типов элементарных «строительных блоков» нанометрового масштаба, используемых для создания самоорганизованных упорядоченных структур, полупроводниковые квантовые точки и стержни представляются очень перспективными, что обусловлено несколькими факторами. Во-первых, меняя размер, форму, тип поверхностных покрытий и заряд на поверхности нанокристаллов можно контролировать процесс самоорганизации и фабриковать упорядоченные структуры различного типа. Во-вторых, размерная зависимость оптических, электрических и магнитных свойств нанокристаллов позволяет целенаправленно управлять ими, открывая возможности манипуляции параметрами создаваемых ансамблей с улучшенными оптическими свойствами при конструировании элементов систем фотоники и оптоэлектроники, хранения информации и устройств сбора и концентрации световой энергии. Высокие квантовый выход люминесценции, экстинкция и фотостабильность полупроводниковых нанокристаллов предоставляют возможность использования всего арсенала оптических методов для изучения и контроля, как самих процессов самоорганизации, так и параметров самоорганизованных суперструктур.

В настоящее время наблюдается резкая интенсификация экспериментальных и теоретических исследований процессов самоорганизации полупроводниковых нанокристаллов и свойств упорядоченных ансамблей, тем более что высокотемпературный металлоорганический синтез квантовых точек и квантовых стержней полупроводников A_2B_6 , покрытых слоем молекул и растворимых в органических растворителях, хорошо отработан. В экспериментах обычно используются коллоидные растворы нанокристаллов в органических растворителях, где самоорганизация определяется совместным действием ван-дер-ваальсовых, диполь-дипольных, гравитационных и капиллярных сил, а также сил поверхностного натяжения в условиях равновесных или неравновесных процессов роста ансамблей нанокристаллов. Была продемонстрирована принципиальная возможность самоорганизации нанокристаллов на межфазных границах разделов жидкость/воздух, жидкость/жидкость и жидкость/твердое тело в дендритоподобные структуры, двумерные гексагональные решетки, плотные сферические кластеры с размерами 0.2-2.0 мкм и коллоидные микрокристаллы, образованные

плотнупакованными нанокристаллами. Однако, трудности в контроле движущих сил процессов самоорганизации коллоидных нанокристаллов в органических растворах и отсутствие адекватных моделей процессов, устанавливающих корреляции между морфологией структур и их оптическими свойствами, не позволили еще решить проблему создания упорядоченных структур с воспроизводимой морфологией и оптическими свойствами.

Результаты первых исследований показали, что электростатические силы между нанокристаллами, и между нанокристаллами и полярной поверхностью, возникающие в водных растворах, дают дополнительные возможности контроля процессов самоорганизации нанокристаллов в упорядоченные структуры различного типа с заданными свойствами. Существенным является то, что параметры электростатических сил можно варьировать, меняя размер и форму нанокристаллов, поверхностные покрытия, величину и знак заряда на поверхностях НК и подложек, а также ионность растворителя. 3-D люминесцентное изображение дендритной структуры с участием водорастворимых CdTe КТ приведено на рис. 1.12.

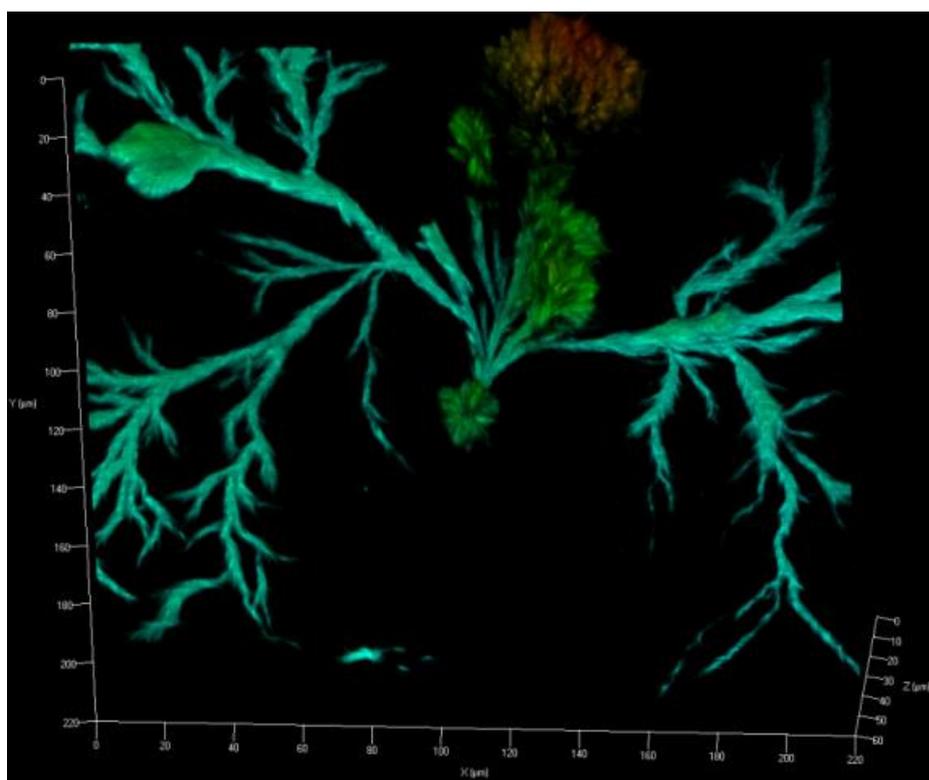


Рис.1.12. 3-D люминесцентное изображение дендритной структуры, полученной при высыхании капли водного раствора CdTe КТ.

Дальнейшее исследование самоорганизованных структур с участием коллоидных квантовых точек и, в частности, выполненные оценки локальных поверхностных концентраций КТ в структурах [1.15] позволило установить, что форма, размер и пространственное распределение нанокристаллов в структурах зависят от соотношения в коллоидных растворах концентраций

нанокристаллов и органических компонентов (молекул солюбилизатора). На основании полученных результатов была предложена модель пространственного распределения полупроводниковых квантовых точек в дендритных структурах, схематически изображенная на рисунке 1.13.

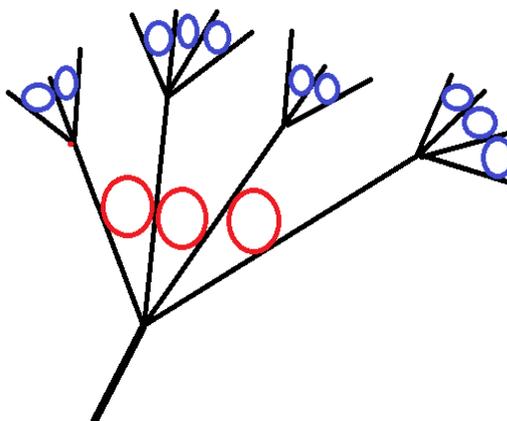


Рис.1.13. Схематическое представление о пространственном распределении полупроводниковых квантовых точек в дендритной структуре.

§ 1.8. Синтез и свойства фуллеренов, углеродных нанотрубок и графена

Синтез фуллеренов. Фуллерены представляют собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из чётного числа трехкоординированных атомов углерода. Своим названием эти соединения обязаны инженеру и дизайнеру Ричарду Бакминстеру Фуллеру, чьи геодезические конструкции построены по этому принципу. Первоначально данный класс соединений был ограничен лишь структурами, включающими только пяти- и шестиугольные грани. Заметим, что для существования такого замкнутого многогранника, построенного из n вершин, образующих только пяти- и шестиугольные грани, согласно теореме Эйлера для многогранников, утверждающей справедливость равенства $|n| - |e| + |f| = 2$ (где $|n|$, $|e|$ и $|f|$ соответственно количество вершин, ребер и граней), необходимым условием является наличие ровно 12 пятиугольных граней и $n/2 - 10$ шестиугольных граней.

В молекулах фуллеренов атомы углерода расположены в вершинах правильных шести- и пятиугольников, из которых составлена поверхность сферы или эллипсоида. Самый симметричный и наиболее полно изученный представитель семейства фуллеренов — фуллерен C_{60} , в котором углеродные атомы образуют усеченный икосаэдр, состоящий из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников и напоминающий футбольный мяч (Рис. 1.14).

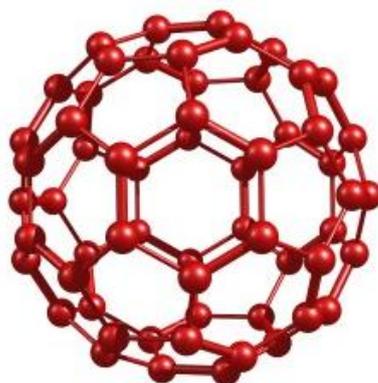


Рис. 1.14. Схематическое изображение молекулы фуллерен C_{60} .

Первые фуллерены выделяли из конденсированных паров графита, получаемых при лазерном облучении твёрдых графитовых образцов. Фактически, это были следы вещества. Следующий важный шаг был сделан в 1990 году В. Кретчмером, Лэмбом, Д. Хаффманом и др., разработавшими метод получения граммовых количеств фуллеренов путём сжигания графитовых электродов в электрической дуге в атмосфере гелия при низких давлениях [1.16.]. В процессе эрозии анода на стенках камеры оседала сажа, содержащая некоторое количество фуллеренов. Довольно скоро удалось подобрать оптимальные параметры испарения электродов (давление, состав атмосферы, ток, диаметр электродов), при которых достигается наибольший выход фуллеренов, составляющий в среднем 3-12 % материала анода, что, в конечном счёте, определяет высокую стоимость фуллеренов.

На первых порах все попытки экспериментаторов найти более дешёвые и производительные способы получения граммовых количеств фуллеренов (сжигание углеводородов в пламени, химический синтез и др.) к успеху не привели и метод «дуги» долгое время оставался наиболее продуктивным (производительность около 1 г/час). Впоследствии, фирме Мицубиси удалось наладить промышленное производство фуллеренов методом сжигания углеводородов, но такие фуллерены содержат кислород и поэтому дуговой метод по-прежнему остается единственным подходящим методом получения чистых фуллеренов.

Механизм образования фуллеренов в дуге до сих пор остаётся неясным, поскольку процессы, идущие в области горения дуги, термодинамически неустойчивы, что сильно усложняет их теоретическое рассмотрение. Неопровержимо удалось установить только то, что фуллерен собирается из отдельных атомов углерода (или фрагментов C_2). Для доказательства в качестве анодного электрода использовался графит ^{13}C высокой степени очистки, другой электрод был из обычного графита ^{12}C . После экстракции фуллеренов было показано методом ЯМР, что атомы ^{12}C и ^{13}C расположены на поверхности фуллерена хаотично. Это указывает на распад материала графита до отдельных атомов или фрагментов атомного уровня и их последующую сборку в молекулу фуллерена. Данное обстоятельство заставило отказаться от наглядной картины образования

фуллеренов в результате сворачивания атомных графитовых слоёв в замкнутые сферы.

Сравнительно быстрое увеличение общего количества установок для получения фуллеренов и постоянная работа по улучшению методов их очистки привели к существенному снижению стоимости C_{60} за последние 17 лет — с 10000\$ до 10-15\$ за грамм, что подвело к рубежу их реального промышленного использования.

Несмотря на оптимизацию метода Хаффмана — Кретчмера (ХК), повысить выход фуллеренов более 10-20 % от общей массы сожжённого графита не удаётся. Если учесть относительно высокую стоимость начального продукта — графита, становится ясно, что этот метод имеет принципиальные ограничения. Многие исследователи полагают, что снизить стоимость фуллеренов, получаемых методом ХК, ниже нескольких долларов за грамм не удастся. Поэтому усилия ряда исследовательских групп направлены на поиск альтернативных методов получения фуллеренов. Наибольших успехов в этой области достигла фирма Мицубиси, которой, как уже говорилось выше, удалось наладить промышленный выпуск фуллеренов методом сжигания углеводородов в пламени. Стоимость таких фуллеренов составляет около 5\$/грамм (2005 год), что никак не повлияло на стоимость электродуговых фуллеренов.

Высокую стоимость фуллеренов определяет не только их низкий выход при сжигании графита, но и сложность выделения, очистки и разделения фуллеренов различных масс из углеродной сажи. Обычный подход состоит в следующем: сажу, полученную при сжигании графита, смешивают с толуолом или другим органическим растворителем (способным эффективно растворять фуллерены), затем смесь фильтруют или отгоняют на центрифуге, а оставшийся раствор выпаривают. После удаления растворителя остается тёмный мелкокристаллический осадок — смесь фуллеренов, называемый обычно фуллеритом. В состав фуллерита входят различные кристаллические образования: мелкие кристаллы из молекул C_{60} и C_{70} и кристаллы C_{60}/C_{70} , являются твёрдыми растворами. Кроме того, в фуллерите всегда содержится небольшое количество высших фуллеренов (до 3 %). Разделение смеси фуллеренов на индивидуальные молекулярные фракции производят с помощью жидкостной хроматографии на колонках и жидкостной хроматографии высокого давления (ЖХВД). Последняя используется главным образом для анализа чистоты выделенных фуллеренов, так как аналитическая чувствительность метода ЖХВД очень высока (до 0,01 %). Наконец, последний этап — удаление остатков растворителя из твёрдого образца фуллерена. Оно осуществляется путём выдерживания образца при температуре 150—250° С в условиях динамического вакуума (около 0.1 торр).

Синтез углеродных нанотрубок. Углеродные нанотрубки — это протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров,

состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей без поверхностно оборванных связей. Нанотрубка может быть открытой или закрытой, то есть заканчиваться полусферической головкой, которая может рассматриваться как половина молекулы фуллерена.

Идеальная нанотрубка представляет собой свёрнутую в цилиндр графитовую плоскость, то есть поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода (Рис. 1.15). Результат такой операции зависит от угла ориентации графитовой плоскости относительно оси нанотрубки. Угол ориентации, в свою очередь, задаёт хиральность нанотрубки, которая определяет, в частности, её электрические характеристики.

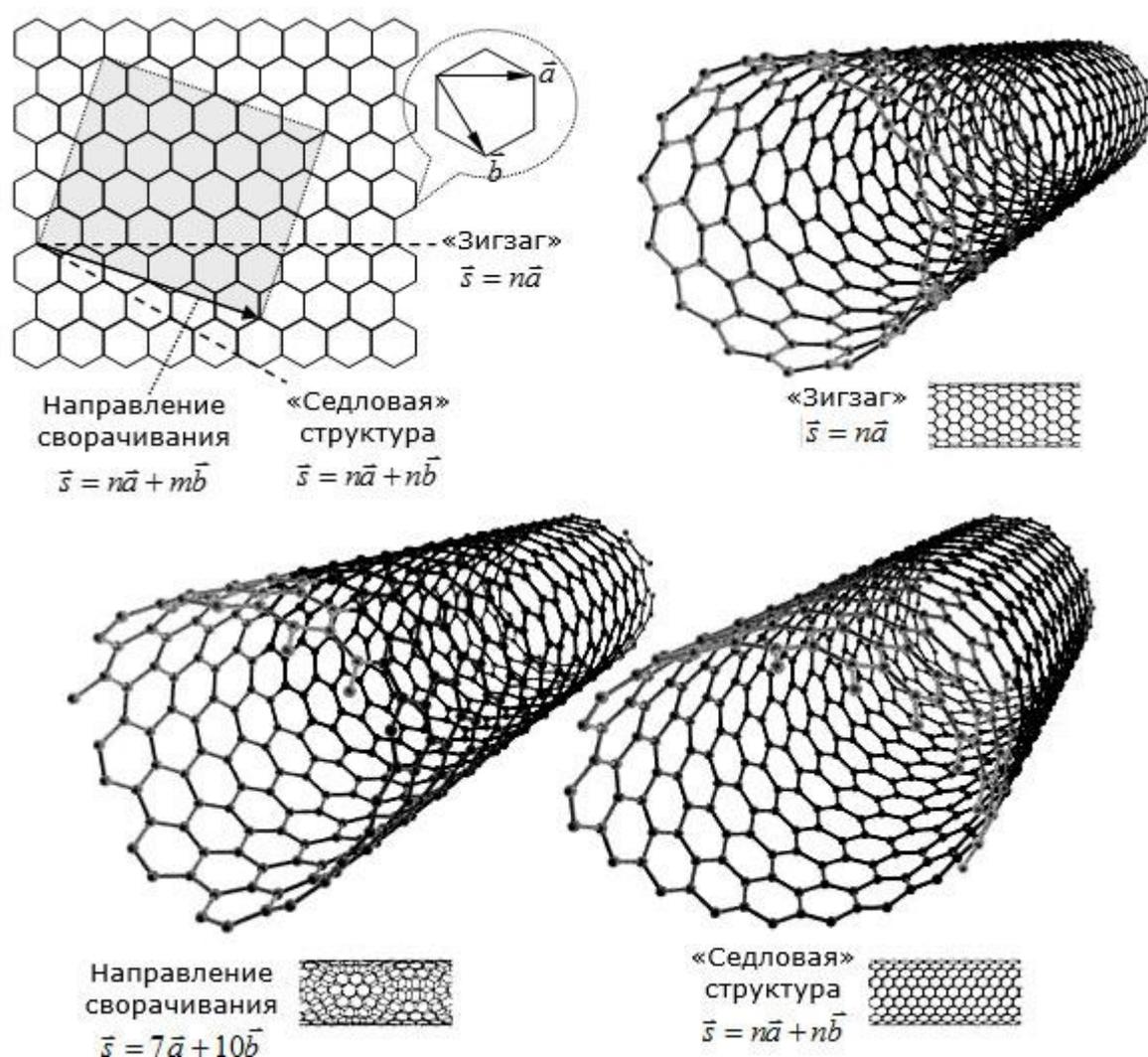


Рисунок 1.15. Типы однослойных углеродных нанотрубок.

Углеродные нанотрубки обладают тепловыми, механическими и электрическими свойствами, которые связаны с их уникальной структурой, и эффектом размерного квантования. В последние годы, ряд теоретических и экспериментальных работ был посвящен изучению свойств углеродных

нанотрубок. Одна из основных характеристик, отвечающих за уникальные свойства углеродных нанотрубок, это структура, почти не имеющая дефектов тела. Наличие дефектов в углеродных нанотрубках в значительной степени зависит от метода, применяемого для их синтеза. Углеродные нанотрубки достигают значений в непосредственной близости от теоретических предсказаний, преимущественно за счет почти полного отсутствия структурных дефектов. Однако экспериментальные исследования по измерениям свойств углеродных нанотрубок могут быть ограничены низким качеством доступных образцов. Например, плохое качество структуры углеродных нанотрубок может сильно усиливать рассеяние фононов и значительно сокращать тепловые проводимости. За прошедшее с момента открытия время было разработано несколько основных методов производства углеродных нанотрубок, в том числе: производство с помощью дугового разряда, химическое осаждение паров углеводородов и лазерная абляция.

Синтез углеродных нанотрубок с помощью дугового разряда. В настоящее время наиболее распространённой технологией изготовления углеродных нанотрубок является метод термического распыления графитовых электродов в плазме дугового разряда [1.17]. Процесс синтеза осуществляется в камере, заполненной гелием под давлением около 500 торр. При горении плазмы происходит интенсивное термическое испарение анода, при этом на торцевой поверхности катода образуется осадок, в котором формируются нанотрубки углерода. Наибольшее количество нанотрубок образуется тогда, когда ток плазмы минимален и его плотность составляет около 100 A/cm^2 . В экспериментальных установках напряжение между электродами обычно составляет около 15-25 В, ток разряда несколько десятков ампер, расстояние между концами графитовых электродов 1-2 мм. В процессе синтеза около 90 % массы анода осаждается на катоде. Образующиеся многочисленные нанотрубки имеют длину порядка 40 мкм. Они нарастают на катоде перпендикулярно плоской поверхности его торца и собраны в цилиндрические пучки диаметром около 50 мкм. Пучки нанотрубок регулярно покрывают поверхность катода, образуя сотовую структуру. Её можно обнаружить, рассматривая осадок на катоде невооружённым глазом. Пространство между пучками нанотрубок заполнено смесью неупорядоченных наночастиц и одиночных нанотрубок. Содержание нанотрубок в углеродном осадке (депозите) может приближаться к 60 %. Для разделения компонентов полученного осадка используется ультразвуковое диспергирование. Катодный депозит помещают в метанол и обрабатывают ультразвуком. В результате получается суспензия, которая (после добавления воды) подвергается разделению на центрифуге. Крупные частицы сажи прилипают к стенкам центрифуги, а нанотрубки остаются плавающими в суспензии. Затем нанотрубки промывают в азотной кислоте и просушивают в газообразном потоке кислорода и водорода в соотношении 1:4 при температуре $750 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 мин. В результате такой обработки

получается достаточно лёгкий и пористый материал, состоящий из многослойных нанотрубок со средним диаметром 20 нм и длиной около 10 мкм. Технология получения нанотрубок довольно сложна, поэтому в настоящее время нанотрубки — дорогой материал: один грамм стоит несколько сот долларов США. Производство углеродных нанотрубок методом дугового разряда сопряжено с некоторыми проблемами, такими как необходимость замены анода, непостоянство реакции и проблемы сбора полученных образцов, что делает его слабо пригодным для промышленного изготовления.

Синтез углеродных нанотрубок при химическом осаждении из паров углеводов. Метод химического осаждения из паров — химический процесс, используемый для получения высокочистых твёрдых материалов, существуют различные варианты, различающиеся по способам запуска химических реакций и по условиям протекания процесса. Данный метод используется для производства углеродных нанотрубок и прочих углеродосодержащих наноструктур уже более 20 лет.

Для получения образцов методом химического осаждения паровготавливаются специальные подложки, покрытые слоем металлических частиц катализатора. В качестве частиц катализатора обычно используется железо, никель, алюминий, кобальт и т.д., а также сочетания этих металлов. Для изготовления подложек используют различные способы осаждения металла, отжиг, различные методы травления. При выборе материала и способа нанесения частиц катализатора учитывается влияние этих частиц на диаметр синтезируемых углеродных нанотрубок. Также в ходе производства методом химического осаждения паров варьируются и другие параметры процесса. В процессе роста углеродных нанотрубок к нагретой подложке поступает смесь газов: технологического газа (например, аммиак, азот или водород) и углеродсодержащего газа (например, ацетилен, этилен, этанол или метан). Варьирование температуры нагрева подложки обычно осуществляется в диапазоне 700-1000 С°, что отражается на скорости роста углеродных нанотрубок и вероятности их закрытия. Процесс роста может осуществляться как при низком давлении, так и на открытом воздухе. Углеродные нанотрубки растут в областях металлического катализатора; молекулы углеродсодержащих газов диссоциируют на поверхности частиц катализатора и углерод транспортируется к краям частиц, где и образует продолжение углеродных нанотрубок.

Синтез углеродных нанотрубок методом лазерной абляции. В процессе лазерной абляции, импульсное излучение лазера испаряет углерод с графитовой мишени в камеру, после чего углерод переносится в охладительную камеру с помощью потока инертного газа, где и осаждается на поверхности реактора, охлаждаемого жидкостью. Метод лазерной абляции в первую очередь используется для производства однослойных углеродных нанотрубок с регулируемым диаметром, который определяется такими параметрами как температура реакции, скорость протекания

инертного газа и др. Хотя этот метод сложнее и дороже, чем методы дугового разряда или химического осаждения из паровой фазы, с его помощью можно получить углеродные нанотрубки более высокого качества. На рисунке 1.18 схематично представлены перечисленные выше методы, применяемые в настоящее время для синтеза углеродных нанотрубок.

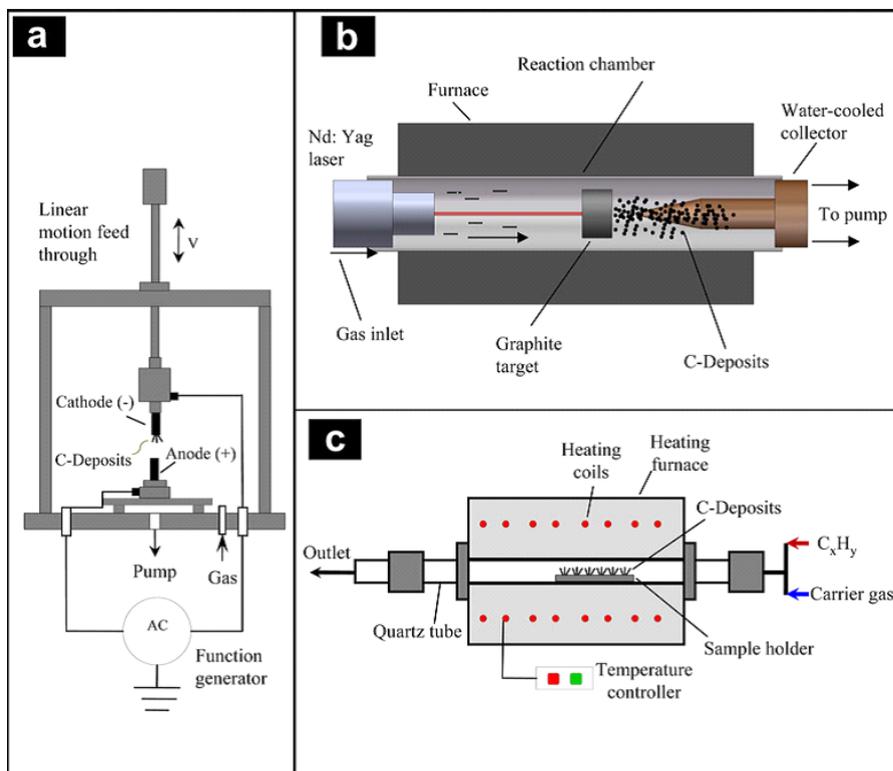


Рисунок 1.18. Методы роста углеродных нанотрубок. А) метод дугового разряда. Б) метод импульсного испарения лазером. В) методом химического осаждения из паровой фазы.

Синтез графена. Графен (*graphene*) — двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом, соединенных посредством sp^2 связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку (Рис. 1.19).

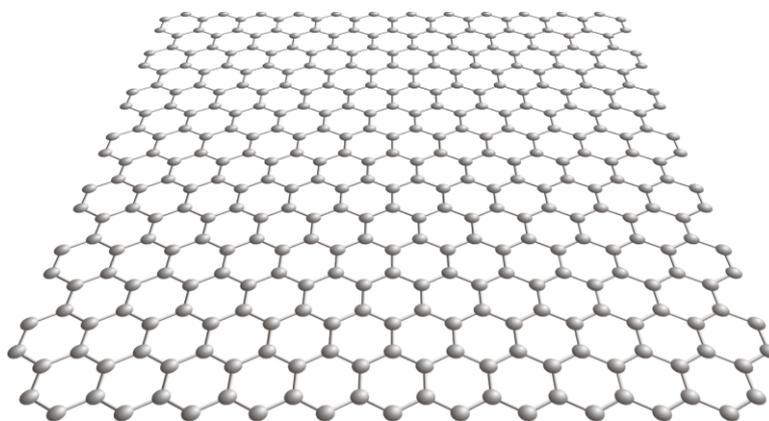


Рисунок 1.19. Схематическое изображение графена.

Его можно представить как одну плоскость графита, отделённую от объёмного кристалла. По оценкам, графен обладает большой механической жёсткостью и хорошей теплопроводностью (~ 1 ТПа и $\sim 5 \times 10^3$ Вт·м⁻¹·К⁻¹ соответственно). Высокая подвижность носителей заряда делает его перспективным материалом для использования в самых различных приложениях, в частности, как будущую основу нанoeлектроники и возможную замену кремния в интегральных микросхемах.

Графеновые листы получают при механическом воздействии на высокоориентированный пиролитический графит или киш-графит [1.18]. Сначала плоские куски графита помещают между липкими лентами (скотч) и расщепляют раз за разом, создавая достаточно тонкие слои (среди многих плёнок могут попадаться однослойные и двухслойные, которые и представляют интерес). После отшелушивания скотч с тонкими плёнками графита прижимают к подложке окисленного кремния. При этом трудно получить плёнку определённого размера и формы в фиксированных частях подложки (горизонтальные размеры плёнок составляют обычно около 10 мкм). Найденные с помощью оптического микроскопа (они слабо видны при толщине диэлектрика 300 нм) плёнки подготавливают для измерений. Толщину можно определить с помощью атомно-силового микроскопа (она может варьироваться в пределах 1 нм для графена) или используя комбинационное рассеяние. Используя стандартную электронную литографию и реактивное плазменное травление, задают форму плёнки для электрофизических измерений.

Листы графена также можно приготовить из графита, используя химические методы. Сначала микрокристаллы графита подвергаются действию смеси серной и соляной кислот. Графит окисляется и на краях образца появляются карбоксильные группы. Их превращают в хлориды при помощи тионилхлорида. Затем под действием октадециламина в растворах тетрагидрофурана, тетрахлорметана и дихлорэтана они переходят в графеновые слои толщиной 0.54 нм. Этот химический метод не единственный, и, меняя органические растворители и химикаты, можно получить нанометровые слои графита. Например, в работе [1.19] описан ещё один химический метод получения графена, встроенного в полимерную матрицу.

Следует упомянуть ещё два метода: радиочастотное плазмохимическое осаждение из газовой фазы (PCVD), рост при высоком давлении и температуре. Из этих методов только последний можно использовать для получения плёнок большой площади.

Если кристалл пиролитического графита и подложку поместить между электродами, то можно добиться того, что кусочки графита с поверхности, среди которых могут оказаться плёнки атомарной толщины, под действием электрического поля могут перемещаться на подложку окисленного кремния. Для предотвращения пробоя (прикладываемое между электродами

напряжение от 1 до 13 кВ) между электродами помещается тонкая пластина слюды.

Существует также способ получения графена, выращенного на подложках карбида кремния SiC(0001). Графитовая плёнка формируется при термическом разложении поверхности подложки SiC (этот метод получения графена гораздо ближе к промышленному производству), причём качество выращенной плёнки зависит от того, какая стабилизация у кристалла: C-стабилизированная или Si-стабилизированная поверхность — в первом случае качество плёнок выше. При таком методе синтеза графена, независимо от толщины полученной пленки, в проводимости участвует только один слой в непосредственной близости от подложки, поскольку на границе SiC-C из-за разности работ выхода двух материалов образуется нескомпенсированный заряд. Свойства такой плёнки оказались эквивалентны свойствам графена.

Метод химического осаждения из газовой фазы. Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) на подложки различного типа широко применяется для получения тонких слоев различных материалов на протяжении последних 30 лет. Недавно этот метод был применен для получения графена и его монослоев. Главным варьируемым параметром при использовании метода химического осаждения является специальная подложка. В настоящее время графен выращивается на множестве различных подложек как металлических, так и диэлектрических. Производство графена методом химического осаждения позволяет выращивать образцы достаточно высокого качества, а варьирование материала подложек позволяет создавать задавать места роста необходимой структуры (Рис. 1.19.)

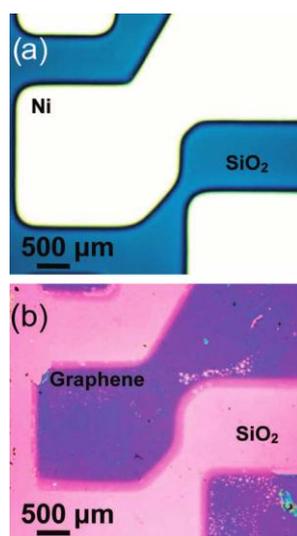


Рисунок 1.20. Выращивание структурированного графена на предварительно подготовленной подложке.

Для получения графена на металлической поверхности применяются 2 метода: через непосредственное разложение углеродосодержащих

соединений или через смешивание углерода с подложкой и дальнейшего его выделения на поверхности металла.

В первом, наиболее используемом методе, для получения графена непосредственно на металлической поверхности используется CVD техника, при которой происходит разложение углеродосодержащих газов вблизи нагретой подложки с дальнейшим осаждением углерода на поверхности металла. Во втором, металлическая поверхность находится в контакте металла с графитовым порошком при повышенных температурах, когда происходит сегрегация углерода на поверхности.

В случае CVD метода может быть установлено термическое равновесие между концентрацией углерода в газе и скоростью роста поверхностного слоя углерода, так что ростом слоев графена можно управлять за счет изменения температуры подложки.

В качестве углеродосодержащих газов, молекулы которых диссоциируют на поверхности металлов под действием температуры, главным образом используется этилен, но также могут быть использовано и разложение пропилена, метана, ацетилена, CO и других более сложных углеводородных молекул, таких как циклогексан, н-гептан, бензол и толуол.

Для реализации диссоциации молекул и контроля процесса осаждения для получения цельного листа графена надо учитывать проблемы, возникающие при стабилизации монослоя, такие как термодинамическая стабильность адсорбированных однослойных графеновых пластин. Как было показано, этот процесс достаточно сильно отличается от процессов в объемном графите, так что образования многослойных листов графена можно избежать, оптимизируя температурные условия роста. Использование этого метода позволяет в случае необходимости получать также образцы многослойного графена с контролируемым числом слоев. Возможность контроля числа слоев является преимуществом этого метода по сравнению с методом механического отслоения, которая может приводить к смеси одно- и многослойных графенов.

Для выращивания графена могут использоваться различные металлические подложки, такие как Ni, Co, Ru, Ir, Cu и т.п. с использованием техники CVD. В большинстве случаев, однако, используются подложки из никеля и меди, поскольку они позволяют получать графеновые листы хорошего качества при достаточно низкой стоимости синтеза, которые к тому же находят широкое применение в промышленности. На подложках поликристаллического никеля могут быть выращены как однослойные, так и многослойные листы графена, а на подложках меди получены листы графена большой площади.

ГЛАВА 2 НАНОТЕХНОЛОГИИ В СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

§2.1. Фотовольтаические устройства первого и второго поколений

Сегодня особенно актуально стоит вопрос разработки новых подходов в нетрадиционной энергетике. Преобразование солнечной энергии в электрическую является одним из перспективных направлений в области создания альтернативной экологически чистой энергетике. Существуют различные виды солнечных батарей, доминирующее место среди которых в настоящее время все еще занимают устройства на основе кристаллического кремния – это, так называемое, первое поколение солнечных батарей. Кремниевые солнечные батареи известны уже более чем полвека. Наилучшие образцы таких солнечных батарей обладают эффективностью преобразования энергии около 25% [2.1], что близко к теоретическому пределу в 31% для однокаскадных солнечных элементов, а срок их службы – более 25 лет. Однако стоимость таких батарей велика, что обусловлено жесткими требованиями к чистоте материала и чрезвычайно сложной технологией их производства. Второе поколение солнечных батарей связано с использованием аморфного или поликристаллического кремния, что позволяет снизить их стоимость за счет применения более дешевой технологии, однако при этом уменьшается и эффективность преобразования световой энергии в электрическую.

В настоящее время в США и Европе [2.1] киловатт-час энергии, полученной от солнечных батарей, стоит около 30 центов. Это в 2–5 раз больше стоимости электроэнергии, получаемой от обычных традиционных источников (ТЭС или АЭС). Учитывая, что энергия сейчас становится стратегическим ресурсом, многие страны вкладывают значительные средства в создание собственных больших парков солнечных батарей. К ним, в первую очередь, относятся Япония, Германия и США, занимающие, соответственно, 1-е – 3-е места по степени использования альтернативных источников энергии. Реально, использование солнечных батарей окупается лишь в тех немногих случаях, когда потребитель удален от других источников энергии. Например, так решается проблема энергоснабжения маяков, горнолыжных баз и др.

В последние годы большое внимание уделяется разработке солнечных батарей третьего поколения, с оптимальным балансом между эффективностью и стоимостью. Один из путей решения этой проблемы связан с исследованиями и разработками органических солнечных батарей, которые представляют весьма привлекательную и, самое главное, дешевую альтернативу кремниевым батареям.

Согласно расчетам, стоимость киловатт-часа, производимого органическими батареями, может составить 1–2 цента. В качестве рабочих материалов в них используются смеси органических полупроводников p- и n-

типов, которые хорошо растворимы в органических растворителях, что позволяет и наносить их методом печати на гибкие полимерные подложки. Эта технология, использующая растворимость органических полупроводников, позволяет делать жидкие «чернила» из органических полупроводников, уже досконально разработана и используется многими западными компаниями. Целесообразность использования таких солнечных батарей сейчас определяется соотношением трех факторов: себестоимости батареи, срока ее службы и эффективности. Над решением проблемы эффективности органических солнечных батарей работают несколько западных компаний. В 2007 году компания Konarka Technologies, являющаяся несомненным мировым лидером среди них, сертифицировала органическую солнечную батарею с эффективностью 6.5% [2.2], в основе технологии которой лежит использование соединений фуллеренов в качестве электроакцепторных материалов и новых электронодонорных полимеров (полупроводники *p*-типа). В последующие годы эффективность таких пластиковых батарей удалось увеличить еще на несколько процентов. В 2011 компании Мицубиши удалось достигнуть эффективности 10%, используя в качестве электронодонорных материалов супрамолекулярные столбчатые структуры на основе поликонденсированных ароматических молекул [2.3].

Основным материалом для изготовления солнечных элементов в настоящее время является кристаллический кремний. На рынке фотовольтаики доля солнечных элементов и модулей, произведенных на основе кристаллического кремния, сейчас превышает 90 %, из которых примерно 2/3 приходится на поликристаллический кремний и 1/3 — на монокристаллический. Столь широкое применение кристаллического кремния в фотовольтаике обусловлено развитой кремниевой технологией вообще и возможностью изготовления на его основе солнечных элементов наземного использования с наиболее приемлемым отношением эффективность/стоимость. Остальная часть рынка фотовольтаики приходится на пленочные элементы на основе других материалов, в том числе более 5 % составляют СЭ на основе тонких пленок аморфного водородированного кремния.

Солнечные элементы на основе объемных монокристаллических и поликристаллических материалов обладают высоким КПД, стабильностью, но имеют высокую стоимость. При тонкопленочной технологии на основе материалов с высоким коэффициентом поглощения, таких как CdTe, Cu (In, Ga) Se₂, которые применяются в виде поликристаллических пленок, аморфный водородированный кремний (a-Si: H) позволяет значительно снизить расход и стоимость используемого материала. Подобная технология является высокоэффективной при использовании таких материалов, менее энергозатратной и дешевой. К недостаткам таких СЭ можно отнести более низкие КПД и стабильность параметров.

Достоинствами тонкопленочных ФЭП на основе a-Si: H является более высокая проработанность технологии, отсутствие экологических проблем,

как в случае CdTe (Cd – токсичный материал), и использование дорогих материалов, как в случае Cu (In, Ga) Se₂. Кроме того, следует отметить, что ФЭПы на основе a-Si: H благодаря характеристикам аморфного кремния (температурный коэффициент и спектральная зависимость коэффициента поглощения) обеспечивают более высокую эффективность преобразования солнечной энергии при температурах 40–60 °С и в условиях облачности.

Основные элементы фотовольтаических систем. Большинство фотовольтаических систем представляют собой плоские солнечные преобразователи, в которых солнечная энергия собирается непосредственно модулями. Такие системы являются, как правило, статичными с фиксированной ориентацией, но может использоваться и система слежения за солнцем.

В целом фотовольтаические системы состоят из модулей, т. е. соединения отдельных солнечных элементов, генерирующих электричество, так называемого баланса системы (balance-of-system – BOS), т. е. части фотовольтаической системы за исключением солнечных элементов, включающей кабельное соединение, опорные конструкции, аккумуляторы, контролер заряда, электронную часть, преобразователь постоянного в переменный ток и др. Некоторые из компонент баланса системы не являются обязательными для фотовольтаических систем. Например, в состав большинства автономных фотовольтаических систем входят аккумуляторы, которые заряжаются в дневное время суток, в то время как солнечные элементы работают и снабжают потребителей электроэнергией в темное время суток. При этом аккумуляторы могут отсутствовать в системах, подключенных к центральной энергетической сети, которая в данном случае является «виртуальным аккумулятором».

В состав фотовольтаических систем с концентрацией излучения входят системы точного слежения за Солнцем. Причем точность слежения должна повышаться с увеличением концентрации излучения. В этом случае требуется создание специальных опорно-поворотных устройств, оснащенных датчиками положения Солнца и электроприводами. В таких фотовольтаических системах требуется принудительное охлаждение, для чего при невысоких концентрациях излучений используются медные радиаторы. В случае высоких концентраций требуется уже водяное охлаждение.

Ключевые параметры, определяющие эффективность солнечных батарей.

Принцип работы солнечной батареи основан на процессе разделения зарядов на границе раздела двух фаз электронодонорного и электроноакцепторного материалов.

Процесс преобразования световой энергии в электрическую включает следующие основные стадии:

1) поглощение света активным слоем;

- 2) формирование электронно-дырочных пар или экситонов и их последующая диффузия к границе раздела донор/акцептор;
 - 3) диссоциация экситона на дырку и электрон;
 - 4) транспорт носителей заряда по соответствующим фазам к электродам.
- Данные процессы определяют эффективность фотовольтаического устройства.

На рис.2.1. приведены типичные световая и темновая вольтамперные характеристики (ВАХ) фотовольтаического устройства. Поглощение кванта света приводит к образованию экситона, который, достигая границы раздела фаз, распадается на электрон и дырку. Накопление зарядов приводит к появлению разности потенциалов между электродами. При подключении нагрузки по внешней цепи начинает проходить электрический ток. При увеличении нагрузочного сопротивления потенциал ячейки изменяется от нуля (при коротком замыкании, $R \rightarrow 0$) до потенциала открытой цепи $U_{хх}$. В то же время ток изменяется от максимального значения (ток короткого замыкания $I_{кз}$) до нуля. Таким образом, основными параметрами ВАХ, используемыми для характеристики солнечных батарей, являются ток короткого замыкания $I_{кз}$, напряжение холостого хода $U_{хх}$ и фактор заполнения ($\Phi 3$).

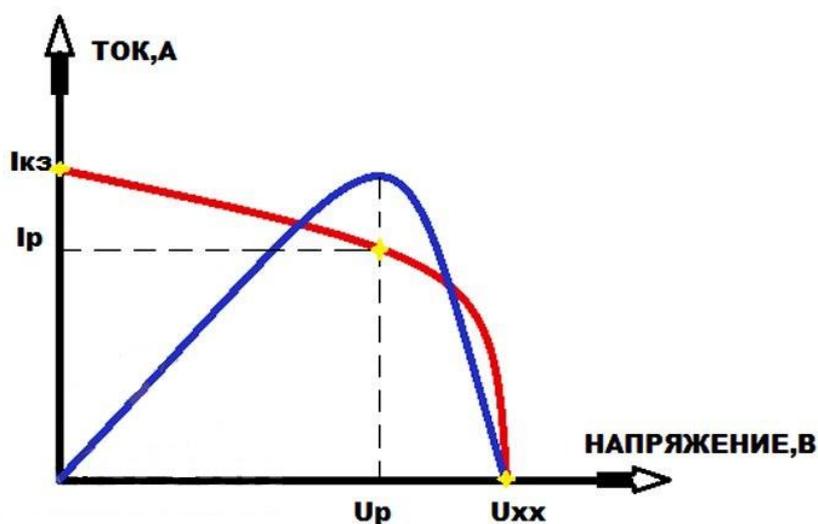


Рис.2.1. Типичная вольтамперная характеристика солнечной батареи.

Напряжение холостого хода $U_{хх}$ определяется различными факторами, которые будут обсуждаться отдельно для каждого типа солнечных батарей. В первую очередь к таким факторам относятся электронные свойства материалов и электродов.

Ток короткого замыкания (т.е. ток при нулевом смещении) это параметр, определяемый произведением плотности носителей заряда n , возникающих при освещении, подвижностью носителей μ , и электрическим полем E , действующем на носители заряда:

$$I_{кз} = en\mu E \quad (2.1)$$

$I_{кз}$ характеризует максимальное количество фотогенерированных носителей заряда, которые могут быть извлечены из солнечного элемента, и, следовательно, его значение зависит от спектра поглощения фотоактивного вещества солнечной батареи.

В определенной точке ВАХ солнечный элемент вырабатывает максимальную мощность $P_{max} = I_{max} \cdot U_{max}$. Коэффициент или фактор заполнения (ФЗ) является показателем «идеальности» ВАХ и определяется как отношение максимальной мощности P_{max} к произведению напряжения холостого хода и тока короткого замыкания:

$$\text{ФЗ} = I_{max} \cdot U_{max} / I_{кз} \cdot U_{хх} \quad (2.2)$$

Наиболее важным параметром, характеризующим действие солнечной батареи, является эффективность преобразования энергии (η или PCE – power conversion efficiency), равная отношению максимальной мощности к мощности падающего света:

$$\eta = P_{max} / P_{in} = \text{ФЗ} \cdot I_{кз} \cdot U_{хх} / P_{in} \quad (2.3)$$

Другим важным параметром солнечной батареи является **внешний квантовый выход** фотовольтаического устройства **EQE** (External quantum efficiency), который в литературе принято также обозначать **IPCE** (Incident photon to current efficiency), равный отношению числа электронов, достигших электродов, к числу падающих фотонов:

$$\text{IPCE}(\lambda) = N_{\text{электронов}} / N_{\text{фотонов}} = I_{кз} / e \cdot P_{in} \quad (2.4)$$

где P_{in} это мощность падающего излучения на длине волны λ . Внешний квантовый выход равен 100%, если каждый падающий фотон создает электронно-дырочную пару, которая затем диссоциирует. Однако, квантовая эффективность реальных устройств значительно меньше 100% за счет потерь, связанных с отражением падающих фотонов, несовершенным поглощением света фотоактивным материалом и рекомбинацией носителей заряда. Данная величина может превышать 100% для устройств, в которых один поглощенный фотон создает более одной электронно-дырочной пары, например, за счет процесса умножения носителей заряда, о котором речь пойдет ниже.

Факторы, определяющие КПД солнечного элемента. Предельный термодинамический КПД идеального преобразователя солнечной энергии определяется как

$$\eta_{пред} = (1 - 4 \cdot T / 3 \cdot T_c) \cdot 100\% \quad (2.5)$$

где T — температура приемника; T_c — температура источника.

Спектр излучения Солнца может быть аппроксимирован спектром излучения абсолютно черного тела, нагретого $T_c = 5800$ К. Тогда, для температуры приемника $T = 300$ К можно получить $\eta_{пред} = 93$ %.

Определение предельного теоретического КПД, исходя из наиболее общих принципов, представлено в работе [2.3]. Расчеты сделаны на основе принципа детального равновесия при рассмотрении потоков излучения в системе, состоящей из Солнца, которое считается абсолютно черным телом, и солнечного элемента. Для условия отсутствия концентрирования солнечного света авторы определили предельный теоретический КПД = 30 % при оптимальной ширине запрещенной зоны полупроводника 1.1 эВ, что близко к ширине запрещенной зоны Si.

В работе [2.4] для единичного солнечного элемента и теоретически максимального коэффициента концентрации солнечного излучения $C=46\ 200$ (определяется как отношение излучаемой с единицы поверхности Солнца мощности к плотности мощности солнечного излучения в окрестностях Земли) был получен предельный КПД = 40 %. Для неограниченного количества элементов в каскадной структуре предельный КПД = 68 % при $C = 1$ и КПД = 87 % при $C = 4,6 \cdot 10^4$ [2.5].

Однако солнечный фотоэлемент преобразует только часть падающей на него энергии излучения в электрическую энергию, выделяющуюся в сопротивлении нагрузки. Остальная часть энергии теряется в результате явлений, наблюдающихся во время преобразования энергии. На рис. 2.2 приведена классификация потерь энергии в солнечном фотоэлементе.



Рис. 2.2. Потери энергии в солнечном элементе: $R_{ш}$ — шунтирующее сопротивление; $R_{п}$ — последовательное сопротивление

Анализ распределения потерь энергии падающего излучения в кремниевом солнечном элементе (КПД = 16,6 %, $\Phi_3 = 0.78$) при работе в условиях АМ 1,5 проведен в работе [2.5]:

- термализация (передача энергии решетке) горячих носителей заряда,

возникающих при поглощении фотонов с энергией $h > E_g$ — 29,2 %;

- прохождение через элемент фотонов низких энергий $h < E_g$, не сопровождающееся генерацией электронно-дырочных пар — 18,8 %;
- неполное собирание фотогенерированных носителей заряда — 4,5 %;
- рекомбинационные потери носителей заряда в переходе, определяемые диодными параметрами — 19,2 %;
- потери мощности в диоде при прямом напряжении смещения, равном U_m , омические потери мощности I^2R на последовательном и шунтирующем сопротивлениях — 4,7 %;
- потери на отражение (отражение света от фотоприемных поверхностей) — 2,0 %;
- потери на затенение поверхности контактной сеткой — 4,0 %;
- нефотоактивное поглощение (поглощение света просветляющим покрытием, дефектами и т. д.) — 1,0 %.

Из перечисленного видно, что наибольшими в СЭ являются потери на термализацию горячих носителей заряда.

Для сравнения различных солнечных батарей испытания проводятся при стандартных условиях, соответствующих облучению светом с модельным спектром солнечного излучения AM1.5 и мощностью излучения 100 мВт/см^2 при температуре 25°C . Стандартный модельный солнечный спектр AM1.5 характеризует влияние атмосферы Земли на солнечное излучение и соответствует углу зенита 48.2° .

§2.2. Фотовольтаические элементы на основе наноструктур

Для создания ФЭП могут быть использованы различные полупроводниковые наночастицы, например, CdSe, CdS, PbSe, PbS, Cu_2S , $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Обычно коллоидный раствор полупроводниковых наночастиц наносится на токопроводящую подложку, например, на оксид индия-олова (ITO) в виде тонкого равномерного слоя, в котором концентрация частиц близка к концентрации плотной упаковки.

Для достижения высокой эффективности солнечных батарей осуществляется поиск различных электронодонорных и электроноакцепторных материалов и их комбинаций. В последние годы появилось достаточно много публикаций, в которых в качестве перспективных фотоактивных компонентов применяются полупроводниковые квантовые точки (КТ), уникальные электронные и оптические свойства которых открывают новые возможности физико-химического дизайна солнечных батарей. В частности, благодаря квантовому размерному эффекту изменяя размер КТ можно изменять ширину запрещенной зоны, что позволит оптимизировать поглощение солнечного

излучения. Изменение размера также позволяет контролировать расположение энергетических уровней КТ по отношению к другим компонентам солнечных батарей и таким образом контролировать перенос заряда через границу раздела. Кроме того, КТ обладают высоким коэффициентом поглощения, высокой фотостабильностью по сравнению с органическими хромофорами, а также могут быть приготовлены в больших количествах.

Транспортные свойства слоев КТ. Поверхностная модификация КТ. В активном слое солнечных батарей, как правило, квантовые точки используются в виде отдельной фазы или в виде консолидированных тонких слоев толщиной порядка 100–300 нм, электронно-транспортные свойства которых играют определяющую роль в достижении высокой эффективности преобразования световой энергии в электрическую. Транспорт заряда в таких слоях или фазах КТ осуществляется посредством различных механизмов, в числе которых резонансный перенос энергии, туннелирование электрона между соседними КТ, нерегулярная прыжковая проводимость (variable range hopping), когда расстояние, на которое осуществляется скачок заряда, является случайной величиной. Очевидно, что при любом механизме транспорта зарядов в консолидированных слоях КТ большую роль в процессах транспорта заряда играет расстояние между наночастицами в слое. КТ, синтезированные коллоидным методом, покрыты защитной оболочкой, состоящей из молекул ПАВ с длинной углеводородной цепочкой, предотвращающих их коагуляцию. Поэтому при создании различных фотовольтаических устройств важным шагом является замена исходных ПАВ на новые лиганды для уменьшения расстояния между КТ и, следовательно, улучшения транспорта заряда. Обычно для поверхностной модификации используются более короткие органические молекулы, которые содержат функциональные группы, имеющие сродство к поверхности КТ. На рисунке 2.3 приведены структурные формулы наиболее часто используемых лигандов в солнечных батареях. Увеличение подвижности носителей заряда при уменьшении расстояния между частицами недавно было подтверждено экспериментально [67] для пленок КТ PbSe, покрытых алкандитиолами с различной длиной углеводородной цепочки. В ряде работ также были измерены подвижности электронов и дырок в слоях КТ, обработанных различными лигандами, при этом подвижности электронов лежат в диапазоне от $1 \cdot 10^{-4}$ см²/В·с до 0.5–1.2 см²/В·с, дырок – от $1.5 \cdot 10^{-3}$ см²/В·с до 0.12–0.18 см²/В·с. Наибольшие значения подвижностей получены для слоев КТ, обработанных гидразином (H₂N—NH₂). Было также показано, что при обработке гидразином КТ PbSe, покрытых олеиновой кислотой, проводимость слоев увеличивалась на 10 порядков [2.6]. Следует отметить, что электропроводящие свойства слоев КТ зависят не только от подвижности зарядов, но и от концентрации свободных носителей заряда. Поверхностные лиганды могут приводить не только к

уменьшению расстояния между частицами, т.е. к увеличению подвижности зарядов, но и к легированию слоев КТ, т.е. увеличению концентрации свободных носителей зарядов.

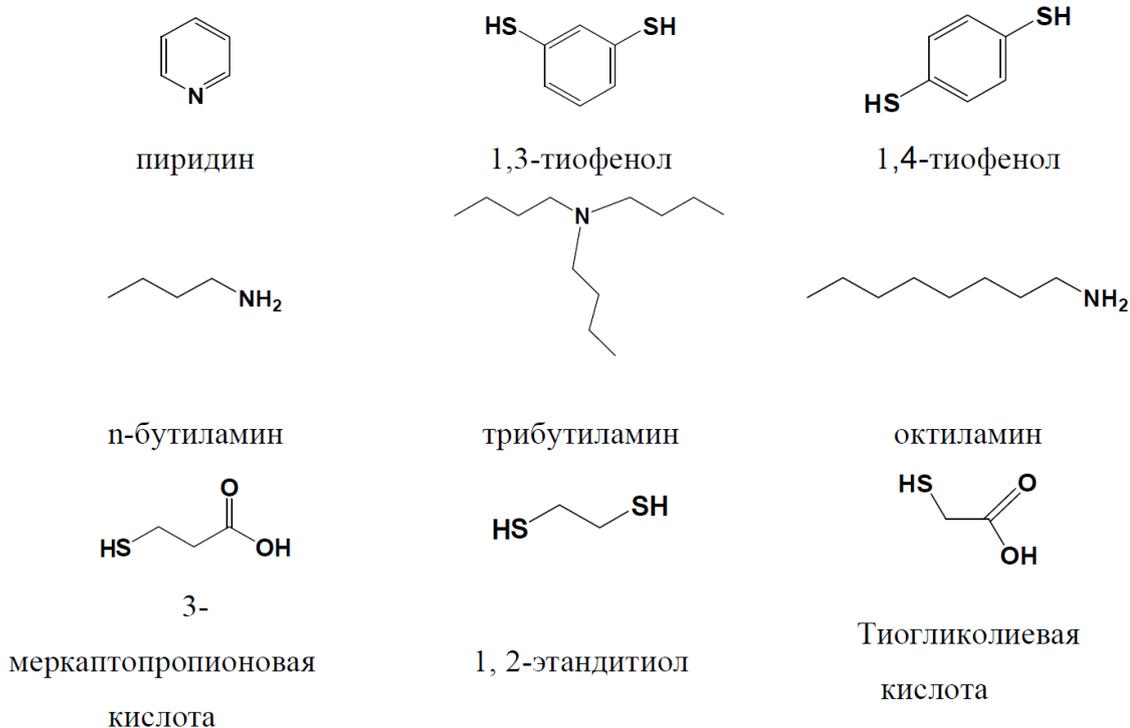


Рисунок 2.3. Лиганды, используемые для модификации поверхности КТ в солнечных батареях

Тип и степень легирования являются важными параметрами, влияющими на функционирование фотовольтаических устройств. Успешное легирование слоев КТ объясняется формированием ловушек на их поверхности. Нескомпенсированные поверхностные атомы – катионы или анионы, захватывая свободные носители заряда, действуют эквивалентно донорам, если они захватывают дырки, или акцепторам, если захватывают электроны. Степень легирования определяется разностью между дефектами, служащими ловушками дырок, и дефектами, захватывающими электроны. Обработка пленок поверхностными лигандами, а также отжиг влияют на количество каждого из типов поверхностных дефектов и таким образом изменяют общий тип и степень легирования. Так, было показано, что пленки КТ PbSe, обработанные гидразином обладали n-типом проводимости [2.6]. После вакуумной обработки или отжига тип проводимости пленок менялся. Покрытые бутиламинем КТ PbS обладали проводимостью p-типа, поскольку присутствующие на поверхности КТ оксиды действовали как легирующая примесь p-типа. Обработка таких слоев этандитиолом уменьшала содержание оксидов на поверхности, что приводило к уменьшению концентрации основных носителей заряда.

Помимо органических лигандов в литературе также рассматриваются неорганические лиганды, например халькогенидные комплексы металлов (SnS_4^{4-} , $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$, $\text{In}_2\text{Se}_4^{2-}$, $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$). Применение таких комплексов может значительно улучшить электрические свойства слоев КТ, по сравнению с КТ, покрытыми органическими лигандами. Для НК Au было показано, что замена додекантиола на поверхности нанокристаллов на $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$ приводила к уменьшению расстояния между нанокристаллами с 2 до 0.5 нм, при этом проводимость увеличивалась на 11 порядков [2.7].

Эффект многоэкситонной генерации и роль «горячих» носителей заряда в КТ. Согласно расчету Шокли и Квейссера [2.3] предельное значение эффективности преобразования солнечной энергии в электричество однокаскадной солнечной батареей, для которой красная граница поглощения света находится вблизи 1 эВ, составляет 31%. При этом потери обусловлены, главным образом, преобразованием солнечного излучения в тепло, неполным поглощением излучения и рекомбинацией носителей заряда. Спектр солнечного излучения соответствует фотонам с энергиями от 0.5 до 3.5 эВ. Фотоны с энергиями ниже ширины запрещенной зоны полупроводника не поглощаются и не участвуют в создании фототока. Фотоны с энергиями, превышающими ширину запрещенной зоны, создают т.н. «горячие» носители заряда с избытком кинетической энергии, равным разнице энергии фотонов и ширины запрещенной зоны. Излишняя энергия, переданная электронам, переходит в тепло за счет электрон-фононного взаимодействия. Этот процесс приводит к наибольшим потерям (47% для Si, $E_g = 1.1$ эВ) и является главным фактором, ограничивающим эффективность фотовольтаических устройств.

Для уменьшения потерь и получения эффективности выше 31 % создаются многокаскадные или так называемые тандемные солнечные батареи с несколькими p-n переходами, сформированными полупроводниками с последовательно уменьшающимися значениями ширины запрещенной зоны вдоль направления распространения света. В таких конструкциях фотоны с большей энергией поглощаются в полупроводнике с большей шириной запрещенной зоны, а фотоны с низкой энергией – в полупроводнике с меньшей шириной запрещенной зоны. Максимальная прогнозируемая эффективность преобразования в таких солнечных батареях при условии максимального соответствия набора полупроводников солнечному спектру составляет 67%. На сегодняшний день наилучший результат, полученный в таких солнечных батареях, достигает значения 43.5% [2.8].

Другим способом повышения эффективности солнечных батарей является использование горячих носителей заряда. Горячие носители заряда могут быть использованы двумя способами. С одной стороны, с их помощью может быть увеличено напряжение холостого хода солнечной батареи. Для этого горячие носители должны быть захвачены высоко энергетичными донорами или акцепторами электронов или электрическими контактами с

соответствующими работами выхода до того, как избыток кинетической энергии конвертируется в тепло путем излучения фононов. Другой механизм использования горячих электронов может быть связан с процессом ударной ионизации (умножения носителей заряда), когда горячий носитель заряда создает две или даже несколько электрон-дырочных пар, за счет чего может быть существенно увеличен ток короткого замыкания. Для реализации таких механизмов необходимо чтобы скорость этих процессов была выше, чем скорость релаксации горячих носителей за счет электрон-фононного взаимодействия. В объемных полупроводниках горячие носители термализуются быстро, например, для кремния время релаксации составляет величину около 1 пс. КТ уникальны тем, что вследствие квантово-размерного эффекта, зона проводимости и валентная зона представляют собой не непрерывный набор энергетических состояний, а совокупность дискретных уровней энергии. Расстояние между этими энергетическими уровнями становится значительно больше характерных значений энергии фононов. Таким образом, охлаждение горячих носителей заряда в КТ должно происходить за счет одновременного излучения большого количества фононов. Вероятность такого процесса мала, поэтому было предположено, что охлаждение горячих носителей в КТ существенно замедляется. Данный эффект был назван «узким фононным горлом».

Однако в ряде экспериментов наблюдалась довольно быстрая релаксация носителей заряда в КТ порядка 100–500 фс. При этом оказалось, что с уменьшением размера КТ, несмотря на увеличение расстояния между энергетическими уровнями, скорость релаксации увеличивается, а не уменьшается, как предсказывалось ранее. Наблюдаемые эффекты были обусловлены существованием альтернативного способа охлаждения горячих носителей – процесса Оже релаксации, при котором происходит эффективный перенос энергии от электрона к дырке за счет сильного кулоновского взаимодействия между ними. Дырка в валентной зоне в свою очередь быстро релаксирует, благодаря большей плотности состояний. Увеличение кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой также объясняет более быструю релаксацию в КТ малого размера.

Взаимодействие между дыркой и электроном может быть уменьшено за счет поверхностной модификации КТ. Было показано, что замена ТОРО на пиридин на поверхности КТ замедляет релаксацию горячих носителей заряда с $\tau=1$ пс до $\tau=200$ пс. В КТ халькогенидов свинца из-за большого значения радиуса экситона Бора и, следовательно, сильного пространственного ограничения носителей заряда, уровни энергии расположены довольно редко как для дырок, так и для электронов. Поэтому Оже-релаксация маловероятна. Однако эффекта фононного узкого горла не наблюдается. Такое поведение может быть объяснено релаксацией через поверхностные состояния или ударной ионизацией. Ударная ионизация, называемая в КТ многоэкситонной генерацией (МЭГ), это процесс, при котором высокоэнергетичный экситон, созданный в полупроводнике при поглощении фотона с энергией больше

$2E_g$, разменивается на два экситона с энергией $1E_g$, за счет переноса избытка энергии к электрону в валентной зоне. Таким образом, результатом такого переноса энергии может быть формирование двух и более экситонов при поглощении одного фотона. МЭГ наблюдалась в КТ PbSe, PbTe, CdSe, InAs. Для КТ PbSe была продемонстрирована генерация 7 экситонов при поглощении фотона с $h\nu = 7,8E_g$ для $E_g = 0.636$ эВ [2.9].

Солнечные батареи Шоттки. Одно из самых простых фотовольтаических устройств – батарея Шоттки, формируется путем приведения в контакт двух материалов: полупроводника р-типа и металла с низкой работой выхода (Al, Ca, Mg) или полупроводника n-типа и металла с высокой работой выхода (Au, Pt). Обычно конструкция такого типа солнечных батарей на основе КТ представляет собой помещенный между двумя электродами слой КТ, в котором поглощается свет и происходит генерация электронно-дырочных пар.

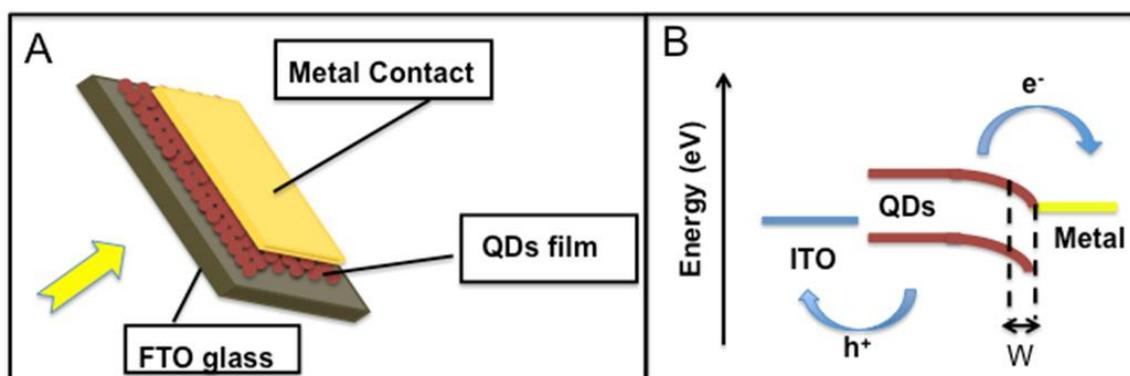


Рис.2.5. Устройство и энергетическая диаграмма солнечной батареи Шоттки

Большинство публикуемых по данной тематике работ в качестве материала активного слоя используют КТ с р-проводимостью и, следовательно, в качестве металлического электрода используются металлы с низкой работой выхода, такие как Al, Ag. Схема устройства и энергетическая диаграмма солнечной батареи Шоттки приведены на рис. 2.5. При приведении в контакт полупроводника р-типа и металла с низкой работой выхода в результате различия в положении уровней Ферми данных материалов происходит перетекание электронов из металла в полупроводник. В приграничном слое полупроводника возникает область, обедненная основными носителями заряда (depleted layer), при этом плотность основных носителей заряда будет равномерно возрастать от поверхности вглубь полупроводника. На энергетической диаграмме такой ситуации соответствует изгиб зон вниз, отражающий изменение потенциала в обедненном слое и равной разности работ выхода металла и полупроводника фМ-фП. При облучении светом контакт Шоттки способствует диссоциации образовавшихся экситонов и экстракции электронов из активного слоя. В качестве анода используется прозрачный проводящий материал с высокой

работой выхода, обычно оксид индия, легированный оловом (ITO) или фтором (FTO), который формирует омический контакт с полупроводником и способствует экстракции дырок.

Эффективное функционирование такого устройства зависит от баланса между поглощением света и экстракцией заряда. Генерация и разделение большинства носителей заряда происходят в обедненном слое, ширина которого для данного устройства составляет 150 нм. Электрическое поле контакта заставляет электроны двигаться к металлическому электроду, а дырки к краю обедненного слоя и диффундировать к поверхности ITO. Транспорт в обедненном слое эффективен, поскольку длина дрейфа составляет 10 мкм для дырок и 1 мкм для электронов. Увеличение толщины активного слоя с одной стороны приводит к большему поглощению света. Однако с другой стороны в более толстом активном слое на эффективность влияет скорость диффузии носителей заряда в нейтральной области. Такой эффект становится заметным когда толщина устройства приблизительно равняется сумме длины диффузии неосновных носителей заряда и ширины обедненного слоя. Длина диффузии электрона в квазинейтральной области составляет 0,1 мкм и падение эффективности в данном устройстве наблюдается при толщинах больше 300 нм.

В настоящее время основными материалами, используемыми для изготовления нанокристаллических батарей Шоттки, являются наноматериалы, с поглощением в ИК области, такие как PbS, PbSe, CdTe. Большой вклад в создание устройств данного типа внесли группы под руководством Нозика (Nozik) и Сарджента (Sargent). Одним из первых сообщений о создании солнечных батарей с КТ на контакте Шоттки была работа Джонстона и др. [2.10], которые изготовили устройства с эффективностью 1.8% (AM1.5G). Активный слой батареи состоял из наночастиц PbS размером 6 нм, полученных органометаллическим коллоидным методом. Исходный олеиновый лиганд был заменен на более короткий лиганд *n*-бутиламин. Пленки КТ (толщиной 230 нм) были нанесены методом полива на вращающуюся подложку (*spin-coating*) в инертной атмосфере на стеклянной подложке, покрытой ITO. Контакт Шоттки формировался между пленкой КТ и слоем Al толщиной 140 нм, нанесенным термическим напылением. Перед напылением Al на поверхность пленки КТ был также нанесен тонкий (0.7 нм) слой LiF для улучшения функционирования устройства. В другой работе для изготовления батарей Шоттки пленка КТ PbSe наносилась на стеклянную подложку с ITO методом послойной сборки (*layer-by-layer assembly*) [2.11]. Для этого подложку с ITO сначала погружали в раствор КТ в гексане (метод «*dip coating*»), а затем в раствор 1,2 – этандитиола (ЭДТ) в ацетонитриле для удаления олеиновых лигандов. Наилучшее устройство, полученное авторами, при работе в атмосфере азота обладало следующими характеристиками: $I_{kz}=24.5 \text{ mA/cm}^2$, $U_{xx}=0.239 \text{ В}$, $\Phi Z=0.41$ и эффективностью $\eta = 2.1\%$.

В настоящее время максимальные достигнутые эффективности в устройствах данного типа составляют около 3–4%. Одним из путей увеличения эффективности этих солнечных батарей является повышение устойчивости устройств к воздействию кислорода. Первые батареи Шоттки на основе КТ PbS, покрытых бутиламином, деградировали на воздухе в течение нескольких минут. Одной из причин низкой стабильности устройств является недостаточно эффективная пассивация поверхности КТ. Лабильные лиганды, такие как бутиламин и этандитиол неэффективно защищают КТ от воздействия кислорода и влаги. Окисление поверхности КТ создает глубокие ловушки для электронов, которые действуют как центры рекомбинации и затрудняют транспорт электронов. Использование бидентатного лиганда – N-2,4,6-триметилфенил-N-метилдителиокарбамат, содержащего карбодителиолатную группу, которая формирует сильную связь с катионом металла поверхности КТ и легко заменяет олеиновую кислоту, позволило решить проблему окисления поверхности КТ и достичь эффективности 3.6%. Пассивация поверхности КТ с помощью сильно взаимодействующего с поверхностью КТ тиофенола позволила получить устройства с эффективностью 3.6% и увеличить стабильность устройств до нескольких недель в боксе и нескольких часов на воздухе.

Скорость роста КТ определяет качество получаемых частиц, а, следовательно, оказывает существенное влияние на эффективность солнечных батарей. Скорость роста контролировалась за счет варьирования соотношения концентраций Pb и олеиновой кислоты, используемой в качестве стабилизирующего лиганда. В условиях низкой скорости роста были получены монодисперсные стабильные НК с низкой плотностью ловушек. Устройства на основе КТ, полученных в таких условиях, обладали эффективностью 3.8 %, что в два раза превышает эффективность устройств на основе КТ, полученных в условиях высокой скорости роста.

Одним из факторов, влияющих на стабильность устройств, является состояние границы между активным слоем и металлическим электродом. Известно, что металлы с низкой работой выхода подвержены быстрому окислению, а также могут взаимодействовать с поверхностными лигандами КТ. Так, в солнечных ячейках на основе КТ PbS в качестве металлического электрода использовали Al (4.2 эВ), или Ag (4.3 эВ) [2.12]. Использование менее реакционноспособного Ag с одной стороны приводило к повышению стабильности солнечных ячеек Шоттки, по сравнению с устройствами использующими Al. С другой стороны, солнечные батареи с серебряным электродом с более высокой работой выхода обладали более низким значением $U_{\text{хх}}$. Для решения этой проблемы в данной работе было предложено использовать тонкий буферный слой между активным слоем и Al электродом. Среди исследованных буферных слоев (SiO, BiCl₃, LiF) наилучший эффект был достигнут при использовании LiF. Введение слоя LiF широко используется в органической фотовольтаике для повышения как эффективности, так и стабильности устройства. В цитируемой выше работе

тонкий слой (0,8 нм) LiF позволил замедлить диффузию кислорода и окисление границы раздела КТ/металлический электрод и получить устройства с высокой эффективностью (2%) и увеличенным на порядок временем жизни устройства около десятков часов на воздухе.

Другой подход увеличения стабильности и эффективности устройства был предложен Куо [2.12]. В фотовольтаическом устройстве с активным слоем КТ PbSe и катодом Al/Ca, был использован также дополнительный дырочнотранспортный слой на основе поли(3,4-этилендиокситиофен):поли(стирол сульфоната) (PEDOT:PSS). Это позволило увеличить эффективность устройства от 1.5% до 2.4% и в 6 раз увеличить стабильность (до 2 ч) по сравнению с устройствами без PEDOT:PSS. Увеличение $U_{\text{хх}}$ объясняется определенным расположением уровней энергии КТ, PEDOT:PSS и ITO, благоприятствующем транспорту дырок к аноду. Увеличение $I_{\text{кз}}$ связано с более гладкой поверхностью анода, что приводит к лучшему контакту электрода с активным слоем и улучшенному транспорту зарядов.

Активный слой солнечных батарей Шоттки может состоять из нанокристаллов не только бинарных соединений. Так, солнечные батареи на основе тройных нанокристаллов $\text{PbS}_x\text{Se}_{1-x}$ оказались более эффективными по сравнению с батареями на основе чистых PbS и PbSe и позволяли получить более высокие значения тока короткого замыкания и напряжения холостого хода. Наилучшие устройства были изготовлены на основе НК состава $\text{PbS}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ и обладали эффективностью преобразования $\eta = 3.3\%$ с $I_{\text{кз}}=14.8 \text{ mA/cm}^2$, $U_{\text{хх}}=0.45 \text{ В}$ и $\Phi\text{З} = 50\%$.

Несмотря на то, что большинство батарей Шоттки изготавливаются с использованием халькогенидов свинца, было показано [2.11], что использование НК CdSe приводило к более стабильным устройствам по сравнению с устройствами на основе PbSe при этом наибольшая эффективность преобразования для солнечных батарей Шоттки, равная 5%, была получена с использованием наностержней CdTe. Однако сами авторы упоминают, что транспорт зарядов в пленке и оптическое поглощение были улучшены в результате отжига пленки наночастиц, что приводило к агрегации наночастиц и изменению свойств материала и исчезновению квантово-размерного эффекта.

Гибридные солнечные батареи на гетеропереходе сопряженный полимер – КТ. Гибридные солнечные батареи устроены, подобно органическим полимер-фуллереновым солнечным батареям, и представляют собой активный слой из смеси сопряженного полимера и нанокристаллов, помещенный между двумя электродами (рис. 2.6.a). Схематическая энергетическая диаграмма гибридной полимерной батареи представлена на рис. 2.6.б. В такой солнечной батарее поглощение света приводит к генерации экситонов, как в полупроводнике, так и в проводящем полимере,

что отличается от традиционных полимер-фуллереновых солнечных батарей, где фуллерен не вносит существенного вклада в поглощение.

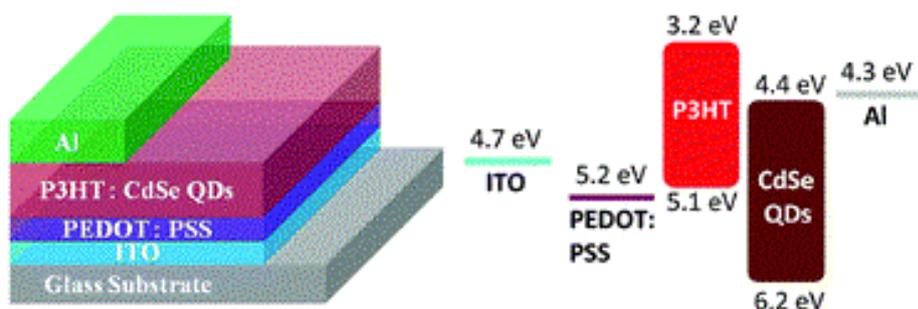


Рис.2.6. (а) Устройство солнечной батареи на основе гетероперехода КТ-сопряженный полимер; (б) Энергетическая диаграмма солнечной батареи на основе гетероперехода КТ-сопряженный полимер.

Важным параметром, влияющим на эффективность разделения зарядов и общую эффективность устройства, является взаимное расположение уровней энергии компонентов активного слоя и электродов. Диссоциация экситонов на границе раздела полимер/нанокристалл энергетически выгодна, когда дно зоны проводимости НК лежит ниже, чем нижняя свободная молекулярная орбиталь (НСМО) полимера, а верхняя заполненная молекулярная орбиталь (ВЗМО) полимера – выше, чем граница валентной зоны НК. При этом для эффективной диссоциации разница этих уровней должна быть больше чем энергия связи экситона. В результате процесса диссоциации экситонов электроны из объема полимера инжектируются в фазу полупроводниковых наночастиц, а дырки из полупроводника переходят в полимер. Максимально возможное значение напряжения холостого хода такой солнечной батареи пропорционально разнице энергий зоны проводимости КТ и ВЗМО полимера.

В качестве катода в таких устройствах обычно используются Al, LiF/Al, Ca/Al, Mg. При этом выбранный металл должен формировать омический контакт с полупроводником. Прозрачный анод обычно покрывают буферным материалом – проводящим полимером PEDOT:PSS, который сглаживает поверхность ITO, улучшает адгезию активного слоя и повышает стабильность устройства.

Поскольку длина диффузии экситона в полимере в среднем составляет около 10–20 нм, для эффективного разделения зарядов экситоны должны генерироваться вблизи границы раздела фаз КТ и полимера, на расстоянии, не превышающем характерную длину диффузии экситона. Однако известно, что для эффективного поглощения света толщина полимерного слоя должна составлять не менее 100 нм. Решением данной проблемы является использование концепции «объемного гетероперехода» (ОГП) (Рис. 2.7.), впервые предложенной для полимер-фуллереновых солнечных батарей

[2.13]. Объемный гетеропереход формируется непрерывными взаимопроникающими фазами донора и акцептора. Таким образом, значительно увеличивается площадь межфазной поверхности и, следовательно, расстояние, которое экситон должен пройти до границы раздела фаз, уменьшается. В таком случае толщина активного слоя может быть достаточно большой, что позволяет эффективно поглощать солнечное излучение, обеспечивая при этом эффективное разделение зарядов во всем объеме активного слоя.

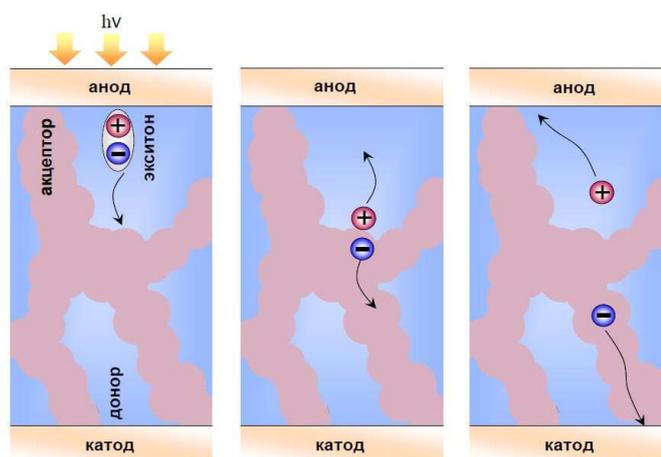


Рис.2.7. Схематическая иллюстрация процессов в солнечной батарее с объемным гетеропереходом.

Солнечные батареи на гетеропереходе полупроводник–полупроводник. Перспективной конструкцией солнечных батарей являются солнечные батареи с гетеропереходом между двумя полупроводниками, оба или один из которых являются нанокристаллическими. Большое внимание уделяется гетеропереходам между КТ халькогенидов свинца и оксидом металла. Именно такие солнечные батареи обладают наибольшими на сегодняшний день эффективностями среди солнечных батарей на КТ. Так, в 2010 году были созданы солнечные батареи, с так называемым «обедненным гетеропереходом» (depleted heterojunction), с эффективностью 5%, на основе нанокристаллов PbS и TiO₂. Схематическое изображение такого устройства представлено на рисунке 2.8.

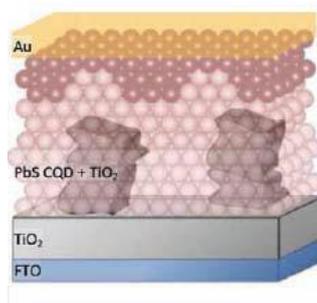


Рис.2.8. Схематическое изображение солнечной батареи с обедненным

гетеропереходом.

Ячейка с обедненным гетеропереходом обычно состоит из слоя КТ с проводимостью р-типа, помещенного между слоем прозрачного оксида металла (полупроводника с проводимостью n-типа) и металлическим электродом. При приведении в контакт таких материалов, за счет переноса заряда от оксида металла к слою КТ формируется обедненный слой и происходит изгиб энергетических зон. Экситоны, образовавшиеся под действием света в слое КТ с р-проводимостью, диссоциируют на границе двух полупроводников. Инжекция электрона энергетически выгодна из-за разницы энергетических уровней и поля р-n перехода (контактной разности потенциалов). Образовавшиеся свободные электроны транспортируются через слой оксида металла к прозрачному электроду (а не к металлическому электроду, как в солнечных батареях Шоттки), а дырки через слой КТ к контакту между слоем КТ и металлом, создавая, таким образом, инверсную полярность. Обычно контакт слоя КТ р-типа и металлического электрода в данных структурах является омическим, однако может формироваться контакт Шоттки, который влияет на действие солнечной ячейки, как было показано для устройства со структурой ИТО/ZnO/PbS/металл.

Обедненный гетеропереход обладает рядом преимуществ по сравнению с батареями на контакте Шоттки. Во-первых, в батареях Шоттки активный гетеропереход, на котором происходит разделение зарядов, находится вблизи металлического контакта. В таком случае экситонам, сформировавшимся вблизи прозрачного электрода, необходимо пройти через всю толщину пленки КТ, чтобы достичь гетероперехода, что приводит к потерям за счет рекомбинации. В солнечных батареях с обедненным гетеропереходом граница раздела фаз, где происходит разделение зарядов, находится вблизи облучаемого контакта, и потери за счет рекомбинации меньше. Во-вторых, в данном типе солнечных батарей существует барьер для дырок, предотвращающий нежелательный переход дырок из слоя КТ в слой оксида металла. В-третьих, напряжение холостого хода в батареях Шоттки ограничено закреплением уровня Ферми из-за формирования дефектных состояний на границе раздела металл-полупроводник. В обедненном гетеропереходе граница раздела $\text{TiO}_2/\text{КТ}$ пассивируется в процессе осаждения КТ.

Обычно для изготовления таких устройств КТ наносят на слой НК TiO_2 методом послойного осаждения. Так покрытые олеиновой кислотой КТ PbS наносили из смеси октан-декан, после чего каждый слой КТ обрабатывали 3-меркаптопропионовой кислотой в метаноле. В результате такой обработки происходила замена олеиновой кислоты на поверхности КТ, при этом КТ становились нерастворимыми в смеси растворителей. Это позволяло провести 11 повторных циклов осаждения и получить пленку КТ с толщиной 200 нм. Наилучшее устройство, полученное в данной работе, обладало следующими характеристиками: $I_{\text{кз}}=16.2 \text{ mA/cm}^2$, $U_{\text{хх}}=0.51\text{В}$, $\Phi\text{З}=58\%$ и η

=5.1%. В работе было показано, что напряжение холостого хода определяется величиной потенциала поля р-п перехода (равного в данном случае 0.52 В), который в свою очередь зависит от разницы уровней Ферми между n-слоем TiO_2 и р-слоем КТ PbS. В данной работе также было оценено время Ферстеровского переноса от одной точки к другой для КТ PbS, которое составило 200–400 нс. Поскольку время жизни экситона 1–2 пс, перенос энергии наблюдался бы всего между несколькими КТ. Таким образом, Ферстеровский перенос энергии не может объяснить эффективный транспорт носителей в пленках толщиной 200–250 нм. Авторы делают вывод, что транспорт в таких слоях объясняется быстрой диссоциацией экситонов в присутствии поля р-п перехода и дрейфом или диффузией дырок и электронов.

Позднее было предложено заменить золотой электрод более дешевым никелевым. Однако устройства с Ni обладали низкой эффективностью, что объясняется образованием металлического Pb и NiS на границе раздела и формированием контакта Шоттки, затрудняющего инжекцию дырок. Для решения данной проблемы в качестве промежуточного слоя был использован изолятор LiF. Устройства с электродом LiF/Ni обладали такой же эффективностью, как и контрольные образцы с Au в качестве электрода.

Дальнейшее усовершенствование солнечных батарей с обедненным гетеропереходом было достигнуто за счет модификации слоя TiO_2 . Авторы исследовали влияние допирования TiO_2 различными ионами (Mg, Sb, In, Al, Bi, Zr, Si, V, Pb, и Nb) на его свойства. Допирование TiO_2 с помощью сурьмы и циркония значительно повышает эффективность солнечных батарей. Такой эффект связан с тем, что допирование приводит к изменению положения дна зоны проводимости TiO_2 , таким образом, создавая более выгодные условия для инжекции электрона из слоя КТ в TiO_2 . Устройство, обладающее максимальной эффективностью 5.69%, было сформировано на основе гетероперехода Zr-допированный TiO_2 /КТ PbS.

Для увеличения эффективности фотовольтаических устройств на основе обедненного перехода был использован подход замены лигандов КТ на анионы галогенидов. Была разработана процедура (проводимая на воздухе и без использования отжига), позволяющая получать полностью неорганические слои КТ, в которых частицы покрыты монослоем анионов галогенидов. В таких полностью неорганических слоях КТ поверхностные состояния обладают меньшей энергией относительно дна зоны проводимости (менее глубокие ловушки), плотность таких ловушек ниже, а подвижность носителей заряда выше по сравнению со слоями из КТ, покрытых органическими лигандами. Благодаря этому были получены солнечные батареи с рекордно высокими значениями эффективности преобразования. Для устройства с конструкцией FTO/ Zr-допированный TiO_2 / КТ PbS/Au, где КТ PbS были покрыты слоем анионов брома, эффективность преобразования составила 6%. Для пассивации КТ в таких устройствах также были использованы ионы Cl^- , I^- и SCN^- . Данные устройства также обладали

высокими значениями η , а именно 4.5%, 5.54%, 2.95% для КТ с оболочками из ионов Cl⁻, I⁻, SCN⁻, соответственно.

Солнечные батареи, сенсibilизированные КТ. Ячейки Гретцеля или солнечные батареи, сенсibilизированные органическим красителем, представляют интерес благодаря их высокой эффективности и относительно низкой стоимости. С момента появления таких солнечных батарей в 1991 году достигнут значительный прогресс за счет подбора оптимальных сенсibilизаторов, электролитов и материала анода. В настоящий момент максимальная эффективность для батарей, сенсibilизированных органическим красителем, составляет около 12%. В качестве сенсibilизаторов в таких батареях используют рутениевые бипиридиновые комплексы, недостатками которых является высокая стоимость и низкая фотостабильность. Одним из направлений развития данного типа солнечных батарей является замена органических сенсibilизаторов полупроводниковыми КТ.

Схема сенсibilизированных квантовыми точками солнечных батарей (ССБ) приведена на рисунке 2.9. КТ, адсорбированные на поверхности мезопористой пленки TiO₂, поглощают солнечное излучение. Диссоциация образовавшихся экситонов происходит на границе раздела КТ/TiO₂. Электроны инжектируются в нанопористый слой TiO₂ и транспортируются к электроду. Исходное состояние КТ восстанавливается за счет переноса электрона от электролита. Вместо используемого в сенсibilизированных органическим красителем солнечных батареях иодид/трийодида (I⁻/I³⁻), который обычно вызывает фотокоррозию КТ, в ССБ в качестве электролита используются полисульфидные (S²⁻/S_x²⁻) или кобальтовые (Co²⁺/Co³⁺) комплексы.

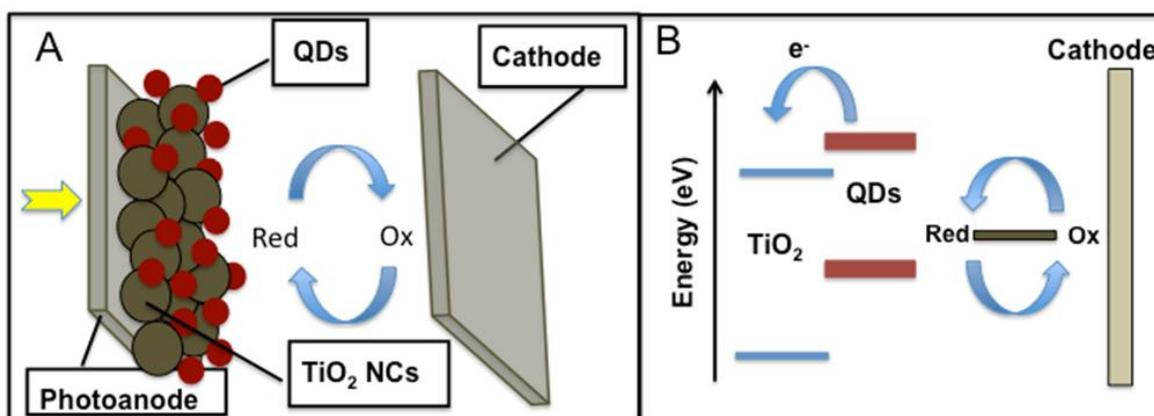
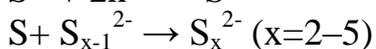
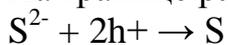
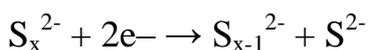


Рис. 2.9. Устройство и энергетическая диаграмма солнечной батареи, сенсibilизированной КТ (ЗП - зона проводимости, ВЗ – валентная зона)

На границе раздела электролит/КТ происходит следующая реакция:



Регенерация электролита происходит на катоде (противо электроде).



Максимальное значение напряжения холостого хода в таких ячейках определяется разницей квазиуровня Ферми TiO_2 и окислительно-восстановительного потенциала электролита.

Применение КТ в солнечных батареях является перспективным и активно развивающимся направлением современной фотовольтаики. Солнечные батареи на основе КТ относят к т.н. третьему поколению солнечных батарей, которое как ожидается, может достичь достаточно высоких эффективностей при меньшей стоимости, чем технологии первого и второго поколения. В настоящее время исследуются различные конструкции солнечных батарей с КТ, из которых наиболее широко исследованными являются гибридные полимерные солнечные батареи. Однако наибольший прогресс достигнут в устройствах с гетеропереходом, образованным двумя полупроводниками. Именно в таких солнечных батареях получена максимальная на сегодняшний день эффективность преобразования энергии – $\eta = 6\%$, что близко к наилучшему результату для полимер-фуллереновых солнечных батарей. Таким образом, несмотря на сравнительно недолгую историю исследований солнечных батарей на КТ, в этой области уже достигнуты значительные успехи. В ближайшее время характеристики солнечных батарей на КТ могут быть существенно улучшены, при этом можно выделить несколько перспективных направлений развития данной области. В первую очередь, рост эффективности фотовольтаических устройств на КТ связан с улучшением транспорта носителей заряда в нанокристаллической фазе. Ключевым моментом при этом является поверхностная модификация КТ. Для улучшения транспортных характеристик нанокристаллической фазы проводят замену поверхностных лигандов на более короткие органические молекулы. Данный подход является довольно успешным. Однако он не лишен недостатков, связанных, например, формированием поверхностных ловушек при замене лигандов, а также более слабой адсорбцией новых лигандов, приводящей к окислению поверхности КТ. Альтернативой данному способу является использование неорганических соединений или атомов для пассивации поверхности КТ. Именно такой подход позволил создать устройства с максимальной на сегодняшний день эффективностью преобразования энергии среди солнечных батарей на КТ.

Другим важным параметром, оказывающим существенное влияние на эффективность солнечных батарей, является морфология активного слоя солнечного элемента. Создание упорядоченного активного слоя позволит обеспечить более эффективное разделение зарядов и улучшить транспорт носителей зарядов. Одним из способов создания структурно организованного активного слоя является использование массивов наностержней (например, двуокиси титана). Также есть примеры создания солнечных батарей с каскадом слоев из КТ различных размеров для обеспечения процесса Ферстеровского переноса энергии.

В последнее время в солнечных батареях разного типа широко используются КТ халькогенидов свинца. Такой интерес связан с малой шириной запрещенной зоны и возможностью процесса многоэкситонной генерации в таких КТ. Хотя в литературе есть сообщения об использовании данного эффекта в солнечных батареях, до сих пор данный процесс не давал значительного вклада в увеличение эффективности солнечной батареи. В последнее время особое внимание также уделяется использованию в фотовольтаике различных углеродных наноструктур, а именно нанотрубок и графена, в комплексе с КТ. Прогнозируется, что благодаря уникальным электронным свойствам данных материалов будут существенно улучшены характеристики солнечных батарей.

ГЛАВА 3. АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ СВЕТА

§3.1. Активные среды на квантовых точках

Эффект вынужденного (индуцированного или стимулированного) излучения был предсказан Эйнштейном еще в 1917 году. Возможность использования стимулированного излучения для усиления электромагнитных волн была отмечена советским ученым Фабрикантом В. А. в 1951 г. В начале 60-х годов фундаментальные исследования, проводимые в СССР А. М. Прохоровым и Н. Г. Басовым, в США Ч. Таунсом привели к созданию первых квантовых генераторов видимого и ИК-диапазонов длин волн Лазер представляет собой устройство, состоящее из трех основных элементов (см. рис. 3.1.):

- активной среды, в которой осуществляется инверсная заселенность уровней;
- системы накачки, которые обеспечивают и поддерживают инверсную заселенность в активной среде;
- оптического резонатора, обеспечивающего обратную связь.

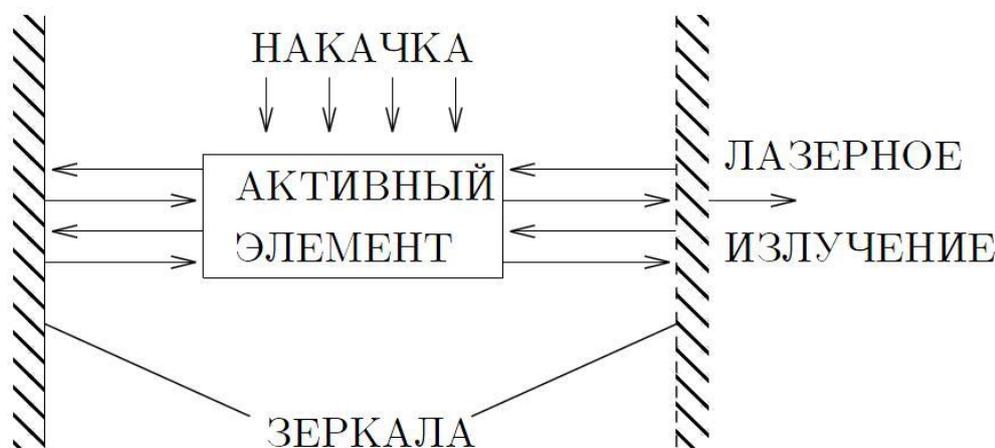


Рис. 3.1. Схематическое изображение лазера.

В зависимости от используемого материала в качестве активного элемента и способов его возбуждения существуют различные типы и конструкции лазеров, среди которых полупроводниковые лазеры в силу своих достоинств и относительной простоты занимают особое место.

В качестве активной среды в полупроводниковых лазерах используются полупроводники, в которых возможно осуществление явления электролюминесценции, представляющее собой возникновение оптического излучения в результате рекомбинации инжектированных неосновных

носителей в область р-п перехода, где происходят излучательные переходы электронов из зоны проводимости в валентную зону полупроводника.

В прямозонных полупроводниках (рис. 3.2 а), таких как: GaAs, $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ при $x < 0.37$, InAs, InP, $\text{GaAs}_y\text{P}_{1-y}$, при $y < 0,45$, рекомбинация электронно-дырочных пар происходит посредством прямых переходов ($k = 0$), и поэтому время жизни излучательной рекомбинации очень мало (10^{-8} – 10^{-10} с). Тем самым акт излучательной рекомбинации может происходить с большой вероятностью. Условие $k = 0$ следует из закона сохранения импульса с учетом значительной малости импульса фотона по сравнению с импульсом электрона. Значительные величины вероятности переходов с оптическим излучением дают возможность получить высокое оптическое усиление в прямозонных полупроводниках ($\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$).

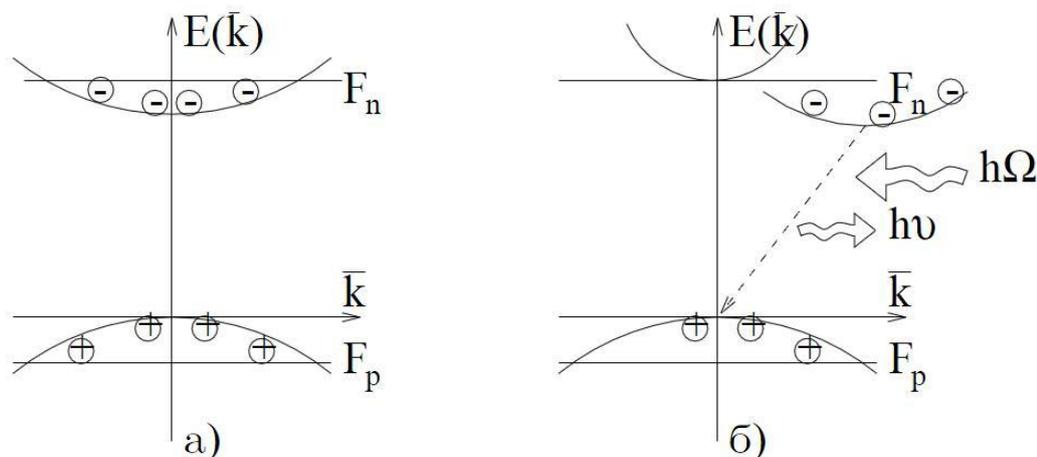


Рис. 3.2. Энергетическая диаграмма прямозонных (а) и непрямозонных (б) полупроводников

В непрямозонных полупроводниках (Si, Ge, GaP, AlAs) прямые переходы электронов из зоны проводимости в валентную зону невозможны, так как носители накапливаются в состояниях с разными квазиимпульсами. В непрямозонных полупроводниках в акте излучательной рекомбинации должен участвовать фотон (рис. 3.2. б). Поэтому рекомбинация происходит достаточно медленно, что резко уменьшает вероятность перехода.

Для возникновения режима лазерной генерации необходимым условием является превышение оптического усиления в активной среде над общими потерями излучения в резонаторе. В инжекционных лазерах условие генерации возникает при определенном значении тока накачки через лазерный диод. Ток, при котором возникает лазерная генерация, называется пороговым током ($I_{\text{пор}}$). При значении тока $I > I_{\text{пор}}$ вводимая в активную область электрическая энергия превращается в стимулированное лазерное излучение. Поэтому мощность оптического излучения выходящего из лазера пропорциональна разности между током накачки и пороговым током: $P_{\text{вых}} \sim (I - I_{\text{пор}})$. Однако не все носители, инжектируемые в активную область, рекомбинируют излучательным способом, часть из них в излучение вклада

не дают. Существует понятие внутреннего квантового выхода: отношение числа излученных фотонов к числу носителей заряда, пересекших p-n переход.

Лазеры на основе двойных гетероструктур являются прямыми предшественниками структур с квантовыми ямами, в которых средний слой имеет толщину порядка нескольких сотен ангстрем, что приводит к расщеплению электронных уровней вследствие эффектов размерного квантования.

В 80-е годы прогресс в физике двумерных гетероструктур с квантовыми ямами и их прикладных применениях привлек многих ученых к изучению систем, обладающих еще меньшей размерностью: квантовых проволок и квантовых точек. В отличие от квантовых ям, где носители ограничены в направлении, перпендикулярном к слоям, и могут двигаться свободно в плоскости слоя, в квантовых точках носители заряда ограничены уже во всех трех направлениях и обладают полностью дискретным энергетическим спектром.

Конечной целью является изготовление идеальной полупроводниковой квантовой точки, которая, подобно атому, имела бы энергетический спектр, описываемый δ -функцией. Такие наноструктуры должны иметь размеры в диапазоне нескольких нанометров, чтобы обеспечить энергетические зазоры между подуровнями электронов и дырок порядка нескольких КТ при комнатной температуре. Кроме того, они должны быть свободными от дислокаций и дефектов.

Преимущества полупроводниковых лазеров на КТ связаны с полной дискретностью энергетического спектра и высокой пространственной локализацией электронов и дырок в КТ. Это приводит к снижению плотности порогового тока, при котором начинается генерация излучения, к повышению его температурной стабильности, увеличению усиления и мощности.

Преимущества лазера на квантовых точках по сравнению с лазером на квантовых ямах можно условно разделить на физические и технологические. Физические преимущества обусловлены в основном δ -спектром плотности состояний и большой силой осциллятора оптических переходов на единицу объема КТ, обусловленную эффективными перекрытием волновых функций электрона и дырки из-за их пространственной локализации. К таким преимуществам относят снижение плотности порогового тока ($<7 \text{ А/см}^2$ на слой КТ), при котором начинается генерация излучения, повышение его температурной стабильности, увеличение усиления и мощности. К технологическим преимуществам можно отнести отсутствие или подавление диффузии неравновесных носителей, что приводит к уменьшенному растеканию неравновесных носителей из активной области, подавлению безызлучательной рекомбинации на точечных и протяженных дефектах. Формирование слоя КТ между слоями полупроводника с большей шириной запрещенной зоны позволило уменьшить нагрев торцевой части лазера и,

соответственно, повысить критический уровень разрушения зеркал резонатора.

§3.2. Светодиоды на квантовых точках

В светодиодах, в отличие от рассмотренных выше лазеров, излучение происходит в результате спонтанных переходов. В случае светодиодов наличие обратной связи является необязательным условием для генерации излучения. Также следует отметить, что светодиоды являются источниками некогерентного излучения и имеют полосы излучения шириной в несколько десятков нанометров.

Источники света на неорганических (полупроводниковых) светоизлучающих диодах достигают эффективности 90 лм/Вт [3.3] при сравнительно большом сроке эксплуатации. В светодиоде, в отличие от лампы накаливания или люминесцентной лампы, электрический ток преобразуется непосредственно в световое излучение, а не в тепло, и теоретически это можно сделать почти без потерь. Такой прибор механически прочен и исключительно надежен, его срок службы достигает 100 тысяч часов, что почти в 100 раз больше, чем лампочки накаливания, и в 5–10 раз больше, чем люминесцентной лампы. Изобретение в 1987 г. органического светоизлучающего диода (organic light emitting diode, OLED), несомненно, является важным этапом развития светотехники [3.4]. Обладая низкой энергией потребления, он обеспечивает отличную цветопередачу при низкой цене и эффективности до 100 лм/Вт с использованием фосфоресцентных органических материалов.

В настоящий момент поиски эффективного материала для эмиссионного слоя OLED привели к использованию коллоидных полупроводниковых нанокристаллов — квантовых точек (quantum dots, QDs); такая технология была названа QD-LED. Основным элементом такого рода устройств является коллоидный нанокристалл (квантовая точка) с размерами от 2–7 нм. Как правило, используются нанокристаллы ядро–оболочка (core–shell в англоязычной литературе).

На рисунке 3.3 приведена схема органического светоизлучающего диода с коллоидными полупроводниковыми квантовыми точками (QD-LED).

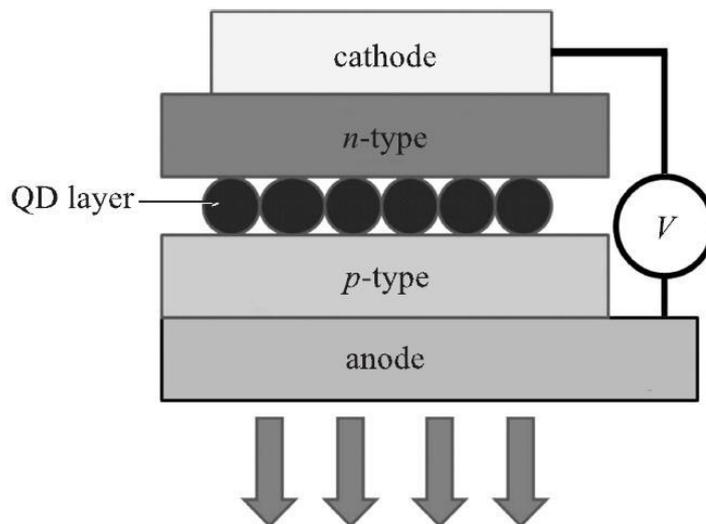


Рис.3.3. Схема органического светоизлучающего диода с коллоидными полупроводниковыми квантовыми точками

Созданные на основе таких наноструктур органические светоизлучающие диоды (QD-LED) [3.5] обладают рядом преимуществ перед обычными органическими светодиодами (OLED). Это связано с уникальными оптическими свойствами коллоидных квантовых точек — высоким внутренним квантовым выходом люминесценции и возможностью перестройки длины волны излучения в широком спектральном диапазоне.

Большинство созданных в настоящее время QD-LED функционирует на основе квантовых точек CdSe/ZnS и кремния. В настоящее время нет окончательного понимания механизмов возбуждения полупроводниковых квантовых точек в QD-LED.

Рассмотрим возможные схемы возбуждения квантовых точек. Возможна прямая рекомбинация электрона и дырки в квантовой точке, что приведет к испусканию фотона с соответствующей энергией. Однако возможен и другой сценарий: электронно-дырочная рекомбинация может произойти либо в органическом слое n-типа, либо в слое p-типа проводимости. Рекомбинация электронно-дырочной пары может приводить к возбуждению органической молекулы, которая может вернуться в основное состояние в результате излучательного перехода с испусканием фотона. В этих случаях происходит перенос энергии электронного возбуждения от возбужденной молекулы в органическом слое к квантовой точке. Такой перенос энергии происходит по механизму Ферстера. Например, в работе [3.6] исследовали перенос энергии электронного возбуждения от излучающего в синей части спектра конъюгированного полимера {poly[9,9-dihexylfluorenyl-2,7-diyl)-altco(9,ethyl-3,6-carbazole)]} к коллоидной квантовой точке "ядро-оболочка" CdSe/ZnS. Показано, что перенос энергии осуществляется по механизму Ферстера и полимер выступает в роли донора, а квантовая точка — в роли акцептора.

§3.3. Полноцветные дисплеи на квантовых точках

Одним из перспективных направлений в технологии дисплеев является использование в качестве люминофоров квантовых точек – наночастиц, обладающих дискретным энергетическим спектром электронов вследствие квантово-размерных эффектов.

До недавнего времени основной проблемой технологии была разработка методики, позволяющей изготовить качественные панели, состоящие из отдельных RGB-пикселей. С этой задачей удалось справиться исследователям из компании *Samsung Electronics*.

Схематически процесс изготовления матрицы из светящихся пикселей изображен на рисунке 3.4.

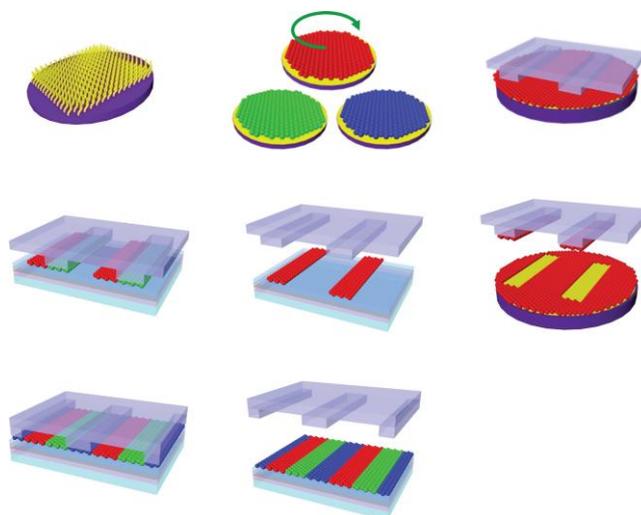


Рис.3.4. Схема изготовления матрицы для полноцветного дисплея на полупроводниковых квантовых точках

На гладкую поверхностно-модифицированную подложку (а это может быть, например, кремний) методом *spin-coating* наносят слой квантовых точек. Затем при помощи полимерной матрицы от слоя квантовых точек отделяются полоски и печатаются на стеклянную или пластиковую основу. Процедуру повторяют поочередно для красных, зеленых и синих квантовых точек. В результате получается полосатая матрица, в которой каждая полоска может играть роль субпикселя матрицы дисплея.

В результате был изготовлен дисплей с диагональю 4 дюйма и разрешением 320x240 пикселей. В качестве подсветки была использована матрица светодиодов из аморфного оксида гафния-индия-цинка. Размер одного пикселя составил 46x96 мкм, что уже достаточно для воспроизведения формата HDTV.

ГЛАВА 4. ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУР В ПОЛИГРАФИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ.

§4.1. Средства защиты документов

Нанотехнологии находят широкое применение в полиграфической промышленности. Одним из наиболее интересных и перспективных направлений является создание на основе наночастиц новых интеллектуальных информационно емких средств защиты и маркировки документов.

Для защиты и маркировки полиграфической продукции могут быть использованы принципиально два разных подхода. В первом случае используется уникальность самого объекта на микроуровне, во втором – создание уникальной метки и последующее ее внедрение в объект. Следует отметить, что сложность масштабного распространения такого типа защиты обусловлена не только использованием сложного дорогостоящего оборудования для формирования и считывания меток, но также необходимостью создания и поддержания информационной базы данных меток.

К первому типу меток относится метод идентификации объектов «Лазерная идентификация поверхностей» (Laser surface authentication, LSATM), который может быть применен для объектов с шероховатой поверхностью. Для идентификации выбранного участка поверхности этот метод использует спекл-изображение, которое формируется при отражении монохроматического лазерного излучения от шероховатостей поверхности субмикронного размера. Для записи спекл-изображения лазерный луч, сфокусированный в пятно размером 200-300 нм, сканирует определенный, заранее выбранный, участок поверхности с размером в несколько сотен микрон. Полученное изображение однозначно идентифицирует объект подобно биометрической идентификации, получаемой при сканировании радужной оболочки глаза или по отпечаткам пальцев. Это изображение хранится в соответствующей базе данных и служит в дальнейшем для идентификации данного объекта. На рисунке 4.1 показана микро-фотография сканируемого участка бумаги 500x500 мкм² и оптическая схема получения спекл-изображения.

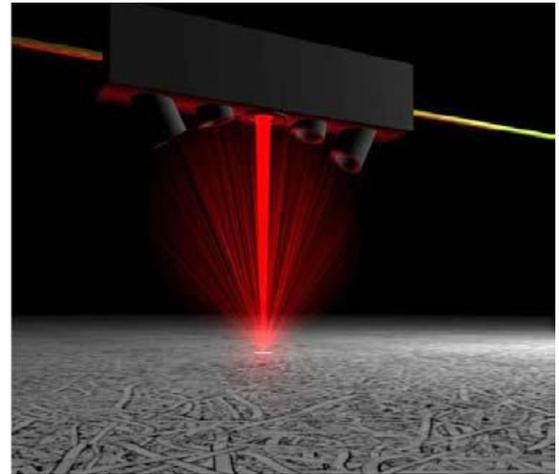
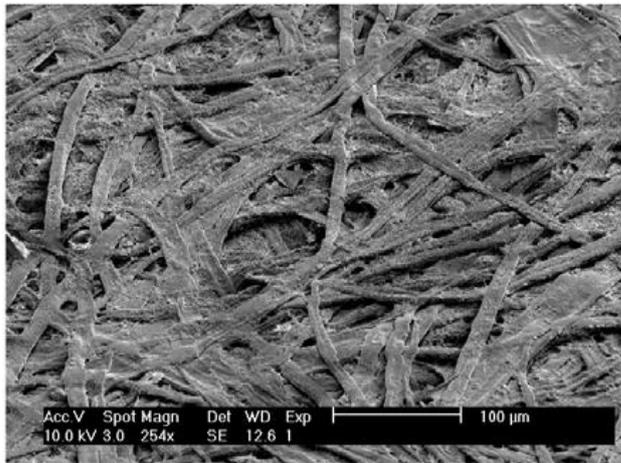


Рис. 4.1. Слева - микро-фотография идентифицируемого участка поверхности бумаги. Справа – оптическая схема, используемая в методе LSA™

Основное преимущество этого метода состоит в том, что, в отличие от голографических изображений и водяных знаков, исходно присущая объекту шероховатость поверхности не может быть воспроизведена никаким способом. Среди других привлекательных особенностей отметим 100% точность, устойчивость к износу, низкую стоимость оборудования, уникальность и скрытность метки, а также короткое время создания метки и ее идентификации.

Основными недостатками метода являются:

- невозможность его использования для идентификации прозрачных и зеркальных поверхностей;
- необходимость позиционирования метки с точностью до 1 мм;
- необходимость применения высокопроизводительной вычислительной техники для сопоставления получаемых и исходных изображений, которые хранятся в базе данных.

Метод может быть использован для идентификации бумаги, пластика, металлов и керамики. Основные трудности в разработке конкретных устройств – оптимизация конструкции сканера и позиционера, а также создание специализированной базы данных.

Технология идентификации объектов с шероховатой поверхностью по спекл-изображению определенного участка поверхности использует уникальность размера и пространственного расположения неоднородностей на поверхности каждого образца. Вероятность совпадения спекл-изображений от двух разных объектов составляет 10^{-27} для бумаги и 10^{-20} для матовых пластиковых карт и картона, поэтому их подделка практически невозможна. Физическая реализация технологии довольно проста – может быть использован портативный лазерный сканер. Сложность представляет программное обеспечение для записи и анализа спекл-изображений в сопоставлении и базой данных изображений.

Ко второму типу меток относятся метки, сформированные на основе магнитных nano- и микрочастиц, распределенных в немагнитном материале

матрицы. Случайное распределение частиц в материале позволяет создавать уникальные метки. Разработано несколько отличающихся технологий производства магнитных наночастиц в зависимости от области применения и требуемых свойств магнитных меток. Например, в качестве матрицы может быть использован пористый слой окиси алюминия. Магнитные наночастицы на основе никеля внедряются в поры методом гальванопластики, образуя случайное распределение наночастиц по объему, т.е. формируя уникальный магнитный код. Этот код считывается сканером со стандартной магнитной головкой (GMR), аналогичной используемым для считывания информации в магнитофонах или с жестких компьютерных дисков. Полученная информация сохраняется в базе данных.

На рисунке 4.2 схематично представлены распределение магнитных наночастиц в матрице, регистрируемый спектр магнитного отклика от такой метки и вид ручного сканера. Магнитные наночастицы могут быть внедрены в различные материалы, например в некоторые металлы, пластмассы и стекло. Метки такого типа являются скрытыми и могут быть использованы для защиты самых разнообразных объектов, включая документы и ценные бумаги.

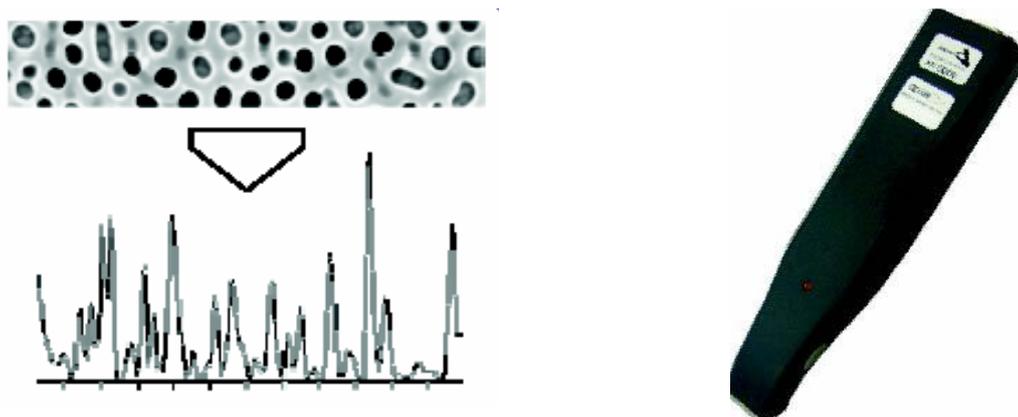


Рис. 4.2. Слева – схема распределения магнитных наночастиц в матрице и регистрируемый спектр магнитного отклика от такой метки. Справа - вид ручного сканера

В связи со случайным характером распределения магнитных наночастиц в пористой матрице метку практически невозможно подделать. В зависимости от размера метки возможна реализация до 10^{12} разнообразных кодировок. Сложность представляет создание базы данных маркированных объектов и программное обеспечение для анализа спектров магнитных откликов метки.

§4.2. Информационная маркировка

Разработана идентификационная метка, зарегистрированная и продаваемая под торговой маркой NanobarcodesTM. Она представляет собой систему полосок микронного размера. Каждая полоска в свою очередь состоит из металлических полосок различной ширины. В качестве металлов

используют золото, серебро и платину, отличающиеся друг от друга различным коэффициентом отражения света на разных длинах волн. Схематичное изображение такой полоски и ее размеры представлены на рисунке 4.3 слева.

Для считывания кода используется оптический микроскоп со специальным программным обеспечением. Метка может состоять из тысячи таких полосок, которые могут генерировать 10^6 - 10^8 уникальных кодов. Например, пять полосок из двух различных металлов могут генерировать 20 уникальных комбинаций, а из трех металлов – 135 комбинаций.

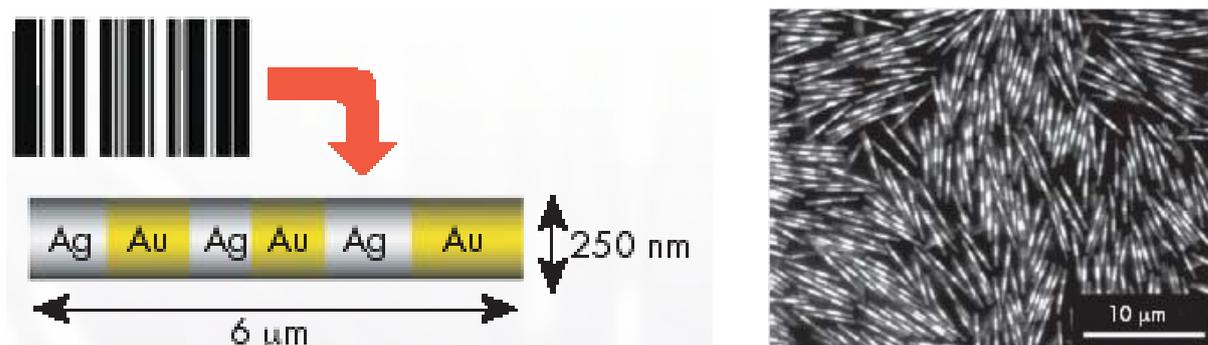


Рис. 4.3. Слева – схематичное изображение полоски метки Nanobarcodes™. Справа – микрофотография метки, демонстрирующая темные и светлые полосы серебра и золота, возникающие из-за их разной отражательной способности на длине волны наблюдения

На рисунке 4.3 слева приведена микрофотография реальной метки Nanobarcodes™. Эти метки могут быть внедрены в чернила и клеи и нанесены на поверхность защищаемого объекта с использованием струйных принтеров.

В результате использования данной технологии созданы уникальные скрытые метки для маркировки различных объектов, включая продукцию полиграфической промышленности, такую как документы и ценные бумаги. Метку трудно подделать в связи со случайным характером распределения материала, толщин и числа металлических полосок в полоске метки, обеспечивающим возможное число кодировок до 10^8 . Слабое звено этой технологии маркировки – необходимость наличия базы данных маркированных объектов и программное обеспечение для сравнительного анализа спектров отражения метки.

В университете Торонто, Канада разработаны люминесцирующие тонкопленочные многослойные структуры, которые могут быть использованы для записи и хранения индивидуальной биометрической информации нескольких типов: отпечатки пальцев, фотография, радужная оболочка глаза и др. В качестве примера, продемонстрирована тонкая наноструктурированная полимерная пленка, в объеме которой записаны отпечатки пальца, фотография и подпись. В объем пленки инкорпорированы три люминесцирующих красителя (антрацен, NBD и Нильский голубой), которые имеют неперекрывающиеся спектры поглощения и люминесценции.

В результате разные изображения записываются одно над другим, каждое в своем слое пленки. Количество слоев может быть увеличено до десяти. Считывание информации происходит последовательно при освещении пленки светом с длинами волн, которые избирательно возбуждают каждый из красителей. Опытные образцы идентификационных карт, изготовленные с использованием предлагаемой нанопленочной технологии, сохраняют записанную информацию, по крайней мере, в течение 5 лет и их практически невозможно подделать.

Использование данной технологии позволяет получать тонкопленочные носители информации, в том числе и биометрической для идентификационных карт. В перспективе имеется возможность, подбирая RGB люминесценцию красителей, формировать в объеме пленки цветные люминесцентные изображения объектов. В принципе, внедряя в объем одной пленки различные красители и используя конфокальный сканирующий лазерный микроскоп с различными длинами волн лазеров для записи информации в различных пространственно разнесенных слоях пленки, можно записывать и считывать несколько различных изображений.

Компания Охоника, Великобритания продолжает разработки меток, основанных на использовании эффекта гигантского комбинационного рассеяния, ГКР света (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS), начатые компанией Nanoplex Technologies Inc. (Mountain View, CA, USA, <http://www.nanoplextech.com>). Метка состоит из наночастицы серебра или золота, покрытой тонким слоем вещества-репортера и защитным слоем, например двуокиси кремния. Структура такой метки схематично показана на рисунке 4.4.

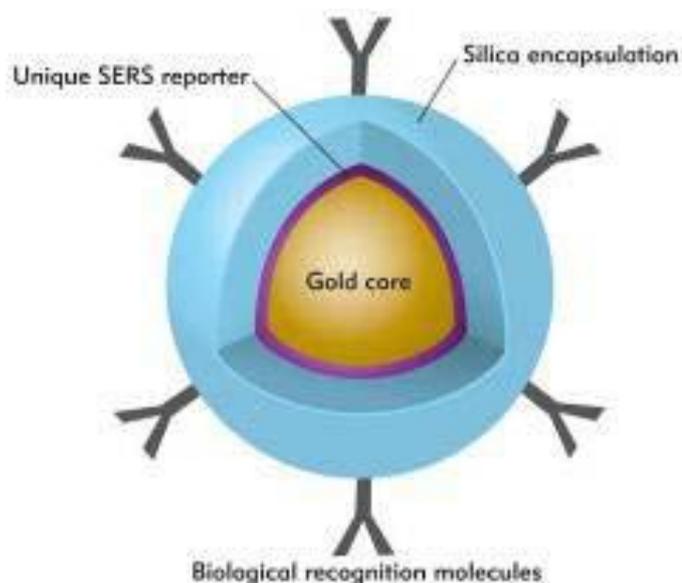


Рис. 4.4. Схематическое изображение ГКР – метки для использования в идентификационных или диагностических целях

Поскольку спектры КР являются уникальными для каждого вещества, то имеется потенциальная возможность приготовления большого количества

разных меток с использованием разных веществ-репортеров. Поверхность метки может быть функционализирована молекулами-линковщиками для селективного привязывания метки к заданному типу материала объектов, таких как банкноты, бумага, пластик, одежда или таблетки. Обычно, интенсивность комбинационного рассеяния очень мала, но присутствие наночастицы золота или серебра приводит к резкому усилению интенсивности рассеяния – гигантскому КР. В случае реализации резонансного эффекта ГКР (длина возбуждающего ГКР излучения резонансно возбуждает локальные плазменные колебания в наночастице металла) интенсивность рассеяния может достигать достаточно большой величины. В некоторых случаях ГКР-метка может быть считана на расстоянии до 1000 м за 1 секунду. Достоинством ГКР метки является ее скрытность и трудность воспроизведения из-за практически бесконечного числа возможных веществ-репортеров. Недостатком применения метки является необходимость в использовании достаточно сложного и дорогостоящего оборудования для возбуждения и регистрации спектров комбинационного рассеяния света (лазеры, генерирующие, по крайней мере, на 2-х длинах волн, спектрографы с высоким спектральным разрешением и высокочувствительные детекторы).

В результате использования данной технологии могут быть созданы уникальные скрытые метки для маркировки различных объектов, включая продукцию полиграфической промышленности, такую как документы и ценные бумаги. Метку трудно подделать, поскольку спектры КР являются уникальными для каждого вещества. В принципе метка может быть использована для дистанционной идентификации. Недостатками ГКР метки является трудность в ее производстве, необходимость использования сложного и дорогостоящего оборудования.

§4.3. Многоцветная маркировка с использованием полупроводниковых квантовых точек

Одной из быстро развивающихся областей применения полупроводниковых квантовых точек (КТ) является их использование в качестве ярких люминесцентных меток для создания люминесцентных сенсоров, а так же для визуализации структуры и идентификации объектов разного типа. КТ обладают уникальными оптическими свойствами и могут быть внедрены во многие полимерные материалы разного состава (краски, лаки, адгезивы), позволяя создавать тонкие ярко люминесцирующие полимерные метки для визуального и/или аппаратурного детектирования разнообразных маркированных объектов в видимой и ближней инфракрасной области спектра.

Наличие эффекта размерного квантования в КТ приводит к уникальному свойству: изменение размера КТ из одного материала вызывает изменение положения полосы их люминесценции в широком спектральном

диапазоне. КТ на основе элементов групп II-VI (CdSe, CdS, CdTe, ZnS) с хорошей кристаллической структурой и узким распределением по размерам изготавливаются в результате высокотемпературного металлоорганического синтеза. Увеличение квантового выхода люминесценции до 85% при комнатной температуре достигается покрытием нанокристаллов тонкой (1-2 монослоя) оболочкой из другого материала с большей шириной запрещенной зоны (например, для CdSe это ZnS, CdS). Такие структуры получили название КТ типа ядро/оболочка. КТ разного размера (от 2 нм и выше) можно получать, варьируя время реакции, проходящей при температуре ~300 С, от минут до нескольких часов или просто отбирая необходимое количество продукта через разное время после начала реакции. В результате, можно получить набор КТ одного, состава, но с разными размерами. Например, положение полосы люминесценции синтезируемых сегодня CdSe/ZnS КТ может меняться в диапазоне от 450 до 650 нм при ширине полосы около 40-30 нм.

Использование других материалов позволяет существенно расширить спектральную область перестройки полосы люминесценции нанокристаллов вплоть до 3 мкм. В частности, синтезированы нанокристаллы полупроводников соединений групп III-V (InP, InAs и GaAs) и совсем недавно IV-VI (PbTe, PbS и PbSe), полосы люминесценции которых перекрывают спектральную область 1-3 мкм. Хотя условия синтеза нанокристаллов этих соединений еще не оптимизированы для получения КТ с узким распределением по размерам, т.е. имеющих узкую полосу люминесценции, и максимально возможным квантовым выходом люминесценции, уже можно говорить о появлении нового класса эффективных люминофоров, излучающих в ближней ИК области спектра, где не работают обычные органические молекулы. Важно, что в отличие от используемых в ИК области люминофоров на основе ионов редкоземельных элементов, которые имеют ограниченный набор фиксированных длин волн, полупроводниковые квантовые точки могут люминесцировать на любой заданной длине волны.

Важным преимуществом является то, что КТ одного состава обычно имеют широкую полосу поглощения с высоким молярным коэффициентом экстинкции (до $10^6 \text{ см}^{-1}\text{M}^{-1}$), соответствующую переходам в высокоэнергетические состояния. Ее положение слабо зависит от размера нанокристаллов. Поэтому, в отличие от красителей, оказывается возможным эффективное возбуждение люминесценции нанокристаллов разных размеров одним источником света как лазерным, так и широкополосным. Нанокристаллы демонстрируют более узкие и симметричные полосы люминесценции, чем обычные органические красители.

На Рис. 4.5 показано сравнение поглощения и люминесценции CdSe/ZnS КТ и родамина 6Ж.

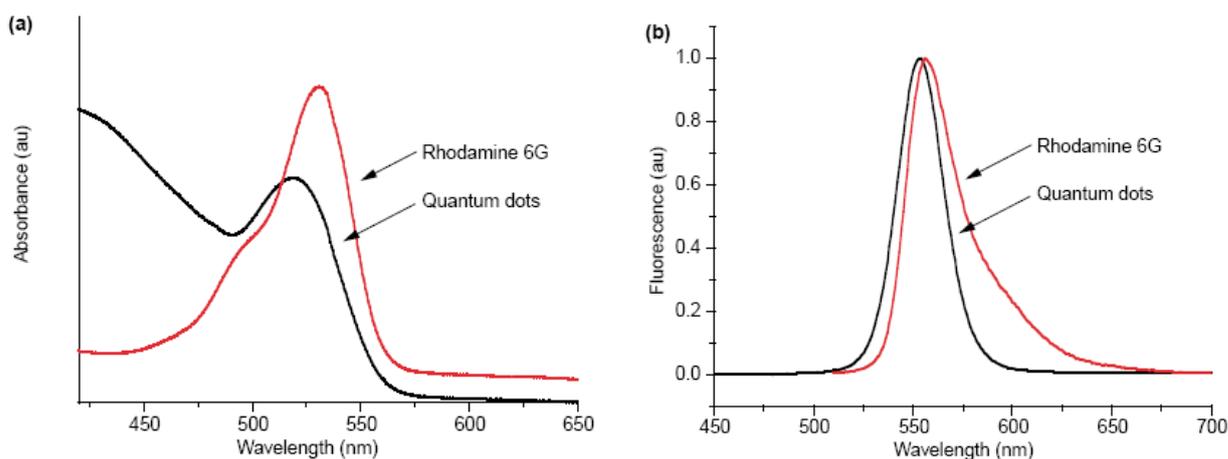


Рис. 4.5. Сопоставление спектров поглощения и люминесценции КТ и органического красителя

Однако основным преимуществом является то, что полупроводниковые квантовые точки имеют высокую фотоустойчивость: они не выцветают при облучении светом в течение нескольких часов и даже дней, в то время как характерные времена фотообесцвечивания обычных люминофоров ограничены минутами. Поверхность квантовых точек, получаемых в результате металлоорганического синтеза, покрыта гидрофобными молекулами, поэтому они растворимы только в органических растворителях и могут быть внедрены как изолированные нанокристаллы лишь в полимеры, также растворимые в органике. Однако разработаны методы модификации поверхности нанокристаллов, которые делают их водорастворимыми как с положительно, так и с отрицательно заряженной поверхностью, что позволяет внедрять их в водорастворимые полимеры, а также получать высокие коэффициенты адгезии квантовых точек на поверхностях разного типа.

Люминофоры на основе полимерных наносфер с внедренными квантовыми точками. Дополнительные возможности применения квантовых точек для люминесцентных меток предоставляют гибридные структуры: инертные полимерные наносферы с диаметром 400-1500 нм с внедренными в них квантовыми точками. В этом случае уже сама наносфера является люминофором.

Наносферы, допированные квантовыми точками, обладают рядом преимуществ по сравнению с изолированными КТ. Отметим важнейшие из них. Пространственное разрешение оптических измерений ограничено дифракционным пределом - 200-300 нм для видимой области спектра. Поэтому качество изображений не теряется в случае использования наносфер. В то же время, в наносферу можно внедрить до десяти тысяч (в зависимости от её размера) квантовых точек с равномерным распределением внутри объема, что существенно повышает интенсивность свечения единичного люминофора и, следовательно, чувствительность измерений. На рисунке 4.6. приведено схематическое изображение полимерной наносферы с внедренными КТ разного размера.

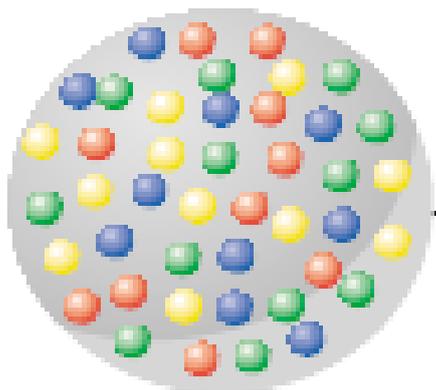


Рис.4.6. Схематическое изображение полимерной наносферы с внедренными КТ разного размера

Это существенно расширяет возможности манипулирования оптическими параметрами метки, осуществляя кодировку цвета люминесценции наносферы с использованием ограниченного количества типов КТ. Использование КТ 5-6 цветов при возможности детекции 10 вариантов соотношений содержания КТ в наносфере, позволяет получить 10^5 - 10^6 вариантов кодирования. Такая система является, по существу, аналогом микрочипа, соответствуя технологии «лаборатория в пробирке».

г) Оптические параметры квантовых точек, внедренных внутрь наносфер, слабо подвержены влиянию окружающей среды. Это означает, что цвет люминесценции наносфер будет один и тот же в полимерной пленке любого состава, а также будет устойчив к внешним воздействиям и окружающей среде (влажность, агрессивность и пр.).

ГЛАВА 5 НАНОТЕХНОЛОГИИ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ

§5.1. Многофункциональные наночастицы

Появление и развитие нанотехнологий не могло не затронуть одну из важнейших областей жизнедеятельности человека – медицину. Данная область характеризуется высоким уровнем консерватизма. Так, средний период от создания лекарственного препарата до внедрения его в медицинскую практику составляет порядка 5 – 10 лет. В связи с этим, несмотря на бурно развивающееся направление – наномедицину, подавляющее число разработок в этой области до сих пор находятся на уровне образцов, созданных в исследовательских лабораториях.

Одним из новых и перспективных направлений в медицине является разработка устройств и методов для диагностики заболеваний на основе анализа дыхания человека [5.1]. Преимущества данного подхода очевидны и заключаются в первую очередь в возможности дистанционного диагностирования заболеваний, которое не требует введения пациенту никаких дополнительных лекарственных препаратов или инвазивного вмешательства. В выдыхаемом человеком воздухе содержится более 600 летучих (окиси азота, водород, аммиак и др.) и нелетучих (лактат, глицерин, ацетоуксусная мочева, лимонная кислоты и др.) соединений, из которых около 20 наиболее чувствительны к функционированию нашего организма и могут служить естественными биомаркерами. В таблице 5.1 показана взаимосвязь между молекулами, содержащимися в выдыхаемом воздухе и его конденсате, и некоторыми заболеваниями.

Молекула-биомаркер	Заболевания	Среда
Кислород (O ₂)	заболевания легких и сердечно-сосудистой системы	Воздух
Углекислый газ, его изотопические модификации, окись углерода (CO ₂ , ¹² CO ₂ , ¹³ CO ₂ , CO)	инфицирование бактерией <i>Helicobacter pylori</i> , прохождение пищи через желудочно-кишечный тракт, дисфункция печени, в т.ч. цирроз, избыточный рост бактерий, дисфункции поджелудочной железы, усвоение лактозы, мальабсорбция, метаболизм желчи, метаболизм глюкозы, анемии (гемолитическая, сидеробластическая, серповидно-клеточная), карбоксигемоглобинемия при остром и хроническом облучении, длительное пребывание при повышенном содержании O ₂ ,	Воздух

	гипербилирубинемия новорожденных, оксидативный стресс, гематомы, гемоглинурия, приклампсия, инфекции, талассемия, инфекция дыхательных путей, астма	
Молочная кислота (лактат) ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$)	кислородная задолженность тканей при интенсивных физических упражнениях, циркуляторном шоке (геморрагическом, кардиогенном, септическом), выраженной гипоксемии, выраженной анемии	Конденсат
Водородный показате- ль (pH)	дисбактериоз кишечника, диарея, колит, астма, заболевания легких	конденсат
Окись азота, диоксид азота (NO , NO_2)	хроническая обструктивная болезнь легких, астма, гипертензия, бронхоэктазис, инфекция верхних дыхательных путей, ринит, воспалительные процессы в желудке (гастрит), в том числе инфекция <i>Helicobacter pylori</i> , рак органов пищеварения, тяжелый сепсис, хронические инфекционные воспалительные процессы (гастрит, гепатит, колит)	воздух
Аммиак (NH_3)	острая и хроническая лучевая болезнь, метаболизм моноаминов в легких, почечная недостаточность: при нефритах, гипертонической болезни, атеросклерозе почечных артерий, токсикозе и нефропатии беременных, токсических поражениях почек, недостаточность печени при желтухах, гепатитах, циррозе печени, токсическом гепатите, рак легкого, системная красная волчанка	воздух
Ацетон (CH_3COCH_3)	функция поджелудочной железы при остром деструктивном панкреатите и диетическом разбалансе, тяжелая сердечная недостаточность, рак легкого, сахарный диабет	воздух, конденсат

Определение концентраций кислорода и углекислого газа проводится с использованием в лабораторных условиях газоаналитического оборудования на основе электрохимического, парамагнитного и спектроскопического сенсоров. Остальные летучие компоненты содержатся в выдыхаемом воздухе в следовых количествах (менее $10^{-6}\%$). Поэтому для определения их концентраций необходимо высокоточное оборудование, такое как газовые хроматографы, масс-спектрометры, совмещенные с газохроматографическим разделением, электрохимические сенсоры, УФ-хемоллюминесценторы, ИК-спектрометры, оптоакустические и лазерные спектрометры. Следует отметить, что данные методы диагностики являются достаточно дорогостоящими, что принципиально ограничивает их внедрение в диагностическую медицинскую практику.

Появление наноматериалов привело к возникновению отдельного нового направления в разработке высокочувствительных химических сенсоров для диагностики заболеваний по выдоху пациента. Для детектирования летучих соединений используются различные функционализированные полупроводниковые, металлические наночастицы и углеродные нанотрубки [5.2]. Большое отношение площади поверхности к объему наночастиц позволяет значительно увеличить чувствительность сенсорного элемента, снизить порог обнаружения и уменьшить время восстановления. В работе [5.3] был разработан газовый сенсор, чувствительный к парам неполярных соединений в присутствии паров воды. Сенсорный элемент представляет собой пленку, которая содержит монослой кубических наночастиц Pt. В присутствии паров аналита сопротивление пленки увеличивается в результате увеличения расстояния между наночастицами платины и изменения диэлектрической проницаемости пленки.

Для исследования противоопухолевых эффектов производных фуллерена были синтезированы гибридные структуры на основе фуллеренпролина с биологически активными донорами NO, а также с антиоксидантом карнозином. Обнаружен значительный противоопухолевый эффект действия таких наноструктур. Новые гибридные наноструктуры выступали как эффективные хемосенсибилизаторы, которые вызвали излечение $\sim 70\%$ животных с лейкемией P388 при введении данных соединений в комбинации с клиническим цитостатиком циклофосфамидом. Аналогичные гибридные молекулы выступают в качестве выраженных ингибиторов процесса метастазирования при введении в комбинации с цитостатиками. При этом терапевтическая доза цитостатиков снижается в 10 раз, что обеспечивает уменьшение их токсичности и предотвращает развитие резистентности. Таким образом, комбинированное использование арсенала методов и подходов физики, химии и молекулярной биологии позволяет прогнозировать создание на базе фуллеренов новых биосовместимых и биологически активных наноструктур для широкого применения в медицине. Такие структуры и материалы отличаются малой токсичностью и высокой

селективностью действия на биологические системы различного уровня организации, и могут послужить основой для создания принципиально новых лекарственных соединений для лечения широкого спектра социально значимых заболеваний (онкология, кардиология, СПИД и другие вирусные инфекции).

§5.2. Синтез новых лекарственных средств на основе коллоидных квантовых точек

Создание новых типов гибридных структур с уникальными характеристиками, возникающими в результате комбинации свойств полупроводниковых наночастиц и органических соединений [5.4] является актуальной задачей последние десять лет. В частности, активно исследуются системы на основе коллоидных полупроводниковых квантовых точек группы A_2B_6 с органическими соединениями для эффективной генерации синглетного кислорода. Это обусловлено широчайшим спектром применения синглетного кислорода для очистки воды, создания химически чистых медикаментов, стерилизации плазмы крови, а также в терапии онкологических заболеваний [5.5].

Тетрапиррольные соединения занимают особое место среди органических фотосенсибилизаторов, поскольку в них сочетается способность эффективно генерировать синглетный кислород и концентрироваться в пораженных раковыми клетками тканях. Соединения тетрапиррольного ряда широко используются в диагностике и терапии онкологических заболеваний.

Комбинирование в одной структуре оптических свойств квантовых точек со способностью к генерации синглетного кислорода тетрапирролами позволяет получить новый тип сенсibilизатора с набором расширенных и улучшенных характеристик. Так, использование в качестве донора энергии квантовых точек кардинально расширяет спектральный диапазон возбуждающего излучения, а эффективный внутрикомплексный перенос энергии фотовозбуждения от КТ к тетрапиррольным молекулам позволит значительно увеличить эффективность генерации синглетного кислорода.

Одним из важных этапов создания нового типа сенсibilизаторов на основе квантовых точек и тетрапиррольных соединений является выбор типа связывания компонентов в комплекс. Принцип связывания, с одной стороны, определяет технологию и трудоемкость создания комплексов, а также ограничивает разнообразие молекул, способных связываться в комплексы с квантовыми точками. С другой стороны, он определяет физико-химические условия существования комплексов и их устойчивость. В определенной степени тип связывания сказывается и на фотофизических свойствах комплексов.

В применении к комплексам КТ с тетрапирролами можно рассматривать три механизма связывания: ковалентное связывание,

электростатическое взаимодействие и координационное связывание того или иного типа.

Ковалентное связывание в комплекс квантовых точек и тетрапиррольных молекул в большинстве случаев осуществляется с использованием стандартных молекул-линковщиков, например, карбодиимида N-ethyl-N(3-succinimide) carbodiimide), или с использованием дополнительной пассивации поверхности нанокристаллов пептидами. К достоинствам ковалентного типа связывания следует отнести высокую степень устойчивости комплексов, полное отсутствие их диссоциации при обычных условиях, достаточно жестко фиксированное расстояние между КТ и тетрапиррольной молекулой в комплексе. Недостатками являются относительная трудоемкость получения комплексов, наличие ограничений на используемые объекты (необходимость наличия аминокислотной группы с одной стороны и карбоксильной группы с другой), а также относительно большие расстояния между КТ и молекулой, что ограничивает эффективность всех типов взаимодействий между ними, включая внутрикомплексный перенос энергии фотовозбуждения.

Электростатическое взаимодействие в качестве типа связывания может иметь место, если КТ и тетрапиррольная молекула имеют противоположные заряды. Этот тип комплексов достаточно просто создается: достаточно приготовить растворы КТ и тетрапиррольного соединения нужных концентраций и слить их вместе. Возможность образования устойчивых комплексов между двумя типами КТ, отличающихся друг от друга размерами и сольбилизованные молекулами с противоположно заряженными группами, была продемонстрирована в работе [5.6]. В комплексах квантовых точек с тетрапиррольными молекулами, созданными в результате взаимодействия разноименно заряженных периферийных групп тетрапирролов и молекул сольбилизатора КТ, достаточно часто наблюдается изменение спектральной формы тетрапиррольной молекулы по сравнению с её свободным состоянием, которое может сопровождаться изменением фотофизических свойств молекулы.

Координационное связывание является достаточно распространенным типом связывания при образовании комплексов КТ с тетрапирролами. При этом целесообразно различать два случая: (1) лиганд со стороны тетрапиррола координируется на поверхностный атом металла КТ и (2) лиганд со стороны органической оболочки КТ координируется на центральный атом металла тетрапиррольного кольца [5.7]. В работе описано образование комплексов гидрофобных КТ CdSe/ZnS с безметалльными мезопиридин-замещенными порфиринами. Вывод об образовании таких комплексов делается на основании изменения времени затухания люминесценции КТ при взаимодействии с молекулами порфиринов.

Координационный тип связывания в комплекс КТ с тетрапиррольными молекулами наиболее просто реализовать в гидрофобных системах, поскольку в водных средах поверхность квантовых точек и молекулы как

правило заряжены. Это приводит к тому, что кулоновское взаимодействие между КТ и молекулами препятствует образованию координационной связи. Так, в случае противоположно заряженных частиц в большинстве случаев комплексы образуются в результате электростатического взаимодействия разноименно заряженных групп на поверхности КТ и молекул. В случае же одноименно заряженных КТ и тетрапирролов между частицами возникает кулоновское взаимодействие, которое приводит к возникновению энергетического барьера и тем самым препятствует образованию координационной связи. В последнем случае образование координационной связи в водных средах возможно, однако эффективность этого процесса напрямую зависит от величины поверхностного заряда КТ и молекул.

Основное влияние на оптические и фотофизические свойства нового типа фотосенсибилизаторов оказывают фотофизические процессы, протекающие в комплексах КТ с тетрапиррольными молекулами.

Одним из наиболее характерных проявлений комплексообразования является тушение люминесценции квантовых точек в результате связывания в комплекс с тетрапиррольными или им подобными молекулами. В большинстве случаев при исследовании процессов комплексообразования изучается концентрационная зависимость тушения люминесценции КТ от концентрации молекул. Целесообразно различать два случая тушения люминесценции в комплексе: (1) случай, когда присоединение к КТ хотя бы одной молекулы приводит к полному тушению люминесценции КТ и (2) случай, когда такое присоединение приводит к неполному тушению люминесценции КТ. Первый из указанных случаев более прост в рассмотрении, т.к. в этом случае вся наблюдаемая люминесценция квантовых точек относится к нанокристаллам, не связанным в комплекс.

Независимо от типа связывания, предельное число молекул, которые в каждом конкретном случае могут быть присоединены к одной квантовой точке, зависит от числа поверхностных атомов металла и, соответственно, числа молекул солибилизатора. В силу размера квантовых точек число поверхностных атомов металла и/или число молекул солибилизатора как правило составляет несколько десятков [5.8]. В этом случае количество органических молекул, связанных в комплекс с квантовыми точками должно подчиняться статистическому распределению Пуассона, а концентрационная зависимость интенсивности люминесценции квантовых точек в комплексах с молекулами носить экспоненциальный характер.

Одним из механизмов тушения люминесценции КТ, находящейся в комплексе с органической молекулой, может быть перенос электрона с участием этой молекулы. В отличие от диполь-дипольного переноса энергии данный механизм является более короткодействующим, т.к. его эффективность экспоненциально падает с расстоянием между донором и акцептором электрона. Данный механизм действует независимо от FRET. В частности, он может работать в таких системах, в которых FRET не может иметь место в силу отсутствия перекрытия между спектром

люминесценции донора (КТ) и спектром поглощения акцептора (молекулы) энергии. К таким системам относятся комплексы КТ CdSe/ZnS/ТОРО или CdSe/ТОРО с молекулами 1,12-диазаперилена [5.9], в которых в отсутствие FRET наблюдалось эффективное тушение люминесценции нанокристаллов. Основным требованием, которому должна удовлетворять молекула тушителя в данном случае, состоит в том, что либо и LUMO, и HOMO, либо одна из этих орбиталей должна находиться энергетически в пределах запрещенной зоны ядра квантовой точки.

Идея другого механизма тушения люминесценции квантовых точек в комплексах с молекулами – образование центров безызлучательной рекомбинации на поверхности КТ в местах присоединения молекул была конкретизирована и развита Э. Зенькевичем с соавторами в работе [5.10] в связи с исследованием механизма тушения люминесценции CdSe/ZnS квантовых точек в комплексе с мезо-пиридинзамещенными производными порфина. Согласно точке зрения авторов, данный механизм может работать в тех случаях, когда (1) имеет место непосредственный контакт молекулы с поверхностью КТ (в частности, путем координации на поверхностные атомы Zn) и (2) данный контакт имеется не в одной, а в двух точках.

Для возможности применения комплексов КТ с тетрапиррольными соединениями для генерации синглетного кислорода одним из необходимых условий является сохранение фотофизических свойств тетрапиррольного компонента в составе комплекса, в первую очередь, его способности генерировать синглетный кислород при фотовозбуждении. Однако, связываясь в комплекс с квантовыми точками, тетрапиррольные молекулы могут значительно менять как спектральные, так и фотофизические свойства по сравнению с их свободной формой. Механизмы тушения люминесценции тетрапиррольного компонента при комплексообразовании с КТ подробно не исследовались. Однако, практически во всех описанных случаях FRET исключается из-за того, что спектры люминесценции молекул находятся далеко за пределами области поглощения КТ. На основании этого в работах высказываются предположения о фотоиндуцированном внутрикомплексном переносе электрона.

Одна из первых работ, выполненная сотрудниками нашей группы, была посвящена исследованию взаимодействия коллоидного раствора полупроводниковых квантовых точек CdSe/ZnS с молекулами безметалльного тетрапиридинпорфиразина (ТППА) в хлороформе [5.11]. Данное тетрапиррольное соединение является аналогом безметалльного фталоцианина и перспективно для использования в качестве фотосенсибилизатора в системах для генерации синглетного кислорода. Было обнаружено, что присутствие в растворе квантовых точек CdSe/ZnS молекул ТОРО (пассиватора поверхности КТ) обеспечивает ограниченную растворимость порфиразина в хлороформе. Данное обстоятельство позволило получить комплексы КТ/ТППА в хлороформе в результате координирования молекул порфиразина на поверхностные ионы Zn оболочки ZnS КТ. В результате

связывания молекул порфирина с поверхностью КТ наблюдалось заметное тушение люминесценции квантовых точек и изменение спектрально-люминесцентных свойств тетрапиррольного компонента. Так, в спектре поглощения ТППА, связанного в комплекс с КТ, наблюдался коротковолновый сдвиг, уширение и перераспределение амплитуд полос поглощения. Спектр люминесценции ТППА в комплексе с КТ также оказался смещен в коротковолновую область на 10 нм. При этом в спектре возбуждения люминесценции порфирина наблюдался вклад полос поглощения квантовых точек, что однозначно свидетельствовало о наличии переноса энергии фотовозбуждения от КТ к ТППА. Анализ зависимости интенсивности люминесценции КТ от концентрации порфирина в растворе показал, что лучшие результаты аппроксимации получаются при использовании статистического распределения Пуассона. Следует отметить, что спектральные изменения тетрапиррола сопровождались существенным изменением его квантового выхода люминесценции: с 0.6 у свободной формы до 0.0003 в связанном с КТ состоянии. Оценки экспериментальной эффективности переноса энергии (ф. 8 и 9) от КТ к ТППА показали, что в данных комплексах в зависимости от относительной концентрации молекул порфирина она составляет от 20 до 60%.

Для большинства практических приложений, в которых используется действие синглетного кислорода (ФДТ, стерилизация плазмы крови, очистка сточных вод и т.д.) необходимо использование водорастворимых фотосенсибилизаторов. Поэтому нами были исследованы фотофизические свойства водорастворимых комплексов CdTe квантовых точек, солюбилизованных молекулами цистеина и тиогликолевой кислоты, с двумя типами тетрапиррольных соединений: АЮН-тетрасульфоталоцианином (ТСФЦ) и тетрафиниламинпорфином (ТАФП) [5.12,5.13]. Данные тетрапиррольные соединения имеют по четыре заряженные группы: сульфогруппы и четвертичные аминогруппы у ТСФЦ и ТАФП соответственно. Поэтому, для создания комплексов было использовано электростатическое взаимодействие между заряженными группами молекул солюбилизатора квантовых точек и тетрапирролов. В обоих случаях при смешивании раствора КТ с раствором тетрапиррольных молекул наблюдалось эффективное тушение люминесценции квантовых точек, а квантовый выход люминесценции тетрапирролов, связанных в комплекс с КТ оказался существенно ниже, чем для свободных молекул.

§5.3. Диагностика *in vitro*

Использование наночастиц и различного типа наноструктур на их основе позволило вывести детектирование и индетектирование различного рода изменений и модификации биологических клеток, ДНК и т.п. на качественно новый уровень.

В Технологическом институте Джорджии разработан новый класс нанобиосенсоров, способных идентифицировать и детектировать

специфические последовательности ДНК [5.14]. Основой конструкции таких биосенсоров является наночастица золота с диаметром в 2.5 нм, которая выступает в качестве эффективного акцептора энергии и, соответственно тушит люминесценцию молекулы, выступающей в качестве донора. К поверхности наночастицы через тиольную группу привязана олигонуклеотидная цепочка, на другом конце которой находится люминофор. Обнаружено, что эта гибридная био-неорганическая конструкция может спонтанно образовывать кольцевую структуру, в которой люминофор неспецифически связывается с той же наночастицей металла, как это показано на схематическом рисунке ниже. Контакт с наночастицей золота приводит к практически полному тушению люминесценции люминофора за счет резонансной безызлучательной передачи энергии от люминофора к наночастице. В присутствии молекулы-мишени, сенсор связывается с ней, что приводит к конформационному изменению структуры сенсора, при котором люминофор пространственно удаляется от золотой наночастицы, что приводит к возникновению люминесценции люминофора. Появление люминесценции свидетельствует о наличии в растворе молекул-мишеней, а ее интенсивность пропорциональна концентрации молекул-мишеней. Такой тип люминесцентных сенсоров получил название сенсор-бакен («beacon»). Схематически работа сенсора-бакена проиллюстрирована на рисунке 5.1. Показано, что по ряду параметров использование наночастиц золота в качестве акцепторов энергии (тушителей люминесценции) существенно улучшает чувствительность и спектр детектирования специфических последовательностей ДНК молекул-мишеней, в числе которых могут быть биологически опасные молекулы.

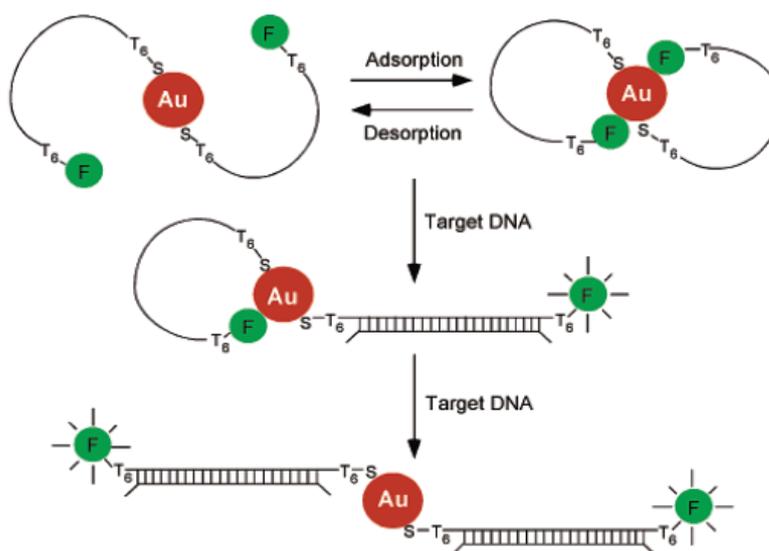


Рис. 5.1. Схема, показывающая принцип функционирования люминесцентного сенсора-бакена на основе наночастицы золота. Наночастицы золота связаны с олигонуклеотидной цепочкой через молекулу тиола, находящегося на одном конце цепочки, на другом конце которой находится люминофор. Как тиол, так и люминофор связываются с

поверхностью наночастицы, образуя структуру "петля", в которой золотые наночастицы тушат люминесценцию люминофора. В присутствии ДНК-мишени "петля" «выпрямляется», что приводит к пространственному разделению наночастицы и люминофора и к возникновению люминесценции последнего

В результате использования данной технологии могут быть созданы уникальные люминесцентные сенсоры для идентификации и количественного анализа содержания в водных растворах специфических последовательностей ДНК различных биомолекул-мишеней. Селективность сенсоров определяется типом молекул-лигандов на поверхности наночастицы золота. Поскольку сигналом в данном типе сенсоров является интенсивность люминесценции, измеряемая от темного фона, то принципиально возможно детектирование единичных молекул-мишеней. Продукцией технологии является набор люминесцентных сенсоров-бакенов, селективно чувствительных к различным опасным для человека биомолекулам, и методики измерений.

Наночастицы золота могут также служить в качестве простого колориметрического теста для обнаружения ртути в воде. Принцип основан на различных цветах раствора наночастиц золота 15 нм в диаметре. Раствор имеет красный цвет, когда наночастицы отделены друг от друга и синий цвет, когда они находятся вблизи или при непосредственном контакте друг с другом. В предлагаемой технологии наночастицы золота прикрепляются к комплементарным олигонуклеотидам, имеющим ошибочное спаривание одиночных нуклеотидов (например, тимидин- тимидин, Т-Т). Это приводит к агрегации золотых наночастиц, поэтому раствор имеет синий цвет. Известно, что при нагревании ДНК разрывается и наночастицы золота пространственно разделяются. Это приводит к изменению цвета раствора с синего на красный. Предлагаемая разработчиками в Северо-западном университете, Эванстон, США технология детектирования ионов ртути (Hg_2^+) основана на том факте, что они прочно связываются с Т-Т сайтом, в результате чего температура, необходимая для разрыва ДНК повышается, причем тем больше, чем больше концентрация ионов ртути в растворе. После соответствующей калибровки по температуре, при которой происходит скачкообразное изменение цвета раствора можно определить концентрацию ртути в растворе. Сенсор очень чувствителен и позволяет определить ртуть на уровне 100 наномолей, что является рекордной величиной для колориметрических сенсоров. Метод чрезвычайно прост и дешев, он не требует специальной аппаратуры для измерения спектров поглощения растворов, поскольку достаточно простого визуального контроля. Разработанный колориметрический сенсор чрезвычайно прост в исполнении и применении, что позволяет его использовать в полевых условиях для проведения анализа в реальном времени. Предполагается, что аналогичная технология будет использована для создания детекторов ионов кадмия и свинца.

В Университете Флориды, США разработан сверхчувствительный биосенсор для детектирования и количественного анализа генных продуктов в субфемтомольном диапазоне концентраций на основе эффективно люминесцирующих очень стабильных наночастиц кремния, допированных молекулами красителей, способных связываться с биомолекулами [5.15]. В наночастицы кремния с размерами от 2 до 100 нм было введено большое количество (до 10^2 - 10^3) молекул органических люминофоров. В результате сама наночастица стала люминесцирующей меткой, с чрезвычайно интенсивным сигналом люминесценции. Существенно, что свойства поверхности кремниевой наночастицы таковы, что к ней удается прикрепить очень большой набор молекул-линковщиков, с помощью которых люминесцирующую наночастицу можно привязать к выбранному ДНК-рецептору, который в свою очередь распознает и связывается с олигонуклеотидами ДНК-мишени. Такая биохимически модифицированная кремниевая наночастица является основным элементом разработанного люминесцентного биосенсора. В предлагаемой конструкции сенсора используются три последовательности ДНК: ДНК₁ (Capture) – используется для присоединения к подложки ДНК₂ – мишени (Target) и ДНК₃- рецептор с прикрепленной люминесцирующей наночастицей кремния (Probe). Сначала обработанная биотином ДНК₁ иммобилизуется на поверхности стеклянной подложки, покрытой авидином, которая затем погружается в раствор ДНК₂ и ДНК₃ для гибридизации и промывается. На рисунке 5.2 схематично показана последовательность операций.

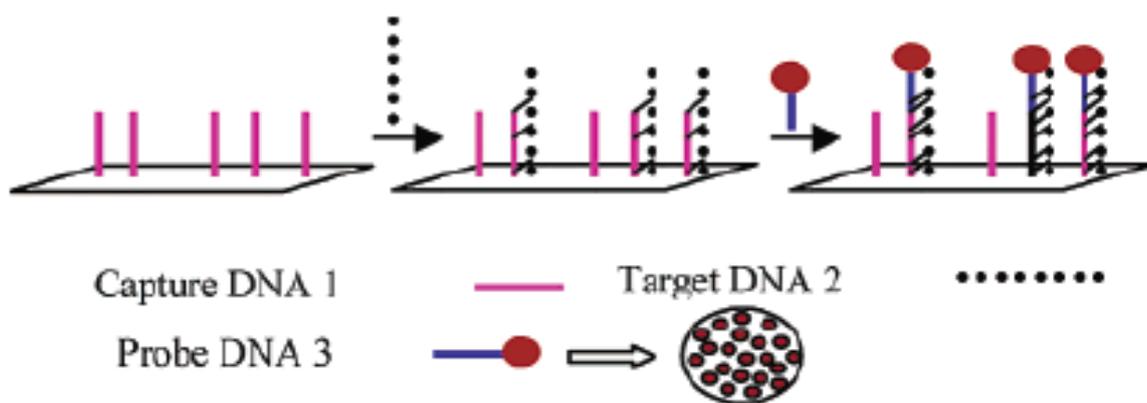


Рис. 5.2. Схема, иллюстрирующая работу люминесцентного биосенсора ДНК. Capture ДНК1 – используется для присоединения к подложки Target ДНК2 – мишени и Probe ДНК3- рецептора с прикрепленной люминесцирующей наночастицей кремния.

Детектирование количества ДНК₂ в растворе производится по люминесцентному сигналу от ДНК₃ с люминофором, которая остается на поверхности сенсора.

Предельная чувствительность разработанного люминесцентного биосенсора позволяет определить наличие в растворе ДНК-мишени с

концентрацией $0.8 \cdot 10^{-15}$ М. Продемонстрировано использование сенсора для обнаружения единичных клеток бактерий путем модификации поверхности люминесцентных наночастиц специфическими моноклональными антителами.

Разработанный люминесцентный биосенсор позволяет проводить анализ водных растворов на наличие в них опасных для здоровья человека вирусов, бактерий и других макро-биомолекул с чувствительностью до 10^{-15} М. При наличии большого набора молекул-линковщиков, которые избирательно соединяют ДНК-рецепторы сенсора с ДНК-мишенями потенциально опасных биологических объектов, сенсор имеет широкую область применения от выявления генетических заболеваний до отражения биотеррористических атак.

ГЛАВА 6. НАНОТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЧЕЛОВЕКА

§ 6.1. Сенсорные элементы на основе наноматериалов

Нанотехнологии позволяют развивать новые классы датчиков, которые лучше соответствуют современным требованиям безопасности. Нанотрубки, наночастицы, квантовые точки позволят датчикам в дальнейшем стать миниатюрными, более чувствительными, и использоваться не только в лабораторных, но и в полевых условиях. Такие датчики могут быть высокочувствительными, селективными и одновременно выявлять различные опасные вещества, как биологические, так и химические. Сенсоры можно разбить на два класса - прямого и косвенного детектирования.

Наноструктурированные материалы, такие как углеродные нанотрубки и нанонити оксидов металлов обещают превосходную производительность по сравнению с традиционными материалами. Эта производительность обеспечивается за счет селективного поглощения газообразных или коллоидных соединений, основанного на контролируемом размере пор материалов и их химических свойствах, а также увеличении адсорбционной способности благодаря увеличению площади поверхности наночастиц по сравнению с более крупными частицами.

Адсорбция молекул газа на поверхности углеродных нанотрубок (УНТ) влияет на их электронные свойства, например проводимость, которые могут быть использованы в сенсорных технологиях. Такие датчики могут быть основаны на одной нанотрубке или на нескольких УНТ с отличающимися свойствами, собранных в одном детекторном устройстве для обеспечения одновременного обнаружения различных молекулярных соединений. В результате, по измерению изменения электрических параметров нанотрубок (емкости, сопротивления и др.) при адсорбции на их поверхности, в том числе и модифицированной, различных молекул, включая вещества, представляющие химическую или биологическую опасность, может быть осуществлено количественное детектирование аналитов в реальном времени.

В университете Техаса, Даллас, США разработан сенсор на основе углеродных нанотрубок для детектирования нервнопаралитических газов зарина и зомана [6.1]. Сенсор представляет собой гибкую полимерную пленку на основе терфталата полиэтилена, на поверхности которой нанесены соприкасающиеся пучки одностенных углеродных нанотрубок (УНТ) с диаметром 15-30 нм, образующие сетчатую структуру с толщиной 1-2 мкм. Такой композитный материал обладает электропроводностью, обусловленной электропроводностью УНТ. Наличие в атмосфере нервнопаралитических газов зарина (ЗА) и зомана (ЗО) приводит к хемисорбции их молекул на стенках УНТ, что изменяет их проводимость. Таким образом, наличие в атмосфере зарина и зомана детектируется по

изменению сопротивления участка пленки. В частности, при концентрации этих газов в атмосфере 25 ppm сопротивление пленки меняется на 75-150%. Время отклика сенсора 10-20 минут. Присутствие в атмосфере паров других веществ, таких как гексан, ксилол, а также паров воды в концентрациях 10000 ppm не влияет на работу сенсора, что связано с большой эффективностью хемисорбции зарина и зомана на стенках УНТ. Влияние этих и других маскирующих газов в больших концентрациях на сопротивление пленки может быть существенно ослаблено путем нанесения на поверхность УНТ тонкого (2 мкм) слоя полиизобутилена, селективно химически связывающего маскирующие газы. Поскольку показано, что предел обнаружения зарина и зомана зависит от топологии сетки из жгутов УНТ, ведутся работы по получению сеток с топологией, обеспечивающей на порядок большую чувствительность сенсора, а также уменьшение времени отклика.

Существенно, что сетка УНТ, обладающая сенсорными свойствами, может быть создана на поверхности практически любых пластиков, бумаги или ткани. Для создания сетки УНТ может быть использована водная суспензия УНТ с подходящим поверхностно-активным соединением и коммерческий струйный или лазерный принтер. Сенсор представляет собой дешевый в производстве, компактный прибор для детектирования в режиме реального времени наличия в окружающей атмосфере ОВ типа зарин и зоман. Ожидается, что предельно обнаружимые концентрации ОВ составят примерно 1 ppm при характерном времени детектирования 5 минут.

В Стенфордском университете, США ведутся разработки газоанализаторов на основе углеродных нанотрубок [6.2]. Принцип действия таких химических сенсоров основывается на том факте, что электрические свойства одностенных нанотрубок, в частности проводимость, сильно меняется при адсорбции (или химическом присоединении) молекул газов на поверхность. В конструкции сенсора одностенные углеродные нанотрубки соединяют два металлических электрода, как это показано на рисунке 6.1а, и с помощью стандартных методов измеряется изменение их проводимости, величина которой зависит от типа и концентрации детектируемого газа.

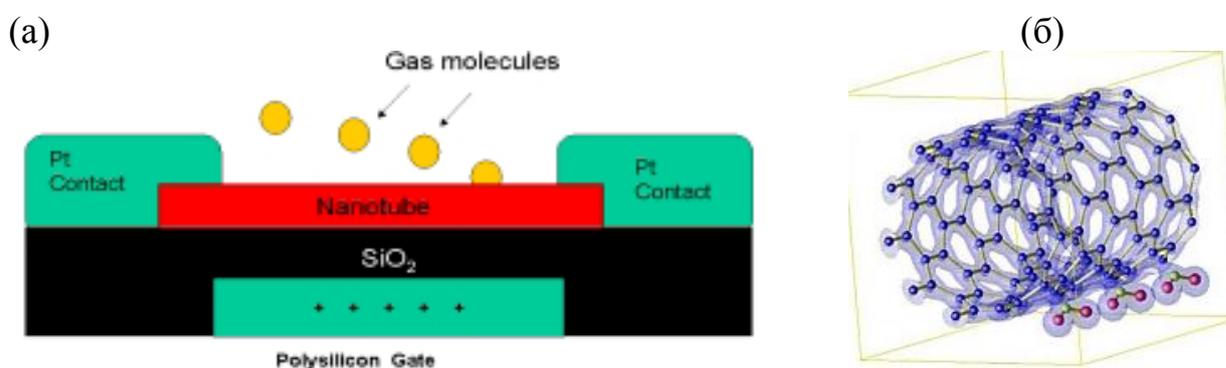


Рис. 6.1. (а) Схематичное изображение химического сенсора на углеродных нанотрубках, в котором измеряется изменение проводимости нанотрубок при

адсорбции на их поверхности различных газов. (б) Схематичное изображение одностенной углеродной нанотрубки с адсорбированными на ее поверхности молекулами газа

Такой подход позволяет изготовить ряд химических сенсоров с высокой чувствительностью, селективностью, низким энергопотреблением, компактностью, высокой эффективностью и низкой стоимостью. Показано, что такие сенсоры очень чувствительны к наличию в воздухе молекул, NH_3 и других газов. Так при экспозиции сенсора в газе с концентрацией 200 ppm NO_2 в течение нескольких секунд проводимость сенсора увеличилась на три порядка. Существенно, что сенсор работает при комнатной температуре. При помещении такого сенсора в раствор, содержащий ионы, вследствие адсорбции ионов на поверхность нанотрубок также меняется их проводимость по-разному в зависимости от размера и заряда иона. Поэтому такой сенсор может быть использован и для детектирования ионов, в частности, тяжелых металлов. Для повышения селективности сенсора предлагается покрыть поверхность нанотрубок химическими соединениями, для обеспечения выборочной адсорбции различных детектируемых молекул. Несколько десятков таких сенсоров, имеющих микронные размеры, с поверхностями нанотрубок, модифицированных для адсорбции различных газов, можно собрать в блок, который будет проводить одновременный анализ наличия и концентрации в среде различных газов.

В краткосрочной перспективе прогнозируется создание газоанализаторов на углеродных нанотрубках, использующих изменение проводимости нанотрубок в присутствии молекул детектируемого газа в атмосфере. Реальным представляется создание газоанализаторов этого типа с модифицированной поверхностью нанотрубок, позволяющей селективную адсорбцию различных газов, в том числе и отравляющих. Будут созданы линейки анализаторов, позволяющих проводить одновременное детектирование наличия в атмосфере различных газов.

В исследовательской лаборатории ВМС США разработан емкостной химический сенсор, принцип действия которого основан на том, что емкостное сопротивление одностенных углеродных нанотрубок (SWNT) резко меняется при адсорбции на их поверхность молекул широкого класса газообразных соединений, включая отравляющие вещества, в очень малой концентрации [6.3]. Большая чувствительность сенсора приводит также к возможности детектирования паров взрывчатых веществ. Изменение емкостного сопротивления системы нанотрубка/молекула адсорбата является следствием резкого изменения поляризуемости молекул, находящихся на поверхности нанотрубки, в переменном электрическом поле, которое прикладывается к слою нанотрубок. На рисунке 6.2 приведено изображение элемента такого сенсора. Для формирования такого элемента на проводящую подложку из допированного кремния наносится слой (сетка) одностенных углеродных нанотрубок, на поверхности которого формируются электроды,

образуя микро-конденсатор, одной пластиной которого является слой кремния, второй пластиной – электроды, а слой углеродных нанотрубок заполняет пространство между ними.

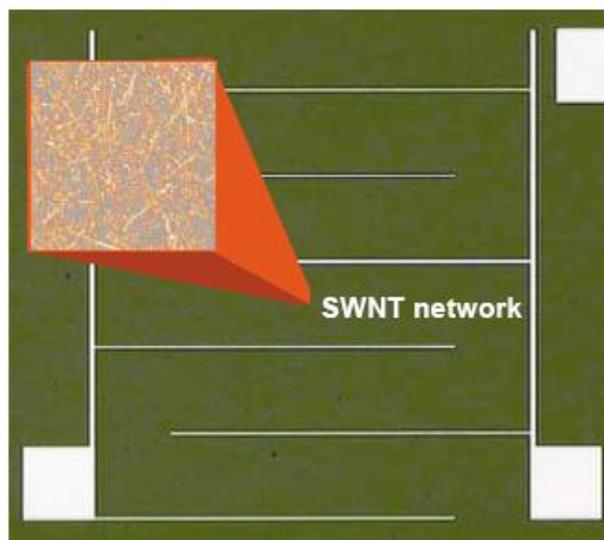


Рис. 6.2. Микрофотография элемента емкостного химического сенсора (фактически конденсатора) на основе одностенных углеродных нанотрубок (SWNT). Подложка из проводящего Si покрыта оптически прозрачным слоем углеродных нанотрубок, которые образуют непрерывную сетку. На врезке показано изображение этой сетки, полученное с помощью атомно-силового микроскопа. Сверху наносятся платиновые электроды, образуя конденсатор со встречно-гребенчатой структурой. Емкость измеряется путем приложения переменного напряжения между электродами и кремниевой подложкой. Электроды сформированы таким образом, что возможно одновременное или последовательное измерение изменение сопротивления слоя нанотрубок при адсорбции газов или паров различных веществ

На пластины этого конденсатора подается переменное напряжение 0.1 В с частотой 30-50 КГц. Измерение емкостного сопротивления производится по измерению сдвига фаз прикладываемого напряжения с использованием техники синхронного детектирования. Селективность такого сенсора обеспечивается предварительным нанесением на слой углеродных нанотрубок тонкого полимерного слоя, вплоть до монослоя, селективно адсорбирующего молекулы идентифицируемого соединения. Минимальная детектируемая концентрация различных соединений находится в пределах сотен ppm и определяется типом адсорбирующего полимера. Так для диметилметилфосфоната (DMMP), являющегося аналогом нервнопаралитического газа зарин, предельно обнаружимая концентрация составляет 0.5 ppb. Такая чувствительность достаточна и для детектирования взрывчатых веществ типа тринитротолуола по их парам. При концентрации DMMP 50 ppb время детектирования составляет единицы секунд. При этом время восстановления сенсора для следующего измерения составляет менее 4

секунд. Рассматриваются возможности конструирования линейки таких сенсоров для одновременного измерения содержания различных газов и паров твердых веществ в атмосфере.

Разработанный микроконденсатор-газоанализатор на основе углеродных нанотрубок, использующий изменение емкостного сопротивления слоя нанотрубок в присутствии детектируемых молекул газа и паров в атмосфере, обладает рекордной в настоящее время чувствительностью определений (до единиц ppb) и быстродействием (единицы секунд). Созданы газоанализаторы этого типа с модифицированной поверхностью слоя нанотрубок, позволяющей селективную адсорбцию различных газов, в том числе и отравляющих и паров взрывчатых веществ. Будут созданы линейки анализаторов, позволяющих проводить одновременное детектирование наличия в атмосфере молекул различных газов.

В Nanomix Inc., США разработана сенсорная линейка на основе одностенных углеродных нанотрубок (SWNT), использующая резкую зависимость сопротивления сетки нанотрубок при адсорбции на их поверхности молекул различных газов [6.4]. Известно достаточно большое количество конструкций химических сенсоров, использующих этот эффект. Особенностью данной разработки является то, что для обеспечения химической селективности сенсора к молекулам различных газов поверхность сетки нанотрубок декорирована наночастицами различных металлов. В данном случае используется то обстоятельство, что различные металлы обладают различной каталитической активностью к обнаружению газов, таких как H_2 , CH_4 , CO и H_2S . Простейшая схема такой методики приведена на рисунке 6.3.

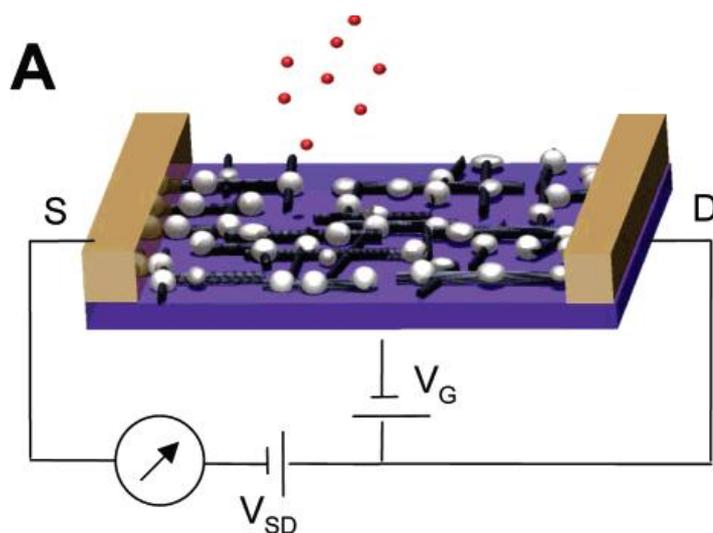


Рис. 6.3. Схема, иллюстрирующая предлагаемую технологию изготовления химического сенсора, селективно чувствительного к молекулам определенных газов. Показано, что поверхность сетки нанотрубок декорирована наночастицами металла

В используемой конструктивной схеме несколько таких чувствительных элементов (сенсоров), декорированные разными металлами интегрированы в кремниевый чип. Сетка нанотрубок формируется с использованием методов химического осаждения из газовой фазы и фотолитографии, а наночастицы различных металлов (Pd, Pt, Ph и Au) наносятся на сети нанотрубок разных сенсоров, находящихся на одном чипе, методом селективной гальванопластики были нанесены тонкие пленки различных металлов.

§6.2. Дегазация, обеззараживание окружающей среды.

Развитие и использование технологий обеззараживания и фильтрации для защиты людей, критически важных объектов инфраструктуры и технического оборудования крайне важно в свете разнообразных угроз, исходящих от терроризма, и при ликвидации утечек химических и биологических токсинов. Эти технологии включают в себя разработку дезактивирующих покрытий, активных веществ для очистки и обеззараживания, а также каталитических систем фильтрации. Нанотехнологии предлагают в настоящее время новые подходы и технические принципы, на основе которых идут разработки новых технологий дезактивации с улучшенными параметрами, долгосрочной стабильностью и более широким спектром применения. Среди них самоочищающиеся нанопокрывтия, новые материалы на основе интеграции каталитически активных наночастиц в традиционные дезактивирующие материалы и мембраны, позволяющие создавать на их основе многофункциональные системы дезактивации. Здесь новыми и весьма перспективными являются фотокаталитические системы, например, с использованием двуокиси титана или оксида цинка, системы с наночастицами - катализаторами быстрых биоцидных окислительных процессов, а также супер-адсорбенты или супер-гидрофобные нанокомпозиты/гидрогели. Использование нанопористых материалов и интеграция биокатализаторов и катализаторов ферментов являются важными технологическими предпосылками для разработки более эффективных химических и биологических фильтров для очистки воздуха и воды в условиях широкого спектра целевых опасных веществ и необходимости быстрого реагирования систем защиты на возникшую угрозу.

Яркий пример технологии дезактивации на основе наночастиц - эффективная система дезактивации металлическими оксидами. В Канзасском государственном университете, США на основе порошков наночастиц оксидов металлов, таких как ZnO, MgO, TiO₂ и др., разработана технология эффективной дезактивации ряда компонент химического оружия. Показано, что использование фильтров на основе порошка наночастиц окиси магния

позволяет в результате фильтрации при комнатной температуре уничтожить находящиеся в воздухе споры ряда бактерий, включая сибирскую язву. Фильтры на основе смеси ультрачистых наночастиц оксида магния и фотокаталитически активных наночастиц диоксида титана способны быстро и эффективно нейтрализовать даже такие химические токсины, как нервнопаралитический газ VX, зоман и горчичный газ. Такие системы фильтров промышленно выпускаются в настоящее время компанией NanoScale Corporation (1310 Research Park Dr., Manhattan, KS 66502, USA) под торговой маркой FAST-ACT® (First Applied Sorbent Treatment – Against Chemical Threats) [6.5]. Система фильтров FAST-ACT (www.fast-act.com) может применяться для фильтрации жидкостей и воздуха, причем она может быть использована для уничтожения как известных, так и неопределенных химически опасных веществ, в том числе используемых в качестве химического оружия. Индикаторная система FAST-ACT обеспечивает также практически немедленный отклик на наличие опасных соединений в воде или воздухе. В частности, тесты, проводимые независимыми экспертами в Институте им. Баттелла, Колумбус, показали, что FAST-ACT системы каталитически нейтрализует 99.9% токсинов VX в течение 10 минут.

Разработанная система фильтров позволяет быстро и эффективно нейтрализовать в воздухе и в воде химически опасные вещества, в том числе используемые в качестве химического оружия (нервнопаралитический газ VX, зоман и горчичный газ, а также споры бактерий).

Другим примером разработки, отвечающей требованиям к будущей технологии дезактивации, является самоочищающаяся каталитическая система полимерных фильтров, которая была впервые представлена в 2004 году. Она была разработана в США в военно-морской исследовательской лаборатории (NRL) с использованием многофункционального нанопокрывания и предназначалась для использования при дезактивации дыхательного воздуха и очистки питьевой воды. Разумное сочетание химических и биологических катализаторов позволило исследователям производить прототипы фильтров, которые подходят для активной нейтрализации различных химических токсинов, таких как пестициды или нервнопаралитический газ. Прямая связь активных биологических и химических катализаторов в единую систему была достигнута с помощью распыления адсорбционного слоя заряженных наночастиц на соответствующие слои подложки. Тогда можно получить «фильтр-сэндвич» с комплексами химического катализатора и каталитически активными ферментами сверху этого слоя-якоря anchor-layer. Структуры «фильтр-сэндвич» могут быть скорректированы в соответствии с фильтрацией различных веществ и требованиями безопасности воздуха и процедуры очистки питьевой воды. Тесты каталитической системы из фильтров шариков с соответствующим полиэтиленовым покрытием показали, что доля пестицидов в питьевой воде может быть уменьшена на 99% менее чем за 2

минуты при непрерывной подаче воды. Производительность фильтра не изменялась в ходе испытаний в течение 60 дней (см. рисунок 6.4).

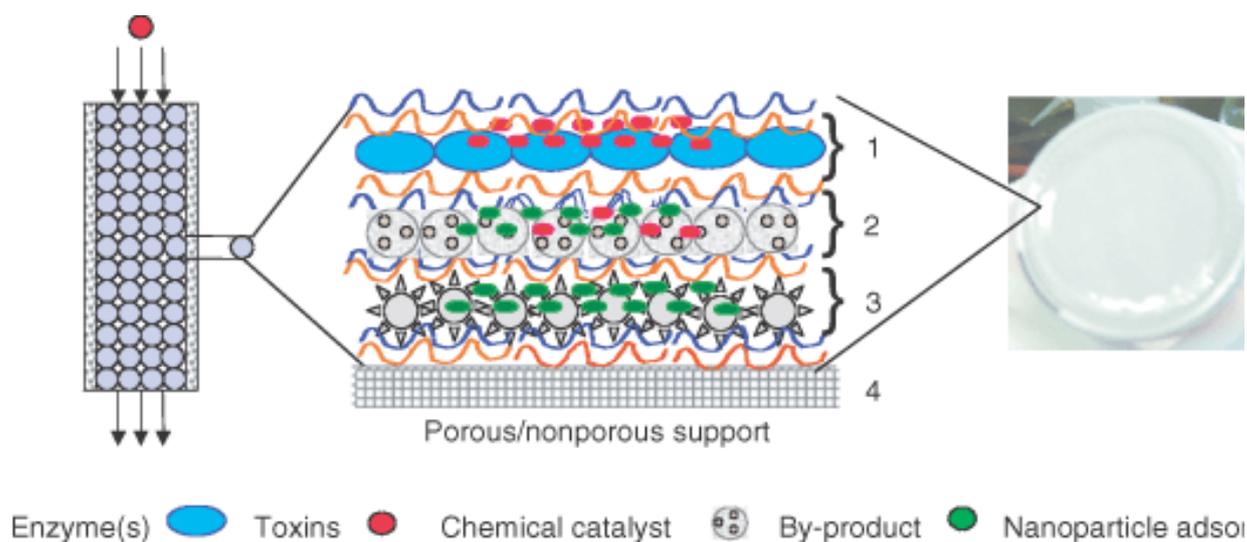


Рис. 6.4. Система самоочищающегося фильтра с использованием химического и ферментативного катализа. Источник: Naval Research Laboratory [6.6]

Национальная лаборатория Аргон, Argonne National Laboratory, США [6.7.] разработала систему безопасности на основе использования супер-адсорбент геля, который позволяет нейтрализовать и удалять радиоактивные остатки с пористых поверхностей зданий и памятников в случае, например, ядерной атаки с использованием «грязной бомбы». Если такое событие произойдет, силами общественной безопасности будет применяться супер-адсорбирующий полимер-гель для связывания загрязнений поверхностей. Гель будет наноситься на поверхность в виде водной суспензии с использованием устройства распыления. Образующаяся пена проникает в поры поверхности и захватывает радиоактивные частицы в полимерные структуры, где они связываются с соответствующими наночастицами, содержащимися в геле. Загрязненный гель может быть удален и повторно очищен с помощью вакуумного устройства, так что только небольшой процент обеззараживающего материала должен быть утилизирован в качестве радиоактивных отходов. Испытания с различными радиоактивными элементами на фасадах зданий из цемента и кирпича показали, что использование супер-адсорбирующего гель-полимера позволяет удалить более 98% радиоактивных элементов из компонентов цемента и более 80% радиоактивных элементов со всей поверхности здания.

§6.3. Материалы с новыми свойствами

Нanomатериалы - вид продукции наноиндустрии. Они представляют собой вещества и композиции веществ, являющихся искусственно или

естественно упорядоченными системами базовых элементов с нанометровыми характеристическими размерами. Наноматериалы отличаются особым проявлением физического и (или) химического взаимодействий при кооперации наноразмерных элементов, обеспечивающих существенное улучшение или возникновение совокупности качественно новых (в том числе, ранее неизвестных) механических, химических, электрофизических, оптических, теплофизических и других свойств данных материалов, определяемых проявлением наномасштабных факторов. Размеры структурных элементов наноматериалов лежат в диапазоне от 1 до 100 нм. Проявление в наночастицах квантово-размерных эффектов приводит к резкому изменению их основных характеристик и свойств. Внедрение наноматериалов означает качественный скачок в современной технологии получения практически важных систем – создание сложных устройств, размеры которых находятся в диапазоне размеров надмолекулярных образований.

Наноструктурированные материалы для электростатического экранирования и поглощения микроволн в настоящее время изучаются в рамках развития просветляющих оптических покрытий и помех в зонах видимого и ультрафиолетового спектров. Среди прочего, активные усилия направлены на развитие инновационных покрытий. Наиболее значительные процедуры для реализации антистатических или адсорбирующих покрытий основаны на углеродных композитах полимерных нанотрубок, нанокompозитах из переходных смешанных оксидов металлов в полимерной матрице, и ценосфер (полые пористые керамические сферы, покрытые металлическими наноразмерными покрытиями).

Одним из примеров разработки материалов потенциально пригодных для электромагнитного экранирования является полимерная тонкослойная система, разработанная в Корее в университете Сеула. Тонкая и гибкая композитная пленка приготовленная на основе тонкого слоя полиметилметакрилата (ПММА) с внедренными в пленку многостенными углеродными нанотрубками, предназначена для электромагнитного экранирования электронных устройств. При достаточно высокой концентрации нанотрубок они формируют проводящую сеть внутри изолятора-матрицы ПММА, причем матрица остается гибкой при введении углеродных нанотрубок от 0.1 до 40 процентов по весу. На рисунке 2.7 приведено электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения разработанного композитного материала, содержащего 13 весовых % многостенных углеродных нанотрубок (MWCNT).

Проводимость по постоянному току увеличивалась с ростом содержания нанотрубок. Измерения эффективности экранирования электромагнитного поля пленкой из такого композита в частотном диапазоне 50 МГц – 13.5 ГГц показали, что эффективность экранирования растет с увеличением концентрации нанотрубок.

В Университете Арканзаса [6.8], США разработали технологию создания фотокаталитических мембран из «войлока», состоящего из нанопроволок двуокиси титана с диаметром 50-60 нм и длиной 0.1-0.2 мм. Нанопроволоки двуокиси титана были получены с использованием техники гидротермального синтеза. На основе полученного материала были изготовлены как плоские мембраны, так и чашки, трубки и другие трехмерные емкости, которые предлагается использовать для фотокаталитической дезактивации различных химических веществ, включая споры бактерий и отравляющие вещества. Из-за своего состава, включающего нановолокна, бумага химически инертна (remains robust) и может быть нагрета до 700°C. Это обстоятельство позволяет стерилизовать бумагу пламенем факела или в лучах ультрафиолетового света, что делает этот материал идеальным многократным фильтром в мембране противогАЗа. По словам исследователей можно регулировать размер пор бумаги в процессе производства, таким образом, чтобы они пропускали кислород, но блокировали токсины.

Литература

Основная литература

1. А.И. Гусев Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит. 2009. 416 с. ISBN 978-5-9221-0582-8I
2. А.В. Федоров, И.Д. Рухленко, А.В. Баранов, С.Ю. Кручинин Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек. СПб.: Наука. 2011. 188 с. ISBN 987-5-02-025402-2.
3. Н.Г. Рамбиди, А.В. Берёзкин Физические и химические основы нанотехнологий. М.: Физматлит. 2009. 456 с. ISBN 978-5-9221-0988-8A.
4. А.Я. Шик, Л.Г. Бакуева, С.Ф. Мусихин, С.А. Рыков. Физика низкоразмерных систем. Наука. СПб. 2001.
5. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры. Под ред. Л. Ченга и К. Плога. Мир. Москва. 1989.
6. S.V. Garonenko. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals. Cambridge University Press. Cambridge. 1998.

Дополнительная литература

К главе 1.

- 1.1. Zheng Cui. Nanofabrication: Principles, Capabilities and Limits. Springer. NY. 2008.
- 1.2. C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115 (19). P. 8706–8715.
- 1.3. S. J. Rosenthal, J. McBridea, St. J. Pennycookc, L. C. Feldman. Synthesis, surface studies, composition and structural characterization of CdSe, core/shell and biologically active nanocrystals. Surface Science Reports. 2007. V. 62. P. 111–157.
- 1.4. L. Qu and X. Peng. Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth. J. Am. Chem. Soc. 2002. V.124. P. 2049-2055.
- 1.5. Y. Zou, D. S. Li, D. Yang. Noninjection Synthesis of CdS and Alloyed CdS_xSe_{1-x} Nanocrystals Without Nucleation Initiators. Nanoscale Res. Lett. 2010. V.5. P. 966-971.
- 1.6. Qi Pang et al. CdSe Nano-tetrapods: Controllable Synthesis, Structure Analysis, and Electronic and Optical Properties. Chem. Mater. 2005. V.17 (21). P. 5263–5267.
- 1.7. R. Xie, U. Kolb, and Th. Basch. Design and Synthesis of Colloidal Nanocrystal Heterostructures with Tetrapod Morphology. Small. 2006. V.2(12). P. 1454 – 1457.
- 1.8. L. Carbone et al. Synthesis and Micrometer-Scale Assembly of Colloidal CdSe/CdS Nanorods Prepared by a Seeded Growth Approach. Nano Lett. 2007. V.7(10). P. 2942–2950.

- 1.9. J. M. Luther et al. Synthesis of PbS Nanorods and Other Ionic Nanocrystals of Complex Morphology by Sequential Cation Exchange Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* 2009 V. 131. P. 16851–16857.
- 1.10. B. Sadtler et al. Selective Facet Reactivity during Cation Exchange in Cadmium Sulfide Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V.131. P. 5285–5293.
- 1.11. Y. Zou, D. Li and D. Yang. Shape and phase control of CdS nanocrystals using cationic surfactant in noninjection synthesis. *Nanoscale Research Letters*. 2011. V. 6. P. 374-379.
- 1.12. G.-Q. Xin et al. Triangular Single-Crystalline Nanorings of PbS Formed at the Air/Water Interface. *Crystal Growth & Design*. 2009. V. 9 (4). P. 2008-2012.
- 1.13. B. I. Kharisov. A Review for Synthesis of Nanoflowers. *Recent Patents on Nanotechnology*. 2008. V.2. P. 190-200.
- 1.14. В.И. Ролдугин. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях. *Успехи химии*. 2004. Т.73. С.123
- 1.15. В.Е. Адрианов и др. Спектральное исследование самоорганизации квантовых точек при испарении коллоидных растворов. *Оптический журнал*. 2011. Т. 78. № 11. с. 11-19.
- 1.16. W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. Solid C60: a new form of carbon. *Nature*. 1990. V. 347, P. 354-358.
- 1.17. J. Prasek et al. Methods for carbon nanotubes synthesis—review. *J. Mater. Chem.* 2011. V.21. P 15872–15884.
- 1.18. Y. Zhang et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*. 2005. V. 438. P. 201.
- 1.19. S. Stankovich et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *J. Mater. Chem.* 2006. V.16. P. 155-158.
- К главе 2.
- 2.1. J.H. Zhao et al. 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. *Appl. Phys.Lett.* 1998. V.73. P. 1991-1993.
- 2.2. J. Y. Kim et al. Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing. *Science*. 2007. V. 317. P. 222-225.
- 2.3. W. Shockley, H. J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p - n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* 1961. V. 32. P. 510-519.
- 2.4. A. De Vos. Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1980. V. 13. P.839-846.
- 2.5. А. Фаренбрух, Р. Бьюб. Солнечные элементы: теория и эксперимент. М.: Энергоатомиздат, 1987. 280 с.
- 2.6. D.V. Talapin, C.B. Murray. PbSe nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors. *Science*. 2005. V. 310. P.86-89.
- 2.7. M.V. Kovalenko, M. Scheele, D.V. Talapin. Colloidal Nanocrystals with Molecular Metal Chalcogenide Surface Ligands. *Science*. 2009. V. 324. P.1417-1420.

- 2.8. M. A. Green et al. Progress in photovoltaics: research and applications. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2010. V. 18. P.346-352.
- 2.9. R.D. Schaller et al. Seven Excitons at a Cost of One: Redefining the Limits for Conversion Efficiency of Photons into Charge Carriers. *Nano Lett.* 2006. V.6. P. 424-429.
- 2.10. K.W. Johnston. et al. Schottky-quantum dot photovoltaics for efficient infrared power conversion. *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 151115.
- 2.11. J.M. Luther et al. Schottky Solar Cells Based on Colloidal Nanocrystal Films. *Nano Lett.* 2008. V.8. P. 3488-3492.
- 2.12. C.-Y. Kuo et al. An Organic Hole Transport Layer Enhances the Performance of Colloidal PbSe Quantum Dot Photovoltaic Devices. *Adv. Funct. Mater.* 2010. V.20. P.3555-3560.
- 2.13. G. Yu et al. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science.* 1995. V.270. P.1789-1791.

К главе 3.

- 3.1. H.Suzuki et al. 1-Tb/s (100 x 10 Gb/s) super-dense WDM transmission with 25-GHz channel spacing in the zero-dispersion region employing distributed Raman amplification technology. *IEEE Photon. Technol. Lett.* 2000. V.12. P.903-905.
- 3.2. F.Schaefer et al. High-performance GaInAs/GaAs quantum-dot lasers based on a single active layer. *Appl. Phys. Lett.* 1999. V.74. P.2915-2917.
- 3.3. N. Zheludev. The life and times of the LED — a 100-year history. *Nature Photonics.* 2007. V.1. P.189-192.
- 3.4. C.W. Tang, S.A. Vanslyke. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. P. 913-915.
- 3.5. А.А. Ващенко и др. Электролюминесценция квантовых точек CdSe/CdS и перенос энергии экситонного возбуждения в органическом светоизлучающем диоде. *Письма ЖЭТФ.* 2012. Т. 96. С.118-122.
- 3.6. M. Anni et al. Förster energy transfer from blue-emitting polymers to colloidal CdSe/ZnS core shell quantum dots. *Appl. Phys. Lett.* 2004. V.85. P. 4169-4172.

К главе 5.

- 5.1. В.И. Кузнецов и др. Метод высокочувствительной неинвазивной диагностики функционального состояния организма. *Вестник новых медицинских технологий.* 2013. № 1. Электронный журнал.
- 5.2. Konvalina and Haick. Sensors for Breath Testing. *Accounts of chemical research.* 2014. V. 47. № 1. P. 66–76.
- 5.3. E. Dovgolevsky et al. Monolayer-Capped Cubic Platinum Nanoparticles for Sensing Nonpolar Analytes in Highly Humid Atmospheres. *J. Phys. Chem. C.* 2010. V.114. P. 14042–14049
- 5.4. D. Bera et al. Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review. *Materials.* 2010. V. 3. P. 2260-2345.
- 5.5. M.C. De Rosa, R.J. Crutchley. Photosensitized singlet oxygen and its applications. *Coordination Chemistry Reviews.* 2002. V.233. P. 351-371.

- 5.6. R. Wargnier et al. Energy Transfer in Aqueous Solutions of Oppositely Charged CdSe/ZnS Core/Shell Quantum Dots and in Quantum Dot–Nanogold Assemblies. *Nano Letters*. 2004. V.4. P.451-457.
- 5.7. Zenkevich E. et al. Nanoassemblies Designed from Semiconductor Quantum Dots and Molecular Arrays. *J. Phys. Chem. B*. 2005. V.109. P. 8679-8692.
- 5.8. Zhang X. et al. Interaction of porphyrins with CdTe quantum dots. *Nanotechnology*. 2011. V.22. P. 195501.
- 5.9. Schmelz O. et al. Supramolecular Complexes from CdSe Nanocrystals and Organic Fluorophors. *Langumir*. 2001. V.17. P. 2861-2865.
- 5.10. Zenkevich E. I. et al., *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2009. V.45. P.17.
- 5.11. Орлова А.О. и др. Перенос энергии в ассоциатах полупроводниковых квантовых точек с молекулами тетрапиридинпорфирина. *Оптика и спектроскопия*. 2006. Т. 101. С.616-623.
- 5.12. Орлова А.О. и др. Спектрально-люминесцентное исследование образования комплексов квантовая точка- молекула сульффталоцианина в водном растворе. *Оптика и спектроскопия*. 2008. Т. 105. С.794-800.
- 5.13. Орлова А.О. и др. Образование комплексов квантовая точка - молекула порфирина в водных растворах. *Оптика и спектроскопия*, 2008, 105, 969.
- 5.14. D. A. Giljohann et al. Gold Nanoparticles for Biology and Medicine. *Angew. Chem. Int. Ed*. 2010. V. 49. P. 3280 – 3294.
- К главе 6.
- 6.1. K. Cattnach et al. Flexible carbon nanotube sensors for nerve agent simulants. *Nanotechnology*. 2006. V. 17, P. 4123–4128.
- 6.2. Shu Peng et al. Carbon Nanotube Chemical and Mechanical Sensors. Conference Paper for the 3rd International Workshop on Structural Health Monitoring, p. 1-8.
- 6.3. E. S. Snow et al. Chemical Detection with a Single-Walled Carbon Nanotube Capacitor. *Science*. 2005. V. 307. P. 1942-1945.
- 6.4. A. Star et al. Gas Sensor Array Based on Metal-Decorated Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 21014-21020.
- 6.5. NanoScale Materials Inc.: FAST-ACT Technical Report (www.fast-act.com) and homepage of Prof. K.J. Klabunde.
<http://www.ksu.edu/chem/personnel/faculty/grad/kjk/klabunde.html>
- 6.6. Naval Research Laboratory - Center for Bio/Molecular Science and Engineering: “Self Cleaning Catalytic Filters Against Pesticides and Chemical Agents”; <http://www.nrl.navy.mil/content.php?P=04REVIEW121>.
- 6.7. Argonne National Laboratory Media Center: “Biodegradable nanospheres offer novel approach for treatment of toxin exposure and drug delivery” from October 20, 2006;
- 6.8. University of Arkansas Daily Headlines: “Nanowire-Paper Offers Strength, Flexibility” from August 22, 2006; <http://dailyheadlines.uark.edu/9049.htm>



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

КАФЕДРА ОПТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И СОВРЕМЕННОГО ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

Кафедра основана в 2002 году под названием «Оптическая физика и современное естествознание» в составе факультета «Фотоники и оптоинформатики». Первым заведующим кафедрой был избран М.Н. Либенсон, возглавлявший лабораторию «Фотофизика поверхности» в Государственном оптическом институте (ГОИ) им. С.И. Вавилова.

В 2004–2006 гг. кафедру возглавлял доктор тех. наук, профессор А.И. Степанов, а с 2006 г. ею руководит доктор физ.-мат. наук, профессор А.В. Федоров, который одновременно возглавляет Центр «Оптические информационные технологии» (ЦИОТ) в составе СПб НИУ ИТМО.

В настоящее время на кафедре преподают: профессора: А.В. Баранов, Т.А. Вартанян, Н.В. Каманина, Е.Ю. Перлин, А.В. Федоров, Е.А. Коншина; доценты: Л.П. Амосова, Г.Н. Виноградова, В.Л. Комолов, А.О. Орлова, П.С. Парфенов, А.С. Старовойтов.

Авторы данного учебного пособия – доктора физ. мат. наук, профессора кафедры Баранов Александр Васильевич, Маслов Владимир Григорьевич, Анатолий Валентинович Федоров, кандидат технических наук, доцент кафедры Анна Олеговна Орлова – известные специалисты в области теоретических и экспериментальных исследований оптических свойств наноструктур и гибридных материалов на их основе.

Александр Васильевич Баранов
Владимир Григорьевич Маслов
Анна Олеговна Орлова
Анатолий Валентинович Федоров

ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР

В авторской редакции

Дизайн

авторский

Верстка

авторская

Редакционно-издательский отдел Санкт-Петербургского государственного
университета информационных технологий, механики и оптики

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Лицензия ИД № 00408 от 05.11.99

Подписано к печати

Заказ № _____

Тираж 100 экз

Отпечатано на ризографе



Редакционно-издательский отдел

Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49