Олеся Даньків, Олег Кузик, Ігор Столярчук

Баричні й оптичні властивості квантових точок А²В⁶ та біонанокомплексів на їх основі

Дрогобич 2024

УДК 538.9; 539.3; 577 Д 25

Рекомендовано до друку вченою радою Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка (протокол № 9 від 29.08.2024 р.).

Рецензенти:

- професор кафедри фізики та методики її навчання Криворізького державного педагогічного університету, доктор фізикоматематичних наук Білинський Ігор Васильович;
- доцент кафедри фізики та інформаційних систем Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, кандидат фізико-математичних наук Лешко Роман Ярославович.

Олеся Даньків, Олег Кузик, Ігор Столярчук.

Баричні й оптичні властивості квантових точок А²В⁶ та

Д 25 біонанокомплексів на їх основі : монографія. Дрогобич : Дрогобицький державний педагогічний університет імені І. Франка, 2024. 130 с.

У монографії систематизовані результати наукових досліджень з проблем синтезу та впливу деформаційних ефектів на оптичні властивості квантових точок A²B⁶ та біонанокомплексів на їх основі.

Видання буде корисним для підготовки фахівців другого та третього рівнів вищої освіти спеціальностей "Фізика та астрономія" і "Прикладна фізика та наноматеріали".

> @ Олеся Даньків, Олег Кузик, Ігор Столярчук, 2024
> @ Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, 2024

2	N/	Т	$\mathbf{\Gamma}$	Т
J	IVI	T	U	L

ВСТУП5
РОЗДІЛ 1. Основні теоретичні підходи для опису деформації та
електронної структури квантових точок7
1.1. Загальні поняття про квантові точки та методи їх отримання 7
1.2. Розподіл деформацій у напруженій наногетеросистемі з
квантовими точками10
1.3. Електронна структура квантових точок
1.4. Вплив гідростатичного тиску на синтез колоїдних квантових точок
ядро-оболонка34
РОЗДІЛ 2. Деформація квантових точок виду ядро-оболонка 43
2.1. Геометрична модель квантової точки з оболонкою
2.2. Деформація квантових точок А ² В ⁶ 47
2.3. Висновки до розділу 2 54
РОЗДІЛ З. Баричні властивості квантових точок А ² В ⁶
з багатошаровою оболонкою та їх біонанокомплексів
3.1. Зонна структура квантових точок з багатошаровою оболонкою при
дії всебічного тиску56
3.2. Вплив гідростатичного тиску на ширину оптичної щілини
КТ ядро-CdSe / багатошарова оболонка-ZnS/CdS/ZnS 59
3.3. Баричний коефіцієнт квантових точок CdSe
3.4. Моделювання пружної та електростатичної взаємодії молекул
HSA з КТ ядро-CdSe / багатошарова оболонка-ZnS/CdS/ZnS 66
3.5. Дослідження впливу HSA на ширину оптичної щілини
КТ ядро-CdSe / багатошарова оболонка-ZnS/CdS/ZnS
3.6. Висновки до розділу 3 80

РОЗДІЛ 4. Деформаційні ефекти у напівпровідникових	
квантових точках з ізовалентною домішкою та біонанокомплексах	
на їх основі)
4.1. Вступ	
4.2. Деформація легованої ізовалентною домішкою КТ, що	
взаємодіє з HSA84	ŀ
4.3. Вплив електрично неактивної домішки на ширину	
оптичної щілини біонанокомплексу ядро-CdSe / оболонка-	
ZnS/CdS/ZnS – HSA	;
4.4. Висновки до розділу 493	,
РОЗДІЛ 5. Біокон'югація колоїдних квантових точок	;
РОЗДІЛ 5. Біокон'югація колоїдних квантових точок	;
РОЗДІЛ 5. Біокон'югація колоїдних квантових точок	5
 РОЗДІЛ 5. Біокон'югація колоїдних квантових точок	5 5 5 1
 РОЗДІЛ 5. Біокон'югація колоїдних квантових точок	5 5 5))
 РОЗДІЛ 5. Біокон'югація колоїдних квантових точок	5 5 5))
 РОЗДІЛ 5. Біокон'югація колоїдних квантових точок	5 5 5))
 РОЗДІЛ 5. Біокон'югація колоїдних квантових точок	5 5 5 0 0 0 0

ВСТУП

Напівпровідникові квантові точки (КТ) є частинками наномасштабного розміру, які мають унікальні оптичні та електронні властивості. На сьогодні вони є предметом інтенсивних досліджень для широкого спектру областей застосування, таких як перетворення сонячної енергії та молекулярна і клітинна візуалізація. Значного прогресу вдалося досягти у хімічному синтезі висококристалічних і монодисперсних КТ, особливо при використанні металоорганічних прекурсорів кадмію, некоординуючих розчинників та неорганічних пасивуючих оболонок.

Для КТ характерний високий квантовий вихід фотолюмінесценції, причому енергія випромінювання залежить від розміру нанокристалу. КТ можуть протягом тривалого часу зберігати свої оптичні властивості, що відкриває широкі можливості щодо їхнього використання у наномедицині [1–5]. Наприклад, КТ активно використовують в якості флуоресцентних міток контрольованої адресної точкової ЛЛЯ доставки медичних препаратів [4-7]. Для доволі застосовують прого часто саме напівпровідникові КТ А^{II}В^{VI} [8, 9].

Суттєвим фактором, який формує оптичні та електричні властивості КΤ деформації [10, 11]. Механічна пружні € напруга У таких нанокристалах може виникати внаслідок внутрішніх та зовнішніх чинників. До внутрішніх чинників насамперед належать невідповідність параметрів ґраток на гетеромежах (для квантових точок виду ядрооболонка або отриманих методом молекулярно-променевої епітаксії), тиск Лапласа, деформація, що виникає внаслідок присутності домішки у КТ. Причиною деформацій КТ також можуть бути зовнішні чинники: адсорбовані атоми на поверхні КТ [12] (молекули лікарських препаратів, кисень, молекула білка), гідростатичний тиск, зумовлений перебуванням КТ у розчині, а також тиск, створений лігандами, що "обволікають" KT [13].

КТ, отримані методом молекулярно-променевої епітаксії, наприклад, InAs/GaAs, утворюються під впливом поля внутрішньої пружної деформації, яке є наслідком як неспівпадіння параметрів ґраток, так і різних термічних коефіцієнтів між КТ та матричним матеріалом. Тому інформація про характер поля деформацій у матеріалах КТ та матриці є необхідною для подальшого моделювання опто- і наноелектронних приладів, оскільки напруження значною мірою модифікує електронних зонну структуру квантової точки [14], яка, зі свого боку, сильно впливає на електронні характеристики наноматеріалів (баричний коефіцієнт, ефективну масу електрона й дірки, енергію оптичного переходу).

Важливим напрямом досліджень квантових точок для їх використання у біології та медицині є вивчення природи взаємодії наночастинок з протеїнами. Протеїн, що має найбільший відсотковий вміст у крові людини, – сироватковий альбумін крові людини (HSA). Концентрація HSA у плазмі крові досягає 60 % [15].

Біохімічні дослідження показують, що сироватковий альбумін містить йонізовані атомні групи, які в основному розташовані біля поверхні білкової глобули. Така зарядна група зумовлює великий електричний заряд. Одна молекула HSA містить орієнтовно сто пар додатних та від'ємних зарядів. Таким чином, молекула HSA є полярною молекулою з дипольним моментом 500 D (1 $D = 3,33 \cdot 10^{-30} Kn \cdot M$) [16]. Наближаючись до квантової точки, молекула HSA поляризує її та притягується КТ у результаті електростатичної взаємодії. Це є причиною виникнення механічного тиску, локальної деформації КТ та локального зсуву країв дозволених зон.

Тому комплексні дослідження (як експериментальні, так і теоретичні), які б повною мірою описували електрон-деформаційні ефекти у КТ, є актуальними та представляють як науковий, так і практичний інтерес у плані створення нового виду нанооптоелектронних приладів та їх застосування у медицині.

РОЗДІЛ 1. Основні теоретичні підходи для опису деформації та електронної структури квантових точок

1.1. Загальні поняття про квантові точки та методи їх отримання

розмір напівпровідникового кристалу є близьким Якщо до наномасштабного діапазону, то хвильові функції електрона в зоні провідності та дірки у валентній зоні будуть певним чином обмеженими розміром напівпровідника. Ступінь просторового обмеження (0D, 1D, 2D, 3D) принципово змінює густину зарядових станів у напівпровіднику (рис. 1.1). Так, для квантової ями (2D-структура) характерним є обмеження носіїв заряду лише в одному напрямку і необмежений рух у двох інших вимірах. У цьому випадку утворюється двовимірна електронна структура. У квантовій нитці (квантовому дроті або 1D-структурі) спостерігається обмеження носіїв заряду вже у двох просторових (0D-структура) – це кристалічний Квантова точка напрямках. напівпровідник з обмеженням руху електричних зарядів у всіх трьох просторових напрямках. Такі структури ще називають нульвимірними об'єктами. Густину зарядових станів квантових точок (КТ) виражають у вигляді дельта-функції (рис. 1.1) [17].

Через малий розмір КТ (2-10 *нм*) електрони в цих нанокристалах обмежені у всіх трьох просторових напрямках у малому просторі (квантовій ямі). Коли радіус напівпровідникового нанокристалу менший від борівського радіуса екситону (радіус Бора екситону – це середня відстань між електроном у зоні провідності та діркою у валентній зоні), відбувається квантування енергетичних рівнів, відповідно до принципу виключення Паулі [18] (рис. 1.2). Переважно зі зменшенням розміру кристалу різниця між найвищим енергетичним рівнем у валентній зоні та найнижчим у зоні провідності збільшується.

Даньків О.О., Кузик О.В., Столярчук І.Д.



Рис. 1.1. Залежність енергетичного спектру електронів і дірок та густини енергетичних станів від розмірності структури

У цьому випадку для збудження квантової точки потрібно більше енергії. Одночасно й більше енергії виділяється, коли кристал повертається до основного стану, що призводить до зміни кольору від червоного до синього у випромінюваному світлі. У результаті такого явища нульвимірні наноструктури з одного й того самого матеріалу можуть випромінювати світло будь-якого кольору при зміні розміру квантової точки. Крім того, завдяки високому рівню контролю за розміром отриманих нанокристалів, такі структури можна налаштувати під час виробництва на випромінювання світла будь-якого кольору.

Практично є дуже багато різних підходів для отримання КТ. Можна виділити найбільш використовувані: літографічний метод [19], молекулярно-променева епітаксія [20], хімічне осадження з паро-газової фази [21] та отримання КТ з колоїдного розчину [22, 23]. КТ, отримані

методами колоїдної хімії, широко застосовують у біології та медицині, а також в елементах світлодіодної техніки [24, 25].

Колоїдна КТ містить неорганічну напівпровідникову наночастинку та поверхнево-зв'язаний ліганд [26]. Останні, завдяки наявності довгих неполярних вуглеводневих ланцюгів, використовують з метою відокремлення КТ та зовнішнього неполярного середовища.



Рис. 1.2. Енергетична структура квантових точок залежно від їх розміру

1.2. Розподіл деформацій у напруженій наногетеросистемі з квантовими точками

У цьому параграфі аналізується стан досліджень характеру деформацій у напружених наногетеросистемах з квантовими точками (КТ), в яких має місце неузгодження параметрів ґраток на межі квантова точка – матриця.

У більшості випадків КТ-структури утворюються під впливом поля внутрішньої пружної деформації, яке є наслідком незбігання параметрів ґраток між КТ та матричним елементом [27, 28] та наявністю домішок у матеріалі КТ. Знання закономірностей розподілу деформацій у матеріалі КТ є важливим для побудови нанооптоелектронних приладів, оскільки напруження значною мірою видозмінює електронну зонну структуру КТ, яка, своєю чергою, сильно впливає на робочі характеристики оптоелектронних приладів [29].

Розрахунок внутрішнього поля деформації вимагає розв'язування тривимірної задачі у теорії пружності для різної геометрії КТ. У більшості випадків для розв'язку такої задачі використовують наближення пружного континууму [30, 31]. Крім цього підходу, також використовують скінченно-різницеві [32, 33] та атомістичні [34] методи.

Простий метод для обчислення поля деформацій матеріалу відокремленої ізотропної КТ у наближенні пружного континууму з використанням функції Гріна розглянутий у роботах [28, 35]. Врахування анізотропної моделі напівпровідникових КТ у подібній задачі виконано у роботі [36].

Розглянемо опис деформації кристалічної гратки матеріалу КТ з урахуванням анізотропії пружних властивостей [36].

Автори [36] представили метод для обчислення розподілів деформацій в КТ-структурах, що базується на методі функцій Гріна. У роботі досліджується вплив форми квантової точки на розподіл деформацій у матеріалах, що контактують, КТ-структури, а також встановлені межі застосування ізотропного наближення для КТ-структур.

Тензор Гріна, який визначає зміщення атомів ґраток, що контактують, для нескінченних анізотропних пружних середовищ можна відшукати з розв'язку рівняння

$$\lambda_{iklm} \frac{\partial G_{ln}(\vec{r})}{\partial x_k \partial x_m} = -\delta(\vec{r})\delta_{in}$$
(1.1)

з граничною умовою $G_{ln}(\vec{r}) \to 0$ при $|\vec{r}| \to \infty$, де λ_{iklm} – тензор пружних сталих; $\vec{r} = (x_1, x_2, x_3)$ – просторова координата.

Застосовується правило сумування по 1, 2, 3 для індексів, які повторюються, до тих пір, поки сума не буде визначена точно. У роботі [36] приймається, що тензор Гріна є однаковий для матеріалу матриці та КТ.

Для розв'язування рівняння (1.1) та знаходження $G_{ln}(\vec{r})$ використовувався метод перетворення Фур'є. Відповідно, було отримано наступне лінійне рівняння:

$$\lambda_{iklm} \xi_k \xi_m \widetilde{G}_{ln} \left(\vec{\xi} \right) = rac{\delta_{in}}{\left(2\pi
ight)^3}$$

Метод включень, запропонований у роботі [37], використано для знаходження розподілу деформацій у КТ-структурі. Зміщення атомів у структурі з одиничною КТ можна виразити як згортку тензора Гріна і сил, розподілених по поверхні КТ:

$$u_{i}^{s}(\vec{r}) = u_{i}^{T} \chi_{QD}(\vec{r}) + \int_{S_{QD}} G_{in}(\vec{r} - \vec{r}') \sigma_{nk}^{T} dS_{k}', \qquad (1.2)$$

де $\chi_{QD}(\vec{r})$ – характеристична функція квантової точки, що дорівнює одиниці в матеріалі КТ та нулю зовні; $\sigma_{nk}^T = \lambda_{nkpr} \varepsilon_{pr}^T$; σ_{nk}^T , ε_{pr}^T – компоненти тензора напруження та деформації; u_i^T – зміщення, спричинене "початковою" деформацією, що виникла через невідповідність параметрів ґраток, щто контактують.

Верхній індекс *s* вказує на те, що даний вираз відповідає одиничній КТ.

Інтегрування у рівнянні (1.2) проводиться по поверхні КТ. Застосувавши теорему Гауса, було отримано тензор деформацій:

$$\varepsilon_{ij}^{s}(\vec{r}) = \varepsilon_{ij}^{T} \chi_{QD}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int_{QD} \left[\frac{\partial G_{in}(\vec{r} - \vec{r}')}{\partial x_{j} \partial x_{k}} + \frac{\partial G_{jn}(\vec{r} - \vec{r}')}{\partial x_{i} \partial x_{k}} \right] \lambda_{nkpr} \varepsilon_{pr}^{T} dV',$$

де інтегрування проводиться по об'єму КТ. Після застосування теореми про згортку з наступним перетворенням Фур'є було отримано:

$$\widetilde{\varepsilon}_{ij}^{s}(\vec{r}) = \varepsilon_{ij}^{T} \chi_{QD}(\vec{\xi}) - \frac{(2\pi)^{3}}{2} \left(\xi_{i} \widetilde{G}_{jn}(\vec{\xi}) + \xi_{j} \widetilde{G}_{in}(\vec{\xi}) \right) \lambda_{nkpr} \xi_{k} \varepsilon_{pr}^{T} \widetilde{\chi}_{QD}(\vec{\xi}), \qquad (1.3)$$

де $\tilde{\chi}_{QD}(\vec{\xi})$ – перетворення Фур'є характеристичної функції, яка описує форму квантової точки.

Рівняння (1.3) дає загальний вираз для перетворення Фур'є тензора деформації у структурі, що містить одиничну КТ довільної форми.

Розв'язок для масиву КТ одержаний як суперпозиція пружних полів для окремих КТ, тобто

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{n_1, n_2, n_3} \varepsilon_{ij}^s (x_1 - n_1 d_1, x_2 - n_2 d_2, x_3 - n_3 d_3),$$
(1.4)

де d_1 , d_2 , d_3 – періоди у напрямках x, y, z, відповідно. Додаткова умова для ε_{ij} виникає з умови мінімуму пружної енергії для періодичного масиву КТ. Тензор деформацій, усереднений по елементарній комірці тривимірної надгратки, рівний нулю ($\overline{\varepsilon}_{ij} = 0$). З рівняння (1.4) випливає, що коефіцієнти для розкладу в ряд Фур'є тензора деформацій ε_{ij} рівні

$$(2\pi)^3 / (d_1 d_2 d_3) \bigg| \widetilde{\epsilon}_{ij}^{s} (\vec{\xi}_n), \quad \text{de } \vec{\xi}_n = 2\pi \bigg(\frac{n_1}{d_1}, \frac{n_2}{d_2}, \frac{n_3}{d_3} \bigg).$$

Таким чином, тензор деформації масиву КТ:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{(2\pi)^3}{d_1 d_2 d_3} \sum_{n_1, n_2, n_3} \widetilde{\varepsilon}_{ij}^{s} (\vec{\xi}_n) \exp(i\vec{\xi}_n \cdot \vec{r}),$$

де сумування проводиться по всіх значеннях n_1, n_2, n_3 , окрім випадку $n_1 = n_2 = n_3 = 0$.

Форма квантової точки описується перетворенням Фур'є характеристичної функції квантової точки. Автори [36] представили у роботі перетворення Фур'є характеристичної функції квантових точок різної форми (кубічної, сферичної, півсфери, піраміди, циліндра, конуса та зрізаної піраміди).

Коефіцієнт анізотропії, який входить у тензор пружних сталих, описує анізотропію пружних властивостей КТ-структури. В обчисленнях приймалось, що пружні сталі матеріалу КТ дорівнюють пружним сталим матриці. Дослідження деформації матеріалу КТ-структури проводилися без урахування пружної взаємодії між КТ та впливу кривизни поверхні КТ на розподіл деформацій поблизу межі розділу КТ – матриця.

Як показали числові розрахунки, розподіл деформацій в основній частині КТ-структури та характеристичне значення компоненти гідростатичного напруження слабо залежать від форми КТ. Показано, що на противагу до квантових ям, як анізотропна, так і ізотропна моделі дають однакові результати, якщо симетрія форми КТ менша чи рівна кубічній симетрії кристалу.

Автори [38] теоретично дослідили просторове розміщення КТ на поверхні складної двошарової підкладки. У роботі [38] показано, що пружна взаємодія між КТ призводить за певних умов до коагуляції КТ. При описі пружної взаємодії між КТ враховано вплив напруження, створеного КТ у підкладці.

Розглядалася система квантових точок, розміщених на поверхні складної двошарової підкладки (нижня підкладка (підкладка 1) є напівнескінченною, а верхня (підкладка 2) – скінченої товщини H). Приймається, що матеріали обох підкладок та квантових точок ізотропні та характеризуються однаковими модулями зсуву G і коефіцієнтами Пуассона v. Розглядалися КТ у формі піраміди з квадратною основою,

довжина грані якої 2*a*. Квантові точки та підкладка, на якій вони розміщені, пружно напружені, що зумовлено невідповідністю постійних граток матеріалів, що контектують. Невідповідність приймається двовимірною, якщо система характеризується параметрами $f_i = \frac{2a_1 - a_i}{a_1 + a_i}$,

де a_i – параметр гратки, $i = \begin{cases} 1, & nidклаdка \ 1 \\ 2, & nidклadкa \ 2. \ Якщо товщина \ H & nidклadки \ 2 \\ 3, \ KT \end{cases}$

менша за деяке критичне значення H_c , то неузгодження між постійними кристалічних ґраток обох підкладок спричинене пружним напруженням підкладки 2. При цьому в роботі [38] не врахована залежність параметра невідповідності ґраток, що контактують, на гетеромежі від розмірів КТ та товщини підкладки.

Підкладка створює сили, які діють на основу КТ і зумовлюють розтяг (якщо $f_3 > 0$) або стиск (якщо $f_3 < 0$) квантової точки. Своєю чергою, КТ створює сили, які діють на підкладку і призводять до стиску (якщо $f_3 > 0$) або розтягу (якщо $f_3 < 0$) області підкладки під КТ та до розтягу (якщо $f_3 > 0$) або стиску (якщо $f_3 < 0$) всієї іншої частини підкладки.

Автори [38] обмежуються випадком аксіально симетричних полів напружень. Індуковані квантовою точкою сили, що діють на верхню підкладку, моделюються квадруполем сконцентрованих сил *F* (рис. 1.1).

При обчисленнях полів зміщень та напружень, створених КТ у підкладці 2, підкладка 2 приймається напівнескінченною. Тобто розглядається випадок, що довжина сторони 2*a* основи КТ є меншою за товщину підкладки *H*. За таких умов за допомогою формул для зміщень атомів напівнескінченного середовища під дією механічних навантажень q_x , q_y , q_z , розподілених по площині, яка обмежує середовище, можна знайти зміщення, індуковані квадруполем сил *F* у підкладках 1 та 2

(рис. 1.2). При цьому, коли нормальне механічне навантаження q_z відсутнє, формули для зміщень u_x , u_y , u_z в системі координат *OXYZ* мають вигляд:

$$u_{x} = \frac{1}{2\pi G} \left[\varphi_{x} - \frac{1}{2} z \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi_{x}}{\partial x} + \frac{\partial \psi_{y}}{\partial y} \right) + v \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \chi_{x}}{\partial x} + \frac{\partial \chi_{y}}{\partial y} \right) \right]; \quad (1.5)$$

$$u_{y} = \frac{1}{2\pi G} \left[\varphi_{y} - \frac{1}{2} z \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \psi_{x}}{\partial x} + \frac{\partial \psi_{y}}{\partial y} \right) + v \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \chi_{x}}{\partial x} + \frac{\partial \chi_{y}}{\partial y} \right) \right]; \quad (1.6)$$

$$u_{z} = \frac{1}{2\pi G} \left[\frac{1}{2} \left(1 - 2\nu \right) \left(\frac{\partial \psi_{x}}{\partial x} + \frac{\partial \psi_{y}}{\partial y} \right) - \nu \frac{1}{2} z \left(\frac{\partial \varphi_{x}}{\partial x} + \frac{\partial \varphi_{y}}{\partial y} \right) \right]; \tag{1.7}$$



Рис.1.2. Квадруполь індукованих квантовою точкою сил \vec{F} , що діють на підкладку

$$\mathcal{A}e \qquad \varphi_i(x, \quad y, \quad z) = \iint_{\mathcal{G}} \frac{q_i(x', \quad y')}{R'} dx' dy'; \psi_i(x, \quad y, \quad z) = \iint_{\mathcal{G}} q_i(x', \quad y') \ln(R' + z) dx' dy'; \chi_i(x, \quad y, \quad z) = \iint_{\mathcal{G}} q_i(x', \quad y') (z \ln(R' + z) - R') dx' dy';$$

 \mathscr{G} – область інтегрування; $i = x, y; \ (R')^2 = (x - x')^2 + (y - y')^2 + z^2.$

Для квадруполя сил
$$F$$
, які діють у точках $(x' = -a, y' = 0)$,
 $(x' = a, y' = 0), (x' = 0, y' = -a), (x' = 0, y' = a),$ маємо:
 $q_x = F\delta(x' + a)\delta(y') - \delta(x' - a)\delta(y');$
 $q_y = F\delta(x')\delta(y' + a) - \delta(x')\delta(y' - a);$

де $\delta(t)$ – дельта-функція Дірака.

Потенціали $\varphi_i, \psi_i, \chi_i$:

$$\varphi_x = -\frac{2ax}{R^3}F; \qquad \varphi_y = -\frac{2ay}{R^3}F; \qquad (1.8)$$

$$\psi_x = \frac{2ax}{R(R+z)}F; \qquad \psi_y = \frac{2ay}{R(R+z)}F; \qquad (1.9)$$

$$\chi_x = -\frac{2ax}{R+z}F; \qquad \chi_y = -\frac{2ay}{R+z}F; \qquad (1.10)$$

для R >> a, де $R^2 = x^2 + y^2 + z^2$.

3 урахуванням (1.8)–(1.10) формули (1.5)-(1.7) можна відобразити як

$$u_x = \frac{aF}{2\pi G} \frac{x}{R^3} \left(-2(1-\nu) + 3\frac{z^2}{R^2} \right);$$
(1.11)

$$u_{y} = \frac{aF}{2\pi G} \frac{y}{R^{3}} \left(-2(1-\nu) + 3\frac{z^{2}}{R^{2}} \right);$$
(1.12)

$$u_{z} = \frac{aF}{2\pi G} \frac{z}{R^{3}} \left(-2\nu + 3\frac{z^{2}}{R^{2}} \right).$$
(1.13)

Тоді зміщення u_r та u_{φ} у циліндричних координатах з урахуванням (1.11) та (1.12) можуть бути записані як

$$u_r = \frac{aF}{2\pi G} \frac{r}{R^3} \left(-2(1-\nu) + 3\frac{z^2}{R^2} \right); \qquad u_{\varphi} = 0; \qquad (1.14)$$

де $r^2 = x^2 + y^2$.

За допомогою (1.13)–(1.14) знайдено компоненти тензора деформацій, створених КТ у верхній підкладці (підкладці 2):

$$\varepsilon_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r} = \frac{aF}{2\pi G} \frac{1}{R^3} \left(4(1-\nu) - 6(3-\nu)\frac{z^2}{R^2} + 15\frac{z^4}{R^4} \right);$$
(1.15)

$$\varepsilon_{\varphi\varphi} = \frac{u_r}{r} = \frac{aF}{2\pi G} \frac{1}{R^3} \left(-2(1-\nu) + 3\frac{z^2}{R^2} \right); \tag{1.16}$$

$$\varepsilon_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z} = \frac{aF}{2\pi G} \frac{1}{R^3} \left(-2\nu + 3(1+2\nu)\frac{z^2}{R^2} - 15\frac{z^4}{R^4} \right);$$
(1.17)

$$\varepsilon_{rz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) = \frac{3aF}{2\pi G} \frac{rz}{R^5} \left(2 - 5\frac{z^2}{R^2} \right);$$
(1.18)

$$\varepsilon_{\varphi r} = \varepsilon_{\varphi z} = 0. \tag{1.19}$$

Отримані вирази (1.15)–(1.19) для полів деформацій, створених КТ у підкладці, можна використати при дослідженні пружної взаємодії між КТ.

У роботі [39] проведено теоретичне дослідження механізму формування масиву тривимірних напружених КТ під впливом полів пружних напружень у матеріалах підкладки та нарощуваного епітаксійного шару.

Для системи напружених КТ є дві особливості, які відрізняють її від інших класів наноструктур. По-перше, в системі КТ є два джерела полів пружних напружень: неузгодження постійних ґраток ε_0 між нарощуваним матеріалом і підкладкою та стрибок тензора поверхневих напружень τ_{ij} на ребрах КТ. Відповідно, пружна енергія дорівнює сумі енергії об'ємної пружної релаксації $\Delta \tilde{E}_{elastic}$, енергії пружної релаксації на ребрах \tilde{E}_{edges} та енергії взаємодії двох пружних полів. По-друге, істотною є залежність поверхневої енергії $\tilde{E}_{surface}$ від деформації, що обумовлена капілярними

ефектами. Відповідно, зміну енергії системи внаслідок утворення однієї КТ можна представити як суму:

$$\widetilde{E}_{isl}(L) = -f_1 \lambda \varepsilon_0^2 L^3 + (\Delta \Gamma) L^2 - \frac{f_2 \tau^2}{\lambda} L \ln\left(\frac{L}{a}\right) + f_3 \eta L.$$
(1.20)

де $\varepsilon_0 = \frac{\Delta a}{a}$, $\lambda = \frac{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}{C_{11}}$ – неузгодження постійних граток та

пружні модулі нарощуваного матеріалу і підкладки, відповідно; L – розмір КТ. Коефіцієнти f_1 , f_2 , f_3 визначаються тільки формою КТ і не залежать від їхніх розмірів.

У виразі (1.20) перший доданок – це енергія об'ємної пружної релаксації, яка завжди від'ємна. Другий доданок – це зміна поверхневої енергії системи з урахуванням перенормування поверхневої енергії в полі деформацій. Зміна поверхневої енергії містить вклади, зумовлені появою похилих граней КТ, межі розділу між КТ та підкладкою, зникненням плоскої ділянки змочуючого шару, а також лінійні та квадратичні по деформації вклади, зумовлені перенормуванням поверхневої енергії в полі деформації. Причому, величина $\Delta\Gamma$ може бути як додатною, так і від'ємною. Третій доданок у (1.20) – це вклад ребер КТ в енергію релаксації, пропорційний до $L \ln L$. Цей вклад завжди від'ємний. Четвертий доданок у (1.20) – це короткодіючий вклад в енергію ребер, де η – характерна енергія на одиницю довжини ребра.

Для розрідженого масиву КТ, коли середня відстань між КТ велика, порівняно з розміром квантової точки *L*, час міграції атомів по поверхні однієї квантової точки значно менший за час міграції між квантовими точками. Тому рівноважна форма однієї КТ встановлюється швидше, ніж рівноважна структура всього масиву КТ, і для квантової точки довільного об'єму існує рівноважна форма. Ця форма визначається мінімумом енергії (1.20) при умові фіксованого об'єму квантової точки. При температурах, далеких від температур плавлення, рівноважна форма має тільки грані з

малою поверхневою енергією. Як правило, це грані з низькими індексами Міллера.

Для щільного масиву КТ, коли відстань між КТ співмірна з розміром однієї КТ, істотною стає їх пружна взаємодія, зумовлена проникненням у підкладку неоднорідного поля напружень, створеного квантовими точками [28]. Основною взаємодією на великих відстанях є дипольдипольна взаємодія, $U \approx F(\varphi)/r^3$, де множник $F(\varphi)$, який залежить від азимутального кута в площині, визначається пружною анізотропією підкладки.

У роботі [40] розглядається вплив поля деформацій, зумовленого невідповідністю параметрів ґраток наноматеріалів, що контактують, на зонну структуру наногетеросистеми. Зміщення дна зони провідності та вершини валентної зони розраховані як функція деформації ε_{\parallel} матеріалів нарощуваного епітаксійного шару та підкладки, паралельної до площини росту, та деформації ε_{\perp} , перпендикулярної до площини росту:

$$\mathcal{E}_{\parallel,\perp} = \frac{a_{\parallel,\perp}}{a} - 1, \qquad a_{\parallel} = a_0; \qquad a_{\perp} = a \left[1 - D \left(\frac{a_{\parallel}}{a} - 1 \right) \right].$$

де *a* – рівноважна постійна ґратки нарощуваного епітаксійного шару; *a*₀ – постійна ґратки матеріалу підкладки. Константа *D* виражається через пружні сталі матеріалу епітаксійного шару та залежить від орієнтації площини росту [31].

У роботі [28] розглядається вплив полів внутрішніх пружних напружень квантових точок на ширину забороненої зони матеріалу InAs квантової точки. У межах лінійної теорії пружні поля, спричинені неузгодженням параметрів кристалічної ґратки квантової точки a_1 та оточуючої матриці a_2 , будуть пропорційні параметру неузгодження $f = (a_1 - a_2)/a_1$. При цьому автори [28], розраховуючи параметр неузгодження *f*, не врахували відмінність радіальної $a_r^{(i)}$ та кутових

складових $a_{\theta}^{(i)}$, $a_{\varphi}^{(i)}$ параметра ґратки як у матеріалі КТ, так і в оточуючій матриці, відносно їхніх значень у відповідних об'ємних матеріалах.

Стиск матеріалу КТ InAs зумовлює збільшення ширини її заборонної зони. Відповідно до [41], для більшості об'ємних напівпровідників $A^{III}B^{V}$ залежність ширини забороненої зони δE_g від тиску *P* має вигляд (для $P \leq 20 \kappa \delta a p$):

$$\delta E_g = KP, \qquad (1.21)$$

де К – баричний коефіцієнт масивного напівпровідникового матеріалу.

Поле зміщень атомів у матеріалах сферичної КТ радіусом R_0 та оточуючої матриці визначає компоненти тензора деформації цих матеріалів. Для сферичної КТ поле зміщень як у квантовій точці $\vec{u}^{(1)}$, так і в оточуючій кристалічній матриці $\vec{u}^{(2)}$, має тільки радіальну компоненту, яка залежить від радіальної координати r [42]:

$$u_r^{(1)} = -\frac{2(1-2\nu)}{(1+\nu)} \frac{C}{R_0^3} r, \qquad u_r^{(2)} = \frac{C}{r^2}, \qquad (1.22)$$

де *v* – коефіцієнт Пуассона. Автори [28] приймають, що пружні модулі матеріалів квантової точки та матриці є однаковими.

Постійна *C* визначається з граничної умови $4\pi R_0^2 (u_r^{(2)} - u_r^{(1)})|_{r=R_0} = \Delta V$ та дорівнює $C = \frac{1+\nu}{3(1-\nu)} R_0^3 f$. Зміна об'єму сферичної квантової точки ΔV під впливом деформації стиску її кристалічної ґратки становить $\Delta V = 4\pi R_0^3 f$.

Поле зміщень (1.22) визначає такі компоненти тензора деформацій (у сферичній системі координат):

$$\varepsilon_{rr}^{(1)} = \varepsilon_{\varphi\varphi}^{(1)} = \varepsilon_{\theta\theta}^{(1)} = -\frac{2(1-2\nu)}{3(1-\nu)}f; \qquad (1.23)$$

$$\varepsilon_{rr}^{(2)} = -\frac{2(1+\nu)}{3(1-\nu)} \frac{R_0^3}{r^3} f; \qquad \varepsilon_{\varphi\varphi}^{(2)} = \varepsilon_{\theta\theta}^{(2)} = \frac{1+\nu}{3(1-\nu)} \frac{R_0^3}{r^3} f.$$
(1.24)

Дилатація $\delta = \sum_{k} \varepsilon_{kk}$ у квантовій точці постійна $\delta^{(1)} = -\frac{2(1-2\nu)}{1-\nu}f$, а у матеріалі напівнескінченної матриці відсутня $\delta^{(2)} = 0$.

Поле пружних напружень σ_{ik} було знайдене за допомогою (1.23)-(1.24) та закону Гука.

Тоді тиск $P = \frac{1}{3} \sum_{k} \sigma_{kk}$ у квантовій точці та оточуючій матриці відповідно дорівнює:

$$P^{(1)} = \frac{2E}{3(1-\nu)}f, \qquad P^{(2)} = 0,$$

де Е – модуль Юнга.

3 урахуванням значень *v* і *E* для квантових точок InAs в матриці GaAs [43]:

$$P[\kappa \delta ap] = 500f. \tag{1.25}$$

З урахуванням (1.25) формула (1.21) для обчислення збільшення ширини забороненої зони матеріалу КТ InAs набуде вигляду:

 $\partial E_g[eB] = 6f.$

Значення баричного коефіцієнта матеріалу КТ InAs автори [28] брали рівним значенню баричного коефіцієнта масивного матеріалу InAs K = 12 меB/кбар. Водночас експериментальні дослідження [6, 44] виявили значне зменшення (на 20-30%) величини баричного коефіцієнта квантових точок відносно відповідного значення у масивному кристалі.

Згідно із [28], збільшення ширини забороненої зони матеріалу квантової точки InAs складає 0,40 *eB*. Отже, величина розриву зони провідності становить $\Delta E_c = 0,44 \ eB$. Оскільки отримана величина розриву виявилася меншою за порогове значення (0,53 *eB*), то, відповідно до теоретичних досліджень авторів [28], у такій квантовій точці не може існувати зв'язаний стан електрона, що суперечить експерименту [45].

1.3. Електронна структура квантових точок

У цьому параграфі приведено огляд задач, присвячених дослідженню енергетичного спектру носіїв заряду у наногетеросистемах з квантовими точками (КТ).

Початок систематичного вивчення колоїдних напівпровідникових наногетеросистем для медичних застосувань пов'язаний з роботами [46– 49], в яких було теоретично та експериментально продемонстровано вплив квантово-розмірного обмеження на енергетичний спектр квазічастинок у КТ.

Розгляд двох заряджених частинок, локалізованих у потенціальній ямі, ширина якої менша за дебройлівську довжину хвилі кожної з частинок, вимагає врахування кулонівської взаємодії між ними, що було вперше відзначено авторами роботи [50]. При $m_e \ll m_h$ кулонівська взаємодія призводить до локалізації дірки у центрі КТ, що супроводжується зміною її енергетичного спектру [51].

Методи числового розв'язування багаточастинкового рівняння Шредінгера з урахуванням кулонівської взаємодії між частинками, розвинуті авторами робіт [52, 53], уможливили отримати у наближенні ефективної маси значення енергії оптичних переходів для квантових точок довільного розміру a ($a_L \ll a \ll a_B$).

Для квантових точок достатньо малих розмірів *а*, коли мінімальні дозволені значення енергії та імпульсу електрона й дірки віддалені від Γ -точки, виникає питання про межі застосування методу ефективної маси у розрахунках електронних спектрів. У роботі [54] запропоновано використовувати змінне значення ефективної маси, враховуючи зменшення d^2E/dk^2 при віддаленні від екстремуму дисперсійної кривої. У роботах [55, 56] зроблена спроба розрахувати електронну структуру КТ A^{II} -B^{VI} у наближенні сильного зв'язку. Такий підхід дає змогу вводити у

розрахунки в явному вигляді кількість атомів у КТ, однак водночас виникає проблема врахування реконструкції поверхні квантових точок малих розмірів.

Подальше вивчення локалізованих електронних та діркових станів у квантових точках проведене в роботах [2, 57–64]. Для їхнього опису використовували два підходи: мікроскопічний [57] та макроскопічний [2, 58–64]. У мікроскопічному підході детально враховують молекулярноатомарну структуру квантової точки (КТ). Розрахунок енергетичного спектру носіїв у КТ у цьому підході проводиться кластерним методом [8] або в наближенні сильного зв'язку [65–70], методом псевдопотенціалу [71-73] та у наближенні локальної густини [74]. Ця група теоретичних моделей розрахунку локалізованих електронних та діркових станів не дає змоги врахувати вплив зовнішнього середовища на енергетичний спектр носіїв.

Використання для розрахунків прямих квантово-хімічних методів ускладнює велика кількість атомів (до 10³), а також відсутність у літературі даних про параметри орбіталей, необхідних при проведенні розрахунків кластерів більшості бінарних напівпровідників. Авторами роботи [75] виконані розрахунки для серії кластерів GaAs/AlAs з використанням напівемпіричних методів самоузгодженого поля. На відміну від робіт [55, 56], такі розрахунки дали можливість отримати енергії електронів, енергії оптичних переходів та їх ймовірність.

У макроскопічному підході нехтують детальною структурою середовищ і базуються на використанні таких параметрів, як ефективні маси квазічастинок, діелектричні проникності складових елементів наносистеми та потенціал квазічастинок у КТ відносно навколишнього середовища. У цьому підході розрахунок енергії локалізованих електронних та діркових станів у КТ базується на використанні характеристик зонного спектру та методу огинаючої хвильової функції (наближення ефективної маси [76]). Ця теоретична модель придатна для

опису систем відносно великих розмірів ($R_0 \ge 5a$, де a – параметр ґратки), коли починає відігравати помітну роль фактор кристалічної будови. У такому підході нині відсутні розрахунки, які б самоузгоджено враховували вплив деформаційних ефектів у наногетеросистемах з напруженими квантовими точками.

Експериментальні дослідження електронної структури самоорганізованих квантових точок InAs в матриці GaAs були проведені у роботах [45, 77, 78] на основі вольт-ємнісної спектроскопії, оскільки фотолюмінесцентна спектроскопія дає можливість визначити тільки енергію переходу між електронними та дірковими рівнями у КТ.

У роботах [79–82] проведені експериментальні дослідження впливу електрохімічної модифікації покривного шару Ga(In)As, параметрів вирощування (температури поверхні підкладки, товщини нарощуваного шару, швидкості нарощування, переривання росту, тиску компонентів, тривалості обробки у потоці As₄) на енергетичний спектр квантових точок InAs/GaAs. Зокрема, у [79] показано, що селективне травлення та анодне окислення тонкого покривного шару Ga(In)As уможливлюють зменшити енергію основного переходу в квантових точках InAs/GaAs від ~0.9 *eB* до ~0.7 *eB* у результаті часткової релаксації пружних напруг. Аналогічна обробка поверхневих квантових точок збільшує енергію переходу внаслідок зменшення висоти квантових точок.

Проведені дослідження [80] виявили немонотонний характер фотолюмінесценції залежності піка максимуму від товщини нарощуваного шару InAs. При збільшенні товщини нарощуваного InAs до 2 моношарів квантові точки збільшуються у розмірах, що призводить до пониження основного рівня КТ та відповідного довгохвильового зсуву максимуму кривої фотолюмінесценції. При збільшенні товщини до 3 моношарів пік кривої фотолюмінесценції зсувається в короткохвильову область. Таку зміну енергії основного оптичного переходу пояснюють

появою мезоскопічних кластерів, які містять дислокації, і основний вклад у фотолюмінесценцію вносять КТ менших розмірів.

Вплив переривань росту на фотолюмінесценцію структур з тривимірними КТ InAs/GaAs досліджувався у роботі [81]. Збільшення часу переривання росту після нарощування КТ призводить до того, що при тій же середній товщині InAs (два моношари) пік кривої фотолюмінесценції зміщується у довгохвильову область.

У роботі [82] проведені теоретичні й експериментальні дослідження впливу температури поверхні та швидкості росту шару InAs на енергію основного оптичного переходу у квантових точках InAs на поверхні GaAs (100). Отримані результати показують значне збільшення латерального розміру та зменшення поверхневої густини квантових точок при збільшенні температури й зниженні швидкості росту, відповідно. Це виявляється у монотонному довгохвильовому зсуві максимуму кривої фотолюмінесценції як при збільшенні температури росту, так і при зменшенні швидкості росту.

Теоретичне вивчення оптичних властивостей металічних нанооболонок (сферичної, циліндричної, еліпсоїдальної форми) з урахуванням квантово-розмірних ефектів було проведене у роботах [83-85], а механізму фотогенерації звуку ансамблем нанокластерів у діелектричній матриці – у роботах [86–88].

Базові параметри електронної структури (енергія забороненої зони, ступінь ковалентності, металічності, електронна спорідненість) напівпровідникових кубічних кристалів та їх нанокластерів були розраховані у роботах [89, 90].

Експериментальні спостереження масивів КТ InAs на підкладці GaAs показують, що квантові точки арсеніду індію мають форму сплюснутих дископодібних кластерів. У роботі [3] розглянуті дві моделі, які дають змогу отримати аналітичний розв'язок для енергії електрона у дископодібній КТ при параболічному законі дисперсії в InAs. Для

великого ступеня сплюснутості (відношення великої осі еліпсоїда до малої) використовується модель кластера, що має форму еліпсоїда обертання. При невеликій сплюснутості автори [3] використовують циліндричну модель КТ, яка допускає точний розв'язок.

Рівняння Шредінгера при параболічному законі дисперсії електрона має вигляд:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi, \qquad (1.26)$$

де *m* – ефективна маса носія у матеріалі квантової точки.

Лапласіан у циліндричній системі координат:

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2}.$$

Хвильову функцію шукатимемо у вигляді добутку трьох функцій:

$$\psi = \exp(iM\varphi) \cdot J_M(pr) \cdot \cos(kz), \qquad (1.27)$$

де $J_M(pR) - функція Бесселя (M = 0, 1, 2, ...); k і p пов'язані з енергією Е:$

$$E = E(k) + E(p), \qquad E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \qquad E(p) = \frac{\hbar^2 p^2}{2m}.$$
 (1.28)

Доданки E(k) та E(p) описують, відповідно, основну структуру та субструктуру енергетичних рівнів.

Спектр енергій має великі відстані між рівнями. Відшукати їх значення можна з відомого рівняння для квантової ями:

$$tg(ka) = \frac{q}{k}, \qquad q^2 = \frac{2m_B}{\hbar^2} (\Delta E - E(k)), \qquad (1.29)$$

де a = d/2 – половина товщини циліндра; m_B – маса електронів та дірок у матеріалі GaAs.

Розглядаючи квантові точки з великим ступенем сплюснутості *n*, приймають, що поверхня квантової точки має форму еліпсоїда обертання.

У роботі [3] розвинутий метод побудови квазісферичної системи еліпсоїдних координат, яка допускає повне розділення змінних, як це має місце у сферичній системі координат. За допомогою коефіцієнтів Ламе, записаних у нових координатах, був побудований лапласіан для сильно сплюснутого еліпсоїда (*n* >> 1):

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{n^2} \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \psi}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right].$$
(1.30)

Розв'язок рівняння Шредінгера (1.26) з лапсасіаном (1.30) матиме вигляд, аналогічний (1.27):

 $\psi = \exp(iM\varphi) \cdot J_M(pn\rho) \cdot \cos(kz).$

Тут *k* і *p* – дискретні компоненти хвильового вектора, значення яких визначаються граничними умовами такої задачі.

Енергія *E*, аналогічно до (1.28), є сумою двох складових. Перша складова, E(k), – це енергія рівнів, що відповідає руху носія по радіусу. Спектр цих енергій, що визначається рівнянням (1.29), буде основною структурою з великими відстанями між рівнями. Друга складова, E(p), описує субструктуру рівнів і відповідає руху носія по куту як φ , так і θ .

Теоретичні розрахунки, проведені авторами [3], показали, що енергетичний спектр електрона у потенціальній ямі дископодібної форми утворений рівнями двох типів: перший характеризується квантовим числом, що відповідає руху носія в основному вздовж короткої осі диска. Відстані між такими рівнями виявилися великими. У квантовій точці InAs/GaAs спостерігається, як правило, тільки один такий електронний рівень. Рівні другого типу утворюють субструктуру з квантовими числами, що відповідають обертанню носія навколо полярної осі та руху вздовж довгої осі диска. Відстані між такими рівнями виявилися відносно малими.

У роботі [91] теоретично досліджувався спектр електронів та дірок у надгратці циліндричних КТ з гранично слабким зв'язком квазічастинок між вертикальними шарами КТ. Оскільки розрахунок спектрів електрона та дірки проводився у наближенні ефективних мас, то розглядався випадок, коли геометричні розміри квантової точки та області простору

між двома найближчими КТ значно перевищують величину постійних елементарних ґраток кристалів КТ (*a*_d) та матриці (*a*_m).

Постійні ґратки (a_d , a_m) та діелектричні проникності (ε_d , ε_m) обох кристалів, з яких складається система, приймалися близькими за величиною. Тому потенціальні енергії електрона й дірки були записані у вигляді:

$$U_{e,h} = \begin{cases} -U_{de,dh} & \text{при } x, y, z \text{ у КТ,} \\ \\ -U_{me,mh} & \text{при } x, y, z \text{ поза КТ,} \end{cases}$$
(1.31)

де *U*_{de,dh} і *U*_{me,mh} – потенціальні енергії електрона й дірки у відповідному середовищі відносно вакууму (спорідненість), які вважалися відомими.

Для оцінки потенціалу U_p поля поляризації, що діє на заряджені квазічастинки, виникнення якого пов'язане з наявністю межі між КТ та матрицею, автори скористалися оцінкою цього потенціалу у сферичній КТ [92]. З цією метою геометричні розміри циліндричної КТ були обрані такими, що її можна було апроксимувати сферичною КТ. Беручи до уваги, що геометричні розміри циліндричної КТ (*L*, *a*) такі, що виконується умова $U_p \ll U_{de,dh}$, $U_{me,mh}$, то для розрахунку спектру квазічастинок у роботі [91] використано наближення "прямокутного" потенціалу (1.31).

Для отримання "плоскої" складової хвильової функції електрона в надгратці, автори [91] у рівнянні Шредінгера розділяють змінні та вводять скорельовану ефективну масу:

$$\frac{1}{\overline{\mu}_e} = \frac{P_e}{\mu_{de}} + \frac{1 - P_e}{\mu_{me}},$$

де *P_e* – ймовірність перебування електрона в межах окремої КТ при умові масивності оточуючої її матриці.

У роботі [91] показано, що електрон та дірка в надгратці циліндричних КТ з гранично слабким зв'язком квазічастинок між шарами КТ утворюють квазідвовимірні мінізони енергії. Дослідження залежності спектрів квазічастинок від геометричних параметрів такої системи показали, що положення мінізон квазічастинок чутливе до зміни висоти квантових точок.

Експериментальні дослідження мікрокристалів CuCl CdS та [46, 92, 93] стимулювали сферичної форми теоретичне вивчення фононних [94] та електронних [95] станів у цих системах. У роботах [95-97] знайдено потенціал електростатичних зображень зарядженої мікрокристалі, сферичному можливість частинки V ЩО дало проаналізувати електронні та екситонні стани у такій системі. Зокрема, встановлено, що при деяких співвідношеннях між діелектричними мікрокристалу проникностями матриці та можливе існування електронних станів ЯК всередині, i зовні приповерхневих так мікрокристалу.

У електронний роботі [98] досліджувався спектр У напівпровідниковому CuCl, нанокристалі поміщеному у напівпровідникову матрицю GaAs з урахуванням як сил самодії, так і взаємодії 3 поляризаційними коливаннями ґратки. Як показали розрахунки, незалежно від радіуса наносфери всі електронні рівні зміщені в бік менших енергій відносно своїх положень у безмежно глибокій сферичній прямокутній потенціальній ямі. Із збільшенням радіуса енергетичні рівні зміщуються немонотонно. Найбільш низькі з них в області від'ємних енергій досягають мінімуму, а потім зміщуються у бік більших енергій, виходячи на насичення в області E < 0. Наявність мінімуму і немонотонна залежність визначається конкуренцією внесків кінетичної і від'ємної потенціальної енергій у повну енергію електрона. Інерційна поляризація суттєво впливає на спектр електрона, приводячи до розщеплення рівнів за головним квантовим числом *n* з різними орбітальними квантовими числами *l*. Взаємодія з фононами, крім розщеплення рівнів, призводить до їх зсуву у довгохвильову область та повного зняття виродження по орбітальному і частково по магнітному квантовим числах.

У роботі [99] проведено розрахунки енергетичного спектру частинки в двох тунельно-зв'язаних КТ та зроблено порівняльний аналіз залежності розщеплення енергетичних рівнів частинки величини від форми однакового об'єму. вони нанокристалів, коли Встановлено, ЩО енергетичні рівні частинки у КТ кубічної форми розщеплюються найбільше, а у КТ сферичної форми – найменше. Це пояснюється тим, що при однаковій відстані між межами середовищ, ефективна відстань між КТ кубічної форми є найменшою, а між КТ сферичної форми – найбільшою.

У розроблено наближений роботі [100] метод розрахунку електронного спектру квантових точок (КТ) довільної форми, який базується на зведенні тривимірної задачі до одновимірної. У роботі [101] у межах запропонованого методу розраховано енергетичні стани та хвильові функції електронів у циліндричних КТ CdTe/ZnTe для випадку, коли товщина квантових точок L_z значно менша за їх латеральні розміри. електронів Хвильова функція записується для y вигляді: $\psi(x, y, z) = \psi_1(z)\psi_2(x, y)$. У результаті задача зводиться до розв'язування одновимірного рівняння Шредінгера для прямокутної квантової ями товщиною L_z з потенціалом $U(z) = \Delta E_c \theta(|z| - L_z/2)$ та двовимірного рівняння з потенціалом $U(\rho) = [\Delta E_c - E_e(L_z)] \theta(\rho - R)$, де z і ρ – відповідно, нормальна до площини КТ координата і відстань, яка відраховується від центру циліндричної КТ радіусом R; $\theta(x) - \phi$ ункція Хевісайда; $E_e(L_z) - \phi$ енергія електрона, яка є розв'язком одновимірної задачі і відраховується від дна одновимірної ями. При цьому, автори [101] вважають КТ ізольованими.

Розрахунки показали, що енергія $E_e(L_z)$ лінійно зменшується із збільшенням товщини у діапазоні $L_z = (1-4)MIII$, значення dE_e/dL_z рівне ~ 100 меB/1MIII.

Вклад латерального квантування визначається з розв'язку двовимірного рівняння Шредінгера, яке для основного стану має вигляд:

$$\left[\frac{d^{2}}{d\rho^{2}} + \frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho} + \frac{2m_{e}^{*}}{\hbar^{2}}(E - U(\rho))\right]\psi_{2}(\rho) = 0,$$

де $U(\rho) = U_{\rho} \theta(\rho - R)$, $U_{\rho} = U_{\rho}(L_z)$ – глибина потенціальної ями; m_e^* – ефективна маса електрона.

З неперервності ψ_2 та ψ'_2 при $\rho = R$ було отримано рівняння для визначення енергії латерального квантування *E*.

Оскільки глибина двовимірної ями $U_{\rho}(L_z) = [\Delta E_c - E_e(L_z)] \approx \approx [0.1n - 0.05] [eB]$ (де n = 1, ..., 4 для $L_z = 1, ..., 4$ МШ) значна, то вклад латерального квантування при малих радіусах КТ виявляється істотним.

У роботі [28] була розглянута задача про енергетичний спектр електронів та дірок у сферичній моделі КТ InAs/GaAs. Насправді квантові точки InAs у матриці GaAs мають форму зрізаних конусів із заокругленою вершиною та еліптичною нижньою основою. Для мікрооб'єкта з такою складною формою відсутній непараболічний гамільтоніан ефективної маси. Тому у роботі [28] приймається сферична модель квантової точки. Оптимальний діаметр сфери, яка моделює конус, вибирається так, що він лежить між діаметром сфери, вписаної у конус, та діаметром сфери, яка проходить через вершину конуса й торкається його основи.

Усередині сфери хвильове рівняння як для електронів, так і для дірок маєтак вигляд:

 $T\psi_1 = E\psi_1.$

Енергія відраховується від дна відповідної зони у кристалі InAs. Тут *T* – оператор кінетичної енергії. Для електронів його отримують з напівемпіричної формули, схожої на формулу Кейна [102]:

$$E_{c}(k) = \frac{E_{g}}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{2\hbar^{2}k^{2}}{m_{c}E_{g}}} - 1 \right),$$
(1.32)

для дірок – з квадратичного закону дисперсії:

$$E_{\nu}(k) = \frac{h^2 k^2}{2m_{\nu}},$$

шляхом заміни хвильового вектора k на оператор ($-i\nabla$). Розглядаючи радикал від операторного виразу, отриманий для електронів з (1.32), автори [28] розуміють його як степеневий ряд, що виникає з розкладу радикала (1.32) за степенями k^2 з наступною заміною величини k^2 на оператор ($-\nabla^2$):

$$T\psi_1 = -\frac{E_g}{4} \left(y\nabla^2 + \frac{1}{4} y^2 \nabla^4 + \frac{1.3}{1.6} y^3 \nabla^6 + \dots \right) \psi_1, \qquad y = \frac{2\hbar^2}{m_c E_g}.$$
 (1.33)

Поза сферою (у кристалі GaAs) хвильова функція зв'язаного носія ψ_2 буде описуватися рівнянням, що відповідає параболічному наближенню для кінетичної енергії. Потенціальна енергія в цьому випадку дорівнює розриву зони провідності у випадку електронів або валентної зони у випадку дірок.

Відповідні хвильові функції мають вигляд:

$$\psi_1 = \frac{\sin(kr)}{r}, \qquad \psi_2 = D \frac{e^{-qr}}{r}.$$
 (1.34)

Для випадку параболічного закону дисперсії (дірки в InAs та обидва типи носіїв у GaAs) цей розв'язок добре відомий.

У випадку електронів в InAs з непараболічним законом дисперсії у роботі [28] показано, що функція ψ_1 в формулі (1.34) є власною функцією оператора *T* з формули (1.33). Для цього було використано співвідношення

$$\nabla^{2}\psi_{1} = \frac{1}{r}\frac{d^{2}}{dr^{2}}(r\psi_{1}) = -k^{2}\psi_{1},$$
$$\nabla^{4}\psi_{1} = \nabla^{2}\nabla^{2}\psi_{1} = k^{4}\psi_{1} \text{ i T.д.}$$

Таким чином, було отримано результат дії лапласіана довільного степеня:

$$\nabla^{2n}\psi_1 = (-1)^n k^{2n}\psi_1$$

У результаті операторний ряд (1.33) перетвориться у степеневий ряд, що ,е розкладом радикала (1.32) за степенями k^2 . Таким чином, було доведено, що $\psi_1 \in$ власною функцією, причому власне значення E(k) як функція хвильового вектора дається формулою (1.32).

Автори [28] розглядають умови появи електронних та діркових енергетичних рівнів у квантовій точці. Розрахована величина розриву зони провідності на межі КТ – матриця у рамках побудованої моделі з урахуванням деформації матеріалу через неузгодження постійних ґраток виявилась значно меншою за порогове значення. Критична енергія дірки відносно утворення зв'язаного стану менша за розраховану величину розриву валентної зони. Звідси випливає, що у квантовій точці не існує зв'язаного стану електрона, але існує зв'язаний стан дірки. Цей висновок суперечить експериментальним даним. Тому автори [28] припустили, що напруження на поверхні квантової точки повинно певним чином релаксувати та відмовилися від урахування гідростатичного стиску кластерів InAs.

У роботах [7, 32, 103–107] розрахунок енергетичних рівнів у напівпровідниковій квантовій точці виконувався у наближенні ефективної координатної 11 залежності. маси 3 урахуванням Для вивчення електронних властивостей квантових точок використовувався *k*·*p* метод у високими [65, 108] з нескінченно та скінченними [109] моделі потенціальними бар'єрами.

У роботі [110] досліджувався вплив спін-орбітальної взаємодії на енергетичний спектр тривимірних (3D) циліндричних InAs квантових точок у матриці GaAs. Теоретична модель включала однозонне наближення, наближення ефективної маси, скінченність потенціалу. Отримані результати у роботі [110] показали, що спін-орбітальне розщеплення зменшується із збільшенням радіуса КТ. В той же час, для КТ малої висоти спінове розщеплення є незначним.

Як бачимо, на сьогодні у фізиці наногетеросистем з квантовими точками питання про закономірності впливу деформаційних ефектів на електронну структуру квантових точок не є повною мірою розкритим. Зокрема, при розрахунку енергетичного спектру квантових точок різної форми та енергії основного оптичного переходу не враховується вплив пружної взаємодії між квантовими точками межах моделі V самоузгодженої деформації кристалічної матриці та квантової точки, лапласівського тиску на межі КТ – матриця, скінченності розмірів оточуючої матриці, залежності параметра невідповідності граток, що контактують, на гетеромежі від розмірів квантової точки та матриці, відмінності пружних сталих матеріалів квантової точки та оточуючої матриці, відмінності значень баричного коефіцієнту, ефективної маси носіїв заряду у нанооб'єктах та масивних кристалах. Урахування перелічених факторів є дуже важливим при розрахунку електронного, діркового спектрів та енергії основного переходу квантової точки.

1.4. Вплив гідростатичного тиску на синтез колоїдних квантових точок ядро-оболонка

КТ мають високу щільність пасток, які діють як центри безвипромінювальної рекомбінації носіїв. Тим самим вони понижують інтенсивність фотолюмінесценції внаслідок перенесення електричного заряду з КТ до молекули лікарського препарату. Одним із методів розв'язання цієї проблеми є створення КТ із захисною оболонкою, яка також суттєво зменшує токсичність кадмієвмісних квантових точок.

Однією з найбільш поширених структур виду ядро – оболонка є нанокристали CdSe/ZnS, які є гетероструктурою І типу. Така гетероструктура уможливлює ефективно локалізувати в ядрі як електрон, так і дірку. Проте неузгодженість параметрів кристалічних ґраток (~11%) зі збільшенням товщини оболонки призводить до зростання механічних

напруг і, як наслідок, виникнення дефектів на інтерфейсі. Тому, як правило, оптимальна кількість моношарів оболонки у КТ CdSe/ZnS, за яких спостерігається найбільша квантова ефективність, не перевищує двох. Максимальна квантова ефективність КТ CdSe може бути досягнута шляхом створення багатошарової структури з буферними шарами CdS та ZnS, що знижують механічні напруження у структурі. Оболонка нарощується у розчині епітаксійно, а необхідна кількість прекурсорів визначається об'ємом матеріалу для кожного моношару.

Незважаючи на значні успіхи синтезу колоїдних квантових точок виду ядро – оболонка, їх якість ще не досягла якості нанокристалів з простим ядром. Передовсім це стосується однорідності структури, контрольованості розміру та концентрації. Сьогодні виокремлюють дві для критичні проблеми збереження розподілу розмірів основні нанокристалів під час росту оболонки, які вповні не вирішені станом на сьогодні. Мова йде про усунення гомогенного зародження матеріалів оболонки з подальшою коалесценцією гомогенних наночастинок та забезпечення пошарового росту оболонок на всіх ядрах у розчині з формуванням шарів оболонки однакової товщини навколо кожного ядра. Для виконання цих умов реакційна здатність прекурсорів має бути достатньо слабкою, щоб запобігти незалежному зародженню, але й достатньо сильною, щоб сприяти епітаксійному зростанню навколо наявних нанокристалів ядра.

Розглянемо початкову стадію росту гетероепітаксійного шару ZnS на поверхні ядра CdSe та окреме незалежне зародження наночастинок ZnS у колоїдному розчині. Останнє є негативним фактором під час синтезу КТ виду ядро – оболонка, який призводить до зменшення концентрації мономера, з якого формується оболонка. У результаті зменшується концентрація колоїдних КТ з оболонкою, а також формуються оболонки різної товщини на різних ядрах. Проаналізуємо, як гідростатичний тиск у колоїдному розчині може вплинути на ці процеси. Для цього окремо розглянемо гомогенне зародження наночастинок ZnS та

гетероепітаксійний ріст оболонки ZnS при дії гідростатичного тиску у межах класичної теорії.

Згідно з класичною теорією зародження наночастинок, нуклеація відбувається спонтанно. У перенасиченому розчині молекули розчиненої речовини кристалізуються, утворюючи зародки наночастинок. Швидкість утворення наночастинок пропорційна відносному перенасиченню розчину *s*. При зароджені наночастинок радіусом *r* виникає нова поверхня розділу твердої та рідкої фаз. Це призводить до збільшення вільної енергії досліджуваної системи на величину:

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \gamma_s, \qquad (1.35)$$

де *у*_s – поверхнева енергія матеріалу оболонки ZnS.

Додатковий гідростатичний тиск *Р* також призводить до збільшення вільної енергії на величину:

$$\Delta G_P = \frac{4}{3}\pi r^3 P \,. \tag{1.36}$$

Одночасно з цим, унаслідок зменшення хімічного потенціалу (молекули переходять з рідини у тверде тіло), спостерігається зменшення вільної енергії:

$$\Delta G_V = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{k_B T \ln s}{V}, \qquad (1.37)$$

де V-молекулярний об'єм твердої фази.

Таким чином, зміна вільної енергії при гомогенному рості нанокристалів ZnS визначається співвідношенням:

$$\Delta G = \Delta G_{S} + \Delta G_{V} + \Delta G_{P} = 4\pi r^{2}\gamma + \frac{4}{3}\pi r^{3}P - \frac{4}{3}\pi r^{3}\frac{k_{B}T\ln s}{V}.$$
 (1.38)

Аналіз залежності $\Delta G(r)$ показує, що така функція має максимум при
Розділ 1. Основні теоретичні підходи для опису деформації та електронної структури

$$r_{pc} = \frac{2\gamma V}{k_B T \ln s - PV} \,. \tag{1.39}$$

Енергетично вигідним є процес, який призводить до зменшення вільної енергії (рис. 1.3). Тобто рости можуть тільки нанокристали, які мають радіус більший, ніж r_{pc} (більший, ніж r_c у випадку відсутності додаткового гідростатичного тиску).

На рис. 1.3 представлена залежність зміни вільної енергії наночастинки ZnS від її радіуса у колоїдному розчині, що піддається впливу зовнішнього гідростатичного тиску за різних значень температури. Розрахунки проведені при s = 4 для параметрів ZnS.

Збільшення гідростатичного тиску у колоїдному розчині призводить до значного збільшення критичного радіуса наночастинки, при перевищенні якого можливий їх гомогенний ріст. Так, за температури 400 *К* збільшення гідростатичного тиску до 0,9 *кбар* призводить до збільшення критичного радіуса колоїдної наночастинки ZnS від 5 *нм* до 15 *нм* (рис. 1.3а). Також, наявність зовнішнього тиску призводить до збільшення ΔG_{max} від 100 *eB* (за відсутності тиску) до 1800 *eB* (за тиску 0,9 *кбар*). А це призведе до суттєвого зменшення швидкості зародження

 $\frac{dN}{dt} = A_0 e^{-\frac{AG_{\text{max}}}{k_B T}}$ та, відповідно, концентрації наночастинок ZnS у колоїдному розчині. Таким чином, обидва результати (збільшення критичного розміру для зародження наночастинок ZnS та збільшення енергії їх зародження) впливу гідростатичного тиску на нуклеацію колоїдних наночастинок призведуть до зменшення ймовірності гомогенного росту наночастинок ZnS, який є планованим матеріалом оболонки.



Рис. 1.3. Залежність зміни вільної енергії наночастинки ZnS за температури 400 *K* (*a*), 450 *K* (*b*) та за різних значень зовнішнього гідростатичного тиску

Збільшення температури дещо погіршує цей ефект (рис. 1.3 б). Так, за температури 450 *К* збільшення тиску до 0.9 *кбар* призводить до збільшення потенціального бар'єру гомогенної нуклеації НЧ ZnS до 850 *еВ*. Аналогічно, критичний радіус r_{pc} збільшується від 4,2 *нм* до 10,8 *нм* (рис. 1.3 б). Розглянемо процес гетерогенного зародження оболонки ZnS на поверхні ядра CdSe при дії гідростатичного тиску. Пошаровий гетероепітаксійний ріст є можливим, коли

 $\gamma_A + \gamma_{AB} - \gamma_B < 0,$

де γ_A – поверхнева енергія нарощуваного матеріалу; γ_i – енергія межі A–B; γ_B – поверхнева енергія підкладки.

У нашому випадку, окрім механічної напруги, зумовленою зовнішнім тиском, у гетероструктурі CdSe/ZnS виникає й механічна напруга внаслідок невідповідності параметрів ґраток шарі, що контактують. Отже, зміну вільної енергії при гетероепітаксійному рості можна представити так:

$$\Delta G = 4\pi R_0^2 \gamma + \int_{\Omega} \sigma^{(i)} d\Omega - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{k_B T \ln s}{V}, \qquad (1.40)$$

де $\gamma = \gamma^{(ZnS)} + \gamma_{AB} - \gamma^{(CdSe)}$; R_0 – радіус ядра; Ω – об'єм сферичного нанокристалу CdSe/ZnS; $\sigma^{(i)}$ – механічна напруга матеріалів гетеросистеми (i = 1 (CdSe), i = 2 (ZnS)); r - y даному випадку товщина нарощуваної оболонки.

У КТ CdSe/ZnS джерелом пружних напружень є неузгодження параметрів ґраток матеріалів, що контактують, тиск Лапласа, збумовлений кривизною поверхні та зовнішній гідростатичний тиск.

Стала ґратки ядра CdSe $(a^{(0)} = 6,077 \text{ Å})$ більша, ніж оболонки ZnS $(a^{(1)} = 5,40 \text{ Å})$, тому ядро CdSe зазнає деформації стиску, а оболонка ZnS – розтягу.

Механічна напруга $\sigma_{rr}^{(i)}$ в ядрі та оболонці КТ визначається формулою:

$$\sigma_{rr}^{(i)} = \frac{E_i}{(1 + \nu_i)(1 - 2\nu_i)} \Big[(1 - \nu_i) \varepsilon_{rr}^{(i)} + \nu_i \Big(\varepsilon_{\varphi\varphi}^{(i)} + \varepsilon_{\theta\theta}^{(i)} \Big) \Big],$$
(1.41)

де v_i , E_i – коефіцієнт Пуассона і модуль Юнга, які виражаються через пружні постійні $C_{11}^{(i)}$ та $C_{12}^{(i)}$ відповідних матеріалів.

Для визначення компонентів тензора деформації необхідно знайти явний вигляд зміщень атомів $u_r^{(i)}$ у ядрі (i = 1) та оболонці (i = 2). Для цього розв'яжемо рівняння рівноваги:

$$\overline{\nabla} \operatorname{div} \vec{u} = 0 \tag{1.42}$$

з такими граничними умовами [17]:

$$\begin{cases} 4\pi R_0^2 \left(u_r^{(2)}(R_0) - u_r^{(1)}(R_0) \right) = \Delta V, \\ \sigma_{rr}^{(1)}(R_0) + P_L^{(1)}(R_0) = \sigma_{rr}^{(2)}(R_0) + P_L^{(2)}(R_0), \\ \sigma_{rr}^{(2)}(R_0 + r) + P_L^{(2)}(R_0 + r) = -P; \end{cases}$$
(1.43)

де $P_L^{(i)}(R) = \frac{2\gamma^{(i)}}{R}$ – Лапласівський тиск; $\gamma^{(i)} = \frac{\gamma_{bulk}^{(i)}}{1 + \frac{2\delta}{R_i}}$ – поверхнева енергія

ядра чи оболонки; $\Delta V = f \cdot 4\pi R_0^3$, де f – параметр неузгодження постійних граток у наноматеріалах CdSe та ZnS.

На рис. 1.4 представлена залежність зміни вільної енергії колоїдної гетеросистеми CdSe/ZnS від товщини нарощуваної оболонки за різних значень температури, радіуса ядра та величини гідростатичного тиску.

Як видно з рис. 1.4, гідростатичний тиск практично не змінює умови гетероепітаксійного росту оболонки ZnS на ядрі CdSe радіусом 2-4 *нм* (рис. 2a, б, в, г). У цих випадках гідростатичний тиск дещо збільшує вільну енергію, але цей ріст не перевищує 20% за даних умов при температурі 400 K та 15% при температурі 450 K.

Для більших ядер (рис. 2д) гетероепітаксійний ріст оболонки за наявності додаткового гідростатичного тиску при температурі 400 K може перериватися при r = 1,2 нм. Це пов'язано з тим, що подальший її ріст призводив би до збільшення вільної енергії, а це енергетично невигідно. Таке явище обумовлене збільшенням механічної напруги в оболонці при збільшенні радіуса ядра [17].





Даний ефект може бути знівельований внаслідок збільшення температури (рис. 2е). Так, за температури 450 *К* при $R_0 = 6 \, hm$ гетероепітаксійний ріст оболонки є енергетично вигідним за будь-якого тиску до 0,9 *кбар*. Але у цьому випадку збільшення тиску призводить до збільшення вільної енергії на 30%.

Таким чином, запропонована модель враховує вплив гідростатичного тиску на гомогенну нуклеацію матеріалу оболонки та її гетероепітаксійний ріст на поверхні ядра. У межах розробленої моделі встановлено закономірності зміни гомогенного зародження колоїдних наночастинок ZnS, що є матеріалом оболонки, та гетероепітаксійного росту оболонки ZnS на ядрі CdSe при дії зовнішнього тиску. Встановлено, такий гідростатичний тиск ускладнює гомогенне ЩО формування наночастинок матеріалу оболонки (збільшує критичний радіус, при перевищенні якого можливий ріст наночастинок, та потенціальний бар'єр навпаки, нуклеації) практично змінює для ïχ i, не умови гетероепітаксійного росту оболонки на ядрі.

РОЗДІЛ 2. Деформація квантових точок виду ядро-оболонка

2.1. Геометрична модель квантової точки з оболонкою

Для квантових точок (КТ) є характерна наявність значної кількості поверхневих дефектів. Це насамперед пояснюється великим відношенням площі поверхні КТ до її об'єму. Такі дефекти доволі часто ідентифікують як центри безвипромінювальної рекомбінації. Це призводить до зменшення інтенсивності фотолюмінесценції. На сьогодні надійним методом вирішення цієї проблеми є формування КТ із захисною оболонкою, утвореною одним або кількома шарами.

Кращу ефективність для збільшення ширини спектрів поглинання, швидшого переносу носіїв заряду та зменшення рекомбінаційних втрат мають багатошарові оболонки. Так, у роботі [111] показано, що у КТ CdSe із багатошаровою оболонкою ZnS/CdS/ZnS буде незначне зменшення квантового виходу фотолюмінесценції (навіть при тонких шарах оболонки) порівняно з КТ, яка має один шар оболонки ZnS, незалежно від його товщини.

Як вже зазначалося, суттєву роль у формуванні властивостей КТ виду ядро-оболонка відіграє механічна напруга [112]. Параметри ґратки матеріалу ядра і матеріалу оболонки КТ можуть суттєво відрізнятися. Це призводить до виникнення деформації шарів, що контактують, (ядра та оболонки чи окремих шарів оболонки). Зовнішній тиск також може впливати на характеристики КТ. Результуючий його вплив визначається структурою, геометричними розмірами та видом оболонки [11]. Додатковий тиск можна створити адсорбованими атомами, домішками [113], ультразвуком [41] та електромагнітним опроміненням [114].

Механічна деформація у результаті електрон-деформаційної взаємодії призводить до зміни зонної структури КТ, а отже, і до зміни інтенсивності фотолюмінесценції та спектральних характеристик КТ.

На рис. 2.1 представлено КТ сферичної форми виду ядро / багатокомпонентна оболонка з радіусом ядра R_0 та товщинами *i*-го шару оболонки $d_i = R_i - R_{i-1}$ (i = 1, 2, ..., n).

У межах цієї моделі враховано пружну деформацію КТ, яка виникає у результаті невідповідності граток шарів КТ; тиску, зумовленого кривизною поверхні КТ; зовнішнього гідростатичного тиску.

Стала кристалічної ґратки CdSe (ядро) ($a^{(0)} = 0,608 \ \text{нм}$) є більшою за аналогічний параметр ґратки ZnS (оболонка) ($a^{(1)} = 0,541$ нм). У результаті матеріал CdSe стискається, а ZnS зазнає деформації розтягу. Таким чином, ядро КТ можна представити у вигляді пружного нановключення сферичної форми (зображеного суцільною тонкою лінією на рис. 2.1 а). У межах запропонованої геометричної моделі, це дилатаційне включення помістимо в уявну сферичну порожнину у ZnS (зображену пунктирною лінією на рис. 2.1 а). Об'єм цієї порожнини є меншим, ніж об'єм нановключення, на величину $\Delta V^{(0)}$. Тому, щоб вмістити це нановключення CdSe у порожнину, спочатку необхідно його стиснути, а навколишню оболонку ZnS – розтягнути. У результаті отримаємо напружену гетеросистему з ядром радіусом R_0 та оболонкою радіусом R_1 (суцільна товста лінія на рис. 2.1 а). При цьому, зменшення об'єму нановключення $\Delta V^{(0)}$. значення дорівнює Його визначається через параметр невідповідності сталих граток контактуючих матеріалів f:

$$\Delta V^{(0)} = f^{(0)} \cdot 4\pi R_0^3,$$

де

$$f^{(0)} = f_0^{(0)} + f_1^{(0)}, \ f_i^{(0)} = \frac{1}{3a^{(i)}} \left(2a_\theta + a_r^{(i)} \right) - 1, \ i = \begin{cases} 0 \equiv \text{CdSe} \\ 1 \equiv \text{ZnS} \end{cases};$$



а) ядро-CdSe / оболонка-ZnS б) ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS в) ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS

Рис. 2.1. Геометрична модель КТ виду ядро / багатошарова оболонка

$$a_{\theta} = a_{\varphi} = \frac{a^{(0)}G^{(0)}R_0 + a^{(1)}G^{(1)}(R_1 - R_0)}{G^{(0)}R_0 + G^{(1)}(R_1 - R_0)}; \quad a_r^{(i)} = a^{(i)} \left(1 - D_{001}^{(i)} \cdot \left(\frac{a_{\theta}}{a^{(i)}} - 1\right)\right);$$
$$D_{001}^{(i)} = 2\frac{C_{12}^{(i)}}{C_{11}^{(i)}}; \quad C_{11}^{(i)}, \ C_{12}^{(i)} - \text{пружні сталі}; \quad G^{(0)}, \ G^{(1)} - \text{модулі зсуву}.$$

Аналогічно будуємо модель КТ у випадку дво- чи тришарових оболонок. Єдине, що тепер ще потрібно врахувати невідповідність сталих ґраток між шарами оболонки (рис. 2.16, 2.1в). Аналізуючи значення сталих ґраток, бачимо, що біля гетеромежі ZnS/CdS шар ZnS зазнаватиме деформації розтягу, а CdS – стиску ($a^{(2)} = 0,583 \ hm$). Тоді відповідну зміну об'єму можна визначити за допомогою формули:

$$\Delta V^{(i)} = f^{(i)} \cdot 4\pi \Big(R_i^3 - R_{i-1}^3 \Big).$$

Для того, щоб обчислити компоненти тензора деформації необхідно визначити зміщення атомів $u_r^{(i)}$ у ядрі КТ (i = 0) та її оболонці (i = 1, 2, ..., n). Для цього розв'яжемо рівняння

$$\vec{\nabla} \operatorname{div} \vec{u} = 0 \tag{2.1}$$

з граничними умовами:

$$\begin{cases} 4\pi R_0^2 \left(u_r^{(i+1)} |_{r=R_i} - u_r^{(i)} |_{r=R_i} \right) = \Delta V^{(i)}, \\ \sigma_{rr}^{(i)} |_{r=R_i} + P_L^{(i)}(R_i) = \sigma_{rr}^{(i+1)} |_{r=R_i} + P_L^{(i+1)}(R_i), \quad i = 0, 1, 2, n \\ \sigma_{rr}^{(n)} |_{r=R_n} + P_L^{(n)}(R_n) = -P; \end{cases}$$

$$(2.2)$$

де $P_L^{(i)}(R^i) = \frac{2\gamma^{(i)}}{R^i}$ – тиск, зумовлений кривизною поверхні; $\gamma^{(i)} = \frac{\gamma_{bulk}^{(i)}}{1 + \frac{2\delta}{R_i}}$ –

коефіцієнт поверхневого натягу ядра та оболонки.

Механічну напругу $\sigma_{rr}^{(i)}$ в ядрі та оболонці визначаємо так:

$$\sigma_{rr}^{(i)} = \frac{E_i}{(1+\nu_i)(1-2\nu_i)} \Big[(1-\nu_i)\varepsilon_{rr}^{(i)} + \nu_i \Big(\varepsilon_{\varphi\varphi}^{(i)} + \varepsilon_{\theta\theta}^{(i)}\Big) \Big], \tag{2.3}$$

де *v_i*, *E_i* – коефіцієнт Пуасона та модуль Юнга, відповідно.

У правій частині третього рівняння (2.2) враховано вплив всебічного тиску на поверхню КТ.

Розв'язавши рівняння (2.1), отримаємо:

$$u_r^{(i)} = A^{(i)}r + \frac{B^{(i)}}{r^2}.$$
(2.4)

Для забезпечення умови скінченності зміщень у точці r = 0 потрібно покласти $B^{(0)} = 0$.

Тепер можна визначити елементи тензора деформації як у матеріалі ядра, так і оболонки:

$$\varepsilon_{rr}^{(0)} = \varepsilon_{\varphi\varphi}^{(0)} = \varepsilon_{\theta\theta}^{(0)} = A^{(0)}, \qquad (2.5)$$

$$\varepsilon_{rr}^{(i)} = A^{(i)} - \frac{2B^{(i)}}{r^3}; \qquad \varepsilon_{\varphi\varphi}^{(i)} = \varepsilon_{\theta\theta}^{(i)} = A^{(i)} + \frac{B^{(i)}}{r^3}, \quad i = 1, 2, ..., n; \quad (2.6)$$

$$\varepsilon^{(i)} = \varepsilon^{(i)}_{rr} + \varepsilon^{(i)}_{\theta\theta} + \varepsilon^{(i)}_{\varphi\phi} = 3A^{(i)}, \ i = 0, 1, 2, ..., n.$$
(2.7)

2.2. Деформація квантових точок А²В⁶

Розрахунки деформацій багатошарових сферичних КТ ядро-CdSe / оболонка ZnS, ядро-CdSe / оболонка ZnS/CdS та ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS були проведені при таких числових значеннях параметрів:

	а, нм	с11, Мбар	с12, Мбар	$\gamma_{bulk}^{(i)}$, Дж/ M^2
CdSe	0,608	0,67	0,51	1,64
ZnS	0,541	1,07	0,71	1,40
CdS	0,583	0,8	0,54	0,04

На рис. 2.2 представлено залежність деформації ядра КТ та оболонки в КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS від радіуса ядра за різних товщин оболонки (товстіша оболонка відповідає товстішій лінії) та різних значень зовнішнього тиску. Така залежність має монотонний характер: деформація стиску ядра КТ із збільшенням його радіуса за абсолютною величиною зменшується, а деформація розтягу оболонки – збільшується.

Характер та величина деформації за відсутності зовнішнього тиску (рис. 2.2а) визначається двома чинниками: невідповідністю параметрів граток контактуючих матеріалів та тиском Лапласа. Оскільки параметр гратки ядра КТ є більшим, ніж матеріалу оболонки, то обидва чинники призводять до деформації стиску ядра. І, навпаки, оболонка зазнає розтягу, внаслідок невідповідності параметрів ґраток, та стиску, який обумовлений кривизною поверхні. У результаті ядро КТ зазнає суттєвого стиску (-0.09 – -0.13) залежно від товщини оболонки при $R_0 = 2 \ н M$), а в оболонці деформації, спричинені різними двома факторами, компенсуються (-0.005 – 0.03), залежно від товщини оболонки при $R_0 = 2 \ HM$).



Рис. 2.2. Залежність деформації ядра КТ (криві 1-4) та оболонки (криві 1'-4') у КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS від радіуса ядра за різних товщин оболонки: $d_1 = a^{(1)}$ (крива 1); $d_1 = 2a^{(1)}$ (крива 2); $d_1 = 4a^{(1)}$ (крива 3); $d_1 = 10a^{(1)}$ (крива 4) та різних тисках P = 0 (*a*); $P = 5 \kappa \delta ap$ (δ)

Збільшення радіуса КТ (змінюється співвідношення між розмірами ядра та КТ) призводить до зменшення деформації стиску в ядрі та збільшення деформації оболонці. Аналогічний розтягу В ефект спостерігається при збільшенні товщини оболонки: збільшується деформація стиску матеріалу ядра КТ та зменшується розтяг оболонки.

Вплив зовнішнього гідростатичного тиску якісно картину не змінює, але створює додаткову деформацію стиску як в ядрі КТ, так і в її оболонці (рис. 2.2, а, б). А у випадку товстої оболонки її деформація може змінити характер із деформації розтягу на деформацію стиску (крива 4' на рис. 2.2, б).

На рис. 2.3 представлено залежність деформації ядра КТ та шарів оболонки в КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS від радіуса ядра за різних товщин шару ZnS та різних значень тиску. Характер залежностей деформацій в ядрі та окремих шарах оболонки є подібним до випадку КТ з одношаровою оболонкою. Але треба зазначити, що зовнішній шар

оболонки CdS практично ненапружений, особливо у випадку тонкого шару ZnS. Це можна пояснити у такий спосіб: по-перше, невідповідність параметрів ґраток CdS i ZnS є меншою, ніж CdSe i ZnS; по-друге, ця невідповідність зменшується внаслідок збільшення параметра кристалічної ґратки ZnS, який також перебуває у контакті з ядром (це особливо проявляється для тонкого шару ZnS); по-третє, радіус зовнішньої оболонки є досить великим, тому, відповідно, тиск Лапласа є несуттєвим.



Рис. 2.3. Залежність деформації ядра КТ (криві 1-3) та шарів оболонки (криві 1'-3', 1''-3'') у КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS від радіуса ядра за різних товщин шару ZnS: $d_1 = 2a^{(1)}$ (крива 1); $d_1 = 4 a^{(1)}$ (крива 2); $d_1 = 10 a^{(1)}$ (крива 3) при $d_2 = 2a^{(2)}$ та різних тисках P = 0 (*a*); $P = 5 \kappa \delta ap$ (δ)

На рис. 2.4, 2.5 приведено залежність деформації ядра КТ (1-3) та шарів оболонки (1'-3', 1''-3'') у КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS від товщини шару CdS за різних радіусів ядра за відсутності зовнішнього тиску (рис. 2.4) та при зовнішньому тиску 30 *кбар* (рис. 2.5). Для малих радіусів ядра КТ (криві 1) збільшення товщини зовнішнього шару оболонки CdS призводить до зменшення деформації стиску як у ядрі, так і у шарах оболонки КТ.



Рис. 2.4. Залежність деформації ядра КТ (криві 1-3) та шарів оболонки (криві 1'-3', 1''-3'') у КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS від товщини шару CdS при різних значеннях радіуса ядра: $R_0 = 2 \ \text{нм}$ (крива 1); $R_0 = 3 \ \text{нм}$ (крива 2); $R_0 = 6 \ \text{нм}$ (крива 3) та при товщині шару ZnS $d_1 = 2a^{(1)}$ за відсутності зовнішнього тиску



Рис. 2.5. Залежність деформації ядра КТ (криві 1-3) та шарів оболонки (криві 1'-3', 1''-3'') у КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS від товщини шару CdS при різних значеннях радіуса ядра: $R_0 = 2 \ \text{нм}$ (крива 1); $R_0 = 3 \ \text{нм}$ (крива 2); $R_0 = 6 \ \text{нм}$ (крива 3) та за товщини шару ZnS $d_1 = 2a^{(1)}$ при зовнішньому тиску $P = 30 \ \kappa 6 ap$

Це пояснюється так: збільшення товщини шару оболонки CdS призводить до зменшення її деформації, і, відповідно, до збільшення деформації розтягу шару ZnS, що контактує, а це, своєю чергою, призводить до зменшення невідповідності параметрів ґраток в околі межі CdSe/ZnS.

Для великих ядер КТ (криві 3) характер залежності є протилежним. У цьому випадку визначальним є те, що внутрішній шар оболонки ZnS зазнає значної деформації розтягу. Тому збільшення товщини зовнішнього шару призводить до зменшення його деформації розтягу і, відповідно, зменшення невідповідності межі ZnS/CdS збільшення на та невідповідності на межі CdSe/ZnS. Наявність зовнішнього тиску якісно розподіл деформацій не змінює. Але при радіусі ядра КТ в околі 3 нм зміна товщини шару CdS практично не змінює величину деформації у матеріалі ядра та оболонки за наявності зовнішнього тиску (рис. 2.5, криві 2). Враховуючи, що деформація суттєво впливає на спектральні характеристики КТ, то цей факт може бути використаний для отримання оптоелектронних приладів зі стабільними параметрами.

Однак, у випадку двошарової оболонки зовнішній шар містить Cd, який є токсичним для живих організмів. КТ CdSe широко використовують в медицині. Тому для зменшення токсичності можна використовувати тришарову оболонку ZnS/CdS/ZnS.

На рис. 2.6-2.8 представлено результати досліджень деформації ядра КТ та шарів оболонки у КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS за різних геометричних розмірів ядра та окремих шарів оболонки за наявності та відсутності зовнішнього тиску. Змінюючи геометричні розміри ядра КТ та оболонок, можна в широкому діапазоні через деформаційний потенціал керувати енергетичним спектром носіїв заряду [9].



Рис. 2.6. Залежність деформації ядра КТ (криві 1-3) та шарів оболонки (криві 1'-3' (ZnS-внутрішня оболонка), 1''-3'' (CdS), 1'''-3''' (ZnS-зовнішня оболонка)) у КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS від радіуса ядра за різних товщин шару ZnS: $d_1 = d_3 = 2a^{(1)}$ (крива 1); $d_1 = d_3 = 4 a^{(1)}$ (крива 2); $d_1 = d_3 = 10 a^{(1)}$ (крива 3) при $d_2 = 2a^{(2)}$ та різних тисках P = 0 (*a*); $P = 10 \kappa 6 ap$ (*б*)



Рис. 2.7. Залежність деформації ядра КТ (криві 1-3) та шарів оболонки (криві 1'-3' (ZnS-внутрішня оболонка), 1''-3'' (CdS), 1'''-3''' (ZnS-зовнішня оболонка)) у КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS від товщини шару CdS за різних радіусів ядра: $R_0 = 2 \ нм$ (лінія 1); $R_0 = 3 \ нм$ (лінія 2); $R_0 = 6 \ нм$ (лінія 3) та за товщини шару ZnS $d_1 = d_3 = 2a^{(1)}$

при відсутності зовнішнього тиску



Рис. 2.8. Залежність деформації ядра КТ (криві 1-3) та шарів оболонки (криві 1'-3' (ZnS-внутрішня оболонка), 1''-3'' (CdS), 1'''-3''' (ZnS-зовнішня оболонка)) у КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS від товщини шару CdS за різних радіусів ядра: $R_0 = 2 \ нM$ (лінія 1); $R_0 = 3 \ нM$ (лінія 2); $R_0 = 6 \ нM$ (лінія 3) та за товщини шару ZnS $d_1 = d_3 = 2a^{(1)}$

при зовнішньому тиску Р = 10 кбар

Важливою є інформація про закономірності зміни деформації у шарі CdS, оскільки він, як і ядро, є квантовою ямою для електронів та дірок. При малих деформаціях (за відсутності зовнішнього тиску) квантова яма CdS є мілкою, а енергетичні рівні розміщені високо відносно дна зони провідності CdSe. Але внаслідок зовнішнього тиску електрони й дірки можуть локалізуватися у шарі оболонки CdS. Як видно з рис. 2.6–2.8, деформація саме шару CdS практично не залежить від радіуса ядра та товщин шарів оболонки. Цей факт є важливим для зменшення дисперсії спектральних характеристик випромінювання.

Інформація про механічну напругу є важливою і для формування КТ [31–33]. Так, у роботах [31, 32] показано, що отримання КТ в умовах впливу зовнішнього тиску (статичного чи динамічного) призводить до збільшення їх квантового виходу навіть в 10 разів [31].

2.3. Висновки до розділу 2

Побудовано модель КТ виду ядро-CdSe / багатошарова оболонка, в якій враховуються статичні механічні напруги (невідповідність параметрів ґраток матеріалів, що контактують; тиск, обумовлений кривизною поверхні; зовнішній гідростатичний тиск). Також модель враховує, що значення пружних сталих (модуль Юнга, коефіцієнт Пуассона) у нанорозмірних кристалах можуть суттєво відрізнятися від їхніх об'ємних значень.

Проведено розрахунки деформації у квантових точках ядро-CdSe / оболонка-ZnS, ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS, ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS за різних геометричних розмірів ядра та окремих шарів оболонки. Встановлено закономірності зміни деформації матеріалів КТ

при зміні радіуса ядра, кількості шарів оболонки та їх товщини. Показано, що збільшення кількості шарів тонких оболонок (2–4 параметри ґратки) призводить до збільшення деформації стиску ядра КТ. У випадку товстої оболонки ZnS наявність додаткових шарів дуже мало змінює деформацію ядра CdSe.

Встановлено, що деформація шару CdS у KT ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS та ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS практично не залежить від радіуса ядра та товщини шарів оболонки. Цей факт можна використати для зменшення дисперсії спектральних характеристик випромінювання. Отримані результати є важливими для прогнозованого керування оптичними та електричними характеристиками наноприладів на основі KT з багатошаровою оболонкою. Змінюючи геометричні розміри окремих шарів оболонки (або їх кількість), створюючи зовнішній тиск, можна в пирокому діапазоні змінювати величину деформації і, відповідно, зонну структуру KT. Або ж, навпаки, можна підібрати розміри шарів таким чином, щоб дисперсія радіуса ядра KT мало впливала на зміну спектральних характеристик досліджуваних структур.

РОЗДІЛ З. Баричні властивості квантових точок А²В⁶ з багатошаровою оболонкою та їх біонанокомплексів

3.1. Зонна структура квантових точок з багатошаровою оболонкою при дії всебічного тиску

Глибина і характер квантуючого потенціалу КТ визначається профілем дна зони провідності і вершини валентної зони ядра та оболонки КТ. Розрив країв зон провідності (валентних зон) на відповідних гетеромежах, зумовлений відмінністю у ширині заборонених зон ядра КТ та окремих шарів оболонки, формує профіль квантуючого потенціалу, який має характер тривимірної потенціальної ями (рис. 3.1).

У випадку деформації матеріалу КТ, обумовленої як внутрішніми чинниками (невідповідність параметрів граток та тиск Лапласа), так і зовнішнім тиском, глибина квантуючого потенціалу може суттєво змінюватися. Отримані у попередньому розділі компоненти тензора деформації дають змогу розрахувати вплив деформаційних ефектів на зонну структуру КТ з багатошаровою оболонкою.

На рис. 3.1а схематично представлена зонна схема КТ виду ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS (суцільна лінія) за відсутності зовнішнього тиску та зонна структура відповідних об'ємних матеріалів (пунктирна лінія). При дії всебічного тиску зонна структура змінюється. При цьому, як буде показано далі, можливі два випадки (рис. 3.26 та рис. 3.2в).

Енергетичні зміщення країв дозволених зон під впливом пружних деформацій становлять:

 $\Delta E_{c}^{(i)} = a_{c}^{(i)} \varepsilon^{(i)}; \qquad \Delta E_{v}^{(i)} = a_{v}^{(i)} \varepsilon^{(i)}; \qquad (3.1)$ де $a_{c}^{(i)}, a_{v}^{(i)}$ – константи гідростатичного деформаційного потенціалу зони провідності та валентної зони, відповідно [43].

Таким чином, потенціальні енергії електрона й дірки $U^{(e,h)}(r)$ у КТ виду ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS:



Рис. 3.1. Зонна схема квантової точки виду ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS (суцільна лінія) та зонна схема відповідних об'ємних матеріалів (пунктирна лінія) за відсутності зовнішнього тиску (а) і при дії тиску (б, в)

$$U^{(e,h)}(r,t) = \begin{cases} 0, & 0 \le r \le R_0 \\ V_1^{(e,h)}, & R_0 \le r \le R_1 \\ V_2^{(e,h)}, & R_1 \le r \le R_2 \\ V_3^{(e,h)}, & R_2 \le r \le R_3 \end{cases}$$
(3.2)

де $V_i^{(e)} = \Delta E_c^{(i)}(0) - a_c^{(0)} \varepsilon^{(0)} + a_c^{(i)} \varepsilon^{(i)};$ $V_i^{(h)} = \Delta E_v^{(i)}(0) + a_v^{(0)} \varepsilon^{(0)} - a_v^{(i)} \varepsilon^{(i)}; \Delta E_{c,v}(0) -$ розрив зони провідності та валентної зони на межі матеріалів ядра та шарів оболонки без урахування деформації:

$$\Delta E_c^{(i)} = \chi_0 - \chi_i; \qquad \Delta E_v^{(i)}(0) = E_g^{(i)}(0) + \chi_i - E_g^{(0)}(0) - \chi_0; \qquad (3.3)$$

 $\chi_i, E_g^{(i)}(0)$ – електронна спорідненість та ширина забороненої зони недеформованого матеріалу, відповідно.

Енергетичний спектр $E_{nl}^{(e,h)}$ та хвильові функції електрона й дірки у досліджуваній системі знаходимо з розв'язку рівняння Шредінгера:

$$\hat{\mathbf{H}}_{e,h}\boldsymbol{\psi}^{(e,h)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\theta},\boldsymbol{\varphi}) = E^{(e,h)}\boldsymbol{\psi}^{(e,h)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{\theta},\boldsymbol{\varphi})$$
(3.4)

з гамільтоніаном

$$\hat{H}_{e,h} = -\frac{\hbar^2}{2} \vec{\nabla} \frac{1}{m^{(e,h)}(r)} \vec{\nabla} + U^{(e,h)}(r).$$
(3.5)

Розв'язок рівняння Шредінгера (3.4) у сферичній системі координат шукатимемо у вигляді:

$$\psi_{nlm}^{(e,h)}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}^{(e,h)}(r) \cdot Y_{lm}^{(e,h)}(\theta,\varphi), \qquad (3.6)$$

де $Y_{lm}^{(e,h)}(\theta, \phi)$ – сферичні функції Лежандра.

Радіальні функції $R_{nl}^{(e,h)}(r) = \frac{\rho_{nl}^{(e,h)}(r)}{r}$ виражаються через сферичні функції Беселя:

$$\rho_{0_{nl}}^{(e,h)}(r) = C^{(0)} \cdot j_l(k_{0_{e,h}}r) + D^{(0)} \cdot n_l(k_{0_{e,h}}r), \qquad 0 \le r \le R_0 \qquad (3.7)$$

$$\rho_{1_{nl}}^{(e,h)}(r) = C^{(1)} \cdot h_l^{(1)}(ik_{1_{e,h}}r) + D^{(1)} \cdot h_l^{(2)}(ik_{1_{e,h}}r), \qquad R_0 \le r \le R_1 \qquad (3.8)$$

$$\rho_{2_{nl}}^{(e,h)}(r) = C^{(2)} \cdot h_{l}^{(1)}(ik_{2_{e,h}}r) + D^{(2)} \cdot h_{l}^{(2)}(ik_{2_{e,h}}r), \qquad E_{nl}^{(e,h)} \leq V_{2}^{(e,h)}$$

$$\rho_{2_{nl}}^{(e,h)}(r) = C^{(2)} \cdot j_{l}(k_{2_{e,h}}r) + D^{(2)} \cdot n_{l}(k_{2_{e,h}}r), \quad E_{nl}^{(e,h)} > V_{2}^{(e,h)}, \quad R_{1} \leq r \leq R_{2}$$
(3.9)

$$\rho_{3_{nl}}^{(e,h)}(r) = C^{(3)} \cdot h_l^{(1)}(ik_{3_{e,h}}r) + D^{(3)} \cdot h_l^{(2)}(ik_{3_{e,h}}r), \qquad R_2 \le r \le R_3 \qquad (3.10)$$

$$\mathfrak{A} \mathfrak{e} \qquad k_{0e,h}^{2} = \frac{2m_{0}^{(e,h)}}{\hbar^{2}} E_{nl}^{(e,h)}, \quad k_{1e,h}^{2} = \frac{2m_{1}^{(e,h)}}{\hbar^{2}} \Big(V_{1}^{(e,h)} - E_{nl}^{(e,h)} \Big), \\ k_{2e,h}^{2} = \frac{2m_{2}^{(e,h)}}{\hbar^{2}} \Big| V_{2}^{(e,h)} - E_{nl}^{(e,h)} \Big|, \quad k_{3e,h}^{2} = \frac{2m_{3}^{(e,h)}}{\hbar^{2}} \Big(V_{3}^{(e,h)} - E_{nl}^{(e,h)} \Big).$$

Умови неперервності хвильових функцій і густини потоку ймовірності на гетеромежах:

$$\begin{cases} R_{i_{nl}}^{(e,h)}(r)_{|r=R_{i}} = R_{i+1_{nl}}^{(e,h)}(r)_{|r=R_{i}}; \\ \frac{1}{m_{i}^{(e,h)}} \frac{dR_{i_{nl}}^{(e,h)}(r)}{dr}_{|r=R_{i}} = \frac{1}{m_{i+1}^{(e,h)}} \frac{dR_{i+1_{nl}}^{(e,h)}(r)}{dr}_{|r=R_{i}}; \\ \end{cases}; \quad (3.11)$$

спільно з умовою регулярності функцій $R_{nl}^{(e,h)}(r)$ при $r \to 0$ і $r \to R_3$, а також з урахуванням нормування, визначають спектр $E_{nl}^{(e,h)}$ та хвильові функції електрона й дірки у КТ виду ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS.

3.2. Вплив гідростатичного тиску на ширину оптичної щілини КТ ядро-CdSe / багатошарова оболонка-ZnS/CdS/ZnS

Розрахунки енергії електрона й дірки у багатошаровій КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS були проведені за наступних значень параметрів об'ємних матеріалів:

Таблиця 3.1

	$m^{(e)}/m_0$	$m^{(h)}/m_0$	a_c, eV	a_{υ}, eV	χ, eV	E_g, eV
CdSe	0,13	0,45	-2,625	1,039	4,95	1,75
ZnS	0,34	1,76	-4,09	2,31	3,88	3,69
CdS	0,17	0,39	-2,77	0,92	4,3	2,42

Знаючи деформацію матеріалів КТ, яка залежить від радіуса ядра та товщин окремих шарів оболонки, можна розрахувати зонну структуру КТ залежно від геометричних розмірів та зовнішнього тиску (рис. 3.1). Ядро КТ зазнає деформації стиску внаслідок як невідповідності параметрів граток, так і поверхневого тиску. Тому дно зони провідності зсувається вгору ($a_c < 0$), а вершина валентної зони донизу ($a_v > 0$) (рис. 3.1, а) і, відповідно, збільшується ширина забороненої зони. Причому, за відсутності зовнішнього тиску електрони локалізуються в ядрі КТ, а дірки можуть перебувати в ядрі або в шарі CdS (рис. 3.1, а).

Збільшення зовнішнього тиску призводить до збільшення ширини забороненої зони і, відповідно, оптичної щілини (відстані між енергетичними рівнями електрона й дірки в основному стані):

$$E_{10} = E_{10}^{(e)} + E_{10}^{(h)} + E_g^{(0)}(\varepsilon) .$$
(3.12)

Причому, при тисках, менших за деяке критичне значення P_c , залежність ширини оптичної щілини від тиску якісно не змінюється (рис. 3.1, б). Коли ж значення тиску перевищують величину P_c , для електронів також стає можливою ситуація, в якій електрон може локалізуватися як у ядрі КТ, так і в шарі оболонки CdS (рис. 3.1, в). Це пов'язано з тим, що внаслідок підвищення дна зони провідності в ядрі КТ, квантові ями CdSe та CdS стають співмірними.

На рис. 3.2, 3.3 представлено залежність ширини оптичної щілини E_{10} та енергії електрона $E_{10}^{(e)}$ від величини всебічного тиску за різних значень радіуса ядра КТ та товщин шарів оболонок ($d_1 = d_3 = 4a^{(1)}$) у КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS (рис. 3.2) та в КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS (рис. 3.2) та в КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS (рис. 3.3). Ширина оптичної щілини визначається трьома складовими (формула (3.12)): шириною забороненої зони та енергіями електрона й дірки в основному стані. Для КТ з радіусом ядра, більшим, ніж 2,5 *нм*, між шириною оптичної щілини та всебічним тиском існує лінійна залежність, тобто баричний коефіцієнт $K = \frac{\partial E_{10}}{\partial P}$ залишається сталим (рис. 3.3в).

Цікавий ефект спостерігається для малих ядер ($R_0 < 2,5$ нм). При перевищенні деякого критичного значення P_c баричний коефіцієнт стрибкоподібно зменшує своє значення (рис. 3.2, 3.3 а, б). Так, для КТ з двошаровою оболонкою з радіусом ядра 2 нм (рис. 6а) баричний коефіцієнт зменшується від (15-17) меВ/кбар (залежно від товщини шарів оболонки КТ) до 11 меВ/кбар при значеннях тиску, більших за P_c . Такий характер залежності ширини забороненої зони від тиску визначається аналогічною залежністю енергії електрона (криві 1', 2', 3' на рис. 3.2 а). При тиску $P > P_c$ зміна енергії електрона в основному визначається деформацією матеріалу CdS, яка є незначною. Ширина забороненої зони та енергія дірки лінійно зростають при збільшенні тиску.



Рис. 3.2. Залежність ширини оптичної щілини (1, 2, 3) та енергії електрона (1', 2', 3') від величини всебічного тиску у КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS за різних значень радіуса ядра КТ ($R_0 = 2 \ нм$ (a); $R_0 = 2,4 \ нм$ (б)) та товщин шарів оболонок:

 $d_2 = a^{(2)}(1); \quad d_2 = 2a^{(2)}(2); \quad d_2 = 4a^{(2)}(3)$



Рис. 3.3. Залежність ширини оптичної щілини від величини всебічного тиску в КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS за різних значень радіуса ядра КТ ($R_0 = 2 \ HM$ (a); $R_0 = 2,4 \ HM$ (б); $R_0 = 4 \ HM$ (в)) та товщин шарів оболонок: $d_2 = a^{(2)}(1)$; $d_2 = 2a^{(2)}(2)$; $d_2 = 4a^{(2)}(3)$

Від товщини шарів оболонки баричний коефіцієнт залежить дуже мало. Однак зміна товщини шару оболонки CdS суттєво змінює значення критичного тиску P_c , за якого відбувається зміна величини баричного коефіцієнта. Для КТ з радіусом ядра 2 *нм* критичне значення тиску збільшується від 3,5 *кбар* до 9 *кбар* при збільшенні товщини шару оболонки CdS.

Для КТ з двошаровою оболонкою та радіусом ядра 2,4 *нм* (рис. 3.26) баричний коефіцієнт зменшується від (14-15) *меВ/кбар* (залежно від товщини шарів оболонки КТ) до (10-13) *меВ/кбар* при збільшенні тиску. Причому критичне значення тиску є більшим, ніж 24 *кбар*. Для КТ з радіусом ядра більшим, ніж 2,5 *нм*, баричний коефіцієнт залишається сталим при будь-яких значеннях тиску.

Для КТ з тришаровою оболонкою з радіусом ядра 2 *нм* (рис. 3.3 а) баричний коефіцієнт зменшується від 16 *меВ/кбар* до 4 *меВ/кбар* при тиску, більшому від P_c . У випадку тришарової оболонки баричний коефіцієнт практично не залежить від товщини шарів оболонки. Але збільшення товщини внутрішнього шару оболонки CdS зменшує критичний тиск від 12 *кбар* до 8 *кбар*. Це пояснюється збільшенням деформації стиску матеріалу ядра CdSe при збільшенні товщини шару CdS.

Порівнюючи рис. 3.2 а та 3.3 а, бачимо, що при значеннях тиску, менших за критичне значення P_c , значення баричного коефіцієнта практично не залежить від кількості шарів оболонки. А ось зменшення баричного коефіцієнта при перевищенні критичного тиску P_c є більш суттєвим для тришарової оболонки. У цьому випадку баричний коефіцієнт зменшується у 4 рази, а в аналогічному випадку для двошарової оболонки – тільки в 1,36–,55 раза.

При збільшенні радіуса ядра КТ баричний коефіцієнт при значеннях тиску, менших за критичне значення, зменшується несуттєво, а при тисках, більших за P_c , дещо збільшується. Так, при $R_0 = 2,4$ нм баричний коефіцієнт зменшується від (15,4-15,6) меВ/кбар (при $P < P_c$) до (10–13) меВ/кбар (при $P > P_c$).

Аналогічно, як і для двошарової оболонки, при радіусі ядра КТ більшому, ніж 2,5 *нм*, баричний коефіцієнт залишається сталим за будьяких значень тиску (рис. 3.3 в). Причому, збільшення радіуса ядра призводить до монотонного незначного зменшення баричного коефіцієнта. Зокрема, при $R_0 = 4 \ hm$ баричний коефіцієнт дорівнює 14 *меВ/кбар* незалежно від товщини оболонки.

Для КТ ядро-CdSe / двошарова оболонка-ZnS/CdS при збільшенні радіуса ядра спостерігається монотонне зменшення ширини оптичної щілини за будь-яких значень тиску та будь-якій товщині різних шарів оболонок. Водночас для КΤ ядро-CdSe / тришарова оболонка-ZnS/CdS/ZnS за певних значень тиску можливий зворотний ефект (рис. 3.4). Так, при 16,5 *кбар* та товщині шарів оболонок $d_1 = d_3 = 4a^{(1)}$, $d_2 = a^{(2)}$ ширини оптичних щілин КТ з радіусом ядра 2 нм та 2,4 нм є однаковими (3,145 еВ) (рис. 3.3 а, б). При тиску, більшому, ніж 16,5 кбар, залежність ширини оптичної щілини КТ від радіуса ядра має немонотонний характер (рис. 3.4). Такий ефект пояснюється зменшенням баричного коефіцієнта для малих ядер при значеннях тиску, більших за критичне значення.



Рис. 3.4. Залежність ширини оптичної щілини у КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS від радіуса ядра за різних значень тиску: P = 0 (1); $P = 15 \kappa \delta a p$ (2); $P = 20 \kappa \delta a p$ (3)

3.3. Баричний коефіцієнт квантових точок CdSe

Баричний коефіцієнт *К* для КТ CdSe з багатошаровою оболонкою ZnS/CdS/ZnS визначається трьома складовими:

$$K = \frac{\partial E_{10}^{(e)}}{\partial P} + \frac{\partial E_{10}^{(h)}}{\partial P} + \frac{\partial E_{g}^{(0)}}{\partial P},$$

де $E_{10}^{(e)}$, $E_{10}^{(h)}$ – енергія електрона та дірки в основному стані, відповідно.

При перевищенні деякого критичного значення P_c баричний коефіцієнт різко зменшує своє значення. Для КТ з тришаровою оболонкою з радіусом ядра 2 *нм* баричний коефіцієнт зменшується від 16 *меВ/кбар* до 4 *меВ/кбар* при тиску, більшому за P_c .

Цей ефект (стрибкоподібна зміна баричного коефіцієнта) пояснюється тим, що за відсутності тиску або за низьких тисків сферична квантова яма ядра CdSe глибша, ніж квантова яма у шарі CdS, і, відповідно, електрон локалізується в ядрі CdSe.

Підвищення тиску призводить до зміщення вгору дна зони провідності матеріалу ядра КТ і, відповідно, електрон може перебувати у матеріалі CdSe або CdS. Оскільки тиск дуже мало змінює деформацію CdS, подальше підвищення тиску практично не впливає на положення енергетичного рівня електрона в основному стані.

Збільшення товщини внутрішнього шару CdS тришарової оболонки призводить до зниження критичного тиску, що пов'язано з пониженням рівня електрона в ямі CdS.

Зміна товщини шарів ZnS майже не змінює значення критичного тиску.

Збільшення кількості шарів в оболонці призводить до того, що баричний коефіцієнт слабко залежить від радіуса ядра КТ. Так, для КТ CdSe / ZnS/CdS/ZnS з товщиною шару оболонки $2a^{(1)}$, $2a^{(2)}$, $10a^{(3)}$ збільшення радіуса ядра від 20 Å до 100 Å спричиняє зменшення баричного коефіцієнта лише на 0,2 меВ/кбар.

3.4. Моделювання пружної та електростатичної взаємодії молекул HSA з KT ядро-CdSe / багатошарова оболонка-ZnS/CdS/ZnS

Розглядається сферична КТ CdSe / ZnS/CdS/ZnS з тришаровою оболонкою з радіусом ядра R_0 та товщиною *i*-ого шару оболонки $d_i = R_i - R_{i-1}$ (i = 1, 2, ... n), яка не взаємодіє з іншими КТ та взаємодіє з молекулами альбуміну (рис. 3.5). Самоузгоджений перерозподіл концентрації електричних зарядів у КТ призводить до виникнення на її поверхні неоднорідного електричного поля *E*. Результатом взаємодії цього електричного поля з дипольними молекулами HSA є виникнення на поверхні квантових точок тиску. Цей тиск визначається рівнянням:

$$P = \frac{N}{4\pi R_3^2} p \frac{dE}{dr} \Big|_{r=R_3},$$
(3.13)



Рис. 3.5. Модель КТ виду ядро/багатошарова оболонка, яка взаємодіє з молекулами альбуміну

де N – кількість молекул альбуміну крові на поверхні КТ; p – дипольний момент молекули альбуміну; R_3 – радіус зовнішнього шару оболонки. Тоді поверхневу концентрацію молекул HSA (враховуючи їх ефективний розмір) можна розрахувати за формулою:

$$n_s = \frac{N}{4\pi R_3^2 - NS_A},$$

де S_A – ефективний переріз молекули HSA; $S_A = 9 \cdot 10^{-14} c M^{-2}$ [115].

Тепер перепишемо формулу (3.13) наступним чином:

$$P = \frac{n_s}{1 + n_s S_A} p \frac{dE}{dr} \Big|_{r=R_3}.$$
 (3.14)

Для граничного випадку за умови, що поверхнева концентрація HSA $n_s \rightarrow \infty$, отримуємо, що $\frac{N}{4\pi R_3^2} \rightarrow \frac{1}{S_A}$.

Визначимо напруженість електричного поля в ядрі та оболонці КТ за допомогою методу самоузгодженого електрон-деформаційного зв'язку [116]. Нехай КТ заряджена негативно і середня концентрація електронів дорівнює n_0 . Електрони локалізуються у ядрі квантової точки CdSe і навпаки, в оболонці ZnS спостерігається їх зменшення порівняно із середнім значенням. Аналогічна картина спостерігається і для випадку тришарової та двошарової оболонки. У випадку тришарової оболонки в обох шарах ZnS спостерігається недостача електронів. Тобто у будь-якому випадку самоузгоджений перерозподіл електронів призводить до того, що ядро заряджене негативно, а зовнішній шар (ZnS) – позитивно.

Для того, щоб знайти деформацію $\varepsilon^{(i)}$ матеріалу ядра та оболонки КТ, концентрацію електрично-заряджених частинок $n^{(i)}(r)$, напруженість електричного поля та електростатичний потенціал $\varphi^{(i)}(r)$, необхідно розв'язати самоузгоджену систему рівнянь:

1) рівняння механічної рівноваги, з якого визначається зміщення атома $u_r^{(i)}$ в ядрі (i = 0) та оболонці (i = 1, 2, 3)

$$\vec{\nabla} \operatorname{div} \vec{u} = 0 \tag{3.15}$$

з такими граничними умовами:

$$\begin{cases} 4\pi R_0^2 \left(u_r^{(i+1)} |_{r=R_i} - u_r^{(i)} |_{r=R_i} \right) = \Delta V^{(i)}, \\ \sigma_{rr}^{(i)} |_{r=R_i} + P_L^{(i)}(R_i) = \sigma_{rr}^{(i+1)} |_{r=R_i} + P_L^{(i+1)}(R_i), \quad i = 0, 1, 2, \\ \sigma_{rr}^{(n)} |_{r=R} + P_L^{(n)}(R) = -P; \end{cases}$$

де $\sigma_{rr}^{(i)}$ – механічна напруга; $\Delta V^{(i)} = f^{(i)} \cdot 4\pi \left(R_i^3 - R_{i-1}^3\right)$ – локальне збільшення (зменшення) об'єму КТ біля відповідних гетеромеж, обумовлене невідповідністю сталих ґраток; $f^{(i)} \approx \frac{a^{(i+1)} - a^{(i)}}{a^{(i)}}$ $(a^{(i)} - \text{сталі})$

кристалічних ґраток); $P_L^{(i)}(R_i) = \frac{2\gamma^{(i)}}{R_i} -$ тиск, обумовлений кривизною

поверхонь, $\gamma^{(i)} = \frac{\gamma^{(i)}_{bulk}}{1 + \frac{2\delta}{R_i}}.$

2) рівняння Шредінгера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^{*(i)}}\Delta + W^{(i)}(r) - e\varphi^{(i)}(r)\right]\Psi_n^{(i)}(r) = E_n\Psi_n^{(i)}(r)$$
(3.16)

з межовими умовами, які забезпечують неперервність хвильової функції та густину потоку ймовірності, де $m^{*(i)}$ – ефективні маси електрона у різних шарах гетероструктури;

$$W^{(i)}(r) = \begin{cases} 0, & i = 0\\\\ \Delta E_c^{(i)} - a_c^{(0)} \varepsilon^{(0)} + a_c^{(i)} \varepsilon^{(i)}, & i = 1, 2, 3; \end{cases}$$

 $\Delta E_c^{(i)} = \chi_0 - \chi_i; \quad \chi_i$ електронна спорідненість ядра та шарів, що контактують; $a_c^{(i)}$ – стала гідростатичного потенціалу зони провідності [43];

 $\boldsymbol{\varepsilon}^{(i)} = \boldsymbol{\varepsilon}_{rr}^{(i)} + \boldsymbol{\varepsilon}_{\varphi\varphi}^{(i)} + \boldsymbol{\varepsilon}_{\theta\theta}^{(i)}.$

При розв'язуванні використовується сферична система координат. Тому

$$\varepsilon_{rr}^{(i)} = \frac{du_r}{dr},$$

$$\varepsilon_{\varphi\varphi}^{(i)} = \varepsilon_{\theta\theta}^{(i)} = \frac{u_r}{r}.$$

3) формула, з якої визначається концентрація електронів $n^{(i)}(r)$:

$$n^{(i)}(r) = \sum_{n} \frac{\Psi_{n}^{(i)*}(r)\Psi_{n}^{(i)}(r)}{\exp\left(\frac{\beta_{0}(E_{n}-\mu)}{k_{B}T}\right) + 1},$$
(3.17)

де *µ* – хімічний потенціал;

4) рівняння Пуассона для знаходження електростатичного потенціалу $\varphi^{(i)}(r)$

$$\Delta \varphi^{(i)}(r) = \frac{e}{\varepsilon_d^{(i)} \varepsilon_0} (n^{(i)}(r) - n_0)$$
(3.18)

з межовими умовами

$$\begin{cases} \varphi^{(i)}|_{r=R_{i}} = \varphi^{(i+1)}|_{r=R_{i}}, \\ \varepsilon_{d}^{(i)} \frac{d\varphi^{(i)}}{dr}|_{r=R_{i}} = \varepsilon_{d}^{(i+1)} \frac{d\varphi^{(i+1)}}{dr}|_{r=R_{i}}, \quad i = 0, 1, 2 \end{cases}$$

Тут $\varepsilon_d^{(i)}$ – діелектрична проникність;

5) рівняння електронейтральності

$$\frac{1}{V_V} (r) dV = n_0.$$
 (3.19)

Рівняння (3.14)–(3.19) були розв'язані за допомогою методу ітерацій. На першому етапі рівняння (3.15) та (3.16) були розв'язані без урахування тиску *P* та було знайдено розподіл електричного поля у нульовому наближенні. На наступному етапі визначався тиск *P* та напруженість електричного поля з урахуванням пружної взаємодії. Похибка величин, визначених у першій та другій ітерації, не перевищувала 11 %.

3.5. Дослідження впливу HSA на ширину оптичної щілини КТ ядро-CdSe / багатошарова оболонка-ZnS/CdS/ZnS

На рис. 3.6 представлено результати досліджень залежності тиску, результатом електростатичної взаємодії між КΤ виду який € ядро-оболонка CdSe / ZnS/CdS/ZnS та молекулами HSA, від середнього значення концентрації квазічастинок за радіуса ядра $R_0 = 2 \ \text{нм}$. На рис. 3.7 представлено залежність тиску від радіуса ядра наночастинки. Зростання величини концентрації електронів є причиною збільшення тиску на поверхню наночастинки у результаті електростатичного притягання молекул HSA. У випадку, коли концентрація електронів є невеликою $(n_0 < 9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3})$ тиск зростає досить швидко. Це можна пояснити великою чутливістю кристалічної ґратки до механічної напруги при частковому заповненні електронами зони провідності.

Як видно з рис. 3.6, 3.7, при малій товщині зовнішнього шару оболонки існує доволі великий тиск, який може деформувати наночастинку. Так, за $d_3 = 2a^{(3)}$ тиск приймає значення більші, ніж 5,9 *кбар* $(n_s = 3.9 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2})$, крива 1 на рис. 3.6 а), а за $d_3 = 6a^{(3)}$ тиск є меншим, ніж 2,3 *кбар* (крива 2 на рис. 3.6а). Також видно, що збільшення товщини внутрішнього шару оболонки практично не змінює тиск. Зростання поверхневої концентрації НSA є причиною збільшення тиску на квантову точку (рис. 3.6, 3.7). Тобто у цьому випадку зростає пружна енергія взаємодії HSA та KT.

Із збільшенням ядра тиск на поверхню КТ збільшується, якщо товщина зовнішнього шару оболонки $d_3 > 4 \cdot a^{(3)}$ (рис. 3.6, криві 2–4) і немонотонно змінюється при малій товщині зовнішньої оболонки $(d_3 \le 4 \cdot a^{(3)})$ (рис. 3.7, крива 1), незалежно від поверхневої концентрації HSA.





за різних значень товщини зовнішнього шару ZnS:

$$d_3 = 2a^{(3)}$$
 (крива 1); $d_3 = 6a^{(3)}$ (крива 2); $d_3 = 12a^{(3)}$ (крива 3);

 $d_3 = 20a^{(3)}$ (крива 4) при $d_1 = 2a^{(1)}$, $d_2 = 2a^{(2)}$, $R_0 = 2$ нм та за різної поверхневої концентрації альбуміну: $3.9 \cdot 10^{13}$ см⁻² (a) та 10^{14} см⁻² (б)





$$d_3 = 2a^{(3)}$$
 (крива 1); $d_3 = 6a^{(3)}$ (крива 2);
 $d_3 = 12a^{(3)}$ (крива 3); $d_3 = 20a^{(3)}$ (крива 4)
при $d_1 = 2a^{(1)}, d_2 = 2a^{(2)}, n_0 = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ та за різної поверхневої
концентрації альбуміну: $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (*a*) та 10^{14} см^{-2} (*б*)

На рис. 3.8 відображено результати досліджень деформації КТ CdSеядро / ZnS/CdS/ZnS-оболонка залежно від величини поверхневої густини молекул сироваткового альбуміну при $n_0 = 1,5 \cdot 10^{18} cm^{-3}$. Характер залежності деформації визначається аналогічною характеристикою тиску. Важливо зазначити, що найбільше деформується ядро квантової точки. Це можна пояснити його малим розміром. Внутрішній шар CdS тришарової оболонки практично не деформується. Збільшення розміру ядра від 2 *нм* (рис. 3.8 а) до 7 *нм* (рис. 3.8 б) на деформацію практично не впливає.

Для визначення закономірності зміни деформації квантової точки залежно від структури її оболонки при електростатичній та пружній взаємодії було визначено деформацію CdSe/ZnS при різних значеннях концентрації HSA та різних значеннях радіуса ядра квантової точки (рис. 3.9). Залежність деформації від концентрації HSA у КТ з одношаровою оболонкою має схожий характер до відповідної залежності у КТ з тришаровою оболонкою.



Рис. 3.8. Залежність деформації ядра КТ (крива 1) та шарів оболонки (крива 2 (ZnS-внутрішній шар оболонки), крива 3 (CdSшар оболонки), крива 4 (ZnS-зовнішній шар оболонки)) у КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS від поверхневої концентрації альбуміну за різних радіусів ядра КТ: $R_0 = 2 \ нM(a); R_0 = 6 \ нM(b)$
шарів спостерігається При зменшенні зменшення механічної внаслідок напруги, яка виникає електростатичної та електрондеформаційної взаємодії. Зокрема, у КТ CdSe/ZnS з ядром 1,9 нм (рис. 3.9 а) деформація ядра CdSe зменшується в 5,7 разів, порівняно з квантовою точкою ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS (рис. 3.8 a) 3a поверхневої концентрації HSA $n_s = 1.9 \cdot 10^{14} \ cm^{-2}$.

Встановлені закономірності можуть бути використані з метою цілеспрямованого керування оптичними властивостями нанобіокомплексів КТ/HSA. За зміни радіусів окремого шару оболонки, чи їх структури, за різної концентрації квантових наночастинок та HSA значення деформації буде варіювати у широкому інтервалі. А це, своєю чергою, змінить зонну структуру наночастинки.

Також збільшивши радіус ядра квантової точки CdSe/ZnS, можна значно збільшити деформацію (рис. 3.9 б). Це можна пояснити тим, що у цьому випадку відбувається збільшення концентрації носіїв заряду в оболонці, збільшення неоднорідності електричного поля на поверхні КТ, а отже, і збільшення механічного тиску на поверхні квантової точки.

У квантовій точці CdSe без оболонки за великої поверхневої концентрації HSA ($n_s = 1.9 \cdot 10^{14} cm^{-2}$) деформація є меншою, ніж 0,0009.



Рис. 3.9. Залежність деформації ядра КТ (крива 1) та оболонки (крива 2) у КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS від поверхневої концентрації альбуміну за різних радіусів ядра КТ: $R_0 = 2 \ нM(a); \ R_0 = 6 \ hM(b)$

Отже, якщо збільшити кількість шарів оболонки, то можна значно збільшити деформацію внаслідок взаємодії КТ із сироватковим альбуміном. Зміна концентрації альбуміну у крові людини відіграє важливу роль у діагностиці серцево-судинних захворювань чи печінкової недостатності [117]. Також пониження вмісту НЅА може виникати при хронічному гепатиті та цирозі печінки. Це доводить, що встановлення рівня НЅА є актуальним завданням [117]. Таким чином, дослідження закономірностей енергетичного зміщення країв дозволених зон залежно від концентрації сироваткового альбуміну становить підґрунтя для побудови біонаносенсорів визначення концентрації альбуміну.

На рис. 3.10 представлено енергетичний зсув краю зони провідності в ядрі та шарах оболонки у КТ CdSe / ZnS/CdS/ ZnS за зміни концентрації HSA.

При збільшенні концентрації HSA спостерігається зміщення вгору дна зони провідності для будь-якого матеріалу квантової точки. Це, своєю чергою, завжди збільшує ширину забороненої зони незалежно від розмірів ядра квантової точки. Це можна пояснити комплексною дією двох чинників: 1) збільшенням деформації стиску квантової точки у результаті притягання молекул HSA; 2) значення сталих гідростатичного потенціалу зони провідності для напівпровідників A^2B^6 є від'ємними ($a_c < 0$). Енергетичне зміщення краю зони провідності у квантовій точці CdSe / ZnS/CdS/ZnS є великим і може сягати 38 меВ за $n_s = 1.9 \cdot 10^{14} cm^{-2}$ Цe (рис. 3.10). повинно проявитися залежності інтенсивності на фотолюмінесценції нанобіокомплексів КТ/HSA від довжини хвилі. Збільшення розмірів ядра нанобіокомплексу квантової точки i3 сироватковим альбуміном майже не зміщує дно зони провідності (рис. 3.10 б).



Рис. 3.10. Зсув дна зони провідності в ядрі КТ (1) та шарах оболонки ((2) (ZnS-внутрішня оболонка), (3) (CdS), (4) (ZnS-зовнішня оболонка))
у квантовій точці ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ ZnS від поверхневої концентрації альбуміну
за різних радіусів ядра КТ: R₀ = 2 нм (а); R₀ = 6 нм (б)

Якщо кількість шарів оболонки КТ зменшувати, то спостерігатимемо зниження механічного тиску, спричинене альбуміном. Це призводить до зменшення величини зміщення дна зони провідності (рис. 3.11).



Рис. 3.11. Залежність зсуву дна зони провідності в матеріалах ядра (1) та оболонки (2) в КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS від поверхневої концентрації альбуміну за різних радіусів ядра КТ: $R_0 = 1,9 \ нм$ (*a*); $R_0 = 5,9 \ нм$ (*б*)

Зокрема, при поверхневій концентрації сироваткового альбуміну $(n_s = 1,9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2})$ у KT CdSe/ZnS за радіуса ядра 1,9 *нм* енергетичний зсув краю зони провідності CdSe не перевищує 5 *меВ* (рис. 3.11 а). При збільшенні розміру ядра спостерігається збільшення такого зміщення до 16 *меВ* за радіуса ядра 5,9 *нм* (рис. 3.11 б). Такий результат добре узгоджується з експериментальними даними спектральної залежності інтенсивності фотолюмінесценції для KT з одношаровою оболонкою, наведеними у роботах [118, 119], де показано, що в біонанокомплексі КТ/HSA при зменшенні концентрації KT (збільшенні поверхневої концентрації HSA) максимум інтенсивності зсувається в область коротких хвиль на (4-9) *нм*.

На рис. 3.12 представлено результати досліджень деформації (рис. 3.12 *a*) та зміщення краю зони провідності (рис. 3.12 *б*) квантової точки CdSe від концентрації HSA за різних розмірів квантової точки.

У квантовій точці CdSe за поверхневої концентрації HSA $n_{\rm s} = 1,9 \cdot 10^{14} \, cm^{-2}$ деформація є меншою 0,0009. Це можна пояснити незначною зміною електричного поля біля поверхні квантової точки. За таких умов зміщення дна зони провідності у КТ без оболонки не 2,9 меВ. Цi збігаються перевищує результати 3 результатами експериментальних вимірювань у роботах [6, 9], де встановлено, що ріст призводить зсуву концентрації HSA не до піку інтенсивності фотолюмінесценції або краю поглинання у нанобіокомплексах КТ/HSA.

З аналізу проведених досліджень можна зробити висновок, що ще одним позитивним аспектом застосування тришарової оболонки є незначна залежність зсуву дна зони провідності під впливом деформації від розміру наночастинки (рис. 3.10 а та 3.10 б).



Рис. 3.12. Залежність деформації (а)

та зсуву дна зони провідності (б) КТ CdSe (без оболонки) від поверхневої концентрації альбуміну за різних радіусів КТ: $R_0 = 1,9 \ \text{нм}(1); \ R_0 = 3,9 \ \text{нм}(2); \ R_0 = 5,9 \ \text{нм}(3); \ R_0 = 7,9 \ \text{нм}(4)$

Наведений результат є принциповим, щоб запобігти розширенню спектральної лінії (збільшенню дисперсії довжини хвилі) при сильній взаємодії квантової точки та HSA. У низці наукових робіт показано, що наявність HSA є причиною розширення максимуму інтенсивності фотолюмінесценції у квантових точках з одношаровою оболонкою [3]. Як показали теоретичні розрахунки, наявності лише за одного шару збільшення діаметра ядра від 3,8 нм до 11,8 нм є причиною росту електрон-деформаційного зсуву провідності у 2,9 раза дна зони (рис. 3.11а та 3.11б).

Причина існування великих деформацій квантової точки при її взаємодії із сироватковим альбуміном крові людини – це великий дипольний момент молекули HSA. Дипольний момент молекули HSA є в 265 разів більшим за аналогічну величину для води і у 59 разів – за дипольний момент молекули NaCl.

Побудована електрон-деформаційна теорія нанобіокомплексу, окрім тиску внаслідок електростатичної взаємодії КТ та HSA, бере до уваги і внутрішні чинники (незбігання сталих ґраток гетеросистеми і тиск, обумовлений кривизною поверхні). Таким чином, описану модель можна використовувати і для вивчення нанобіокомплексів на основі гетероструктур із великими значеннями параметра невідповідності сталих ґраток та суттєвим електрон-деформаційним зв'язком, для дослідження електрон-деформаційних ефектів у квантових точках з адатомами, наприклад, молекулами лікарських препаратів.

3.6. Висновки до розділу 3

- Побудовано модель сферичної квантової точки виду ядро 1. багатошарова оболонка, яка зазнає зовнішнього всебічного тиску з невідповідності параметрів урахуванням ґраток шарів, шо контактують, та тиску, обумовленого кривизною поверхні. У межах методу деформаційного потенціалу досліджено вплив зовнішнього КΤ ядро-CdSe / оболонкана енергетичну структуру тиску ZnS/CdS/ZnS. Показано, що, змінюючи товщину оболонок та величину тиску, можна у широкому діапазоні змінювати ширину оптичної щілини квантової точки.
- 2. Встановлено, що у випадку малих ядер КТ (менших, ніж 2,5 нм), залежно від величини всебічного тиску, можуть спостерігатися два інтервали зміни ширини оптичної щілини: при малих тисках швидке зростання ширини оптичної щілини (15,4–15,6) меВ/кбар та повільне зростання при тисках, більших за критичне значення ((3–4) меВ/кбар). Такий ефект пояснюється тим, що за відсутності тиску або малих тисках сферична квантова яма ядра CdSe є глибшою, ніж квантова яма у шарі CdS, і, відповідно, електрон локалізується в ядрі CdSe. Збільшення тиску призводить до зсуву вгору дна зони провідності матеріалу ядра КТ, а тому електрон може перебувати у матеріалі CdSe або CdS. Оскільки тиск дуже мало змінює деформацію CdS, то й подальше збільшення тиску дуже мало змінює положення електронного рівня в основному стані.
- 3. Відомо, що унікальними властивостями володіють тільки системи з однорідними за розмірами та формою КТ. Це пов'язано з тим, що

навіть незначна відмінність у розмірі призводить до розмиття енергетичного спектру. У межах проведених досліджень встановлено, що за певної величини тиску можна забезпечити однакову ширину оптичної щілини для КТ з різними радіусами ядер.

- На основі методу самоузгодженого електрон-деформаційного зв'язку побудовано модель квантової точки з багатошаровою оболонкою, яка взаємодіє з молекулами HSA та адатомами кисню.
- 5. Встановлено закономірності зміни зонної структури біонанокомплексу КТ з багатошаровою оболонкою з НЅА при зміні геометричних розмірів і структури квантової точки (кількості шарів оболонки) та поверхневої концентрації НЅА. Показано, що збільшення поверхневої концентрації НЅА призводить до підвищення краю зони провідності.
- 6. Встановлено закономірності зміни ширини оптичної щілини КТ з багатошаровою оболонкою залежно від концентрації адсорбованих атомів кисню. Показано, що збільшення концентрації адсорбованих атомів кисню на поверхні КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS призводить до короткохвильового зсуву довжини хвилі випромінювання.

РОЗДІЛ 4. Деформаційні ефекти у напівпровідникових квантових точках з ізовалентною домішкою та біонанокомплексах на їх основі

4.1. Вступ

Незважаючи на всі позитивні ефекти використання КТ у медицині, клітинами, взаємодія біонанокомплексів живими лікарськими 3 адсорбованим киснем призводить препаратами, до погіршення ïх спектральних характеристик (розширення спектральних ліній, збільшення енергії кванта випромінювання) [120–123]. У роботі [120] показано, що КТ можуть спричинити зміни на рівні білків, включаючи зміни розгортання та тривимірної структури, які можуть перешкоджати виконанню білками своїх фізіологічних функцій і, отже, обмежувати використання кон'югатів КТ-білок in vivo. Крім того, ці зміни можуть викликати небажані клітинні активації різних наслідки, ефект наприклад, сигнальних шляхів. Розв'язати цю проблему можна шляхом введення домішки у КТ.

Легування квантових точок істотно впливає на їхні електронні, магнітні та оптичні властивості і розширює сферу їх застосування [123, 124]. В останні роки був розроблений новий підхід до керування гетероструктур напівпровідниковими властивостями 3 квантовими точками. Підхід базується на введенні у КТ одиничного атома домішки. Ця проблема є перспективною для сучасної оптоелектроніки, зокрема, для виробництва одноелектронних пристроїв [125]. Унікальні властивості структур КТ проявляються тільки тоді, коли КТ мають максимально однорідні розміри й форму, а масив КТ має високу щільність. Тому основною проблемою отримання КТ є контроль їхньої морфології: середнього розміру, щільності, однорідності тощо. Ізовалентне легування наноматеріалів є важливою технікою для виконання багатьох практичних завдань.

Легування напівпровідникової квантової точки лише одним атомом домішки може повністю змінити її фізичні властивості [124].

Так, у роботі [126] показано, що легування КТ CdSe домішкою Mn^{2+} , яка заміщує Cd²⁺, збільшує максимум інтенсивності фотолюмінесценції та зсуває його в область довгих хвиль. Такі КТ можуть стати оптимальними фотолюмінесцентними мітками при створенні систем діагностики та лікування раку. Окрім цього, домішки можуть проникати у КТ неконтрольовано, внаслідок взаємодії з біологічними об'єктами [127].

Незважаючи на те, що ізовалентні домішки не змінюють концентрацію носіїв заряду, вони можуть змінювати зонну структуру квантових точок. В основному це пов'язано з тим, що домішки є центрами деформації, яка призводить до локального зсуву дна зони провідності (вершини валентної зони). А це, своєю чергою, призводить до зміни енергії електрона й дірки та, відповідно, енергії кванта, що випромінюється, наприклад, енергії рекомбінаційного випромінювання [42].

На сьогодні відсутня теорія, яка б адекватно описувала деформаційні ефекти у легованій ізовалентною домішкою КТ з багатошаровою оболонкою та біонанокомплексах на її основі. У роботах [11] теоретично досліджено вплив зовнішнього тиску та температурних напружень на зонну структуру квантових точок. Але запропонована модель не враховує локальних пружних деформацій, які можуть створювати окремі одиничні домішки. У роботі [128] проведено комплексні теоретичні дослідження впливу домішки на енергетичний спектр квазічастинок у КТ виду ядрооболонка. Але запропонована модель має суттєвий недолік, який полягає у неврахуванні йонного радіуса домішки і, відповідно, наявності пружних полів в її околі. Також в ряді робіт [129, 130] досліджено тільки роль невідповідності параметрів ґраток у перебудові зонної структури КТ з багатошаровою оболонкою. У роботі [112] розроблено модель КТ, яка взаємодіє з альбуміном крові людини, але не передбачає наявності домішки у КТ. Наявність одиничної нейтральної домішки може суттєво змінити напружений стан КТ і, відповідно, її зонну структуру, особливо при невеликих розмірах ядра.

Таким чином, дослідження впливу ізовалентного легування КТ CdSe з багатошаровою оболонкою та біонанокомплексів на їх основі на енергетичний спектр електронів та дірок є актуальною проблемою. Розв'язання такої задачі вимагає побудови теоретичної моделі впливу деформації, нейтральна яку створює домішка, на енергію випромінювання, відповідає рекомбінаційного що між переходу основними станами електрона та дірки у КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS та біонанокомплексі КТ – HSA.

4.2. Деформація легованої ізовалентною домішкою КТ, що взаємодіє з HSA

Розглянемо сферичну КТ CdSe/ZnS/CdS/ZnS з тришаровою оболонкою з радіусом ядра R_0 та товщинами *i*-ого шару оболонки $d_i = R_i - R_{i-1}$ (i = 1, 2, ..., n), яка не взаємодіє з іншими КТ та взаємодіє з молекулами альбуміну і містить в центрі ядра ізовалентну домішку.

Для визначення деформації матеріалів ядра та оболонки потрібно розв'язати рівняння механічної рівноваги:

$$\vec{\nabla} \operatorname{div} \vec{u} = -D_1 \cdot \vec{F}^{(1)}(\vec{r}), \qquad (4.1)$$

$$\vec{F}^{(1)} = \frac{2\Delta\Omega}{3\pi^{3/2}} \left(C_{11}^{(1)} + 2C_{12}^{(1)} \right) \frac{1}{r_0^5} r e^{-\frac{r^2}{r_0^2}} \vec{n},$$

де $\vec{F}^{(1)}$ – об'ємна сила, створена однією домішкою; $\Delta \Omega$ – зміна об'єму КТ під впливом домішки; r_0 – ефективний радіус домішкового атома.

1) Для домішки заміщення:

$$\Delta\Omega = 4\pi (r_i^3 - r_{\rm Cd}^3)/3, \tag{4.2}$$

2) для домішки впровадження:

$$\Delta\Omega = 4\pi r_a^3 / 3, \tag{4.3}$$

де r_{Cd} , r_a – йонний радіус Cd²⁺ та радіус домішкового атома, відповідно.

Взаємодія КТ з HSA призводить до виникнення на її поверхні додаткового тиску:

$$P = \frac{n_s}{1 + n_s S_A} p \frac{dE}{dr} \Big|_{r=R_3},$$
(4.4)

де n_s , S_A , p – поверхнева концентрація HSA, ефективний переріз та дипольний момент молекули HSA, відповідно; E – напруженість неоднорідного електричного поля, що виникає в результаті перерозподілу заряду у КТ; R_3 – радіус зовнішнього шару оболонки. Наявність цього тиску враховано у граничних умовах (3.15).

Йони Mn^{2+} мають радіуси за значенням менші, але дуже близькі до йонного радіуса Cd^{2+} . Тому у випадку дефектів заміщення деформаційні ефекти будуть несуттєвими (формула (4.2)). Розрахунки деформації проводились для домішки заміщення Ca^{2+} і міжвузлових атомів Mn та Cu.

На рис. 4.1 приведено просторовий розподіл деформації ядра CdSe з нейтральною міжвузловою домішкою Cu у KT з оболонкою ZnS/CdS/ZnS без HSA (1) та при взаємодії з HSA (2, 3, 4) за різних радіусів ядра при $d_i = 2a_i$. Наявність домішки на деформацію шарів оболонки не впливає.

Таблиця 4.1. Йонні (атомні) радіуси

Йон (атом)	Cd^{2+}	Ca ²⁺	Mn	Cu
Радіус йона (атома), нм	0.096	0.132	0.179	0.128

Деформація, створена міжвузловим дефектом, є деформацією розтягу, яка частково компенсує стиск у центрі ядра КТ, обумовлений невідповідністю параметрів ґраток матеріалів, щт контактують, та дією HSA. На відстані, більшій, ніж 0,5 нм від центру КТ, вплив домішки на деформацію Збільшення поверхневої концентрації відсутній. HSA призводить ДО виникнення більшого градієнта деформації (більш стрімкого росту деформації стиску) біля центру КТ. При збільшенні радіуса ядра CdSe градієнт деформації в околі центру КТ зменшується (рис. 4.1 б). Так, при $R_0 = 2 \ нM$ і $n_s = 2 \cdot 10^{14} \ cM^{-2}$ деформація зменшується на 0,024 (від -0,116 до -0,14) (крива 4, рис. 4.1 а), а при $R_0 = 6$ нм тільки на 0,018 (крива 4, рис. 4.1 б).





На рис. 4.2 показано координатну залежність деформації у КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS (1) та біонанокомплексі КТ – HSA (2-4) за наявності різних нейтральних домішок у центрі КТ. У випадку домішки Ca²⁺, яка заміщує Cd²⁺ (крива 3), деформація розтягу не може компенсувати деформацію стиску, створену HSA. Наявність міжвузлових атомів Cu (4) чи Mn (5) у центрі КТ створює деформацію розтягу більшу, ніж стиск, внаслідок наявності альбуміну. При збільшенні радіуса ядра цей ефект послаблюється (рис. 4.2 б).



Рис. 2. Координатна залежність деформації ядра CdSe при різних домішках: без домішки та альбуміну (1), без домішки (2), атом заміщення Ca²⁺ (3), міжвузловий атом Cu (4), міжвузловий атом Mn (5) та за різних радіусів ядра KT: $R_0 = 2 \ \text{нм}(a)$; $R_0 = 6 \ \text{нм}(b)$

4.3. Вплив електрично неактивної домішки на ширину оптичної щілини біонанокомплексу ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS – HSA

Енергетичний зсув країв дозволених зон під впливом деформації: $\Delta E_c^{(i)} = a_c^{(i)} \varepsilon^{(i)}, \quad \Delta E_v^{(i)} = a_v^{(i)} \varepsilon^{(i)}. \quad (4.7)$

На рис. 4.3а схематично зображено зонну структуру КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS (суцільна лінія) за відсутності HSA і електрично неактивної домішки та зонну структуру відповідних об'ємних матеріалів (пунктирна лінія). За наявності HSA та домішки зонна структура змінюється і має вигляд, представлений на рис. 4.36 рис. 4.3в.



Рис. 4.3. Зонна структура квантової точки ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS (суцільна лінія) за відсутності HSA та електрично неактивної домішки і відповідних об'ємних матеріалів (пунктирна лінія) (а) та за наявності ізовалентної домішки і HSA (б, в)

Потенціальна енергія електрона й дірки $U^{(e,h)}(r)$ у КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS з урахуванням деформацій, створених домішкою та HSA:

$$U^{(e,h)}(r,t) = \begin{cases} 0, & 0 \le r \le R_0 \\ V_1^{(e,h)}, & R_0 \le r \le R_1 \\ V_2^{(e,h)}, & R_1 \le r \le R_2 \\ V_3^{(e,h)}, & R_2 \le r \le R_3 \end{cases}$$
(4.8)

де $V_i^{(e)} = \Delta E_c^{(i)}(0) - a_c^{(0)} \varepsilon^{(0)} + a_c^{(i)} \varepsilon^{(i)}; V_i^{(h)} = \Delta E_v^{(i)}(0) + a_v^{(0)} \varepsilon^{(0)} - a_v^{(i)} \varepsilon^{(i)}.$

Енергетичний спектр $E_{nl}^{(e,h)}$ електрона й дірки визначаються відповідними межовими умовами:

$$\begin{cases}
 R_{i_{nl}}^{(e,h)}(r)_{r=R_{i}} = R_{i+1_{nl}}^{(e,h)}(r)_{r=R_{i}}; \\
 \frac{1}{m_{i}^{(e,h)}} \frac{dR_{i_{nl}}^{(e,h)}(r)}{dr}_{|r=R_{i}} = \frac{1}{m_{i+1}^{(e,h)}} \frac{dR_{i+1_{nl}}^{(e,h)}(r)}{dr}_{|r=R_{i}}; & i = 0, 1, 2. \end{cases}$$
(4.9)

Тоді ширина оптичної щілини КТ з електрично неактивною домішкою залежить від поверхневої концентрації HSA та визначається формулою:

$$E_{10} = E_{10}^{(e)}(n_s) + E_{10}^{(h)}(n_s) + E_g^{(0)}(n_s).$$
(4.10)

На рис. 4.4 наведено залежність ширини оптичної щілини КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS, легованої електрично неактивною домішкою, від поверхневої концентрації HSA за різних радіусів ядра CdSe при $d_i = 2a_i$. Така залежність повністю корелює з деформаціями, які створюють HSA та домішка. У будь-якому випадку збільшення концентрації HSA призводить до збільшення ширини оптичної щілини КТ. Це пояснюється тим, що альбумін створює деформацію стиску, що призводить до підвищення дна зони провідності та пониження вершини валентної зони. Домішка заміщення Ca²⁺ (йонний радіус Ca²⁺ більший, ніж відповідне значення Cd²⁺) і міжвузлові атоми Mn та Cu є центрами розтягу. Тому їх одиничне введення у КТ спричиняє локальний зсув країв дозволених зон ядра CdSe та зменшення ширини оптичної щілини.



Рис. 4.4. Залежність ширини оптичної щілини від поверхневої концентрації HSA KT ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS за різних значень радіуса ядра ($R_0 = 2 \ hm$ (a); $R_0 = 2.5 \ hm$ (б); $R_0 = 6 \ hm$ (в)) та різних домішок: без домішки та без HSA (лінія 1); без домішки (крива 2); з ізовалентною домішкою заміщення Ca²⁺ (крива 3); з міжвузловим атомом Cu (крива 4); з міжвузловим атомом Mn (крива 5)

Причому, при малих радіусах ядра КТ (рис. 4.4 а, б) наявність домішки може компенсувати збільшення ширини оптичної щілини внаслідок взаємодії з HSA. У цьому випадку існує критичне значення n_c поверхневої концентрації HSA, при перевищенні якого ширина оптичної щілини КТ, легованої нейтральною домішкою, стає більшою порівняно з КТ без HSA. Збільшення радіуса ядра КТ призводить до зменшення значення n_c . І при $R_0 = 6 \, hm$ (рис. 4 в) для будь-яких домішок ширина оптичної щілини нанокомплексу КТ – HSA криві 2–4) є більшою, ніж КТ без HSA. Це пояснюється тим, що роль деформації, створеної домішкою у КТ з великим радіусом ядра, є несуттєвою. Навпаки, деформація, створена тиском HSA, практично не залежить від радіуса ядра КТ з тришаровою оболонкою.

Окрім того, для великих ядер КТ (рис. 4.4 в) ширина оптичної щілини практично не залежить від виду нейтральної домішки і є майже такою ж самою, як і в нелегованій КТ. Для КТ з розміром ядра (2–3) *нм* така відмінність є суттєвою. Так, у випадку наявності одиничної домішки міжвузлового Мп ширина оптичної щілини зменшується на 45 *меВ* порівняно з нелегованою КТ. Таким чином, легуючи КТ одиничним атомом, не змінюючи концентрацію носіїв заряду, можна у широкому діапазоні керувати їх спектром випромінювання.

Як уже зазначалося, ізовалентна домішка заміщення Mn^{2+} має близький йонний радіус до йонного радіуса Cd^{2+} і тому практично не деформує кристалічну ґратку CdSe. I, відповідно, її наявність практично не змінює ширину оптичної щілини, на відміну від міжвузлового атома Mn. Це дозволить за спектральними характеристиками ідентифікувати положення дефекта (домішка заміщення чи міжвузловий атом). Така інформація є важливою для підвищення рівня люмінесценції.

Також такий неоднорідний розподіл деформації (див. рис. 4.1, 4.2) створює потік дефектів ($j \sim \Delta \Omega \frac{d\varepsilon}{dr}$), які є центрами розтягу, до центру КТ. Це дозволить обмежити міграцію кадмію за межі КТ і суттєво зменшити

їх токсичність для живих організмів. Окрім того, створення такої "деформаційно-дифузійної помпи" внаслідок введення одиничної електрично неактивної домішки сприятиме зменшенню розмиття та, відповідно, формуванню однорідних за розмірами КТ, що є важливим для біомедичних застосувань. Без сумніву, наявність ïχ одиничного міжвузлового дефекта у КТ може призводити до зменшення інтенсивності фотолюмінесценції внаслідок виникнення безвипромінювальної рекомбінації носіїв заряду. Однак вищезгаданий факт про обмеження міграції атомів КТ введеною одиничною домішкою є більш значимим. Про це свідчать результати експериментальних робіт [131, 132], де показано, що наявність домішки нітрогену у КТ InAs, Mn у КТ CdSe (у тому числі й у міжвузлі) призводить до збільшення піку інтенсивності фотолюмінесценції та до незначного його зсуву в область коротких хвиль. Це пояснюється зменшенням дисперсії радіуса КТ внаслідок обмеження міграції атомів КТ.

На рис. 4.5 наведено залежність швидкості зміни ширини оптичної щілини dE_{10}/dn_s КТ ядро-CdSe / оболонка-ZnS/CdS/ZnS, легованої електрично неактивною домішкою, від поверхневої концентрації HSA при радіусі ядра CdSe 2 *нм*. При малих концентраціях альбуміну цей параметр суттєво залежить від виду домішки і монотонно зменшується при збільшенні концентрації HSA. Встановлені закономірності залежності ширини оптичної щілини КТ від концентрації альбуміну можуть бути використані для створення біосенсорів визначення концентрації HSA у крові людини. Введення ізовалентної домішки зробить такий прилад більш чутливим до зміни концентрації HSA за її малих значень. Зокрема, при введенні одиничного атома Mn величина dE_{10}/dn_s для КТ з радіусом ядра 2 *нм* в інтервалі концентрацій HSA, менших, ніж 10¹³ см⁻², є більшою за аналогічну величину для нелегованої КТ на ~ 20%. Цей ефект уможливить підвищити точність визначення концентрації HSA у крові людини.



Рис. 4.5. Залежність швидкості зміни ширини оптичної щілини від поверхневої концентрації HSA у KT CdSe / ZnS/CdS/ZnS за різних домішок: 1 – без домішки; 2 – з ізовалентною домішкою заміщення Ca²⁺; 3 – з міжвузловим атомом Cu; 4 – з міжвузловим атомом Mn

4.4. Висновки до розділу 4

У межах теорії самоузгодженого електрон-деформаційного зв'язку з використанням методу деформаційного потенціалу розроблено модель біонанокомплексу легована електрично нейтральною домішкою КТ з багатошаровою оболонкою – HSA. Запропонована теорія самоузгодженим чином враховує модифікацію зонної структури під впливом деформацій, які виникають внаслідок невідповідності параметрів ґраток шарів, що ненульового об'єму домішки контактують, та В результаті електростатичного притягання до КТ дипольної молекули HSA. У межах моделі досліджено вплив різного розробленої виду домішок на деформацію КТ та ширину оптичної щілини КТ CdSe / ZnS/CdS/ZnS, яка взаємодіє з молекулами HSA залежно від радіуса ядра та поверхневої концентрації сироваткового альбуміну.

Показано, що наявність домішки заміщення призводить до незначної зміни ширини оптичної щілини (< 10 *меВ*) за будь-яких радіусів ядра КТ та поверхневої концентрації HSA. Це пояснюється малими значеннями деформацій, створених такого роду домішками. У випадку, коли домішка перебуває у міжвузлі, ширина оптичної щілини суттєво зменшується (зменшення може досягати 45 *меВ*) порівняно з нелегованою КТ для малих радіусів ядра. Це пов'язано зі значною деформацією розтягу, яку створює така домішка і, відповідно пониженням дна зони провідності та підвищенням вершини валентної зони. Показано, що деформації, створені домішкою та молекулами HSA, мають протилежний характер, і при невеликих радіусах ядра у біонанокомплексі KT-CdSe / ZnS/CdS/ZnS – HSA вдається компенсувати розширення оптичної щілини, створене сироватковим альбуміном внаслідок дії одиничної домішки.

Встановлено, що ширина оптичної щілини KT-CdSe / ZnS/CdS/ZnS легованої домішкою, яка є центром розтягу, більш чутлива до зміни концентрації HSA при її невеликих значеннях. Зокрема, для домішки Mn така чутливість є більшою на 20 %, ніж для нелегованої KT.

Показано, що наявність домішки, яка створює деформацію розтягу, призводить до виникнення неоднорідної деформації у центрі ядра, що повинно обмежити міграцію міжвузлового кадмію за межі ядра КТ.

РОЗДІЛ 5. Біокон'югація колоїдних квантових точок

5.1. Вступ

i3 найбільш Олним важливих застосувань нанотехнологій V біологічній галузі та медицині є використання квантових точок як систем доставки ліків. Мета полягає у тому, щоб скористатися перевагами транспортування ліків до заданої області організму людини, зменшивши системну токсичність ліків та підвищивши їхню ефективність. Останнім часом широко досліджуються КТ, розроблені для доставки речовин, у тому числі для системи доставки ліків на основі полісіалової кислоти [133], нанопрепарати, що не містять носіїв, специфічні для пухлин [134], багатошарові везикули, що складаються з холестерину та нейоногенних поверхнево-активних речовин, що утворюють ліпідний бішар із водним центром (ніосоми) [135], металеві органічні каркаси [136] та гідрофобні [137]. Зокрема, квантові речовини точки можуть модулювати фармакокінетику, стабільність, поглинання та вплив препарату або його комбінацій, націлюючись на пухлини та здорові тканини [138, 139].

Однак розробка нових наноконструкцій, здатних доставляти ліки до певних клітин людського організму, потребує досягнення мішені, наприклад, пухлинної тканини, без впливу на навколишні здорові тканини [140]. Доступ квантових точок до пухлини також може здійснюватися пасивно, використовуючи переваги підвищеної проникності судинної системи, зміни мікрооточення пухлини (так званий ЕПР-ефект), або їх пряме нанесення на тканину [141]. Крім того, специфічна цільова доставка до ракових клітин зменшить токсичність для непухлинних клітин [142].

Багато досліджень спрямовані на те, щоб поліпшити націлювання на наночастинки шляхом декорування різними типами молекул, такими як пептиди, вуглеводи, рецептори або антитіла, які могли б збільшити їх поглинання пухлинними клітинами [143, 144]. Прикладом активного

транспорту є трансферин (hTf), який долає гематоенцефалічний бар'єр [145] і використовувався для декорування поверхні наночастинок людського сироваткового альбуміну (HSA), отриманих методом десольватації [146, 147].

5.2. Схема біокон'югації квантових точок з біомолекулами

При використанні колоїдних КТ як флуоресцентних маркерів у in vitro та in vivo дослідженнях виникає необхідність проведення біокон'югації, під якою розуміють створення стабільного зв'язку між двома об'єктами, принаймні один з яких є біомолекулою. Загальні особливості кон'югації молекул представлені у [133]. У роботі розглядаються специфічні особливості процесів кон'югації біомолекул із наночастинками.

Необхідно відзначити, що площа поверхні наночастинки достатня для одночасного зв'язування з нею кількох біомолекул, наприклад, кількох антитіл [134]. Поверхня квантової точки виступає як платформа для кон'югації. Експериментально перевірено можливості кон'югації напівпровідникових наночастинок з різними малими молекулами, такими як мелатонін і серотонін [135, 136], молекулами, що мають спорідненість до серотонінових рецепторів 5-НТ2А [137], пептидами [138], білками [139, 140], антитілами [141, 142] та ДНК [143]. Також показано, що використання кон'югатів колоїдних квантових точок дає змогу проводити живих клітин [144]. Дослідження тривалі дослідження методами конфокальної мікроскопії з використанням кон'югатів частинок, що люмінесціюють у ближній ІЧ-області, дозволяють проводити діагностику глибоких тканин in vivo [145].

Загальна схема кон'югації наночастинок Х з біомолекулами Ү представлена на рис. 5.1.



Рис. 5.1. Схема кон'югації наночастинок з біомолекулами

Ліганди частинки та біомолекули (відповідно LX та LY) присутні початково або щеплюються шляхом хімічної модифікації так, що навколо частинки може бути сформована додаткова оболонка SX. Кон'югація може відбуватися як внаслідок утворення зв'язку безпосередньо між LX і LY, так і за допомогою проміжної молекулярної ланки M, яка формується у результаті взаємодії різних реакційноздатних груп.

Найбільш поширеним типом колоїдних КТ для кон'югації є наночастинки A²B⁶, особливо КТ виду ядро-оболонка CdSe/ZnS. У той час, коли напівпровідникова природа частинок зумовлює їх оптичні властивості, для зв'язування з біооб'єктами вирішальне значення у ролі платформи кон'югації має хімія поверхні частинок та закріплених на ній лігандів.

Оболонка органічних молекул надає функціональні групи (LX на рис. 5.1), які хімічно зв'язуються з функціональними групами біомолекул (LY). Найчастіше LX і LY представлені групами, що входять до складу амінокислот: карбоксильної –СООН та аміногрупою –NH2. Первинні аміни здатні реагувати з карбоксилами у присутності різних реакційноздатних груп, наприклад карбодіїміду, утворюючи стабільні амідні зв'язки.

При кон'югації нерідко проводять різні процедури попередньої підготовки як частинок, так і біомолекул, загальною метою яких є створення хімічно активних груп LX і LY. При цьому може відбуватися істотна модифікація структури. Головним критерієм виступає збереження необхідних специфічних властивостей об'єктів X та Y, наприклад, вибіркового зв'язування біомолекул. Так, кон'югацію з антитілами можна забезпечити внаслідок відновлення дисульфідних зв'язків S-S, що стабілізують третинну структуру антитіла.

Не виключається одночасна функціоналізація об'єктів Х та Ү.

Ліганди наночастинок можуть бути модифіковані авідином, а біомолекули – біотином. Отже, специфічність зв'язування забезпечується за допомогою природи комплексу авідин-біотин [141]. Подібні методики зручно реалізовувати, використовуючи біфункціональні коротколанцюгові молекули поліетиленгіколю, які можуть містити необхідні групи на кінцях лінійних молекул як для зв'язування з поверхнею наночастинки або біомолекули, так і для вибіркової взаємодії, подібної до взаємодії авідинбіотин.

Ознайомимося з особливостями попередньої модифікації поверхні наночастинок. Якісні нанокристали, що мають високі значення квантової ефективності, синтезуються в органічному неполярному середовищі. Такі нанокристали не можуть бути дисперговані у водних розчинах. Таким чином, для забезпечення гідрофільності поверхні частинок зазвичай потрібна їхня функціоналізація.

На цьому етапі можливі дві стратегії:

1) модифікація ліганду, тобто "дорощування" оболонки, наприклад, внаслідок хімічної взаємодії гідрофобної частини ліганду та іншої амфіфільної молекули;

2) модифікація поверхні, тобто заміна вихідних лігандів на інші ліганди, що забезпечують диспергування у воді (зазвичай коротколанцюгові тіоли).

Переваги та недоліки кожного підходу представлені в Таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Модифікована	Переваги	Недоліки
частина		
структури		
Ліганд	Не торкається інтерфейсу	Збільшується
	поверхня-ліганд	гідродинамічний розмір
		частинки
Поверхня	Гідродинамічний розмір	Істотно змінюється
	частинки не змінюється чи	оточення
	стає меншим. Як ліганди,	напівпровідникового
	можна використовувати	ядра, можливе зниження
	молекули з необхідними	квантової ефективності
	функціональними групами	

Порівняння методів функціоналізації поверхні частинок

Кон'югація може відбуватися на трьох рівнях віддаленості щодо неорганічного ядра квантової точки:

1) зв'язування біомолекул безпосередньо з поверхнею ядра квантової точки;

2) зв'язування за допомогою хімічної реакції з лігандами;

3) зв'язування через модифіковане оточення лігандів (оболонка SX на рис. 5.1). Наприклад, оболонку оксиду кремнію [146] або силоксану [147], покриту ОН-групами або оболонку блок-співполімерів.

При виборі тієї чи тієї методики керуються кінцевим застосуванням кон'югату, а також властивими кожній методиці обмеженнями.

Частинки, покриті коротколанцюговими тіоловими лігандами, зазвичай стабільні протягом декількох тижнів, а покриті лігандами, що містять карбоксильну групу, мають обмежену розчинність у лужних буферних розчинах. Водночас частинки, покриті оболонкою оксиду кремнію або полімеру, менш чутливі до pH, але збільшення розмірів (від кількох нанометрів перед інкапсуляцією до ~ 20-30 *нм* після) обмежує їх застосування через зниження внутрішньоклітинної рухливості частинок. Там, де розмір не настільки критичний, зазначена методика дає змогу поєднувати в одній матричній частинці кілька типів наночастинок з різними властивостями [148] та кодувати інформацію комбінаціями нанокристалів з різним спектром люмінесценції [149].

5.2.1. Пряме зв'язування з поверхнею нанокристалу

Пряме зв'язування з поверхнею неорганічного ядра є поки що малопоширеним способом кон'югації. У цьому методі зв'язок між поверхнею квантової точки та біомолекулою створюється, минаючи молекули ліганду, що покривають поверхню, через координування біомолекулами поверхневих атомів, наприклад, для оболонки ZnS – атомів цинку та сірки. Атоми цинку можуть координуватися функціональними групами гістидину [150, 151], а атоми сірки – утворювати дисульфідні S-S зв'язки. При цьому взаємодії Zn²⁺-гістидин відповідають дуже малі константи дисоціації (< 10⁻⁹). Описана методика жорстко обмежена хімічною природою поверхні неорганічного ядра та координаційної системи, але виявилася одним з найпростіших варіантів зв'язування, тому що у його процесі задіяні самі об'єкти кон'югації.

5.2.2. Ковалентне зв'язування через ліганди

Розглянемо особливості використання коротколанцюгових тіолів, що найчастіше застосовуються на практиці як ліганди, що забезпечують диспергування у водних середовищах. При виборі лігандів керуються наявністю молекули тих чи інших функціональних груп.

Меркаптопропанова кислота містить карбоксильну групу – СООН, цистеамін – аміногрупу – NH2. Цистеїн як одна із амінокисло, містить одночасно обидві ці функціональні групи (рис. 5.2).

Зв'язування молекул з наночастинкою забезпечується через тіолову (сульфгідрильну) групу -SH; для активації тіогрупи проводиться реакція депротонування у лужному середовищі ($-SH + OH - \rightarrow -S + H_2O$).

Недоліком використання подібних лігандів є динамічний, нестійкий характер зв'язування молекул із поверхнею нанокристалу. Солюбілізовані наночастинки недостатньо стабільні, а у розчині завжди перебуває помітна кількість незв'язаних молекул лігандів. Поступовий перехід лігандів у розчин призводить до незворотної флокуляції нанокристалів.



Рис. 5.2. Структурні формули молекул з різними функціональними групами: а) 3-меркаптопропіонова кислота; б) цистеамін; в) цистеїн

Підвищити стабільність кон'югату можна створенням більшої кількості зв'язків ліганда з наночастинкою за рахунок використання бідентантних лігандів. З цією метою можуть застосовуватися молекули дигідроліпоєвої кислоти, що містить дві тіольні групи (рис. 5.3).

Використання цього підходу дало можливість спостерігати тривалу люмінесценцію та виправдало себе у низці робіт [144, 151, 152]. Для дигідроліпоєвої кислоти також була показана можливість електростатичного зв'язування негативно заряджених наночастинок та позитивно заряджених молекул авідину або білків [153].



Рис. 5.3. Структурна формула молекули дигідроліпоєвої кислоти

Сама хімічна процедура кон'югації проводиться у присутності активних реакційних груп різної природи.

5.3. Біокон'югація колоїдних квантових точок з людським сироватковим альбуміном

Людський сироватковий альбумін (HSA), присутній у крові на рівні 40–50 г/л, є одним неглікозильованим білком α -ланцюга, що складається з 585 амінокислот. Його кристалічна структура складається з 69% α -спіралі, 23% β -листка та 17 дисульфідних зв'язків. У водних розчинах молекула виявляє позитивну електрофоретичну рухливість при pH < 5; в іншому випадку молекула виявляє негативну рухливість, тому її ізоелектрична точка відповідає рівню pH приблизно 5,1. Форма молекули HSA досить неправильна, що недавно було описано за допомогою трикутної моделі. У низці робіт запропоновано більш гнучку модель молекули альбуміну, що дає змогу ефективно моделювати її адсорбцію за допомогою випадковопослідовної моделі адсорбції (RSA).

У організмі людини HSA відповідає за регуляцію осмотичного тиску та транспорт різних речовин, таких як жирні кислоти, йони (кальцій), ліки та гормони. На практиці HSA часто використовується для доставки ліків та покриття медичних пристроїв (мембран гемодіалізаторів, кардіостимуляторів, ортопедичних титанових імплантатів та катетерів), щоб запобігти прилипанню інших білків, тромбоцитів та бактерій. Також він використовується як блокувальний агент, підготовлений шляхом покриття латексу, який використовується в аглютинаційних імунологічних аналізах. HSA також служить біомаркером багатьох захворювань, таких як рак, ішемія, ревматоїдний артрит, ожиріння та ін.

Через важливість HSA було проведено численні дослідження, щоб встановити кінетику адсорбції та ізотерми HSA й аналогічного білка – бичачого сироваткового альбуміну (BSA) на різних підкладках.

Останнім часом значно зріс інтерес до оцінки токсичності нелегованих (а також легованих) КТ на основі напівпровідників A^2B^6 , оскільки величезна увага приділяється цим наночастинкам через їхнє біологічне та біомедичне застосування. Однак, токсичність КТ, у тому числі КТ СdTe, може бути мінімізована завдяки їх поєднанню з біосумісною оболонкою [154].

Добре відомо, що сироватковий альбумін людини (HSA) є найбільш поширеним білком у плазмі крові, який бере участь у транспорті різноманітних ендогенних та екзогенних лігандів [155]. Транспортування, розподіл, фізіологічні та токсикологічні дії лігандів іп vivo тісно пов'язані з їх зв'язуванням з білками. Чимало досліджень сьогодні ведуться у напрямі вивчення такого роду взаємодії між наночастинками на основі напівпровідників II-VI та HSA, а також бичачим сироватковим альбуміном (BSA) [155-160]. Отже, для наномедицини дуже важливо дослідити взаємодію між наночастинками та основним білком-носієм, таким як BSA та HSA.

Одним із застосувань КТ на основі напівпровідників A^2B^6 у наномедицині є рання діагностика ракових клітин, включаючи клітини остеосаркоми. Остеосаркома є первинною злоякісною пухлиною кісток у дорослих, молодих людей та дітей. У 50-63% пацієнтів спостерігається тривалість життя 5 років після проведеного лікування [161]. Пухлина часто локалізується в стегнових і гомілкових кістках, але діагностика раку

дуже складна і часто неефективна. Дослідники довели, що клітини остеосаркоми мають численні генетичні мутації та інші аномалії, що додатково перешкоджає ефективній діагностиці та лікуванню [162]. Раннє виявлення особливо важливе, оскільки пухлина схильна до метастазування (особливо в легенях).

У роботах [163, 164] були представлені результати оптичної спектроскопії в області фундаментального краю поглинання КТ CdTe, з'єднаних з HSA, а також фотолюмінесцентні спектри КТ різних розмірів.

Форма отриманих наночастинок близька до сферичної, а середній діаметр наночастинок становить приблизно від 2,5 *нм* до 3,2 *нм*. Усереднений розмір біонанокомплексів підтверджений вимірюванням АСМ і становив близько 10–15 *нм*.

Додавання HSA до колоїдних наночастинок CdTe призводить до поступового зменшення оптичної густини та розширення екситонної структури. Однак, енергетичне положення екситонних смуг не зміщується. Отримані результати вказують на те, що процес зв'язування між КT та білковими молекулами не змінює електронні стани у КT.

Спектри фотолюмінесценції НSA при взаємодії з КТ реєстрували на спектрофлуориметрі при довжині хвилі збудження, оптимальній для досліджуваних КТ, що залежить від їх розміру та форми, що призводить до певного положення смуг поглинання. Інтенсивність фотолюмінесценції HSA прогресивно зменшується зі збільшенням концентрації КТ СdTe. Гасіння флуоресценції є потужним інструментом для характеристики змін оптичних властивостей і визначення типу взаємодії між білком та гасниками у розчині. Механізм гасіння фотолюмінесценції для квантових точок можна визначити з рівняння Штерна-Фолмера. Отримані результати свідчать про статичний характер гасіння, в результаті якого утворюються біокон'югати КТ CdTe-HSA.

Взаємодія між квантовими точками CdTe і альбуміном (HSA) є складним процесом, що включає електростатичні взаємодії, Ван-дер-Ваальсові сили, гідрофобні взаємодії та координаційні зв'язки. Ці взаємодії можуть впливати на стабільність квантових точок у розчині, їх агрегацію та біосумісність, що є важливим для біомедичних застосувань, таких як біосенсори, мітки для візуалізації та доставка ліків.

Інфрачервона спектроскопія та спектроскопія комбінаційного розсіювання є додатковими методами. Вони зазвичай використовуються для визначення хімічної структури молекул, а також конформаційних змін і взаємодії між молекулами. Для аналізу спектрів коливань HSA та перевірки змін структури HSA після взаємодії з КТ СdTe спочатку було проведено спектроскопію FTIR (інфрачервону спектроскопію). Отримані результати наведені на рис. 5.4.

Інфрачервоні спектри HSA містять типові лінії, що відповідають амідним смугам білків.



Рис. 5.4. Спектри FTIR КТ CdTe (синя крива), HSA (червона крива), HSA після взаємодії з КТ CdTe (сіра крива)

Щоб довести, що КТ СdTe та КТ CdTe, які зв'язані з HSA, корисні для біовізуалізації, було досліджено їх ефективність як флуоресцентних міток. Чисті наночастинки CdTe без модифікації поверхні не проникають у живі клітини. Однак, деякі клітини мають відносно більше поглинання КТ. Було помічено їх флуоресценцію всередині клітини. Ймовірно, це були мертві та пошкоджені клітини. Це свідчить про те, що чисті КТ CdTe можна використовувати як маркер для визначення життєздатності пошкодженої клітини.

Поверхню квантових точок можна модифікувати для покращення властивостей флуоресценції, а також процесу ендоцитозу [165, 166]. У роботі [166] КТ СdTe, покриті тіолами, виявилися хорошим маркером флуоресценції для вивчення клітинного циклу деяких клітинних ліній карциноми людини. На першому етапі представленого дослідження КТ CdTe не модифікували, але клітини фіксували або пермеабілізували стандартними лабораторними методами для підвищення проникності клітинної мембрани. Отримані результати підтвердили хорошу інтенсивність люмінесценції. стабільність тривалий i час фотолюмінесценції КТ СdTe, а також КТ СdTe-HSA.

Для дослідження оптичних спектрів було обрано два колоїдні розчини із середнім діаметром наночастинок CdTe приблизно 2,8 *нм* та 2,9 *нм*. На рис. 5.5 представлено оптичну густину як функцію енергії фотона для чотирьох зразків розчину, що містяться в одному кварцовому контейнері з внутрішньою товщиною 10 *мм*, які відповідають різним матеріалам. Крива 1 відповідає зразку наночастинок CdTe із середнім діаметром 2,9 нм, а крива 2 відповідає розчину HSA. Криві 3 та 4 відповідають змішаним розчинам наночастинок CdTe та HSA. У спектрі оптичного поглинання наночастинок CdTe можна побачити чітку екситонну смугу з максимумом при 2,32 *eB*, позначену стрілкою. Його максимум зміщений до блакитного кольору порівняно з масивними кристалами CdTe. Синій зсув відносно піку поглинання для масивних кристалів пов'язаний з ефектом обмеження.



Рис. 5.5. Оптична густина як функція енергії фотона для розчину колоїдних наночастинок CdTe із середнім розміром 2,9 *нм* та HSA:

> 1 – відповідає лише наночастинкам CdTe, 2 – відповідає лише розчину HSA,

3 – відповідає HSA + 1,5 μ моль/л наночастинок CdTe,

4 – відповідає 1,5 *µмоль/л* наночастинок + HSA

Як показано на рис. 5.5 (криві 3 та 4), додавання HSA до колоїдних наночастинок CdTe призводить до поступового зменшення оптичної густини та розширення екситонної структури. Однак енергетичне положення смуги екситона у цьому випадку залишається незмінним.

Подібну картину ми можемо спостерігати і для іншого зразка колоїдних наночастинок CdTe із середнім розміром 2,8 *нм* (рис. 5.6). Ймовірно, наведені вище результати вказують на те, що процес зв'язування квантових точок з білковими молекулами може змінити конформацію HSA.



Рис. 5.6. Оптична густина як функція енергії фотона для розчину колоїдних наночастинок CdTe із середнім розміром 2,9 *нм* та HSA:
1 – відповідає лише наночастинкам CdTe, 2 – відповідає лише розчину HSA,
3 – відповідає HSA + 1,5 *µмоль/л* наночастинок CdTe,

4 – відповідає 1,5 μ моль/л наночастинок + HSA

На рис. 5.7 наведено спектри фотолюмінесценції колоїдних наночастинок CdTe (крива 1), HSA (крива 5) та їх розчинів (криві 2-4). За вищої концентрації ($1,5 \ \mu monb/n$) наночастинок CdTe інтенсивність фотолюмінесценції зменшується приблизно на 75 % порівняно з інтенсивністю ФЛ для чистого HSA. Це свідчить про те, що взаємодія між CdTe та HSA має негативний вплив на властивості біозображення шляхом зниження квантової ефективності, однак, не виключає їх. Важливо підібрати оптимальну концентрацію наночастинок та альбуміну. Крім того, спостерігається незначний зсув максимуму випромінювання від 585 *нм* до 578 *нм*. Це може підтвердити згадану локальну взаємодію між наночастинками та білком, а також утворення біонанокомплексу.


Рис. 5.7. Спектри фотолюмінесценції наночастинок CdTe (2,9 *нм*) у HSA: **1** – відповідає тільки наночастинкам CdTe,

- 2 відповідає HSA + 1,5 *µмоль/л* наночастинок CdTe,
- **3** відповідає HSA + 0,9 μ моль/л наночастинок CdTe,
- 4 відповідає HSA + 0,6 *μмоль/л* наночастинок CdTe, 5 – відповідає лише розчину HSA

5.4. Висновки до розділу 5

Отримано хімічним колоїдним методом КТ CdTe із середнім діаметром 3 *нм*, кон'юговані із сироватковим альбуміном людини для створення біонанокомплексу КТ CdTe – HSA.

Досліджено потенційну здатність до біовізуалізації ракових клітин. Виявлено ефект гасіння флуоресценції КТ, але властивості флуоресценції залишаються задовільними. Отримані дані дають можливість знайти оптимальну концентрацію біокон'югату КТ CdTe – HSA, яка становить 200 *µМ/л*. Однак вона сильно пов'язана з концентрацією HSA.

Покриття КТ білком знижує здатність фотолюмінесценції, але вона все ж залишається на високому рівні. Завдяки використанню природного людського білка з нативною структурою маркер є більш біосумісним та менш цитотоксичним.

Продемонстровано низьку токсичність, а також високу стабільність і тривалий час флуоресценції біонанокомплексу квантові точки CdTe – HSA у випадку їх використання як зондів біовізуалізації для клітин остеосаркоми. Результати свідчать про те, що біокон'югат КT CdTe – HSA потенційно можна використовувати для біозображення клітин остеосаркоми з мінімальним побічним ефектом.

Виміряно спектри оптичного поглинання та фотолюмінесценції для квантових точок CdTe з додаванням різної кількості концентрованого білка HSA.

Продемонстровано особливості спектральних характеристик, які підтверджують взаємодію напівпровідникових квантових точок з цим модельним білком. Спостережувані зміни в інтенсивності фотолюмінесценції обумовлені утворенням біонанокомплексу квантова точка – HSA.

110

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- Valizadeh A., Mikaeili H., Samiei M., Farkhani S.M., Zarghami N., Kouhi M., Akbarzadeh A., Davaran S. Quantum dots: synthesis, bioapplications, and toxicity // Nanoscale Res. Lett. – 2012. – V. 7. – P. 480 (5 p.).
- Matea C., Mocan T., Tabaran F., Pop T., Mosteanu O., Puia C., Iancu C., Mocan L. Quantum dots in imaging, drug delivery and sensor applications // International Journal of Nanomedicine. – 2017. – V. 2017 : 12. – P. 5421–5431.
- He S.J., Cao J., Li Y.S., Yang J.C., Zhou M., Qu C.Y., Zhang Y., Shen F., Chen Y., Li M.M., Xu L.M. CdSe/ZnS quantum dots induce photodynamic effects and cytotoxicity in pancreatic cancer cells // World Journal of Gastroenterology. – 2016. – V. 22(21). – P. 5012–5022.
- Wieszczycka K., Staszak K., Woźniak-Budych M.J, Litowczenko J., Maciejewska B.M., Jurga S. Surface functionalization – The way for advanced applications of smart materials // Coordination Chemistry Reviews. – 2021. – V. 436. – P. 213846.
- Chinnathambi S., Abub N., Hanagata N. Biocompatible CdSe/ZnS quantum dot micelles for long-term cell imaging without alteration to the native structure of the blood plasma protein human serum albumin // RSC Adv. – 2017. – V. 7. – P. 2392.
- Xiao Q., Huang Sh., Sua W., Li P., Ma J., Luo F., Chen J., Liu Y. Systematically investigations of conformation and thermodynamics of HSA adsorbed to different sizes of CdTe quantum dots // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2013. – V. 102. – P. 76–82.
- Kairdolf B.A., Smith A.M., Stokes T.H., Wang M.D., Young A.N., Nie S. Semiconductor quantum dots for bioimaging and biodiagnostic applications // Annu Rev Anal Chem (Palo Alto Calif). – 2013. – V. 6(1). – P. 143–162.

- Xu F., Zhou W., Navrotsky A. Cadmium selenide: Surface and nanoparticle energetic // Journal of Materials Research. – 2011. – V. 26. – P. 720–725.
- Wojnarowska-Nowak R., Polit J., Zięba A., Stolyarchuk I.D., Nowak S., Romerowicz-Misielak M., Sheregii E.M. Synthesis and characterisation of human serum albumin passivated CdTe nanocrystallites as fluorescent probe // Micro and Nano Letters. – 2018. – V. 13. – № 3. – P. 326–331.
- Rodríguez-Magdaleno K.A., Pérez-Álvarez R., Ungan F., Martínez-Orozco J.C. Strain effect on the intraband absorption coefficient for spherical CdSe/CdS/ZnSe core-shell-shell quantum dots // Materials Science in Semiconductor Processing.- 2022. - V. 141. - P. 106400.
- Kuzyk O., Dan'kiv O., Peleshchak R., Stolyarchuk I. Baric properties of CdSe-core / ZnS/CdS/ZnS-multilayer shell quantum dots // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2022. – V. 143. – P. 115–381.
- He S.J., Cao J., Li Y.S., Yang J.C., Zhou M., Qu C.Y., Zhang Y., Shen F., Chen Y., Li M.M., Xu L.M. CdSe/ZnS quantum dots induce photodynamic effects and cytotoxicity in pancreatic cancer cells // World Journal Gastroenterology. – 2016. – V. 22 (21). – P. 5012–5022.
- Kairdolf B.A., Smith A.M., Stokes T.H., Wang M.D., Young A.N., Nie S. Semiconductor quantum dots for bioimaging and biodiagnostic applications // Annu Rev Anal Chem (Palo Alto Calif). – 2013. – V. 6. – P. 143–162.
- 14. Kuzyk O.V., Peleshchak R.M., Dan'kiv O.O. The baric coefficient of CdSe quantum dot with a three-layer ZnS/CdS/ZnS shell // MaterialsToday: Proceedings. 2022. V. 62. P. 5717–5721.
- Wojnarowska-Nowak R., Polit J., Zięba A., Stolyarchuk I.D., Nowak S., Romerowicz-Misielak M., Sheregii E.M. Colloidal quantum dots conjugated with human serum albumin-interactions and bioimaging properties // Opto-Electronics Review. – 2017. – V. 25. – P. 137–147.

- Scheider W., Dintzis H.M., Oncley J.L. Changes in the electric dipole vector of human serum albumin due to complexing with fatty acids // Biophys J. – 1976. – V. 16. – P. 417–431.
- 17. Agarwal K., Rai H., Mondal S. Quantum dots: an overview of synthesis, properties, and applications // Mater. Res. Express. 2023. V. 10. P. 062001.
- Djordjevic I.B. Chapter 13 Physical Implementations of Quantum Information Processing. Editor(s): Ivan B. Djordjevic. Quantum Information Processing, Quantum Computing, and Quantum Error Correction. – Academic Press., 2021. – P. 563–617.
- Kong X., Fan X., Wang Y., Luo Y., Chen Y., Wu T., Chen Z. Recent advances of photolithography patterning of quantum dots for microdisplay applications // Nano Materials Science. – 2024. – <u>https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2024.03.005</u>.
- Franchi S., Trevisi G., Seravalli L., Frigeri P. Quantum dot nanostructures and molecular beam epitaxy // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2003. – V. 47 (2). – P. 166–195.
- 21. Ha J.M., Lee S.H., Park D., Yoon Y.J., Yang I.M., Seo J., Hwang Y.S., Lee C.Y., Suk J.K., Park J.K., Yeo S. Synthesis mechanism from graphene quantum dots to carbon nanotubes by ion-sputtering assisted chemical vapor deposition // Discov. Nano. – 2024. – V. 7. – P. 83.
- Wang Z., Gu Yu., Liu F., Wu W. Facile synthesis of wide bandgap ZrS2 colloidal quantum dots for solution processed solar-blind UV photodetectors // Chemical Communications. 2023. V. 59 (92). P. 13771–13774.
- Agarwal K., Rai H., Mondal S. Quantum dots: an overview of synthesis, properties, and applications // Mater. Res. Express. – 2023. – V.10. – P. 062001.

- Qiu Y., Yan N., Yao H., Chen M. Plasmon-enhanced HgTe colloidal quantum dot infrared photodetectors // Infrared Physics & Technology. – 2023. – V. 135. – P. 104980.
- Roh K. Pixelated vertical-cavity surface-emitting laser arrays from colloidal quantum dot films // Current Applied Physics. 2023. V. 54. P. 5–9.
- 26. La Porta F.A., Andrés J., Li M.S., Sambrano J.R., Varela J.A., Longo E. Zinc blende versus wurtzite ZnS nanoparticles: control of the phase and optical properties by tetrabutylammonium hydroxide // Phys. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 20127-20137.
- 27. Androussi Y., Lefebvre A., Courboules B., Grandjean N., Massies J., Bouhacina T., Aime J.P. // Appl. Phys. Lett. – 1994. – V. 65. – № 9. – P. 1162–1164.
- Kuzyk O.V., Dan'kiv O.O., Peleshchak R.M., Stolyarchuk I.D. The Deformation of Spherical CdSe Quantum Dot with a Multilayer Shell // Romanian Journal of Physics. – 2022. – V. 67. – P. 607: 1–11.
- O'Reilly E.P. Valence band engineering in strained-layer structures // Semicond. Sci. Technol. – 1989. – V. 4. – № 3. – P. 121–137.
- Landau L.D., Lifshitz E.M. Theory of elasticity. London : Pergamon Press, 1970. – 177 p.
- Teodosiou K. Elastic models of defects in crystals. The University of Virginia : Editura Academiei, 1982. – 336 p.
- Grundmann M., Stier O., and Bimberg D. InAs/GaAs pyramidal quantum dots: Strain distribution, optical phonons, and electronic structure // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 16. P. 1196–11981.
- Benabbas T., Francois P., Androussi Y., and Lefebvre A. Stress relaxation in highly strained InAs/GaAs structures as studied by finite element analysis and transmission electron microscopy // J. Appl. Phys. – 1996. – V. 80. – № 5. – P. 2763–2767.

- 34. Cusack M.A., Briddon P.R., and Jaros M. Electronic structure of InAs/GaAs self-assembled quantum dots // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 4. P. R2300-R2303.
- 35. Downes J.R., Faux D.A., and O'Reilly E.P. A simple method for calculating strain distributions in quantum dot structures // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. № 10. P. 6700–6702.
- 36. Andreev A.D., Downes J.R., Faux D.A., and O'Reilly E.P. Srtain Distributions in quantum dots of arbitrary shape // J. Appl. Phys. 1999.
 V. 86. № 1. P. 297–305.
- Eshelby J.D. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems. // Proc. R. Soc. London, ser. A. 1957. V. 241. P. 376–396.
- Ovid'ko L.A., Sheinerman A.G. Nano-islands on a composite substrate with misfit dislocations // Appl. Phys. A. – 2002. – V. 74. – № 2. – P. 273–277.
- Shchukin V.A., Ledentsov N.N., Kop'ev P.S. and Bimberg D. Spontaneous Ordering of Arrays of Coherent Strained Islands // Phys. Rev. Let. – 1995. – V. 75. – № 16. – P. 2968–2971.
- 40. Krijn MP C M. Heterojunction band offsets and effective masses in III-V quatern1.
- Peleshchak R.M., Kuzyk O.V., Dan'kiv O.O. The influence of acoustic deformation on the recombination radiation in InAs/GaAs heterostructure with InAs quantum dots // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2020. V. 119. P. 113988: 1–7.
- 42. Peleshchak R.M., Kuzyk O.V., Dan'kiv O.O. The influence of the electrically inactive impurity on the energy spectrum of electron and hole in InAs/GaAs heterostructure with InAs quantum dots // Romanian Journal of Physics. 2020. V. 65. P. 610: 1–11.

- 43. Chris G. Van de Walle. Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 3. P. 1871–1883.
- 44. Balakirev S., Kirichenko D., Chernenko N., Shandyba N., Komarov S., Dragunova A. et al. Influence of the Arsenic Pressure during Rapid Overgrowth of InAs/GaAs Quantum Dots on Their Photoluminescence Properties // Crystals. – 2023. – V. 13. – P. 1358.
- 45. Polimeni A., Stoddart S.T., Henini M., Eaves L., Main P.C., Kovsh A.R., Musikhin Yu.G., Konnikov S.G. Electronic structure of self-assembled InAs quantum dots in GaAs matrix // Appl. Phys. Let. 1998. V. 73. № 8. P. 1092–1094.
- 46. Lifeng Qi. et al. Emerging application of quantum dots for drug delivery and therapy // Expet Opin. Drug Deliv. 2008. V. 5 (3). P. 263–267.
- James B.D. et al. Quantum dots: a powerful tool for understanding the intricacies of nanoparticle-mediated drug delivery // Expet. Opin. Drug. Deliv. 2009. V. 6 (10). P. 1091–1112.
- 48. Neha B. et al. Pharmaceutical and biomedical applications of quantum dots //Artificial Cells, Nanomed. Biotechnol. 2015. P. 1–11.
- Mei-Xia Z. et al. The research and applications of quantum dots as nanocarriers for targeted drug delivery and cancer therapy // Nanoscale Res. Lett. – 2016. – V. 11. – P. 207.
- Rossetti R., Nakahara S., and Brus L.E. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 2. P. 1086–1088.
- Efros Al.L., Onushchenko A.A., Schumilov S.K. Donor-like exciton in zero-dimension semiconductor structures // Sol. St. Commun. – 1989. – V. 69. – № 5. – P. 565–568.

- Hu Y.Z., Lindberg M., Koch S.W. Theory of optically excited intrinsic semiconductor quantum dots // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. № 3. P. 1713–1723.
- 53. Hu Y.Z., Koch S.W., Lindberg M., Peyghambarian N., Pollock E.L., Abraham F.F. Biexcitons in semiconductor quantum dots // Phys. Rev. Lett. – 1990. – V. 64. – № 15. – P. 1805–1807.
- 54. Nomura S., Kobayashi T. Nonparabolicity of the conduction band in CdSe and CdS_xSe_{1-x} semiconductor microcrystallites // Sol. St. Commun. 1991. V. 78. № 8. P. 677–680.
- 55. Lippens P.E., Lannoo M. Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 15. P. 10935–10942.
- Ramaniah L.M., Nair S.V. Optical absorption in semiconductor quantum dots: A tight-binding approach // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 12. P. 7132–7139.
- 57. Di Carlo. Organic and Inorganic Nanostructures: An Atomistic Point of View // Phys. Stat. Sol. B. – 2002. – V. 232. – № 1. – P. 5–12.
- Sadeghi E. Optical nutation in multilayered ellipsoidal quantum dots // Phys. E: Low-dimen. syst. and nanostr. – 2015. – V. 73. – P. 1.
- 59. Schooss D., Mews A., Eychmüller A., Weller H. Quantum-dot quantum well CdS/HgS/CdS: Theory and experiment // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 24. P. 17072–17078.
- 60. Ткач М.В., Головацький В.А., Войцехівська О.М., Мінькова М.Я. Електронний спектр сферичної наногетеросистеми CdS/HgS/H₂O // УФЖ. – 1998. – Т. 43. – № 5. – С. 617–622.
- 61. Ткач М.В., Головацький В.А., Войцехівська О.М., Міхальова М.Я., Фартушинський Р.Б. Спектр електронів і дірок у сферичних наноструктурах // Журн. фіз. досл. – 2000. – Т. 4. – № 3. – С. 342–349.

- 62. Головацький В.А. Електронний і дірковий спектри періодичних сферичних наногетероструктур з внутрішнім бар'єром // Журн. фіз. досл. 1998. Т. 2. № 4. С. 583–585.
- 63. Marin J.L., Riera R., Cruz S.A. Confinement of excitons in spherical quantum dots // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. № 6. P. 1349–1361.
- 64. Reimann S.M., Manninen M. Electronic structure of quantum dots // Rev. Mod. Phys. – 2002. – V. 74. – № 4. – P. 1283–1342.
- 65. Niquet Y.M., Delerue C., Allan G., and Lannoo M. Method for tightbinding parametrization: Application to silicon nanostructures // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 62. – № 8. – P. 5109-5116.
- 66. Ren S.Y., Dow J.D. Hydrogenated Si clusters: Band formation with increasing size // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 12. P. 6492–6496.
- 67. Delerue C., Allan G., and Lannoo M. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. № 15. P. 11024–11036.
- 68. Leung K. and Whaley K.B. Electron-hole interactions in silicon nanocrystals // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. № 12. P. 7455–7468.
- 69. Hill N.A. and Whaley K.B. Size Dependence of Excitons in Silicon Nanocrystals // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. № 6. P. 1130–1133.
- 70. Delerue C., Lannoo M., and Allan G. Excitonic and Quasiparticle Gaps in Si Nanocrystals // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 84. – № 11. – P. 2457–2460.
- 71. Ogut S., Chelikowsky J.R., Louie S.G. Quantum Confinement and Optical Gaps in Si Nanocrystals // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. № 9. P. 1770–1773.
- 72. Franceschetti A. and Zunger A. Pseudopotential calculations of electron and hole addition spectra of InAs, InP, and Si quantum dots // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 4. P. 2614–2623.

- Wang L.-W. and Zunger A. Solving Schrödinger's equation around a desired energy: Application to silicon quantum dots // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 3. P. 2394–2397.
- 74. Delley B., Steigmeier E.F. Size dependence of band gaps in silicon nanostructures // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. № 16. P. 2370–2372.
- 75. Bilynskyi I., Leshko R., Metsan H., Slusarenko M. Effect of electric field and acceptor position on the energy spectrum of GaAs/AlAs quantum dot // Physica B: Condensed Matter. – 2023. – V. 642. – P. 414106.
- 76. Holovatsky V., Bernik I., Yakhnevych M. Effect of magnetic field on electron spectrum and probabilities of intraband quantum transitions in spherical quantum-dot-quantum-well // Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures. – 2016. – V. 83. – P. 56.
- 77. Medeiros-Ribeiro G., Leonard D., Petroff P.M. Electron and hole energy levels in InAs self-assembled quantum dots // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. № 14. P. 1767–1769.
- 78. Anand S., Carlsson N., Pistol M-E, Samuelson L., Seifert W. Deep level transient spectroscopy of InP quantum dots // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. № 20. P. 3016–3018.
- Seravalli L. Metamorphic InAs/InGaAs quantum dots for optoelectronic devices: A review // Microelectronic Engineering. – 2023. – V. 276. – P. 111996.
- 80. Liu J., Konthasinghe K., Davanco M., Lawall J., Anant V., Verma V., Mirin R., Woo Nam S., Dong Song J., Ma B., Sheng Chen Z., Qiao Ni.H., Chuan Niu Z., Srinivasan K.. Single self-assembled InAs/GaAs quantum dots in photonic nanostructures: The role of nanofabrication // Phys. Rev. Appl. – 2018. – V.9. – P. 10.
- Heydenreich J., Grundmann M., Kirstaedter N., Schmidt O., Heitz R., Bohrer J., Bimberg D., Ustinov V.M., Shchukin V.A., Zhukov A.E., Zaitsev S., Kop'ev P.S., Alferov Zh.I., Ruvimov S.S., Kosogov A.O.,

Werner P., Gosele U. Ordered arrays of quantum dots: formation, electronic spectra, relaxation phenomena, lasing // Sol. St. Electron. – 1996. – V. 40. – N_{2} 1-8. – P. 785–798.

- 82. Hui-Ming Hao et al. Molecular beam epitaxial growth of high quality InAs/GaAs quantum dots for 1.3-μm quantum dot lasers // Chinese Phys. B. – 2019. – V. 28. – P. 078104.
- Томчук П.М., Куліш В.В. Квантово розмірні явища в металічних нанооболонках // Актуальні проблеми фізики напівпровідників : Тези доповідей V Міжнародної школи-конференції. – Дрогобич, 2005. – С. 76.
- 84. Томчук П.М., Орап О.Р. Світловий тиск на несферичну металічну частинку // УФЖ. – 2005. – Т. 50. – № 11. – С. 1226–1229.
- 85. Григорчук М.І., Томчук П.М. Переріз електричного та магнітного поглинання світла сферичними металевими частинками нанометрових розмірів. Точний кінетичний розв'язок // УФЖ. – 2006. – Т. 51. – № 9. – С. 920–927.
- 86. Блонський І.В., Єлісєєв Є.А., Томчук П.М. Фотогенерація звуку ансамблем нанокластерів у діелектричній матриці // УФЖ. – 2000. – Т. 45. – № 9. – С. 1110–1120.
- Tomchuk P.M. Grigorchuk N.I., Butenko D.V. Generation of sound by metal nanoclusters in a dielectric matrix // Ukr. J. Phys. – 2010. – V. 55. – P. 440.
- Peleshchak R.M., Dan'kiv O.O., Kuzyk O.V. Modulation of the direction of radiation emitted by an InAs/GaAs heterolaser with InAs quantum dots under the influence of acoustic wave // Ukr. J. Phys. 2012. V. 57 (1). P. 68.
- 89. Литовченко В.Г. Визначення базових параметрів напівпровідникових кубічних кристалів через сталу гратки // УФЖ. 2005. Т. 50. № 10. С. 1175–182.

- 90. Литовченко В.Г. Система визначення базових параметрів напівпровідникових кубічних кристалів та їх нанокластерів через постійну гратки // Актуальні проблеми фізики напівпровідників : Тези доповідей V Міжнародної школи-конференції. – Дрогобич, 2005. – С. 55.
- 91. Mirin R., Bowers J., Norman J. Quantum dot lasers history and future prospects // Journal of Vacuum Science and Technology A. 2021. V. 39. P. 020802.
- 92. Deo M., Chauhan R.K., Kumar M. A synergistic approach in designing InP/ZnS quantum dot based CIGS solar cell // Micro and Nanostructures. – 2023. – V. 185. – P. 207710.
- Zhou C., Liang B., Liu J., Wang Y., Guo Y., Wang S., Fu G. Comparative study of photoluminescence for type-I InAs/GaAs_{0.89}Sb_{0.11} and type-II InAs/GaAs_{0.85}Sb_{0.15} quantum dots // Optical Mater. 2019. V. 98. P. 109479.
- 94. Tkach M., Fartushinsky R., Seti J. Quasistationary electron states renormalized due to the interaction with phonons in open spherical quantum dot // Rom. J. Phys. – 2010. – V. 55. – P. 93–101.
- 95. Stock E., Dachner M.-R., Warming T., Schliwa A. Recombination radiation of heteroepitaxial structures with InAs quantum dots grown on surface of (311)B GaAs by MBE // Physical Review. – 2011. – V. 83. – P. 041304.
- 96. Naceur S., Choubani M., Smiria B., Maarefa H., Monierb G. The effect of nitridation on the optical properties of InAs quantum dots grown on GaAs substrate by MBE // Vacuum. – 2020. – V. 172. – P. 109097.
- 97. Pokutnyi S.I., Efremov N.A. Theory of macroscopic local single-particle charge states in quasi-zero-dimensional structures bulk local states // Phys. Stat. Sol. B. – 1992. – V. 172. – № 2. – P. 573–582.

- 98. Ткач М.В., Войцехівська О.М., Головацький В.А. Спектр електрона у сферичному нанокристалі, перенормований взаємодією з фононами // УФЖ. – 1996. – Т. 41. – № 7-8. – С. 740–744.
- 99. Бойчук В.І., Білинський І.В., Гольський В.Б. Електрон у двох зв'язаних наногетерокристалах кубічної форми // УФЖ. 2003. Т. 48. № 1. С. 56–60.
- 100. Aleshchenko Ya.A, Mel'nyk N.N. Geometrical parameter fluctuations and localized electronic states in quantum-scale structures // Semicond. Sci. Technol. – 1997. – V. 12. – № 12. – P. 1565–1573.
- 101. Singh V.A., Ranjan V., Kapoor M. Semiconductor quantum dots: Theory and phenomenology // Bull. Mater. Sci. 1999. V. 22. P. 563–569.
- 102. Ryzhii V. The theory of quantum-dot infrared phototransistors // Semicond. Sci. Technol. 1996. V. 11. P. 759.
- 103. Lamouche G. and Lepine Y. Ground state of a quantum disk by the effective-index method // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 3. P. 1950–1953.
- 104. Peeters F.M. and Schweigert V.A. Two-electron quantum disks // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 3. P. 1468–1474.
- 105. Lelong Ph., Bastard G. Binding energies of excitons and charged excitons in GaAs/Ga(In)As quantum dots // Sol. St. Commun. 1996. V. 98, № 9. P. 819–823.
- 106. Kuo D.M.-T., Chang Y.-C. Electron tunneling rate in quantum dots under a uniform electric field // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – № 16. – P. 11051–11056.
- 107. Califano M. and Harrison P. Presentation and experimental validation of a single-band, constant-potential model for self-assembled InAs/GaAs quantum dots // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 61. – № 16. – P. 10959–10965.
- 108. Khurgin J.B., Forsythe E.W., Tompa G.S., Khan B.A. Influence of the size dispersion on the emission spectra of the Si nanostructures // Appl. Phys. Let. 1996. V. 69. № 9. P. 1241–1243.

- 109. Zhang P., Li Sh., Li D., Ren L., Qin Z., Jiang L., Xu J. Quantum sizedependent luminescence and nonlinear optical properties of silicon quantum dots/SiO2 multilayer // Optics & Laser Technology. – 2023. – V. 157. – P. 108706.
- 110. Li Y., Voskoboynikov O., Lee C.P., Sze S.M. and Tretyak O. Electron energy state spin-splitting in 3D cylindrical semiconductor quantum dots // Eur. Phys. J. B. – 2002. – V. 28. – № 4. – P. 475–481.
- 111. Jin B.B., Kong S.Y., Zhang G.Q. et al.Voltage-assisted SILAR deposition of CdSe quantum dots to construct a high performance of ZnS/CdSe/ZnS quantum dot-sensitized solar cells // Journal of Colloid and Interface Scienc. – 2021. – V. 586. – P. 640–646.
- 112. Kuzyk O.V., Stolyarchuk I.D., Dan'kiv O.O., Peleshchak R.M. Baric properties of quantum dots of the type of core (CdSe) – multilayer shell (ZnS/CdS/ZnS) for biomedical applications // Applied Nanoscience. – 2023. – V. 13. – P. 4727–4736.
- 113. Kuzyk O.V., Dan'kiv O.O., Stolyarchuk I.D., Peleshchak R.M. The deformation effects in isovalent doping of CdSe quantum dots with a multilayer shell for their biomedical applications // Applied Nanoscience. 2023. V. 10. P. 7007–7015.
- 114. Kuzyk O.V., Dan'kiv O.O., Peleshchak R.M., Stolyarchuk I.D. The role of deformation and temperature fields in the distribution of dot defects and modification of the band structure of ZnO caused by pulsed laser irradiation // Romanian Report in Physics. – 2022. – V. 74. – P. 502: 1–12.
- 115. Khorolskyi O.V., Malomuzh N.P. Macromolecular sizes of serum albumins in its aqueous solutions // AIMS Biophysics. – 2020. – V. 7. – P. 219–235.
- 116. Peleshchak R.M., Kuzyk O.V., Dan'kiv O.O. The deformation-diffusion mechanism of the formation of n-n+-transitions in semiconductors under

the influence of pulsed laser irradiation // Romanian Report in Physics. – 2021. - V.73. - P.506: 1-11.

- 117. Liao B.Y., Chang C.J., Wang C.F., Lu C.H., Chen J.K. Controlled antibody orientation on Fe3O4 nanoparticles and CdTe quantum dots enhanced sensitivity of a sandwich-structured electrogenerated chemiluminescence immunosensor for the determination of human serum albumin // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2021. – V. 336. – P. 129710.
- 118. Mir I.A., Rawat K., Bohidar H.B. Interaction of plasma proteins with ZnSe and ZnSe@ZnS core-shell quantum dots // Colloids and surfaces. – 2017. – V. 520. – P. 131–137.
- 119. Lee J.Y., Nam D.H., Oh M.H., Kim Y. et al. Serum-stable quantum dot-protein hybrid nanocapsules for optical bio-imaging // Nanotechnology. 2014. V. 25. P. 175702.
- 120. Kunachowicz D., Ściskalska M., Jakubek M., Kizek R., Kepinska M. Structural changes in selected human proteins induced by exposure to quantum dots, their biological relevance and possible biomedical applications // NanoImpact. – 2022. – V. 26. – P. 100405.
- 121. Hemmateenejad B., Shamsipu M., Samari F. Study of the interaction between human serum albumin and Mn-doped ZnS quantum dots // J. Iran. Chem. Soc. 2015. V. 12. P. 1729–1738.
- 122. Rabanian A., Neghabi M., Zadsar M., Jafari M. Theoretical studies of energy states of CdSe/ZnS/CdSe and ZnS/CdSe/ZnS quantum dots with an impurity // Materials Science and Engineering: B. – 2021. – V. 274. – P. 115489.
- 123. Li J., Zheng H., Zheng Z., Rong H., Zeng Z., Zeng H. Synthesis of CdSe and CdSe/ZnSQuantum Dots with Tunable Crystal Structure and PhotoluminescentProperties // Nanomaterials. – 2022. – V. 12. – P. 2969.
- 124. Nishimura H., Enomoto K., Pu Y., Kim D. Hydrothermal synthesis of water-soluble Mn- and Cu-doped CdSe quantum dots with multi-shell

structures and their photoluminescence properties // RSC Adv. -2022. - V. 12. - P. 6255.

- 125.Li J., Wei S.H., Li S.S., Xia J.B. Origin of the doping bottleneck in semiconductor quantum dots: A first-principles study // Phys Rev B. – V. 77. – P. 113304.
- 126. Hu H., Yu H., Wei F., Xu G., Yang J., Cai Z., Hu Q. Citrate-capped Mnmodified CdSe/CdS quantum dots as luminescent probes for levodopa detection in aqueous solution // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2012. – V. 91. – P. 130-135.
- 127. Stavrinadis A., Konstantatos G. Strategies for the Controlled Electronic Doping of Colloidal Quantum Dot Solids // ChemPhysChem. – 2016. – V. 17. – Is. 5. – P. 632–644.
- 128. Bilynskyi I., Leshko R., Metsan H., Slusarenko M. Effect of electric field and acceptor position on the energy spectrum of GaAs/AlAs quantum dot // Physica B: Condensed Matter. – 2022. – V. 642. – P. 414106.
- 129. Leshko R.Ya., Bilynskyi I.V. Combined effect of both polarization charges and deformation on energy spectrum of InAs/GaAs quantum dot // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2020. – V. 115. – P. 113703.
- 130. Pisheh H.S, Gheshlaghi N., Ünlü H. The effects of strain and spacer layer in CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnS/CdS core/shell quantum dots // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2017. V. 85. P. 334–339.
- 131. Naceur S., Choubani M., Smiri B., Maaref H., Monier G., Robert-Goumet C., Sfaxi L., Gruzza B., Mghaieth R. The effect of nitridation on the optical properties of InAs quantum dots grown on GaAs substrate by MBE // Vacuum. – 2020. – V. 172. – P. 109097.
- 132. Nadtochenko V., Cherepanov D., Kochev S. Structural and optical properties of Mn2+-doped ZnCdS/ZnS core/shell quantum dots: New insights in Mn2+ localization for higher luminescence sensing // Journal

of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2022. – V. 429. – P. 113946.

- 133.Hermanson G.T. Bioconjugate techniques. Academic press, 2013. 1200 p.
- 134. Jaiswal J.K., Simon S.M. Potentials and pitfalls of fluorescent quantum dots for biological imaging // Trends in cell biology. 2004. V. 14. № 9. P. 497–504.
- 135. Rosenthal S.J. et al. Targeting cell surface receptors with ligandconjugated nanocrystals // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – V. 124. – № 17. – P. 4586–4594.
- 136. Tomlinson I.D. et al. Novel polyethylene glycol derivatives of melatonin and serotonin. Ligands for conjugation to fluorescent cadmium selenide/zinc sulfide core shell nanocrystals // Journal of Chemical Research. – 2002. – V. 2002. – № 5. – P. 203–204.
- 137. Tomlinson I.D., Grey J.L., Rosenthal S.J. A synthesis of 6-(2, 5dimethoxy-4-(2-aminopropyl) phenyl)-hexylthiol. A ligand for conjugation with fluorescent cadmium selenide/zinc sulfide core/shell nanocrystals and biological imaging // Molecules. – 2002. – V. 7. – № 11. – P. 777–790.
- 138. Tomlinson I.D. Peptide-conjugated quantum dots // NanoBiotechnology Protocols. – Humana Press, 2005. – P. 51–60.
- 139. Zhang Y. et al. HaloTag protein-mediated site-specific conjugation of bioluminescent proteins to quantum dots // Angewandte Chemie. 2006.
 V. 118. № 30. P. 5058–5062.
- 140. Mattoussi H. Self-assembly of CdSe-ZnS quantum dot bioconjugates using an engineered recombinant protein // Journal of the American Chemical Society. 2000. V. 122. № 49. P. 12142–12150.
- 141. Goldman E.R. et al. Avidin: a natural bridge for quantum dot-antibody conjugates // Journal of the American Chemical Society. 2002. V. 124. № 22. P. 6378–6382.

- 142. Han H.S. et al. Quantum dot/antibody conjugates for in vivo cytometric imaging in mice // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2015. V. 112. № 5. P. 1350–1355.
- 143. Gerion D. et al. Sorting fluorescent nanocrystals with DNA // Journal of the American Chemical Society. 2002. V. 124. № 24. P. 7070–7074.
- 144. Jaiswal J. K. et al. Long-term multiple color imaging of live cells using quantum dot bioconjugates // Nature biotechnology. 2003. V. 21. Nº 1. P. 47–51.
- 145. Alivisatos A.P., Gu W., Larabell C. Quantum dots as cellular probes // Annu. Rev. Biomed. Eng. 2005. V. 7. P. 55–76.
- 146. Bruchez M. et al. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels // Science. 1998. V. 281. № 5385. P. 2013–2016.
- 147. Parak W.J. et al. Conjugation of DNA to silanized colloidal semiconductor nanocrystalline quantum dots // Chemistry of Materials. 2002. V. 14. № 5. P. 2113–2119.
- 148. Yi D.K. et al. Silica-coated nanocomposites of magnetic nanoparticles and quantum dots // Journal of the American Chemical Society. 2005. V. 127. № 14. P. 4990–4991.
- 149. Han M. et al. Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules // Nature biotechnology. 2001. V. 19. № 7. P. 631–635.
- 150. Slocik J.M., Moore J.T., Wright D.W. Monoclonal antibody recognition of histidine-rich peptide encapsulated nanoclusters // Nano Letters. 2002. V. 2. № 3. P. 169–173.
- 151. Clapp A.R. et al. Fluorescence resonance energy transfer between quantum dot donors and dye-labeled protein acceptors // Journal of the American Chemical Society. – 2004. – V. 126. – № 1. – P. 301–310.

- 152. Clapp A.R., Goldman E.R., Mattoussi H. Capping of CdSe–ZnS quantum dots with DHLA and subsequent conjugation with proteins // Nature Protocols. – 2006. – V. 1. – № 3. – P. 1258–1266.
- 153. Mattoussi H. et al. Bioconjugation of highly luminescent colloidal CdSe– ZnS quantum dots with an engineered two-domain recombinant protein // Physica status solidi (b). – 2001. – V. 224. – № 1. – P. 277–283.
- 154. Derfus A.M., Chan W., Bhatia S.N. Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots // Nano Lett. 2004. V. 4(1). P. 11–18.
- 155. Xiao Q., Huang S., Qi Z.D., Zhou B., He Z.K., Liu Y. Conformation, thermodynamics and stoichiometry of HSA adsorbed to colloidal CdSe/ZnS quantum dots // BBA-Proteins Proteome. – 2008. – V. 1784. – P. 1020–1027.
- 156. Shao L., Dong C., Sang F., Qian H., Ren J. Studies on Interaction of CdTe Quantum Dots with Bovine Serum Albumin Using Fluorescence Correlation Spectroscopy // J. Fluoresc. – 2009. – V. 19. – P. 151–57.
- 157. Xiao Q., Huang S., Su W., Li P., Ma J., Luo F. and Liu Y. Systematically investigations of conformation and thermodynamics of HSA adsorbed to different sizes of CdTe quantum dots // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2013. – V. 102. – P. 76–81.
- 158. Wu D., Chen Z. and Liu X. Study of the interaction between bovine serum albumin and ZnS quantum dots with spectroscopic techniques // Spectrochimica Acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2011. – V. 84. – P. 178–183.
- 159. Hemmateenejad J., Yousefinejad S. Interaction study of human serum albumin and ZnS nanoparticles using fluorescence spectrometry // J. Molecular Structure. – 2013. – V. 1037. – P. 317–322.
- 160. Bhogale E.A., Patel N., Mariam J., Dongre P.M., Miotello A., Kothari D.C. Systematic investigation on the interaction of bovine serum albumin with ZnO nanoparticles using fluorescence spectroscopy // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2013. – V. 102. – P. 257–264.

- 161. Luu H.H., Kang Q., Kyung Park J., Si W., Luo Q., Jiang W., Yin H., Montag A.G., Simon M.A., Peabody T.D., Haydon R.C., Rinker-Schaeffer C.W., He T.-C. An orthotopic model of human osteosarcoma growth and spontaneous pulmonary metastasis // Clinical & Experimental Metastasis. – 2005. – V. 22. – P. 319.
- 162. Cappadone C., Stefanelli C., Malucelli E., Zini M., Onofrillo C., Locatelli A., Rambaldi M., Sargenti A., Farruggia G., Graziadio A., Montanaro L., Iotti S. P53-dependent and p53-independent anticancer activity of a new indole derivative in human osteosarcoma cells // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2015. V. 467 (2). P. 348.
- 163. Savchuk A.I., Stolyarchuk I.D., Grygoryshyn P.M., Antonyuk O.P., Savchuk T.A. Interaction of human serum albumin with CdTe quantum dots probed by optical spectroscopy methods // Proc. of SPIE. 2013. V. 9066. P. 906618 (6 p.).
- 164. Stolyarchuk I.D., Savchuk A.I., Wojnarowska R., Polit J. Characterization of the interaction of the CdTe quantum dots with human serum albumin by optical spectroscopic techniques // Sens. Elektron. Mikrosist. Tehnol. – 2015. – V. 12 (3). – P. 40–46.
- 165. Liu L., Hu S., Pan Y., Zhang J., Feng Y., and Zhang X. Optimizing the synthesis of CdS/ZnS core/shell semiconductor nanocrystals for bioimaging applications // Beilstein J. Nanotechnol. – 2014. – V. 5. – P. 919–926.
- 166. Zheng Sh., Chen Y., Wang J., Zhou L. and Peng Q. Effects of cell cycle on the uptake of water soluble quantum dots by cells // J. Appl. Phys. – 2011. – V. 110. – P. 124701 (6 p.).

Електронне наукове видання

Олеся Даньків, Олег Кузик, Ігор Столярчук

БАРИЧНІ Й ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КВАНТОВИХ ТОЧОК А²В⁶ ТА БІОНАНОКОМПЛЕКСІВ НА ЇХ ОСНОВІ

Монографія

Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка

Редактор Ірина Невмержицька

Технічний редактор Артимко Ірина

Здано до набору 25.09.2024 р. Формат 60х90/16. Гарнітура Тітеs. Ум. друк. арк. 8,125. Зам. 91.

Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка. (Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного реєстру видавців, виготівників та розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 5140 від 01.07.2016 р.). 82100, Дрогобич, вул. Івана Франка, 24, к. 203