

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физики полупроводников

Квантово-химическое моделирование нанокластера A^IVB^VI

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 4 курса 412 группы

направления 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника»

факультета нано- и биомедицинских технологий

Ембекова Сергея Анатольевича

Научный руководитель

к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Глуховской Е.Г.

фамилия, инициалы

Консультант

доцент, к.ф.-м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Колесникова А.С.

фамилия, инициалы

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Михайлов А.И.

фамилия, инициалы

Саратов 2017

ВВЕДЕНИЕ

Квантовые точки состава A_2B_6 являются перспективными для разработки устройств фотоники, эмиссионной электроники и многих других устройств. Особый интерес вызывают квантово-размерные эффекты таких систем.

Для нанобъектов такого рода является важным прогнозирование их электронных свойств. В частности, важно знать, как будут меняться их электронные состояния в окружении органических молекул (в случае включения их в органические матрицы) или при взаимодействии их с атомами металлических контактов. Как будет вести себя электронная система таких кластеров, когда они будут собраны в отдельные монослои в составе мультислойных планарных структур. Все это в итоге будет определять проводящие свойства, эмиссионные, оптические и другие свойства структур и готовых устройств. Теоретические исследования и моделирование очень важны, так как не все можно создать физически – многие вещи можно проработать только виртуально.

Целью данной работы является теоретическое исследование электронных и эмиссионных свойств квантовых точек ZnS в зависимости от их размеров и от влияния допированных атомов серебра.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Поиск и анализ литературных данных по теме (проблемы и направления).
- Создание виртуальных моделей.
- Исследование структуры, оптических и электронных свойств (наблюдение изменения электронной структуры (в частности ширины запрещенной зоны) в полупроводниковом нанокластере типа A_2B_6) в зависимости от величины (количества атомов в системе).

- Изучение влияния инородных атомов на поведение моделей, а именно влияния атомов Ag.
- Изучение возможности расширения спектра используемых наночастиц, моделирование и исследование оптических и электрических свойств полученных структур, содержащих различные наночастицы.

Исследования осуществлялись в статическом режиме методами *ab initio* с использованием базисов *uff*, 3-21g и 6-31g, в рамках программного пакета Gaussian 09W.

Работа включает в себя следующие главы:

1. Квантовые точки. Обзор и анализ литературных данных.
2. Методы расчета *ab initio*.
3. Исследование электронных и эмиссионных свойств квантовых точек.
4. Заключение.

Основное содержание работы

1. Квантовые точки. Обзор и анализ литературных данных. Объекты исследования и их модели.

Квантовые точки ZnS и ZnO, привлекают много внимания благодаря их огромному потенциалу применения в ультрафиолетовых оптических и оптоэлектронных устройствах. Электрон-фононное взаимодействие влияет на электронные и оптические свойства наноматериалов и, следовательно, на работу устройства. Поэтому знание фононных спектров наноматериалов имеет большое значение. Известно, что несколько методов эксперимента, включая методы влажной химии или сочетание методов испарения с влажной химии, коллоидной химии, получения КТ в полимерных матрицах, методов распыления и золь-гель-методов, используются для формирования КТ ZnS и ZnO. Среди них метод Ленгмюра-Блоджетта рассматривается как универсальный, относительно простой, быстрый и недорогой метод изготовления КТ материалов II-VI и IV-VI с регулируемой плотностью площадей КТ на разных подложках. Было установлено, что ZnS и ZnO КТ, выращенные методом ЛБ, преимущественно формируются в кубической и гексагональной симметрии, соответственно.

Благодаря своим полупроводниковым и другим свойствам, сульфид цинка находит широкое применение в различных отраслях производства. С его помощью производятся люминофоры, цвет свечения которых зависит от применяемых легирующих металлов. Зависимо от этого они используются в цветных кинескопах, рентгеновских и осциллографических трубках, светящихся табло, панелях и другом оборудовании.

Сульфид цинка типа сфалерита — полупроводниковый материал с шириной запрещённой зоны 3,54—3,91 эВ, используется, в частности, в полупроводниковых лазерах. А активированный серебром или некоторыми редкоземельными металлами он служит сцинтиллятором в приборах регистрирующих ионизирующие излучения.

КТ обладают несколькими преимуществами по сравнению с традиционными органическими флуорофорами из-за их превосходной стойкости к фотообесцвечиванию и оптическим свойствам, настраиваемым по размеру и составу материала. Наиболее важно то, что широкое поглощение с узкими спектрами излучения КТ делает их потенциальными кандидатами на мультиплексные приложения в био-визуализации, а также био-тегов. В последние годы необычайные фотофизические свойства КТ были успешно использованы в различных областях, таких как оптоэлектронные устройства, визуализация, а также биодиагностика. Разработана различная чувствительная программа, основанная на тушении флуоресценции квантовых точек металлическими наночастицами или другими молекулами. КТ могут также действовать как эффективные доноры или акцепторы переноса энергии в приложениях на основе флуоресцентного резонансного переноса энергии (FRET). Некоторые форматы биоанализа, такие как молекулярные маяки, зонды TaqMan и иммуноанализы, были разработаны на основе либо закалки, либо FRET КТ.

Оптические свойства в системах квантовых точек полезны для различных применений, таких как полноцветных устройств отображения, белых светодиодов, фотогальванических элементов, биоимиджинга и других медицинских связанных приложений. На протяжении многих десятилетий, сульфид цинка (ZnS), активно изучался с использованием разных легирующих добавок чтобы изменить цвет излучения.

ZnS-вюрцитные наночастицы с радиусами 0,75-2,00 нм показывают поглощения в диапазоне 3,9-4,4 эВ, которые сдвинуты синим цветом по отношению к объемной ширине запрещенной зоны 3,7 эВ. С увеличением размера наночастиц, поглощение оказывается сходящимся к объемной величине. Для частиц, радиус которых больше радиуса экситона объемного ZnS (2,5 нм), в поглощении не наблюдается эффекта квантового ограничения. Сообщается о трех пиках эмиссии при 3,1, 2,8 и 2,5 эВ для нанопроволок вюрцита ZnS. Предполагалось, что первая из них возникла из серных

вакансий и дефектов междоузельной решетки, а вторая и третья были отнесены к поверхностным состояниям и вакансиям цинка соответственно. Так же, это может относиться к поверхностным состояниям и внутренним вакансиям, соответственно, и может быть связано с оборванными связями присоединенных к поверхности лигандов.

Полупроводниковые квантовые точки, основанные на люминесцентных свойствах элементов II и VI групп (например, ZnS, CdS, CdSe), привлекают особые интересы ученых и инженеров благодаря их захватывающим оптическим и электронным свойствам. Можно подчеркнуть, что квантовые точки (КТ) содержат всего несколько сотен атомов и излучают только одну длину волны света, когда они возбуждены. Испускаемый цвет определяется размером квантовых точек.

2. Методы расчета ab initio. Метод Хартри-Фока. Уравнение Шредингера.

Оптимизация геометрии кластера осуществляется с помощью квантово-химической программы Gaussian. Программа решает уравнение Шредингера и находит оптимальное положение каждого атома решетки, которому соответствует минимальное значение потенциальной энергии.

Уравнение Шредингера, зависящее от времени, является основным уравнением квантовой механики и выглядит следующим образом:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(r, t)$$

Оно полностью определяет функцию $\psi(r, t)$ при заданной функции $\psi_0 = \psi(r, t)|_{t=0}$ в начальный момент времени.

Метод Хартри. Чтобы получить волновые функции для сложных атомов с несколькими электронами надо учитывать энергию электростатического отталкивания всех электронов друг от друга. В связи с этим рассматривают приближённые методы, наиболее существенным из которых является метод самосогласованного поля (метод Хартри).

Для рассмотрения взаимодействия некоторого электрона со всеми остальными электронами атома Хартри ввел *усредненное (эффективное) поле* как суммарное поле всех электронов, кроме данного. Введя это усредненное поле, он смог разбить уравнение Шредингера для волновой функции всех электронов атома на систему одноэлектронных уравнений.

Модификация, предпринятая Фоком (метод Хартри-Фока). Фок усовершенствовал метод Хартри, добавив в его уравнение дополнительный член, учитывающий наличие «обменной энергии».

Физический смысл обменной энергии заключается в следующем. В соответствии с принципом Паули два электрона с параллельными спинами не могут находиться в одной точке пространства. Следовательно, среднее расстояние между электронами в этом случае будет больше, а электростатическая энергия их отталкивания меньше на величину, соответствующую обменной энергии.

Традиционный способ решения нелинейных интегро-дифференциальных уравнений Хартри-Фока заключается в простой итерации. Приняв некоторые начальные спин-орбитали $\psi_i^{(0)}$, решают систему хартри-фовских уравнений. В результате этого находят функции $\psi_i^{(1)}$ следующего шага итераций.

Теория функционала плотности. Локальная теория функционала плотности (ТФП) появилась как точный альтернативный подход к квантово-механическим молекулярным исследованиям с низкой вычислительной стоимостью.

Теория функционала плотности основана на теоремах Хоэнберга-Кона (ХК), в которых говорится, что плотность электронов $\rho(\vec{r})$ может определять энергию основного состояния и другие свойства основного состояния. Это означает, что нет необходимости знать сложную многоэлектронную волновую функцию. Кроме того, из этого следует, что истинная плотность электронов соответствует наименьшей энергии. В этом смысле и энергия, и

плотность электронов могут быть оптимизированы с помощью вариационных процедур. Многоэлектронная задача разбивается на ряд одноэлектронных, аналогично приближению Хартри в методе Хартри-Фока.

3. Исследование электронных и эмиссионных свойств квантовых точек

Для исследований был выбран сфалерит и построена его элементарная ячейка кристалла:

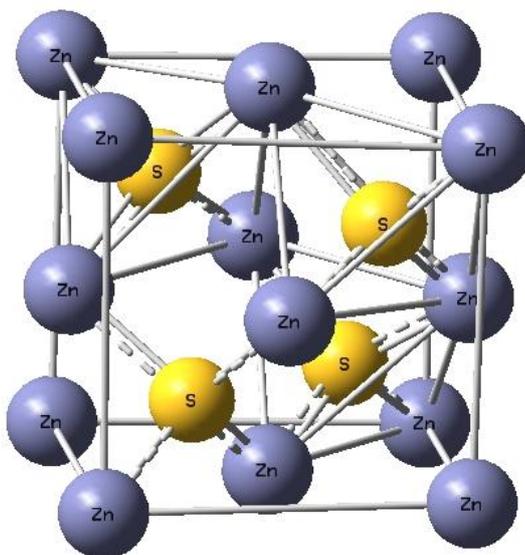


Рисунок 1 – Элементарная ячейка кристаллов типа сфалерит до оптимизации

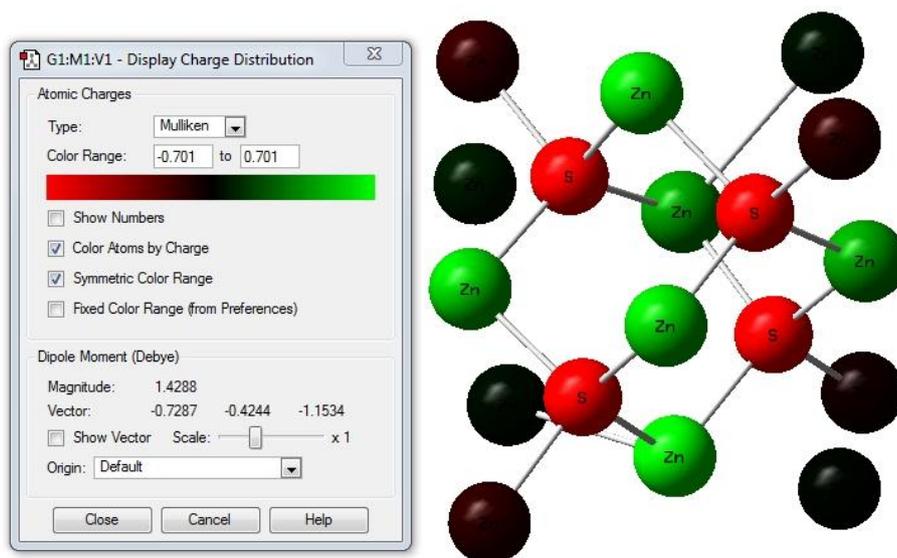


Рисунок 2 – Элементарная ячейка кристаллов типа сфалерит после ОПТИМИЗАЦИИ

Цветовая гамма указывает распределение заряда и энергию системы, так же можно узнать численное значение заряда каждого атома. Видно, что после оптимизации кластера атомы, находящиеся по углам, «отделились» от ячейки, потеряли большую часть связей и стали нейтрально заряженными.

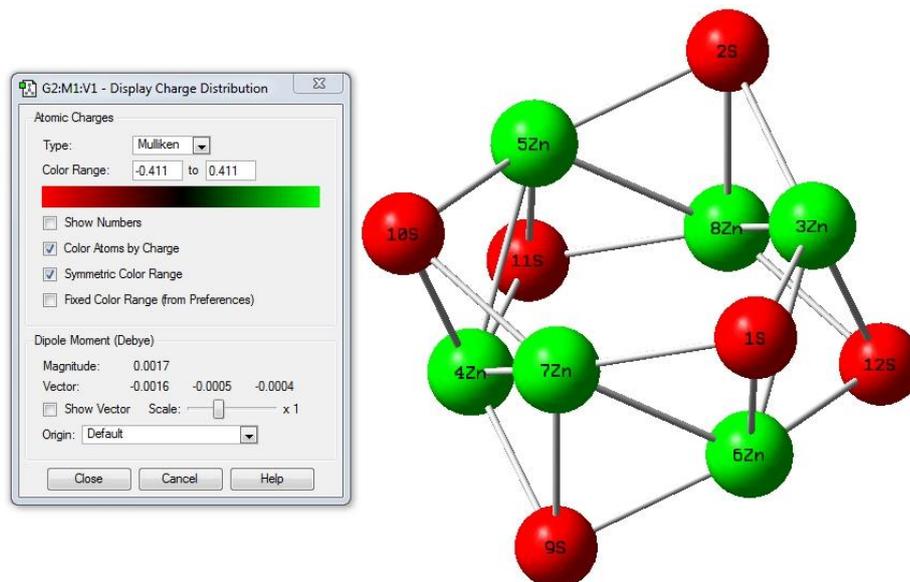


Рисунок 3 – Стехиометрическая ячейка. Соотношение атомов 6:6

В полученной модели заряд распределен равномерно и она является нейтральной.

Дальнейшей целью было увеличение кластера, путем увеличения количества ячеек, при условии, что он будет оставаться в равновесном состоянии. В конечном итоге были построены и оптимизированы модели из 2, 4, 6, 7, 10 и 14 ячеек. Данные числа были выбраны для удобства построения. К кластерам из 1, 2, 4 и 7 ячеек были добавлены атомы Ag, с другими этого сделать не удалось.

Расчет и анализ полученных данных. Были получены значения ширины запрещенной зоны и работы выхода для различных кластеров, а также представлены графики, показывающие характер изменения ширины запрещенной зоны и работы выхода в зависимости от количества ячеек и чужеродных атомов в кластере.

Таблица 1 – значения ширины запрещенной зоны и работы выхода.

Количество ячеек в	1	2	4	6	7	10	14
--------------------	---	---	---	---	---	----	----

кластере							
E_g, eV (без атомов Ag)	4,288	4,346	4,504	4,073	4,237	4,157	4,183
E_g, eV (с добавлением Ag)	0,818	5,816	0,275		2,694		
$A_{ближ}, eV$ (без атомов Ag)	7,501	7,494	7,566	7,285	7,471	7,511	7,535
$A_{ближ}, eV$ (с добавлением Ag)	4,845	6,175	4,457		6,132		

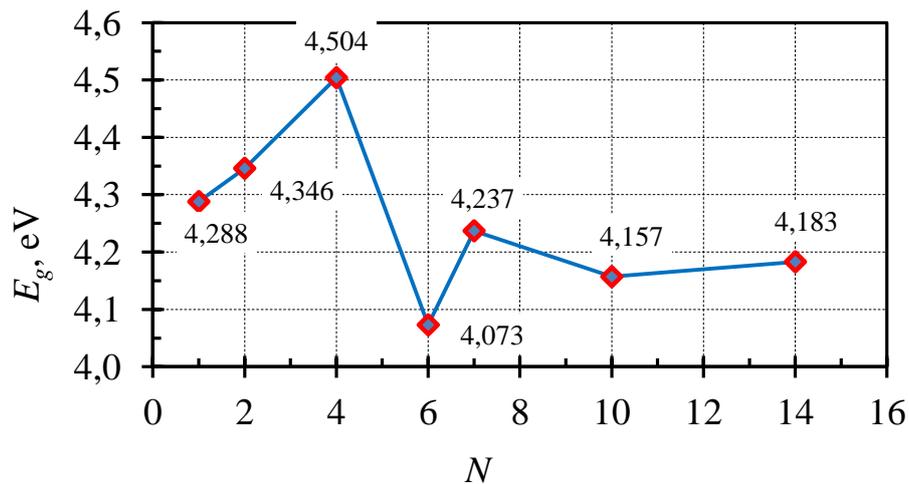


Рисунок 4 – Зависимость ширины запрещенной зоны от количества ячеек.

ZnS без атомов Ag

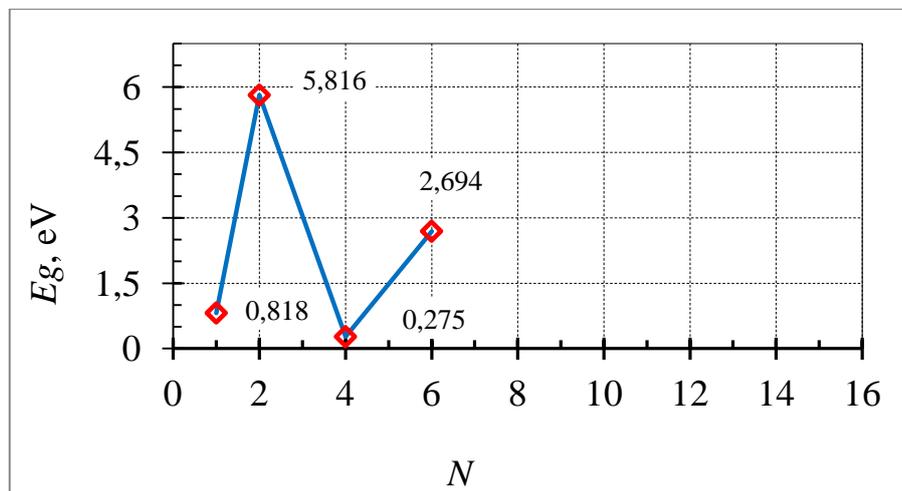


Рисунок 5 – Зависимость ширины запрещенной зоны от количества ячеек.

ZnS с добавлением атомов Ag

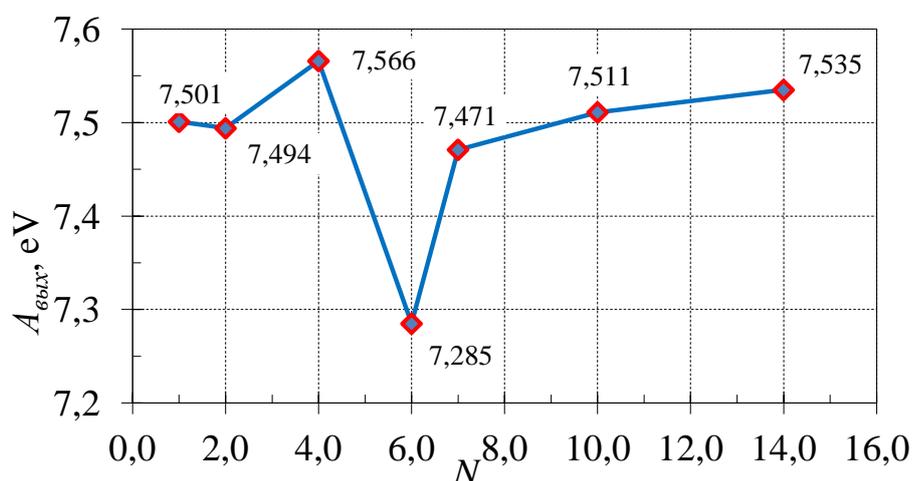


Рисунок 6 – Зависимость работы выхода от количества ячеек.

Zn без атомов Ag

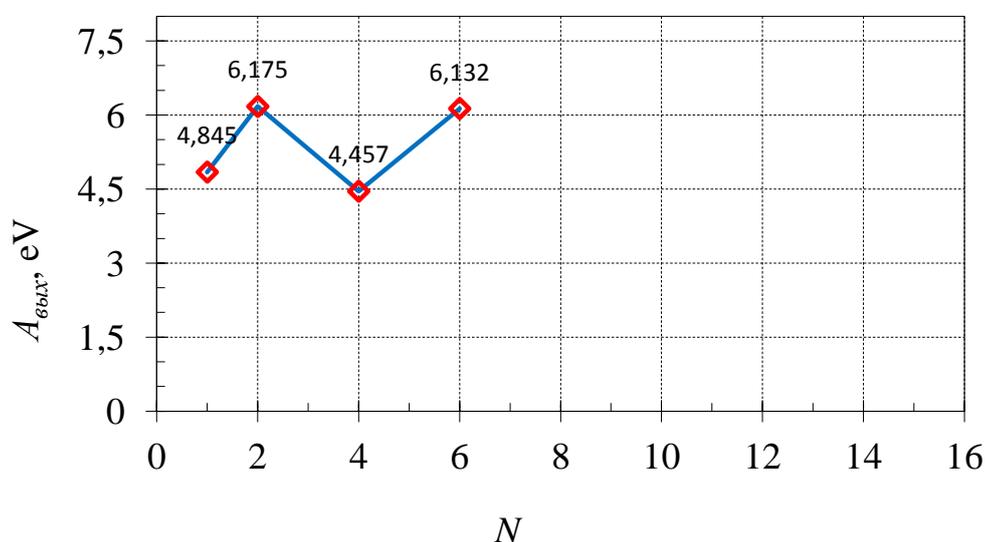


Рисунок 7 – Зависимость работы выхода от количества ячеек.

ZnS с добавлением атомов Ag

Нами были получены результаты в 4,1-4,5 эВ для материала без примеси, и 0,2-2,7 эВ для ZnSc добавлением атомов серебра. Это увеличение ширины запрещенной зоны можно объяснить размерными эффектами, в таких малых системах они проявляются не так как в крупных кристаллах. При добавлении атомов Ag уменьшается работа выхода, что говорит о улучшении эмиссионных свойств материала.

Среднее значение ширины запрещенной зоны с увеличением количества ячеек в кластере варьируется в пределах 4,2-4,3 эВ.

4. Заключение

Данная работа была проделана с целью теоретического исследования электронных и эмиссионных свойств квантовых точек ZnS. Главной задачей было изучения модели нанокластера типа A₂B₆, исследование структуры и ее электронных свойств (наблюдение изменения электронной структуры, в частности ширины запрещенной зоны) в зависимости от величины кластера (количества атомов в системе). А так же изучить влияние инородных атомов на поведение моделей, а именно влияние атомов Ag.

В данной работе представлены результаты по моделированию и исследованию свойств, предполагаемых кристаллов ZnS, легированных Ag. ZnS был выбран из-за его высокого показателя преломления, легкости осаждения и низкой стоимости. В качестве легирующего металла обычно используется Ag из-за его низкого поглощения света в видимой области.

Исследование проводилось с помощью квантово-химической программы Gaussian 09W, которая использует теорию Хартри-Фока и теорию функционала плотности. Визуализация структур была выполнена с помощью программы GaussView. Можно сказать, что работа выполнена полностью, все кластеры были оптимизированы, посчитаны значения ширины запрещенной зоны и работ выхода. Получена зависимость ширины запрещенной зоны и работ выхода от количества атомов (в данном случае единичных ячеек) и от присутствия чужеродных атомов в системе (атомы Ag). Были сделаны выводы, что при легировании ZnS серебром, наблюдается резкое уменьшение ширины запрещенной зоны. Данный результат был получен для различных кластеров разной величины, что свидетельствует о возможности прогнозирования электронной структуры (ширины запрещенной зоны, дипольного момент, проводимости и т.д.) в более массивных кристаллах.