

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

**Теоретическое и экспериментальное исследование двухкомпонентных  
наночастиц**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студента 4 курса 412 группы

направления 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника»

факультета нано- и биомедицинских технологий

Миронюк Владислава Николаевича

Научный руководитель

к.ф.-м.н., доцент

должность, ученая степень, ученое звание

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Е.Г. Глуховской

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

должность, ученая степень, ученое звание

\_\_\_\_\_

подпись, дата

А.И. Михайлов

инициалы, фамилия

Саратов 2018

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Общая характеристика работы.**

Развитие современной микро- и наноэлектроники было бы невозможно без исследования квантово-размерных объектов. Требования к повышению степени интеграции микроэлектронных элементов, уменьшению их размеров, улучшению качества задают необходимость в точной локальной диагностике их различных физических свойств. Структуры на основе полупроводниковых пленок являются перспективными материалами для создания солнечных батарей, фотодетекторов и газовых сенсоров. Одним из многообещающих вариантов является создание низкоразмерных структур, а именно структур, содержащих квантовые точки. Квантовые точки (QD) – это полупроводниковые нанокристаллы с характерными размерами порядка 10 нм. Эти полупроводниковые кристаллы имеют трехмерное ограничение носителей заряда (электронов и дырок), что приводит дискретному спектру их состояний. Если расстояние между уровнями заметно больше тепловой энергии, то это дает возможность устранить проблему «размывания» носителей заряда в энергетической полосе порядка  $kT$ , приводящее к деградации свойств приборов при повышении температуры. В квантовой точке происходит эффективное перекрытие волновых функций электрона и дырки из-за их пространственной локализации, что увеличивает вероятность оптических переходов. Физические свойства квантовых точек отличаются от свойств других наноструктур. Квантовые точки часто сравнивают с атомами, так как их физические свойства схожи, поэтому их часто называют «искусственными атомами», хотя они и состоят из тысяч реальных атомов. Начиная с определенного размера их свойства напрямую начинают зависеть от размера частицы, в этом заключается квантово-размерные эффекты квантовых точек. От размера и формы квантовых точек зависит их температура плавления и оптические свойства. Подобранный температурный режим, возможным станет оказывать необходимое влияние на свойства пленки, не оказывая существенного влияния

на свойства и структуру пленок, удалять органические молекулы из состава пленки, не оказывая существенного влияния на свойства готовой структуры.

**Актуальность темы.** На сегодняшний день актуальными направлениями физики полупроводников являются получение и применение структур с пониженной размерностью – квантовые ямы, квантовые нити и квантовые точки. Большой интерес к исследованию полупроводниковых наночастиц, или квантовых точек, CdSe и CdSe/ZnS связан с их уникальными свойствами, определяемыми эффектом размерного ограничения носителей. Квантовые точки можно рассматривать для создания нового класса диодов, лазеров, солнечных батарей и фотодетекторов, одноэлектронных транзисторов и наноразмерных элементов памяти.

Свойства объемных и низкоразмерных структур требует значительных теоретических и экспериментальных усилий. Теоретические исследования и моделирование очень важны, так как не все можно создать физически – многие вещи можно проработать только виртуально, создав модель.

**Цель и задачи бакалаврской работы.** Цель работы: исследование электрофизических свойств двухкомпонентных наночастиц состава CdSe и CdSe/ZnS, методом туннельных вольт-амперных характеристик, и их моделей в программной платформе QuantumWise.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- поиск и анализ литературных источников по данной теме;
- освоение метода формирования лангмюровских монослоев квантовых точек на водной субфазе и технологии переноса их на твердую подложку;
- исследование электрофизических свойств монослоев квантовых точек методом сканирующей туннельной микроскопии;
- создание моделей структур с пониженной размерностью помощью программной платформы QuantumWise;

- исследование зонной структуры и спектров плотности состояний объемного кристалла и 2-х слойной пленки CdSe[100] с помощью инструментов программной платформы QuantumWise.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

В разделе 1 проведен обзор литературы по теме дипломной работы. Литературный обзор включает в себя теоретические особенности объектов исследования CdSe и CdSe/ZnS. Описаны основные процессы образования ленгмюровских монослоев с помощью технологии Ленгмюра - Блоджетт, а также рассмотрен метод исследования таких структур с помощью сканирующей туннельной микроскопии.

Рассмотрены особенности температурной обработки монослоев квантовых точек CdSe и возможные механизмы проводимости монослоя квантовых точек CdSe/ZnS.

Для проведения компьютерного моделирования были проанализированы общие сведения из теории функционала плотности и теории неравновесной функции Грина, при использовании программной платформы QuantumWise

Анализ литературных источников по данным тематикам позволил в дальнейшем успешно реализовать поставленные экспериментальные и теоретические задачи работы.

Во разделе 2 проведено описание процесса исследования и объектов исследования. Приведены результаты исследования и произведен анализ полученных результатов.

### **Описание рабочих растворов и компонентов**

В работе использовались растворы коллоидных квантовых точек CdSe и CdSe/ZnS в олеиновой кислоте с концентрацией  $3 \times 10^{-3}$  М и  $7 \times 10^{-3}$  М соответственно. В качестве подложек использовались стеклянные пластины ИТО. Для образцов с монослоем квантовых точек CdSe проводилась температурная обработка при разных температурах, а для образцов с монослоем квантовых точек CdSe/ZnS проводились исследования по

определению энергетических уровней квантово-размерных объектов и механизмов проводимости.

### **Описание процесса исследования**

Стеклянные пластины ИТО, перед нанесением, протирались хлороформом. После чего с помощью технологии Люнгмюра-Блоджетт формировался монослой квантовых точек на пластинах ИТО. На поверхность водной субфазы впрыскивался раствор квантовых точек CdSe, затем происходило движение барьеров со скоростью 15 мм/мин. Для водной субфазы в ванне Люнгмюра-Блоджетт использовалась деионизованная вода с удельным сопротивлением 18,2 МОм×см. Перенос монослоя осуществлялся методом Шеффера. Процесс получения монослоя образцов содержащих квантовые точки CdSe/ZnS происходил аналогично.

Исследование морфологии и туннельных вольтамперных характеристик производились на СЗМ НАНОЭДЬЮКАТОР II, методом постоянного тока. После чего осуществлялись многократные измерения вольтамперных характеристик образца №1 на разных участках поверхности. Редактирование СТМ изображений производилось с помощью программы Gwyddion.

Образцы №2,3,4 дополнительно отжигали при температуре 50-70 °С, 100-130 °С, 150-180 °С в течение 20 минут. После того как образцы остывали до комнатной температуры их исследовали с помощью сканирующей туннельной микроскопии. После чего сравнивали полученные туннельные вольт-амперные характеристики образцов № 2,3,4 с образцом №1 (без отжига) и образцом без монослоя квантовых точек. Для образцов с № 5,6 также проводились неоднократные измерения на СЗМ НАНОЭДЬЮКАТОР II, методом СТМ (постоянного тока) на разных участках, в более 10 точках на поверхности.

### **Полученные результаты и обсуждение**

В этом разделе приведены изотермы сжатия, полученные с помощью технологии Люнгмюра-Блоджетт. Представлены туннельные вольтамперные характеристики монослоя КТ CdSe после температурной обработки. На рисунке

1 изображены туннельные вольт-амперные характеристики монослоя КТ CdSe при различных температурах отжига.

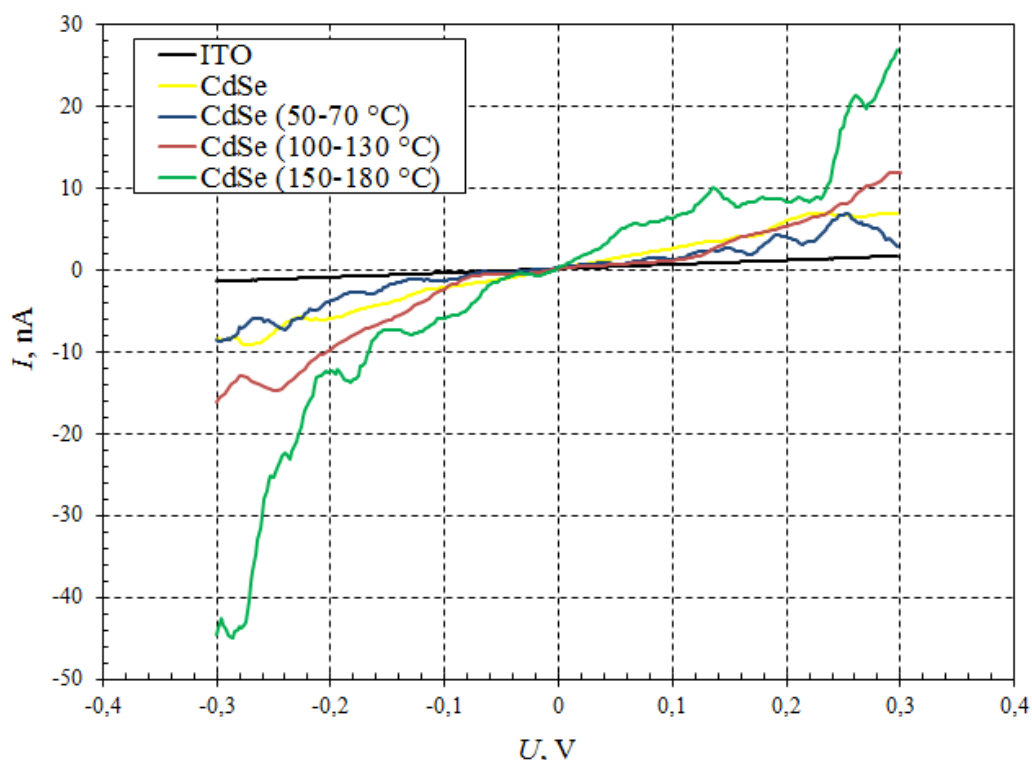


Рисунок 1 – Туннельные вольт-амперные характеристики монослоя КТ CdSe при различных температурах отжига.

В ходе исследования было выявлено, что в процессе температурной обработки образцов происходит уменьшение общего сопротивления структур. Наибольший прирост тока был обнаружен на вольт-амперной характеристике образца прошедшего температурную обработку при 150-180 °С, что может объясняться удалением органической оболочки (молекул олеиновой кислоты) с поверхности квантовой точек.

Для образцов с монослоем КТ CdSe/ZnS проводились исследования по определению энергетических уровней квантово-размерных объектов. На рисунке 2 показано, что для полупроводниковых образцов CdSe/ZnS наблюдаемые пики на дифференциальных туннельных ВАХ при комнатных температурах могут быть связаны с увеличением тока через дополнительные уровни, которые становятся задействованными в общем токопрохождении при подаче достаточного смещения.

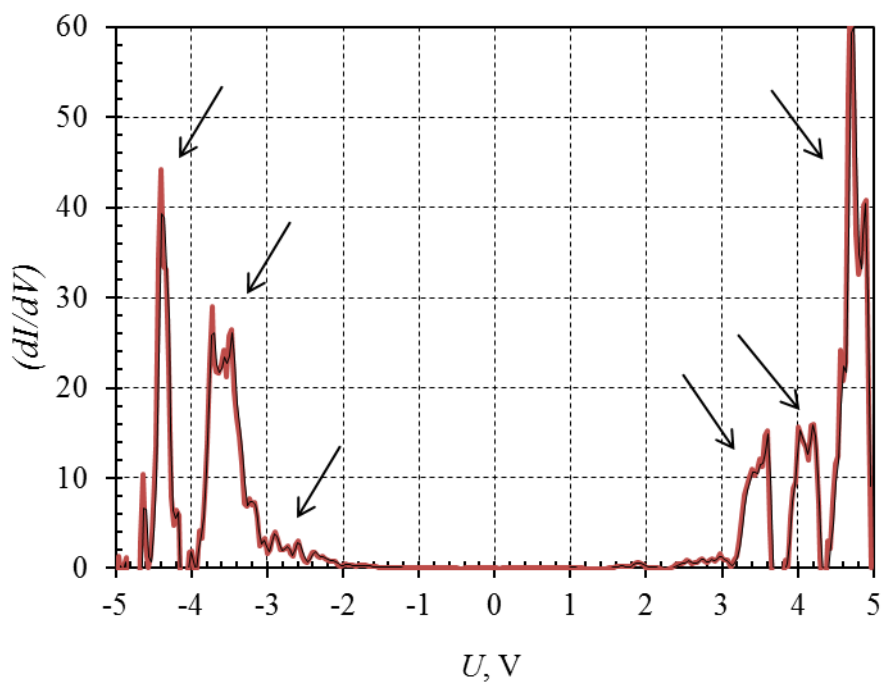


Рисунок 2 – Дифференциальная вольт-амперная характеристика монослоя КТ CdSe/ZnS (образец №5).

Также образцы содержащие монослой КТ CdSe/ZnS исследовались на наличие механизмов проводимости Пула-Френкеля и Фаулера-Нордгейма (рисунок 3 и 4).

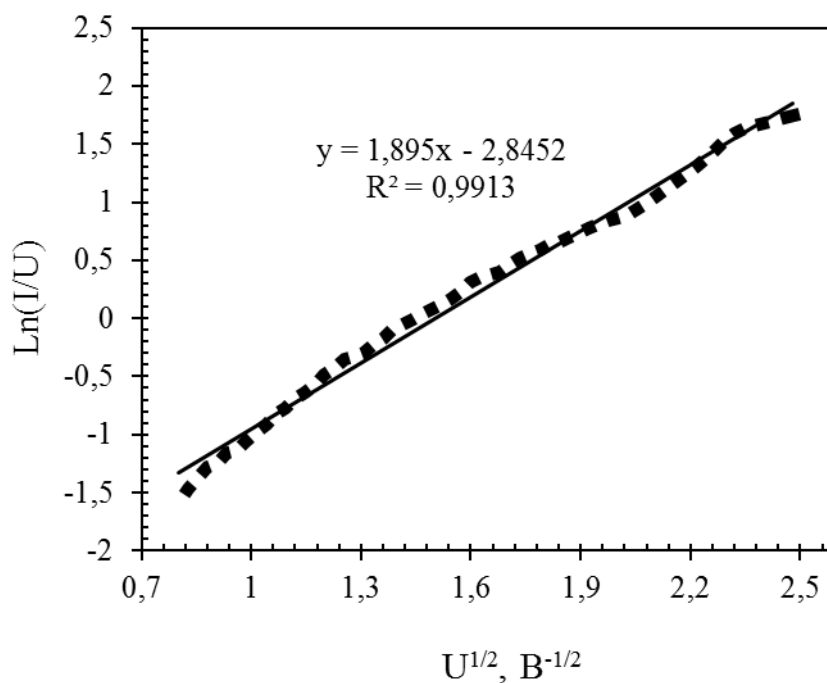


Рисунок 3 – ВАХ в координатах Пула-Френкеля образца 6 (прямая — линия линейного тренда).

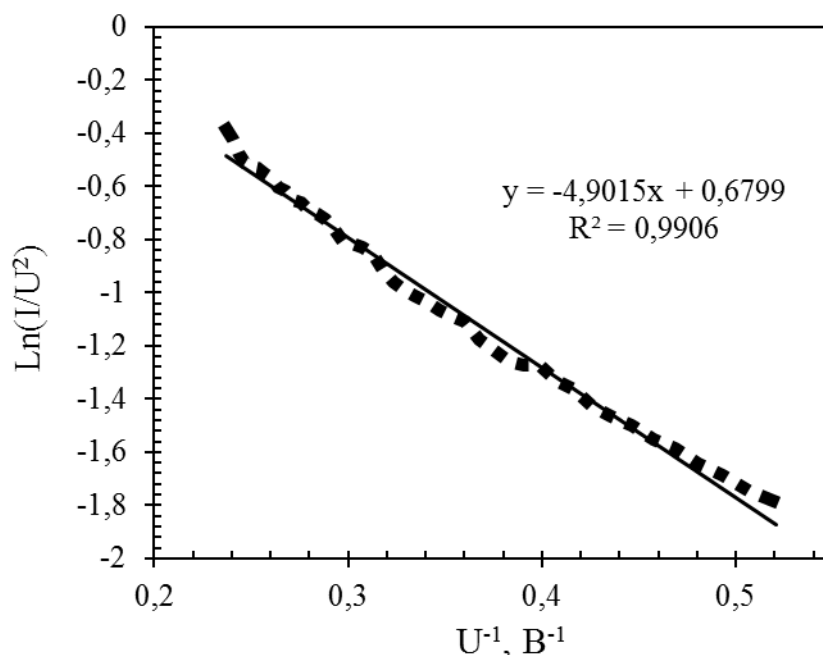


Рисунок 4 – ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма образца б (прямая — линия линейного тренда).

Линейность зависимостей на рисунках 3 и 4, построенных в координатах Пула-Френкеля от -1,5 до -5 В и Фаулера-Нордгейма от -1,8 до -4,2 В, свидетельствуют о том, что транспорт носителей заряда при комнатных температурах осуществляется как за счет прыжкового механизма проводимости Пула - Френкеля, так и за счет туннельной эмиссии Фаулера-Нордгейма.

В разделе 3 проведен расчет зонной структуры и плотности состояний объемного кристалла CdSe и 2-х слойной плёнки CdSe с квантовым ограничением в плоскости [100].

Расчет зонной структуры выполнялись с использованием программного пакета для моделирования Atomistix Toolkit. Для визуализации и анализа данных использовался графический интерфейс Virtual Nanolab.

Для исследования был выбран кристалл CdSe с кубической структурой. CdSe относится к полупроводниковым соединениям  $A^2B^6$ . Атом кадмия имеет два электрона в валентной зоне на s - орбитали, его электронная конфигурация -  $3d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^2$ . Атом селена является материалом VI группы, он имеет шесть валентных электронов на s и p - орбиталях:  $3d^{10}4s^24p^4$ . Валентная зона



объемного кристалла CdSe состоит в основном из p - орбиталей селена, а зона проводимости из s - орбиталей кадмия.

При расчете зонной структуры CdSe использовались псевдопотенциалы «HGH [Z = 6] LDA.PZ» для селена «HGH [Z = 5], LDA.PZ» для кадмия с третьим базовым уровнем для обоих элементов. Расчеты зонной структуры и плотности состояний CdSe проводились по всем индексам зоны Брюллюэна, с использованием k-точечной сетки (1×1×2) по методу Монхорст-Пака с энергией отсечки сетки равной 75 эВ.

Из анализа литературных источников было установлено, что экспериментальное значение ширины запрещенной зоны варьируется в пределах 1,74-1,85 эВ. Расчетная ширина запрещенной зоны, полученная в ходе моделирования равна 1,86 эВ, что свидетельствует о хорошей точности расчета.

Для создания 2D структуры была создана пленка с 2-мя слоями CdSe, с квантовым ограничением в плоскости [100]. Плёнка, моделирующая поверхность, состоит из 2-х заполненных слоев с верхним и нижним вакуумом 5 Å

Получены данные теоретических исследований, наглядно демонстрируют изменение зонной структуры и плотности состояний по шкале энергий при переходе от объемного кристалла CdSe к 2-х слойной пленке CdSe с квантовым ограничением в плоскости [100]: при этом происходит увеличение количества пиков плотности состояний и увеличение энергетического зазора в Г-долине. Энергетические зоны при переходе от объёмного кристалла к 2-х слойной пленке CdSe стали более пологими, что свидетельствует об увеличении эффективной массы носителей заряда.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

При выполнении дипломной работы были собраны и проанализированы интернет-источники, оригинальные научные статьи, монографии по различным направлениям нанoeлектроники в области исследования квантовых точек. Анализ источников различного характера демонстрирует интерес

практического использования квантовых точек в нанoeлектронике, что приводит к выводу о необходимости экспериментального исследования их свойств и параметров.

Освоена технология Льюнгмюра-Блоджетт формирования монослоев квантовых точек в органической матрице на поверхности водной субфазы, методы Л-Б и Л-Ш переноса монослоев водной субфазы на поверхность твердой подложки.

В работе было проведено исследование процессов, протекающих при термической обработке пленок, содержащих квантовые точки состава CdSe. Получение пленок происходило с использованием технологии Льюнгмюра-Блоджетт, после чего подложки были подвергнуты температурной обработке. Структуры были исследованы методами сканирующей туннельной спектроскопии. Измерены туннельные вольт-амперные характеристики образцов и получено изображение поверхности квантовых точек CdSe. В ходе исследования было выявлено, что в процессе температурной обработки образцов происходит уменьшение общего сопротивления структур. Наибольший прирост тока был обнаружен на вольт-амперной характеристике образца прошедшего температурную обработку при 150-180 °С, что может объясняться удалением органической оболочки (молекул олеиновой кислоты) с поверхности квантовой точек.

Для образцов с монослоем КТ CdSe/ZnS проводились исследования по определению энергетических уровней квантово-размерных объектов. Показано, что для полупроводниковых образцов CdSe/Zns наблюдаемые пики на дифференциальных туннельных ВАХ при комнатных температурах могут быть связаны с увеличением тока через дополнительные уровни, которые становятся задействованными в общем токопрохождении при подаче достаточного смещения.

Исследование механизма электрической проводимости и особенностей переноса заряда в монослое КТ CdSe/ZnS, для образцов №5 и №6 в области отрицательных напряжений показали, что транспорт носителей заряда при

комнатных температурах осуществляется как за счет прыжкового механизма проводимости Пула - Френкеля, так и за счет туннельной эмиссии Фаулера-Нордгейма.

Также в работе созданы модели зонных структур и плотности состояний кристаллов CdSe с различным типом квантового ограничения. Расчеты проводились с использованием программного пакета Atomistix ToolKit и графического интерфейса VirtualNanolab с использованием теории функционала плотности (DFT) с функцией обменного корреляционного мета обобщенного градиента (meta-GGA). Получены данные, которые наглядно демонстрируют изменение зонной структуры и плотности состояний по шкале энергий при переходе от объемного кристалла CdSe к 2-х слойной пленке CdSe с квантовым ограничением в плоскости [100]: при этом происходит увеличение количества пиков плотности состояний и увеличение энергетического зазора в  $\Gamma$  - долине. Энергетические зоны при переходе от объёмного кристалла к 2 - х слойной пленке CdSe стали более пологими, что свидетельствует об увеличении эффективной массы носителей заряда.