

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**Сумський державний університет**  
Факультет електроніки та інформаційних технологій  
Кафедра комп'ютеризованих систем управління

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ П.В. Леонтєв

\_\_\_\_\_ 2024 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА**  
**на здобуття освітнього ступеня бакалавр**

зі спеціальності 153 "Мікро- та наносистемна техніка"

освітньо-професійної програми "Нанотехнології та біомедичні системи"

на тему: Моделювання властивостей напівпровідникових квантових  
точок в інструменті NEMO5

здобувачки групи ФЕ-01

Дзюбан Ірини Юріївни

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень.  
Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на  
відповідне джерело.

\_\_\_\_\_  
(підпис)

І. Ю. Дзюбан

Керівник доцент кафедри КСУ,  
д. ф.-м. н., доцент Космінська Ю.О.

\_\_\_\_\_  
(підпис)

**Суми – 2024**

**СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**  
Факультет електроніки та інформаційних технологій  
Кафедра комп'ютеризованих систем управління  
Спеціальність 153 мікро- та наносистемна техніка

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

**Зав. кафедри**  
комп'ютеризованих систем  
управління  
\_\_\_\_\_ П. В. Леонт'єв  
(підпис)  
«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 р.

**ЗАВДАННЯ**  
**НА БАКАЛАВРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ**

Дзюбан Ірина Юріївна

1. Тема проекту (роботи): Моделювання властивостей напівпровідникових квантових точок в інструменті NEMO5.

затверджена наказом по Університету від 27.03.2024 №0302-VI.

2. Термін здачі студентом закінченого проекту (роботи) 31.05.2024

3. Вхідні дані до проекту (роботи): документація NEMO5 (Quantum Dot Lab), параметри квантових точок для обчислень (матеріал ZnS, варіації розмірів та форми).

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити): 1) провести огляд експериментальних та теоретичних робіт з теми роботи; 2) отримати кількісні і якісні оцінки з рішень одночасткового рівняння Шредінгера для квантових точок з різною формою; 3) отримати результати за електронними та оптичними властивостями квантових точок з різноманітною формою за допомогою моделювання в NEMO5 (Quantum Dot Lab).

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) 19 рисунків для ілюстрації поданого матеріалу

6. Дата видачі завдання 11.03.2024

Керівник

Ю.О. Космінська

Завдання прийняв до виконання

І.Ю. Дзюбан

### КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Отримання завдання	11.03.24	<i>виконано</i>
2	Збір матеріалів для дослідження	11.03.24-31.03.24	<i>виконано</i>
3	Провести літературний огляд	11.03.24-31.03.24	<i>виконано</i>
4	Теоретичні розрахунки	31.03.24-6.04.24	<i>виконано</i>
5	Ознайомлення з інструментами моделювання на порталі NanoHub	6.04.24 - 11.04.24	<i>виконано</i>
6	Постановка задачі з моделювання квантової точки в NEMO5 (Quantum Dot Lab). Параметри ZnS квантової точки	12.04.24 - 17.04.24	<i>виконано</i>
7	Моделювання електронних властивостей ZnS квантової точки	18.04.24 - 24.04.24	<i>виконано</i>
8	Моделювання оптичних властивостей ZnS квантових точок з різною формою	25.04.24 - 30.04.24	<i>виконано</i>
9	Обробка результатів моделювання	1.05.24 - 5.04.24	<i>виконано</i>
10	Завершення написання другого розділу бакалаврської роботи	6.05.24 - 10.05.24	<i>виконано</i>
11	Завершення написання третього та четвертого розділів бакалаврської роботи	11.05.24 - 18.05.24	<i>виконано</i>
12	Завершення оформлення презентації та попередній захист кваліфікаційної роботи	19.05.24 - 1.06.24	<i>виконано</i>

Студент

І.Ю. Дзюбан

Керівник роботи

Ю.О. Космінська

## АНОТАЦІЯ

*Кваліфікаційна робота складається з 51 стор., 19 рис., 2 таблиць.*

Об'єктом дослідження є напівпровідникові колоїдні квантові точки. Квантові точки на основі ZnS привертають велику увагу через відсутність токсичних елементів та практичне використання в оптоелектроніці. Таким чином, актуальним є вивчення енергетичних станів та оптичних властивостей квантових точок на основі ZnS залежно від форми. Для моделювання та дослідження фізичної динаміки квантових точок з різними розмірами та формами використано інструмент NEMO5 (Quantum Dot Lab) на онлайн порталі NanoHub. Досліджено енергетичні рівні та оптичні властивості ZnS квантових точок різної форми. Виявлено, що енергетичні стани залежать від форми КТ. Показано, що кубоподібні наноструктури демонструють максимальне поглинання через більшу площу поверхні поглинання, тоді як конусоподібні стани демонструють найнижче поглинання. Виявлено, що поглинання в квантових точках прямокутної, циліндричної та куполоподібної форми демонструє залежність від температури навколишнього середовища. Встановлено, що квантові точки ZnS у формі конуса та піраміди можна використовувати в пристроях, де зміна температури не повинна впливати на поглинання. Однак у сонячних елементах, де велике поглинання підвищує їх ефективність, перевага надається прямокутній, циліндровій і купольній формам. Збільшення інтегрованого поглинання цих форм із температурою також є сприятливим фактором для сонячних систем, де перевагу можна віддавати кубоїдним формам. Результати досліджень можуть бути застосовані при проектуванні та створенні сонячних елементів.

*Перелік ключових слів:* КВАНТОВІ ТОЧКИ, НАПІВПРОВІДНИКИ, ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА, ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, QUANTUM DOT LAB, NEMO5.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП.....</b>	<b>6</b>
<b>РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КВАНТОВИХ ТОЧОК .....</b>	<b>8</b>
1.1. Відкриття квантових точок .....	8
1.2. Синтез квантових точок .....	10
1.3. Структура ККТ .....	12
1.3. Властивості КТ .....	14
<b>РОЗДІЛ 2 СТРУКТУРА ЕЛЕКТРОННИХ СТАНІВ КТ .....</b>	<b>19</b>
2.1. Квантово-механічні розрахунки .....	19
2.1.1. Одновимірна потенціальна яма з безмежно високими стінками .....	20
2.1.2. КТ як тривимірна потенціальна яма з безмежно високими стінками .....	22
2.1.3. Сферична потенціальна яма з нескінченно високими стінками .....	23
2.1.4. Потенціальна яма скінченної глибини.....	24
2.2 Розмір проти щільності станів.....	26
<b>РОЗДІЛ 3 КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КТ .....</b>	<b>31</b>
3.1. Інструмент моделювання в наноелектроніці NEMO5.....	31
3.2. Інструмент моделювання Quantum Dot Lab .....	33
<b>РОЗДІЛ 4 МОДЕЛЮВАННЯ ZnS КТ.....</b>	<b>37</b>
4.1. Властивості ZnS ККТ.....	37
4.2. Моделювання сферичної ККТв Quantum Dot Lab .....	38
4.3. Моделювання КТ із різною формою.....	42
<b>ВИСНОВКИ .....</b>	<b>48</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>49</b>

## ВСТУП

*Об'єктом дослідження даної роботи є напівпровідникові колоїдні квантові точки. Колоїдні напівпровідникові нанокристали або квантові точки — це маленькі шматочки напівпровідника, які є достатньо великі, щоб мати кристалічну ґратку, але досить малі, щоб виявляти ефект квантового обмеження. Характерний масштаб визначається борівським радіусом електрона і дірки об'ємного напівпровідника. Електронні та оптичні властивості змінюються, коли розмір нанокристала стає достатньо малим, щоб утримувати електрон або дірку.*

Існує багато напівпровідникових систем, з яких можна зробити колоїдні квантові точки. Квантові точки на основі ZnS привертають велику увагу через відсутність токсичного елемента та практичне використання в оптоелектроніці. Протягом останніх кількох років квантові точки ZnS досліджувалися для їх застосування у фотоніці, польових транзисторах і як ефективних нано-фотокаталізаторів для видалення промислових забруднюючих речовин. Таким чином, актуальним є вивчення енергетичних станів і залежних від форми оптичних властивостей квантової точки на основі ZnS.

*Мета роботи:* розробити та підготувати дані для математичного моделювання напівпровідникових квантових точок на веб-порталі NanoHub, провести моделювання, отримати дані щодо розподілу рівнів енергії, вивчити оптичні властивості колоїдних квантових точок з різноманітною формою. Квантові точки мають багато корисних оптичних якостей. Якщо поверхня квантової точки пасивована так, що немає пасток ні для електронів, ні для дірок, квантовий вихід має бути вищим, ніж в об'ємі, оскільки електрон і дірка не можуть віддалятися одна від одної. Оскільки рівні енергії визначаються обмеженням, довжину хвилі випромінювання можна регулювати за розміром і формою, що призводить до багатьох застосувань в оптоелектроніці. Це дозволяє напівпровідниковим нанокристалом, які мають однаковий хімічний склад, охоплювати великий діапазон довжин хвиль. Довга хвиля визначається шириною забороненої зони

напівпровідника, а коротка довжина хвилі визначається мінімальним розміром, необхідним для створення кристалічної решітки (зазвичай 1-2 нм).

*Методика дослідження:* проведення моделювання за допомогою аналізу рішення рівняння Шредінгера для носіїв заряду всередині квантових точок з використанням інструмента Quantum Dot Lab на дослідницькому веб-порталі NanoHub.

Результати можуть бути використані для створення високопродуктивних оптоелектронних пристроїв.

У першому розділі розглядається історія виникнення квантових точок, методи їхнього синтезу. Проведено також літературний огляд. Зроблено огляд структурних та електронних властивостей колоїдних квантових точок. Обговорюється їхня форма, різновиди, оптичні властивості.

У другому розділі розглядається рівняння Шредінгера для низки ідеалізованих квантово-механічних систем, які стосуються ККТ, розраховується енергетичний спектр електронів. Далі проведена оцінка можливості випромінювання світла залежно від конкретних розмірів цих об'єктів дослідження.

Інструмент моделювання наноелектроніки NEMO5 розглядається в третьому розділі. Розглянуто методику розрахунку, підготовлено дані для моделювання колоїдних квантових точок з різноманітною формою в Quantum Dot Lab.

У четвертому розділі проведено моделювання ZnS квантової крапки в Quantum Dot Lab. Отримано спектри поглинання для квантових крапок з різною формою в залежності від температури.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КВАНТОВИХ ТОЧОК

Квантові точки (КТ) є центральною темою в нанотехнологіях. Вона існує з 1980-х років, коли вчені досліджували цю технологію як спосіб створення нанорозмірних обчислювальних пристроїв, у яких для обробки інформації використовується світло. Технологія КТ використовується також в медицині. Це створення напівпровідникових нанокристалічних матеріалів, які стали незамінним інструментом у біомедичних дослідженнях, особливо для кількісної, мультиплексної та довгострокової ефективною флуоресцентної візуалізації.

У цьому розділі ми познайомимося з історією розвитку КТ, їх синтезом, структурою та властивостями.

#### **1.1. Відкриття квантових точок**

Квантова точка була відкрита наприкінці 1970-х років, але робота була опублікована пізніше [1, 2]. Дослідники синтезували нанокристали хлориду міді, а потім і селеніду кадмію на розплавленій скляній матриці. Вони тоді спостерігали флуоресценцію і колірні переходи. Далі американський хімік Louis E. Brus з Bell Laboratories спробував і успішно виготовив нанокристали в колоїдній суспензії. Таким чином у 1983 році він отримав перші колоїдні квантові точки сульфіді кадмію, який легше обробляти, та опублікував їх результати дослідження [3]. Було продемонстровано, що квантові точки випромінюють або поглинають певну довжину хвилі світла. Ця довжина хвилі змінювалася з часом в процесі зростання нанокристалів. Слід зазначити, що принцип квантового обмеження, також відомий як проблема «частинок у коробці», був теоретично запропонований у 1930-х роках, коли фізик Герберт Фреліх запропонував концепцію, згідно з якою властивості матеріалу можуть залежати від макроскопічних розмірів області, в якій утримується частинка (квантовий розмірний ефект). Відкриття квантового розмірного ефекту в колоїдних нанокристаліках було неймовірно значущим, але все



ще залишалася проблема, яку потрібно було вирішити. Квантові точки виходили непередбачуваної якості та розміру, часто з дефектами; потрібен був надійний і послідовний метод синтезу. Для вирішення цієї проблеми дотримувалися процедури інверсної рідинної міцели, за рахунок якої з'явилася можливість контролювати ріст і структуру покритих лігандом нанокристалів CdSe [5]. Пізніше було показано, що високотемпературний синтез дає кращі КТ, ніж інверсна міцелярна процедура при кімнатній температурі [6]. Для цього використовували реагенти, які утворювали селенід кадмію в гарячому розчиннику, і через тонку голку впорскували їх у розчин. В результаті утворювалися наночастки селеніду кадмію, розміри яких можна було регулювати шляхом зміни температури розчину. Цей метод виявився зручним та відносно дешевим не лише для селеніду кадмію, але й для інших речовин. Завдяки цьому відкриттю квантові точки стали доступними для практичного застосування. Відкриття та синтез квантових точок Олексієм Єкімовим, Луїсом Е. Брусом і Мунгі Г. Бавенді принесли їм Нобелівську премію з хімії 2023 року.

Термін «квантова точка» вперше з'явився в статті [7], де були представлені результати виготовлення та дослідження повністю просторово локалізованих структур на основі гетеропереходу GaAs-AlGaAs.

Ці роботи дали старт бурхливому та плідному розвитку величезного розділу сучасної науки та техніки. Було розроблено багато методів синтезу КТ [8], які можна поділити на два великих напрямки. По-перше, це епітаксія - зростання кристалів на підкладці. До цього методу входять:

- Молекулярно-променева епітаксія;
- Електронно-променева літографія;
- Реактивне іонне травлення;
- Хімічне травлення.

Основні недоліками є наявність домішок та структурна недосконалість.

До другого табору умовно відносять хімічні методи (wet-chemical method): мікроемульсії, золь гель, хімія конкурентних реакцій, розкладання гарячого розчину. Основними недоліками є високі температури, токсичність прекурсорів.

Оскільки в даній роботі при моделюванні ми цікавимося насамперед енергетичним спектром та квантово-розмірними ефектами, то зосередимо свою увагу на КТ, які мають впізнану просторову форму. Такі структури більшою мірою пов'язані з другим набором методів. Колоїдні квантові точки (ККТ) — це оброблені розчином напівпровідникові нанокристали з діаметром менше 20 нм. Основними перевагами є змінна ширина забороненої зони та вдосконала обробка матеріалів, сумісна з різними підкладками. З моменту появи в 1980-х роках ККТ були створені з напівпровідників груп II–VI, IV–VI, I–III–VI<sub>2</sub> та III–V. Відносна простота їх отримання та виробництва дозволили інтегрувати їх в електронні пристрої, включаючи лазери [9], світлодіоди [10], сонячні елементи [11] та фотодетектори [12].

## **1.2. Синтез квантових точок**

Було розроблено велику кількість методів для синтезу традиційних КТ [8], які поділяються на два класи, тобто підхід зверху вниз і знизу вгору. У методі «зверху вниз» об'ємний матеріал тонко подрібнюється до частинок із діапазоном розмірів у нанометрах, що включає обробку ультразвуком, фізичне осадження з парової фази, кульовт подрібнення тощо. У випадку методу «знизу вгору» КТ формуються за допомогою хімічних реакцій з різними іонами металів із застосуванням низки експериментальних методик, які включають гідротермальний синтез, сольвотермічні методи, мікроемульсію, термічне розкладання тощо. Синтез ККТ є одним із економічно ефективних методів (див. огляд [14]). Він передбачає нагрівання розчинів прекурсорів для утворення мономерів із зародками, які повільно охолоджуються, що призводить до зростання нанокристалів.

Мокрі хімічні методи в основному йдуть за звичайними методами осадження з ретельним контролем параметрів для одного розчину або суміші розчинів. Процес осадження незмінно включає як зародження, так і обмежений ріст наночастинок. Нуклеацію можна класифікувати як гомогенну, гетерогенну або вторинну. Гомогенне зародження відбувається, коли атоми або молекули розчиненої

речовини об'єднуються та досягають критичного розміру без допомоги попередньо існуючої твердої поверхні розділу. За допомогою змінних факторів, таких як температура, електростатична товщина подвійного шару, стабілізаторів, концентрації прекурсорів, ККТ досягають потрібного розміру, форми та складу. Деякі з поширених процесів синтезу коротко обговорюються нижче.

*Золь-гель методи* використовуються протягом багатьох років для синтезу наночастинок, включаючи КТ. У типовій техніці золь (наночастинки, дисперговані в розчиннику броунівським рухом) готують з використанням зазвичай алкоксидів, ацетатів або нітратів у кислому або основному середовищі. Три основні етапи цього процесу - це гідроліз, конденсація (утворення золю) і зростання (утворення гелю). Сполука гідролізується в середовищі та конденсується з утворенням золю з подальшою полімеризацією з утворенням сітки (гелю).

*Процеси мікроемульсії* є популярними методами синтезу КТ при кімнатній температурі. Процеси можна класифікувати як звичайні мікроемульсії, тобто масло у воді, або як зворотні, тобто вода в маслі. У деяких випадках замість води можна використовувати інші полярні розчинники, наприклад, спирт. Зворотний міцеллярний процес популярний для синтезу ККТ, коли дві рідини, що не змішуються (полярна вода та неполярний довголанцюговий алкан), примусово змішуються та перемішуються для утворення емульсії.

*Процес розкладання* гарячим розчином є добре встановленим способом виробництва КТ і вперше детально обговорювався в 1993 році Бавенді та його співробітниками [10]. Було розроблено ще інші методи виробництва. Так наприклад, звукові хвилі або мікрохвилі [15] пропускалися через суміш прекурсорів у воді для вирощування КТ. Ці хвилі забезпечують енергію для дисоціації попередника та молекул води, які призводить до зростання КТ.

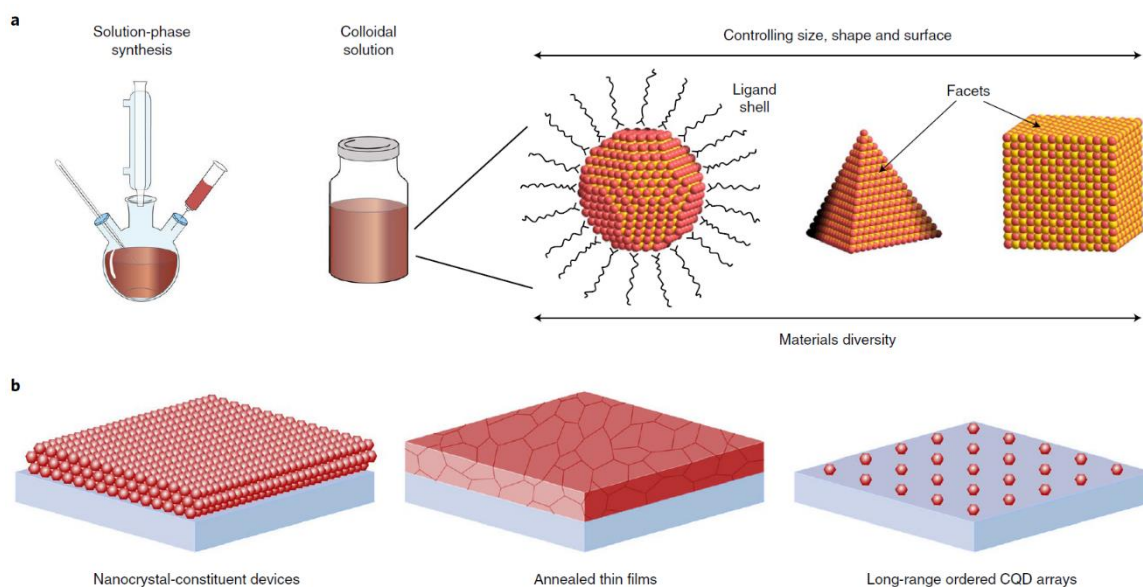


Рисунок 1.1 – Колоїдні квантові точки [13]

Ультразвукові хвилі шляхом зростання та імпульсивного колапсу бульбашок у рідині призводили до синтезу КТ розміром 1–5 нм. Така акустична кавітація створює локалізовану гарячу точку через адіабатичне стиснення газу всередині пупиря, уможливаючи реакції, які утворюють КТ.

На рисунку 1.1(a) схематично зображена установка для синтезу КТТ з розчинів. КТТ при цьому мають контрольовані розмір, форму і оболонку. У деяких випадках оболонку КТТ пасивують органічними лігандами (ligand shell), щоб ці точки добре розчинялися в розчині і не злипалися один з одним. КТТ можуть бути сформовані за допомогою методів осадження з фази розчину в щільно упаковані тонкі плівки шляхом нанесення покриття центрифугуванням, напиленням, друку з рулону на рулон, струминного друку та трансферного друку (рисунку 1.1(b) посередні). Спікання складових плівок КТТ призводить до отримання полікристалічних твердих речовин на поверхні. Самозбірка ККТ із високомонодисперсним розміром і формою призводить до впорядкованих надграток (рисунку 1.1(b) праворуч).

### 1.3. Структура ККТ

ККТ, як правило, складаються з ядра, оболонки та поверхневого покриття.

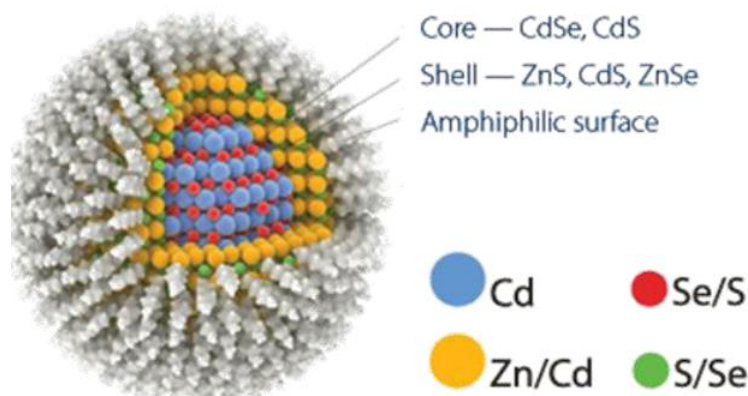


Рисунок 1.2 – КТТ у розрізі. Скоріше нагадує біологічний об'єкт.

Розглянемо *ядро* КТТ, яке має розміри та кількість атомів між значеннями на атомно-молекулярному рівні і масивного твердого матеріала. Оскільки наповнення складається з напівпровідникового матеріалу, ширина забороненої зони складним чином залежить від ряду факторів, включаючи тип зв'язку та силу взаємодії з найближчими сусідами. Ядро складається з моношарів напівпровідникових матеріалів (див. Рисунок 1.2). Класифікація КТТ визначається тим, з яких елементів складається ядро. Так КТТ можна поділити на наступні класи:

- КТ складаються з II-VI груп (наприклад, CdSe, CdTe, CdS і ZnS) або елементів з III-V (наприклад, InAs);
- КТ складається з будь-якого одного елемента з групи 13 і будь-якого з групи 15. Елементами групи 13 є B, Al, Ga, а елементами групи 15 є As, Sb, Bi;
- КТ складається з будь-якого елемента з групи 12 і будь-якого елемента з групи 16. Елементами групи 12 є Zn, Cd (перехідні елементи), а елементами групи 16 є S, Se, Te;
- КТ складається з елементів групи 14 (Si).

Частина покриття є гідрофобною. Зараз для покриття використовують гідрофільні полімери або молекули. Оболонка оточує і стабілізує ядро. Така структура ефективна для кінетики розпаду, флуоресценції та фотостабільності квантових точок. Спостерігається легке червоне зміщення спектра флуоресценції

через тунелювання носія заряду в оболонку. Органічне покриття (organic passivation) КТТ визначає його біологічну функціональність, розчинність і стабільність. Амфифільні полімери підвищують водорозчинність квантових точок і дозволяють включати іонізуючі функціональні групи. З другого боку, завдяки високому відношенню поверхні до об'єму в КТ електронні квантові стани, пов'язані з поверхнею (так звані поверхневі стани), значно впливають на оптичні властивості КТ. Наприклад, приблизно 15% атомів у 5 нм CdS КТ знаходяться на поверхні [16]. Таке високе відношення поверхні до об'єму може дозволити підвищити або зменшити швидкість передачі фотогенерованих носіїв заряду через високу щільність поверхневих ділянок. Поверхневі дефекти в КТ діють як тимчасові «пастки» для електронів, дірок або екситонів, гасять радіаційну рекомбінацію та зменшують квантові виходи. Тому покриття або пасивація поверхні має вирішальне значення для розробки фотостабільних КТ. В принципі, ідеально оброблена поверхня КТ має всі висячі зв'язки насиченими. Тому поверхнева модифікація КТТ є дуже важливою і зазвичай здійснюється шляхом нанесення органічного або неорганічного покривного шару.

### **1.3. Властивості КТ**

Діапазон розмірів частинок становить від 2 до 20 нм. Крім різного розміру КТ можуть синтезуватися з різноманітною формою. На рисунку 1.3 показані ККТ, які можуть утворювати колоїдні нанокристали. Усередині ККТ достатньо частинок, щоб сформувати певну зонну структуру. Однак коли сукупність ККТ утворюють нанокристал, то внутрішня структура зонна структура сильно змінюється за рахунок тунелювання [13].

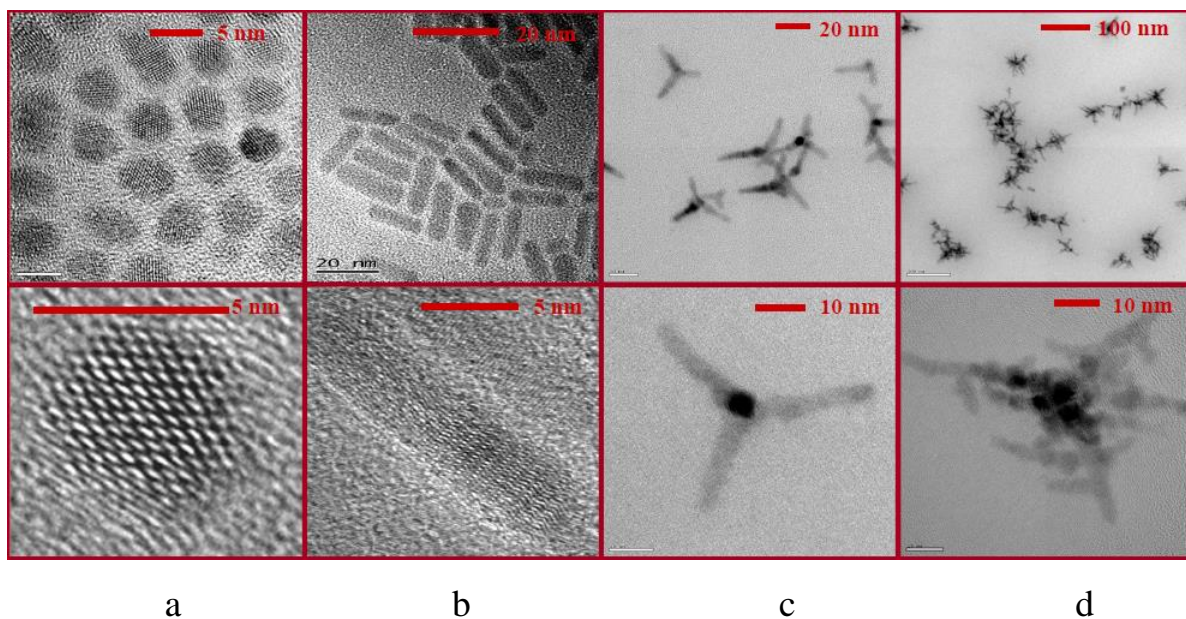


Рисунок 1.3 – ККТ та колоїдні нанокристали. (а) – точки; (b) – стрижні; (c) – тетраподи; (d) – структури с багатьма гілками

Відомо, що ширина забороненої зони напівпровідника є мінімальна енергія, необхідна для збудження електрона із валентної зони у зону провідності [17]. Ширина смуги є дуже важливим параметром у багатьох електронних і оптичних застосуваннях.

Якщо опромінювати напівпровідник світлом, деякі електрони отримують достатньо енергії для переходу з валентної зони в зону провідності. Повернення електронів із зони провідності у валентну зону вивільняє фотони з енергією, яка дорівнює ширині забороненої зони. Відповідно до цього квантово-механічна енергія фотонів пов'язана з довжиною хвилі (кольором) фотонів, як показано на рисунку 1.4. Довжина хвилі вимірюється в нанометрах. Таким чином, зі зростанням розмірів ККТ довжина хвилі здвигається в червону область. Як згадувалося вище, в перших експериментах по синтезу ККТ було виявлено, що спектр люмінесценції змінювався в процесі зростання нанокристалів, від меншої довжини хвилі до більшої. Тепер відомо, що це прояв квантового розмірного ефекту. Оцінемо довжину хвилі випромінювання емітованого з квантової точки. Ми в цьому випадку не будемо використовувати поняття зонної структури. Просто уявимо собі,



що електрон знаходиться в ящику. У розділі 2 ми розглянемо цю задачу детальніше, вирішуючи рівняння Шредінгера, а зараз використовуються прості оцінки.

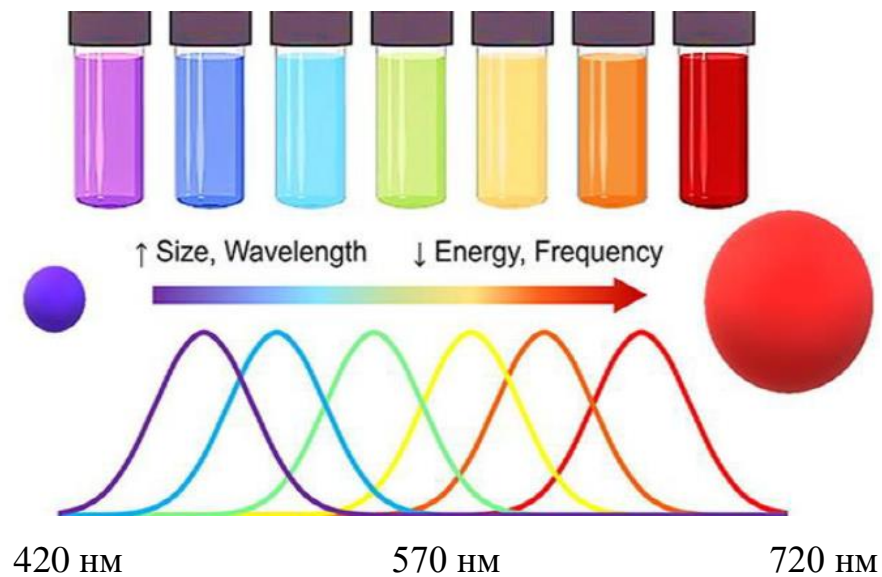


Рисунок 1.4 – Квантові точки з поступовим випромінюванням від фіолетового до темно-червоного

Довжина хвилі Де-Бройля для квантової частинки дорівнює  $\lambda = h / p$ , де  $p$  - імпульс електрона,  $h$  - стала Планка. У нанoeлектроніці як одиниця виміру енергії використовується електрон-вольт (eV) – енергія, що здобуває електрон при проходженні різниці потенціалів 1В. Помноживши електрон-вольти на заряд електрона  $|e| = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ , одержимо енергію в Джоулях. У цих одиницях  $h = 4.136 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{с}$ . Енергія кванта електромагнітного випромінювання

$$E = h\nu = hc / \lambda = \frac{4.136 \cdot 10^{-15} \cdot 3 \cdot 10^8}{\lambda} = \frac{1241}{\lambda} \text{ eV} \cdot \text{нм} \quad (1.1)$$

де  $\nu$  - частота,  $\lambda$  - довжина хвилі,  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/сек}$  - швидкість світла. Зазначимо, що в системі одиниць СІ секунда позначається як с, але оскільки швидкість світла має таке ж позначення, ми ввели позначення сек. В формулі (1.1) довжина хвилі  $\lambda$  вимірюється в нанометрах ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Надалі ми будемо використовувати цю



формулу, якщо нам треба зв'язати енергію кванта із довжиною хвилі. Так, наприклад, якщо взяти довжини хвиль спектру люмінесценції КТ з рисунку 1.4, де довжина хвилі знаходиться в діапазоні від 420 до 720 нм, то відразу знайдемо з (1.1), що енергія змінюється від 2.96 еВ до 1.72 еВ..

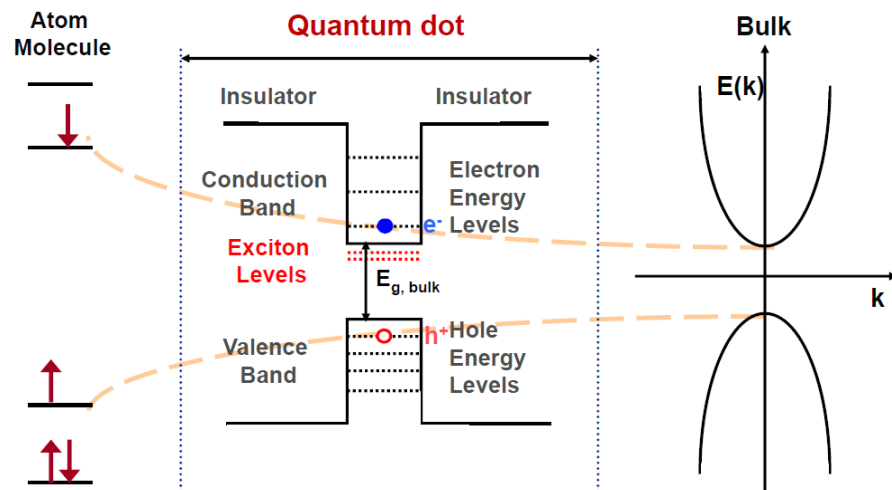


Рисунок 1.5 – Енергетична структура КТ

З рисунку 1.5 видно, що КТ займає проміжний стан між окремим атомом (молекулою) та твердим тілом. Усередині квантової точки формується яма, в якій можливі зв'язані стани (bound states). Між цими станами можливі переходи з випромінюванням та поглинанням кванта світла [18,19]. З іншого боку, виникають зв'язані стани електронів і дірок - екситони. Уровні енергії екситонів розташовані всередині забороненої зони. Дійсно, мінімальна енергія екситону відносно валентної зони рівна ширині забороненої зони. Енергія зв'язаного стану знижується і потрапляє всередину забороненої зони. Між екситонними рівнями також можливі переходи, але енергія цих переходів мала, довжина хвилі випромінювання велика, а інтенсивність слабка.

Оцінимо енергію між рівнями зв'язаних станів усередині КТ. Візьмемо КТ з характерним розміром  $L$ . Таким чином, характерне значення імпульсу можна оцінити як  $h/L$ . Кінетична енергія  $p^2/2m$  пропорційна  $h^2/2mL^2$ . Більш точний вираз для енергії переходу між рівнями буде отримано в розділі 2. Там, аналізуючи

рівняння Шредінгера, отримуємо, що така проста оцінка дає добре наближення до більш точного результату

$$\Delta E = \frac{3h^2}{8mL^2}. \quad (1.2)$$

Нагадаємо, що  $mc^2 = 0.512 \text{ MeV}$  (енергія спокою електрона), а з формули (1.1) маємо  $hc = 1241 \text{ eV} \cdot \text{нм}$ . Таким чином,  $h^2c^2/mc^2 = (1.241^2/0.512) = 3 \cdot \text{eV} \cdot \text{нм}^2$ , дуже корисне значення. Для квантової точки розміром  $L = 5 \text{ нм}$  характерна енергія між рівнями всередині потенційної ями, як впливає з формули (1.2), дорівнює  $0.045 \text{ eV}$ .

Загалом у розділі 1 ми познайомилися з історією виникнення квантових точок, розглянули низку методик синтезу. Оскільки нас цікавлять електронні рівні, які пов'язані зі структурою та формою КТ, то основну увагу ми приділили ККТ, які мають добре вивчені оптичні та електронні властивості, але найголовніше, їхня форма та структура добре визначена та піддається аналітичному та чисельному розрахунку. Тим не менш, багато питань щодо розрахунку електронних рівнів залишаються відкритими. Як ми з'ясували, є ще внутрішні переходи всередині потенційної ями, і досі не зовсім зрозуміло, як вони пов'язані з формою та складом КТ. Наше завдання полягає в тому, щоб вирішити рівняння Шредінгера для простої конфігурації КТ, оцінити вплив різних факторів на спектр. Для розрахунків треба використовувати інструменти чисельного розрахунку.

## РОЗДІЛ 2

### СТРУКТУРА ЕЛЕКТРОННИХ СТАНІВ КТ

Теорія електронної будови описує рух електронів в атомах або молекулах. Однак рівняння Шредінгера можна аналітично розв'язати лише для атома водню (з одним електроном) і атома гелію (з двома електронами), оскільки електрон-електронний ефект є складним. Зазвичай це робиться в концепції наближення Борна-Опенгеймера з окремими рухами електронів і ядер. Наноелектронні пристрої мають розміри, які можна порівняти з розмірами атомів і молекул [20,21]. Отже, для їх опису необхідно застосовувати квантову механіку. Центральним рівнянням квантової механіки є рівняння Шредінгера. Частинки квантової механіки описуються хвильовими функціями  $\psi$ , які є розв'язками рівняння Шредінгера (див. наприклад, [22]).

У цьому розділі ми вирішимо рівняння Шредінгера для низки ідеалізованих квантово-механічних систем, які стосуються ККТ. Спочатку розглянемо одновимірну потенційну яму із нескінченними стінками. Потім розрахуємо випадок потенційної ями з бар'єрами кінцевої ширини; розглянемо тунелювання через потенційний бар'єр. Далі розглянемо сферично-симетричну квантову яму. Щільність станів, зонна структура, спектр випромінювання обговорюється у подальшому розділі. Деякі питання ми вже обговорювали у попередньому розділі. Потім розглянемо квантово-механічний розрахунок енергетичного спектра електронів з прикладу КТ з простою формою. Оцінимо можливості випромінювання світла залежно від конкретних розмірів цих об'єктів дослідження.

#### 2.1. Квантово-механічні розрахунки

Уведемо хвильову функцію -  $\psi(x,t)$ . Це комплексна функція, причому квадрат модуля  $P(x,t) = |\psi(x,t)|^2 = \psi^*(x,t)\psi(x,t)$  - є щільність імовірності розподілу електронів у крапці  $x$  в момент часу  $t$ . Якщо хвильова функція описує

один електрон, імовірність знаходження електрона в системі дорівнює одиниці. Далі природно припустити [22], що хвильова функція  $\psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)}$  описує електрон з енергією  $E = \hbar\omega$  й імпульсом  $p_x = \hbar k = h/\lambda$ , де  $\hbar = h/2\pi$ .

Зовнішня потенційна енергія приводить до зміни повної енергії частинки  $E = mv^2/2 + U(x) = p^2/2m + U(x)$ . У результаті маємо рівняння Шредінгера для частинки в потенційному полі  $U(x)$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (2.1)$$

Узагальнення на простір більш високої розмірності (наприклад, 3D - тривимірне):  $\frac{d^2}{dx^2} \rightarrow \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$ .

Якщо задано потенціал, рішення рівняння (2.1) можна знайти аналітично або чисельно. У результаті, знаходимо власні функції  $\psi(x,t)$  й набір власних значень  $E$ . Рівняння Шредінгера – диференціальне рівняння другого порядку. Щоб одержати рішення, необхідно задати систему граничних умов для самої хвильової функції і її першої похідної. Далі ми розглянемо кілька простих потенційних ям, що використовуються для захоплення електронів.

### 2.1.1. Одновимірна потенціальна яма з безмежно високими стінками

Розглянемо рух частинки в одновимірному прямокутному ящику з непроникними стінками,  $U(0) = U(a) = \infty$ ,  $U(x) = 0$ ,  $0 < x < L_x$ ,  $L_x$  - розмір ящика. Імовірність знаходження частки усередині стінки дорівнює нулю. Отже, граничні умови для хвильової функції:  $\psi(0) = 0$  і  $\psi(L_x) = 0$ . Загальний розв'язок рівняння (2.1) є  $\psi(x) = A \sin(kx)$ , де  $A$  і  $k$  - сталі, які однозначно визначаються з граничних умов та умови нормування. З граничних умов маємо, що  $k = n_x \pi / L_x$  (

$n = 1, 2, 3, \dots$ ), а з умови нормування  $A = (2/L_x)^{1/2}$ . Таким чином, дискретні енергетичні рівні всередині потенціальної ями

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L_x}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi}{L_x}x\right), \quad E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2}. \quad (2.2)$$

Отже, ми отримали систему дискретних енергетичних рівнів ( рисунок 2.1).

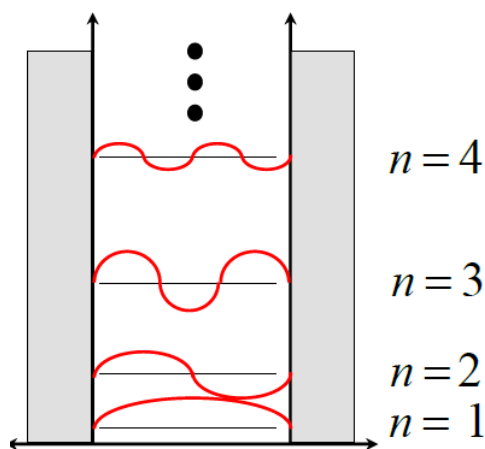


Рисунок 2.1 – Дискретні енергетичні рівні

Усередині потенційної ями показано хвильові функції. Як видно, зі зростанням енергії зростає кількість точок, у яких хвильова функція перетворюється на нуль.

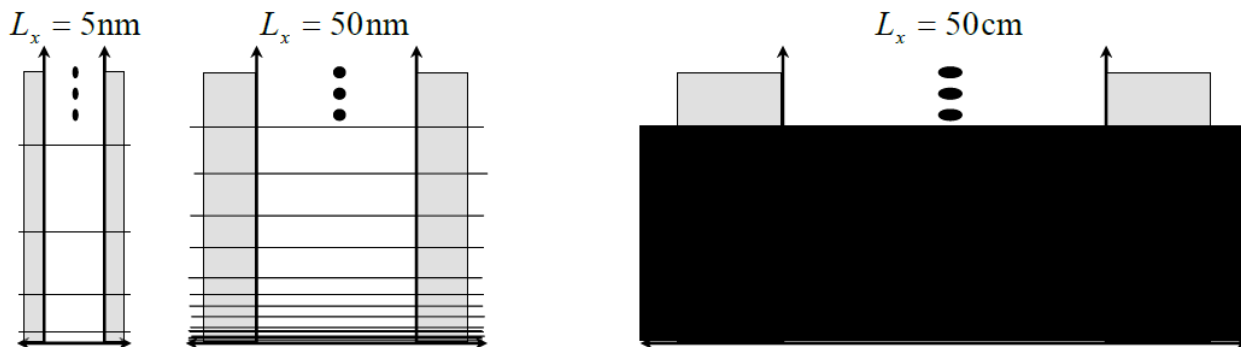


Рисунок 2.2 – Дискретні енергетичні рівні при різних розмірах ящика

Що станеться з дискретизованими рівнями енергії, якщо збільшити довжину ящика? Відстань між рівнями енергії стає все меншою зі збільшенням фізичного розміру. У макроскопічному світі, де енергетичні інтервали занадто малі, ми бачимо континуум значень енергії (рисунок 2.1 праворуч). Тепер підготуємо формули для розрахунку характерних енергетичних шкал в нанoeлектроніці. У першому розділі ми вже порахували, що  $\hbar^2 c^2 / m c^2 = 3 \cdot eV \cdot nm^2$ . Підставляємо це значення в (2.2), маємо

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} = \frac{1}{8} \frac{h^2}{m} \frac{n_x^2}{L_x^2} = 3.75 \frac{n_x^2}{L_x^2} \cdot eV, \quad (2.3)$$

де розмір потенційної ями  $L_x$  вимірюється у нанометрах.

### 2.1.2. КТ як тривимірна потенціальна яма з безмежно високими стінками

Що стосується КТ, електрони утримуються в трьох просторових напрямках. Природно припустити, що хвильова функція також буде звертатися в нуль на границях і, узагальнюючи формулу для енергії (2.2), енергію можна записати у вигляді

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right), \quad (2.4)$$

де  $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$ . Для прикладу розрахуємо дві кубічних ( $L_x = L_y = L_z$ ) КТ, одна з яких має розмір 5нм, інша – 1мм. Структура енергетичних рівнів визначається з рівняння (2.4). Знайдемо інтервал між першим і другим рівнем. Для цього треба змінити одне квантове число  $n$  на одиницю, залишаючи інші незмінними. Таким чином,

$$\Delta E = E(2, n_y, n_z) - E(1, n_y, n_z) = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = 3 \cdot 3.75 \frac{1}{L_x^2} \cdot eV, \quad (2.5)$$

де ми використовували (2.3). Для першої КТ, 5 нм,  $\Delta E = 0.45 \cdot eV$ , для другої, 1 нм,  $\Delta E = 11.25 \cdot 10^{-6} eV$ , що скоріше відповідає неперервному спектру. Довжину хвилі випромінювання можна знайти з формули (1.1)

$$\lambda = \frac{1241}{\Delta E} eV \cdot нм = 2167 нм.$$

Ця довжина хвилі потрапляє в область короткохвильового інфрачервоного випромінювання (SWIR), яке сильно поглинається водою. Довші хвилі, в діапазоні близько 1550 нм, використовуються для телекомунікації.

Таким чином, навіть найпростіша модель КТ демонструє низку властивостей, що відповідають конкретній експериментальній ситуації. Проте, слід врахувати, що нескінченно глибока потенціальна яма – переважно ідеалізація. Отже треба перейти до бар'єрів із кінцевою висотою. З іншого боку, переважно зустрічаються сферичні КТТ, отже залишається відкритим питання розрахунку спектру з іншою формою КТ.

### 2.1.3. Сферична потенціальна яма з нескінченно високими стінками

Як зазначалося у розділі 1.1., перші нанокристали були синтезовані на скляній розплавленій матриці і в колоїдному розчині. Було виявлено, що у процесі зростання кристалів змінюється характерна частота люмінесценції. Відразу після цього було опубліковано статтю (дивиться [23]), у якій цей ефект було теоретично пояснено. Для цього використовувалася сферична модель ККТ, було розраховано енергетичний спектр та його трансформацію у процесі зміни розмірів системи (квантово-розмірний ефект).

Розглянемо сферичну потенційну яму з непроникними стінами. Відправною точкою знову є рішення рівняння Шредінгера для вільного тривимірного руху в

полярних координатах. Тепер існує два квантових числа: для кутового моменту:  $l = 0, 1, 2, \dots$ , що дає загальний кутовий момент, і  $m_z = 0, +1, +2, \dots, +l$ , що дає його компоненту уздовж певної осі, яка умовно вибирається як  $z$ . Радіальна частина хвильової функції описується рівнянням

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{R^2} + U(R) \right] \psi(R) = E\psi(R), \quad (2.6)$$

яке дуже близьке до звичайного одновимірного рівняння Шредінгера. Воно включає центробіжний потенціал  $l(l+1)/R^2$ , і сферично симетричну потенційну енергію  $U(R)$ .

Енергія не залежить від квантового числа  $m_z$ . Розв'язок із найменшою енергією є сферично симетричним, з  $l = m_z = 0$ , і в цьому випадку ми маємо знайому одновимірну задачу для  $\psi(R)$ . Існує важлива різниця в граничних умовах: хвильова функція  $\psi(R)$  не повинна розходитися (прагнути до нескінченності) в початку координат, що вимагає  $\psi(R=0) = 0$ . Таким чином, найнижчий стан у нескінченно глибокій сферичній ямі радіуса  $a$  має  $\psi(R) = \sin(\pi R/a)$  з енергією  $E = \hbar^2 \pi^2 / 2ma^2$ , як впливає з (2.2).

Ядро КТ оточене матеріалом, у якому дно зони провідності розташоване більш високому рівні (дивиться рисунок 1.5 по центру). Оскільки бар'єр має кінцеву висоту, необхідно розрахувати модельне завдання про яму з кінцевою висотою утримуючого бар'єру.

#### 2.1.4. Потенціальна яма скінченної глибини

ККТ далекі від ідеалізованого випадку нескінченної глибини. Глибина для електронів визначається розривом зони провідності  $\Delta E_c$  (різниця між дном зони провідності ядра та покриття ККТ), яка зазвичай утримується нижче 0.3 еВ, щоб



уникнути проблеми непрямой забороненої зони. Розрив у валентній зоні  $\Delta E_v$  ще менший, хоча це компенсується більшою ефективною масою. Ці глибини досить малі для впливу багатьох чинників, особливо при кімнатній температурі, що спонукало до використання інших переходів, де  $\Delta E_c$  та  $\Delta E_v$  більші.

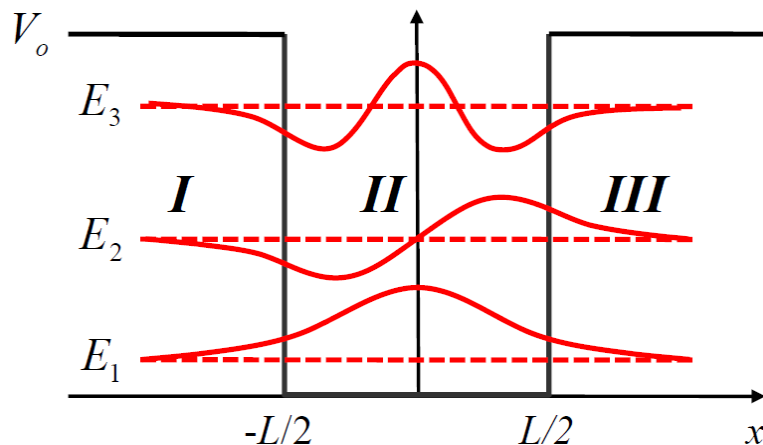


Рисунок 2.3 – Потенційна яма скінченної глибини  $V_0$

Квадратна яма з глибиною  $V_0$ , показана на рисунку 2.3, яка враховує кінцеве значення  $\Delta E_c$  або  $\Delta E_v$ . Це все ще значне спрощення реальної системи: потенціал має бути вигнутим, якщо система не всюди електрично нейтральна. Енергія  $E$  вимірюється від дна ями, щоб полегшити порівняння з результатами для нескінченно глибокої ями. Стани з  $E < V_0$  потрапляють всередину ями, тоді як стани з  $E > V_0$  можуть поширюватися від  $z = -\infty$  до  $z = +\infty$ . Зв'язані стани часто описуються їх енергією зв'язку  $B$ , енергією, необхідною для того, щоб підняти електрон із зв'язаного до вільного стану,  $B = V_0 - E$ .

Почнемо з вивчення зв'язаних станів. Хвильові функції всередині ями  $\psi_{II}$  подібні до функцій нескінченно глибокої ями та можуть бути симетричними чи антисиметричними. Запишемо обидві можливості як

$$\psi_{II} = \begin{cases} A \cos(kx) \\ A \sin(kx) \end{cases} \quad (2.7)$$

де  $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$ . На рисунку 2.3 перший та третій рівень описується симетричним рішенням, другий – антисиметричним. Хвиля в глибині бар'єру для пов'язаного стану повинна згасати, тому

$$\psi(x) = \begin{cases} Ce^{-\gamma x} & x > L/2 \\ Ce^{\gamma x} & x < -L/2 \end{cases} \quad (2.8)$$

де  $\gamma = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)}$ . На межах ями хвильова функція та її перша похідна мають бути безперервними. Виходячи з цих граничних умов отримаємо трансцендентні рівняння для знаходження енергії в симетричному та антисиметричному випадку, а саме

$$\gamma = k \tan\left(\frac{kL}{2}\right) \quad (\text{сим}), \quad \gamma = k \tan\left(\frac{kL}{2} - \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{антисим}).$$

Аналізуючи це рішення, можна виділити наступні основні властивості:

- Дозволені енергії частинок залежать від глибини ями;
- Чим глибша яма, тим краще наближення до моделі нескінченної ями для низьких значень енергії;
- Мале  $L \rightarrow$  більше розділення рівнів енергії.

У цьому розділі ми розрахували одноелектронні стани у КТ із різними геометричними властивостями. Тепер коли ми знаємо ці стани, необхідно перейти до питання про кількість станів в одиничному інтервалі енергій.

## 2.2. Розмір проти щільності станів

Надзвичайно важливою величиною для фізиці твердого тіла, як і в наноелектроніці, є число станів на одиницю енергії в інтервалі  $dE$  й в одиничному об'ємі, яку називають щільністю станів (DOS, Density Of State)  $D(E)$  матеріалу.

Отже, щільність станів визначається як  $\frac{1}{V} \frac{dN}{dE}$  і є основна характеристика для при розрахунку кінетичних та випромінювальних процесів в об'ємному напівпровіднику. Найбільш унікальною властивістю КТ є квантове обмеження, яке змінює DOS біля закінчень зон (провідності чи валентної).

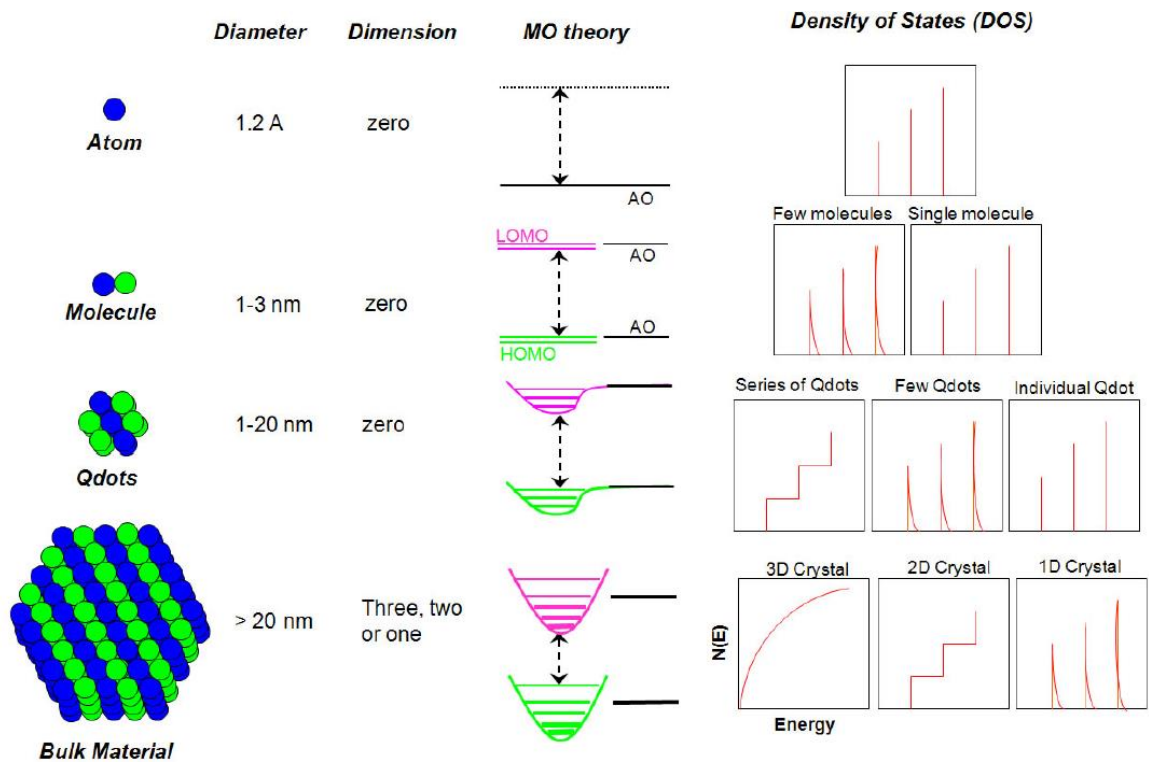


Рисунок 2.4 – DOS зі зміною кількості атомів у матеріалах

Схематичні діаграми DOS як функції енергії на рисунку 2.4 показують, що КТ знаходяться між дискретними атомарними та об'ємними матеріалами. Молекулярні орбіталі (МО) та атомні орбіталі (АО) показані в третій колонці рисунку 2.4. Для атома окремі рівні формують DOS у вигляді набору окремих піків. Для молекул високозбуджені МО (HOMO: highest occupied MO), як і низькозбуджені МО (LUMO: lowest unoccupied), розщеплюються за рахунок молекулярної взаємодії. Для декількох молекул відбувається розширення DOS за рахунок міжмолекулярного тунелювання (див. розділ 2.1.3.). Така ж картина спостерігається і для КТ, де рівні формуються потенційної ямі. Сукупність КТ формує зонну структуру. Для об'ємних матеріалів DOS в залежності від розмірності

пропорційна  $D_n(E) \approx E^{\frac{n-1}{2}}$  ( $n=1,2,3$ ). У двовимірному випадку маємо серію сходів, на яких DOS не залежить від енергії ( $n=2$ ). Висота сходів пов'язана з енергетичними рівнями у поперечному напрямку.

Ефекти квантового обмеження спостерігаються, коли розмір є достатньо малим, щоб відстань між рівнями енергії нанокристала перевищувала  $kT$  (де  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж / К — постійна Больцмана, а  $T$  — температура). Різниці енергії  $> kT$  обмежують рухливість електронів і дірок у кристалі. Серед багатьох властивостей, які виявляють залежність від розміру в КТ, дві особливо важливі. Перша — збільшення енергії забороненої зони, коли діаметр наночастинки стає меншим за певне значення, яке залежить від типу напівпровідника. Це називається ефектом квантового обмеження [23], який ми вже обговорювали вище. Цей ефект дозволяє регулювати енергетичні щілини, змінюючи розміри КТ. Енергія забороненої зони також залежить від складу напівпровідників, а також від розміру. Другою важливою властивістю є спостереження дискретних, добре відокремлених енергетичних станів через невелику кількість атомів у КТ порівняно з об'ємним матеріалом. Це призводить до того, що електронні стани кожного рівня енергії демонструють хвильову функцію, яка розподілена на масштабах більших атомарних. Оскільки рішення КТ для хвильового рівняння Шредінгера дуже схожі на розв'язки для електронів, зв'язаних з ядром, КТ називають штучним атомом, і можливі гострі піки випромінювання, схожі на атомні. Типові внутрішньозонні розноси енергетичних рівнів для КТ знаходяться в діапазоні 10–100 меВ. Ширина забороненої зони також може бути налаштована шляхом легування ядра КТ.

Ефекти квантового обмеження не однаково важливі для всіх напівпровідникових нанокристалів, але стають значними, коли розмір нанокристала наближається до характерного масштабу довжини для електрона та дірки. Це масштаб довжини, відомий як радіус Бора  $a_B$ , визначається аналогічно радіусу Бора електрона в атомі водню та може бути розрахован шляхом масштабування борівського радіуса атома водню  $a_0$  за допомогою співвідношення діелектричної проникності напівпровідника  $\epsilon$  та ефективної маси носія  $m^*$ :

$a_B = \varepsilon \frac{m_0}{m^*} a_0$ , де  $m_0$  - маса електрона. Крім того, коли електрон і дірка обмежені разом, наприклад, кулонівським притяганням в об'ємному кристалі або фізичною межею КТ, вони можуть утворювати квазічастинку, відому як екситон. Радіус Бора екситона розраховується на основі його приведеної маси  $m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$  та визначає масштаб довжини, на якому ефекти квантового обмеження починають ставати значними. Простіше кажучи, радіус Бора екситона визначає масштаб довжини, на якому електрон або дірка «відчуває» стінки КТ, коли розмір наночастинки зменшується. У таблиці 2.1 наведено характерні властивості матеріалу та радіуси Бора для електрона, дірки та екситона різних об'ємних напівпровідників.

Таблиця 2.1 – Параметри напівпровідників для КТ

		$E_g$ (eV)	$m_e^*/m_0$	$m_h^*/m_0$	Electron $a_B$ (nm)		Hole $a_B$ (nm)	Exciton $a_B$ (nm)
II–VI	CdS	2.48	0.25	0.6	5	1	<1	2
	CdSe	1.73	0.12	0.9 <sup>a</sup>	6	3	1 <sup>a</sup>	4
	CdTe	1.48	0.09	0.8 <sup>a</sup>	7	4	1 <sup>a</sup>	5
III–V	InP	1.34	0.073	0.45 <sup>a</sup>	11	7	1	8
	InAs	0.35	0.023	0.57 <sup>a</sup>	12	27	2	29
	InSb	0.17	0.012	0.44 <sup>a</sup>	16	59	2	61
IV–VI	PbS <sup>c</sup>	0.42	0.087 <sup>b</sup>	0.083 <sup>b</sup>	17	10	11	21
	PbSe <sup>c</sup>	0.28	0.047 <sup>b</sup>	0.041 <sup>b</sup>	23	26	29	55
	PbTe <sup>c</sup>	0.31	0.034 <sup>b</sup>	0.032 <sup>b</sup>	33	56	48	104

З перегляду таблиці 2.1 можна зробити кілька висновків. По-перше, мінімальний розмір КТ, необхідний для спостереження ефектів квантового обмеження на рівнях енергії напівпровідника, значно змінюється, від 2 нм у CdS до 100 нм у PbTe. Енергія конфайнменту, енергія електрона або дірки на додаток до об'ємної забороненої зони, яка виникає внаслідок кінцевого розміру КТ, масштабується приблизно відповідно до ефективної маси носія, і чим більший екситон, тим більше квантове обмеження для КТ фіксованого розміру. Наприклад,

електрони та дірки в КТ PbSe діаметром 3 нм відчуватимуть енергію утримання вдвічі більшу, ніж у КТ CdSe діаметром 3 нм. Друге спостереження полягає в тому, що в більшості напівпровідників електрони мають більший радіус Бора, ніж дірки. Отже, ефекти квантового обмеження більш значіші в зоні провідності, ніж у валентній зоні. Насправді, враховуючи, що типові діаметри КТ рідко бувають меншими за 2 нм, можна очікувати, що буде надзвичайно важко обмежити дірки в будь-якому матеріалі, крім КТ, виготовлених із солей свинцю IV–VI.

У цьому розділі ми ознайомились із методами аналітичного розгляду електронних рівнів КТ. Одноелектронні стани електронів отримуються із розв'язання рівняння Шредінгера для заданої геометрії. Якщо стінки мають скінченну висоту, відбувається загасання електронного стану. Оскільки нас цікавить ККТ, була розглянута сферична геометрія, що моделює поведінку електрона в реальній системі. На основі рівняння Шредінгера було вивчено питання про поведінку щільності станів залежно від розмірності наносистеми. Оскільки реальна ККТ складається з напівпровідникового ядра з певною шириною забороненої зони  $E_g$ , яке оточене напівпровідниковою оболонкою, то для того щоб сформувати яму в потенціалі необхідна така умова: ширина забороненої зони повинна бути меншою, ніж ця величина для оболонки. Наприклад, для CdSe ядра ширина забороненої зони  $E_g = 1.73$  еВ (дивиться таблицю 2.1), ми можемо вибрати CdS оболонку, для якої  $E_g = 2.48$  еВ. Така структура КТТ зображена на рисунку 1.2. Виходячи з результатів цього розділу, ми можемо розрахувати структуру рівнів у ній, знайти щільність станів. Але це скоріше якісні оцінки. Для більш точних результатів необхідно використовувати методи моделювання, що базуються на чисельному рішенні. Для таких розрахунків, природно, було розроблено багато методів та інструментів. Для наших цілей ми вибираємо NEMO (NanoElectronic MOdeling) і окрему програму для моделювання КТ Quantum Dot Lab.

## РОЗДІЛ 3

### КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КТ

Для моделювання нанoeлектронних систем пропонується широкий набір методів та інструментів. Оскільки нас цікавить розрахунок електронної структури ККТ, найбільш підходящим, на нашу думку, є набір інструментів для комп'ютерного моделювання нанoeлектроніки, представлений на веб-порталі nanoHUB [24]. У цьому розділі ми робимо огляд нового інструменту моделювання нанoeлектроніки NEMO5 (NanoElectronics Modeling) [25]. Інструмент обчислює фононні спектри, електронну зонну структуру, щільність заряду, струм заряду та інші властивості нанoeлектронних пристроїв. Модульна структура дозволяє поєднувати фізичні моделі з різними масштабами довжини та різною чисельною складністю. NEMO5 має багаторівневу паралелізацію та базується на пакетах з відкритим кодом. Його ефективність і універсальність вже продемонстрована при вирішенні багатьох проблем: розрахунок різних КТ, об'ємні електронні та фононні зонні структури, 1-D моделювання Шредінгера–Пуассона, мультифізичне моделювання резонансного тунельного діода та квантовий транспорт через нанотранзистор. Отримані квантові стани в подальшому можуть бути використані для розрахунку елементів оптичної матриці та спектрів поглинання. Обмежена версія цих функцій доступна через інструмент Quantum Dot Lab [26], який дозволяє чисельно отримувати та візуалізувати електронні стани в КТ із різноманітною формою. Веб-портал nanoHUB надає можливості для онлайн-симуляції через стандартні веб-браузери без необхідності будь-яких додаткових кроків встановлення.

#### **3.1. Інструмент моделювання в нанoeлектроніці NEMO5**

Протягом останніх двох десятиліть центральні частини напівпровідникові прилади зменшилися до кількох чи десятків нанометрів, тому відбувся перехід у необхідній фізиці. Вважається, що сучасні нанотранзистори працюють у майже

балістичному режимі, коли типовий носій зазнає небагато подій розсіювання під час своєї подорожі через пристрій. Робота пристрою значною мірою продиктована законами квантової механіки, детальним атомним складом пристроїв і нерівноважним розподілом носіїв. Щоб контролювати та оптимізувати такі нанорозмірні пристрої, критичним є моделювання на основі детальних фізичних уявлень.

У 1990-х років NEMO-1D [27] став першим промисловим інструментом для моделювання квантового транспорту на атомістичній основі та процесів в багат шарових пристроях з використанням формалізму нерівноважних функцій Гріна. В подальшому розвитку NEMO-3D представив методи розпаралелювання в реальному просторі та моделі взаємодії для обчислення квантових станів у тривимірних системах, які містять мільйони атомів. Його вдосконалення дозволило детально проаналізувати спектри випромінювання квантових точок [28]. Згодом інструмент NEMO5 був спроектований та розроблений на основі цього попереднього досвіду та використання наступних ключових ідей.

1. Атомістичні ефекти, такі як шорсткість поверхні розділу, розлад сплаву та домішки, є критичними для кількісного розуміння пристроїв наноелектроніки. Таким чином, представлення на рівні атомістичної структури є кращим для більшості досліджень наноелектронних пристроїв.

2. Кластерні обчислення стають все більш важливими, оскільки процесори стають і швидшими, і дешевшими. Відмінна масштабованість і багаторівневе розпаралелювання на машинах з розподіленою пам'яттю є ключовими для пошуку кількісних відповідей на найважливіші питання наноелектроніки. Попередні втілення NEMO показали, що таке завдання може бути виконане.

Були й інші успішні проекти у галузі моделювання наноелектроніки. NEMO5 відрізняється тим, що він більше орієнтований на чисто електронні (а не оптоелектронні) програми. Він може моделювати як невеликі структури на персональній робочій станції, так і великі структури на суперкомп'ютерах за допомогою методів масового розпаралелювання з використанням опису зонної



структури на атомних масштабах, що часто потрібно для того, щоб отримати осмислений опис пристрою.

### 3.2. Інструмент моделювання Quantum Dot Lab

Інструмент nanoHUB Quantum Dot Lab [26] дозволяє користувачам вирахувати квантовомеханічну задачу «частинка в ящику» для безлічі різних форм, таких як ящики, еліпсоїди, диски та піраміди. Користувачі можуть в інтерактивному режимі досліджувати енергетичний спектр і форму орбіт нових квантованих станів. Ці штучні атоми володіють своїми особистими властивостями оптичного поглинання, які можна вивчити в інтерактивному режимі за раховані секунди. Цей інструмент дозволяє розглянути задачу «частина в ящику» в 1D і 3D вимірюваннях, дослідити концепції зайнятих і порожніх станів, дозволених переходів і оптичного поглинання.

У міру того як напівпровідникові пристрої переходять у нанорежим, глибоке розуміння квантово-механічних властивостей наноструктур стає більш важливим. Квантові точки – відомі приклади таких наноструктур. Квантові точки привернули велику увагу за останні два десятиліття через їхній потенціал у багатьох оптоелектронних додатках, таких як інфрачервоні фотодетектори, сонячні елементи проміжного діапазону, лазери та телевізори QLED. На nanoHUB.org є інструмент Quantum Dot Lab для моделювання різноманітних квантових точок. Можливо також розширити можливості цього інструменту, додавши функцію спостереження за чутливістю властивостей квантових точок до змін вхідних даних (кількісна оцінка невизначеності). Створення інтерактивних документів, що поєднують як візуально інтерактивне моделювання, так і освітні аспекти, допоможе пояснити складні квантовомеханічні концепції недосвідченим користувачам. У той же час дослідники зможуть додатково вивчити поведінку квантових точок та спростити інтерактивне документування своїх досліджень. Впровадивши Quantum Dot Lab у Jupyter Notebook (інтерактивний блокнот на Python) на nanoHUB.org, студенти зможуть читати навчальні посібники з фізики квантових точок, одночасно

проводячи інтерактивне моделювання. Крім студентів, дослідники можуть документувати свої спостереження та результати моделювання в інтерактивному режимі у документах Jupyter Notebook. В освітній версії інтерактивного Quantum Dot Lab користувач знайомиться з фізикою квантового обмеження, яка пов'язана з наночасткою в ящику. Крім того, дослідник в інтерактивному режимі задає різні вхідні дані, такі як: матеріал, форма квантової точки, кількість обмежених станів, що моделюються, і багато іншого. Для візуалізації користувач може переглянути тривимірну хвильову функцію, двовимірний поперечний переріз, нормальний до будь-якої осі, бажані графіки і енергетичні стани квантової точки.

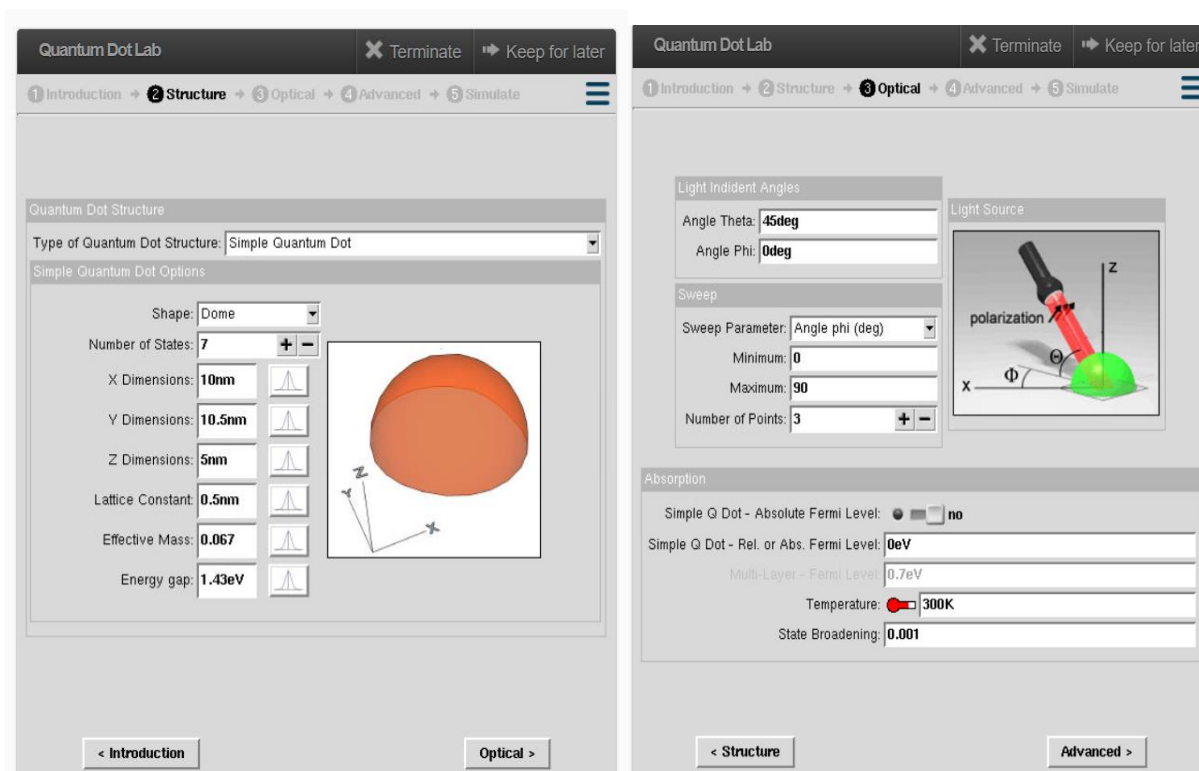


Рисунок 3.2 – Інтерфейс Quantum Dot Lab

Інструмент Quantum Dot Lab дуже простий у використанні. Проілюструємо його роботу на прикладі обчислення рівнів енергії, та оптичних властивостей напівпровідникової КТ з формою купол. Оскільки така геометрія квантової точки не може бути розглянута з аналітичної точки зору, це приклад демонструє переваги використання цього інструменту.

На рисунку 3.2. зображено інтерфейс у разі, коли ми цікавимося розрахунком енергетичних електронних рівнів для КТ. У верхньому вікні ми вводим кількість цікавих для нас енергетичних рівнів (в даному випадку 7). Потім вказуємо розмір та відповідну форму. Вибираємо матеріал - GaAs, для якого ширина забороненої зони дорівнює  $E_g = 1.43eV$ , ефективна маса носіїв  $0.067m_e$  ( $m_e$  - маса електрона), параметр ґратки  $0.5nm$ . Пам'ятайте, що кристалічна структура - цинкова обманка. Ці всі дані знаходяться в таблицях. На вкладці оптичних властивостей джерело світла знаходиться під кутом 45. При вимірюванні в трьох точках змінюємо кут у горизонтальній площині від 0 до 90. Енергію Фермі відраховує від 0. Далі вибираємо температуру та затухання (дивиться розділ 2.1.3.).

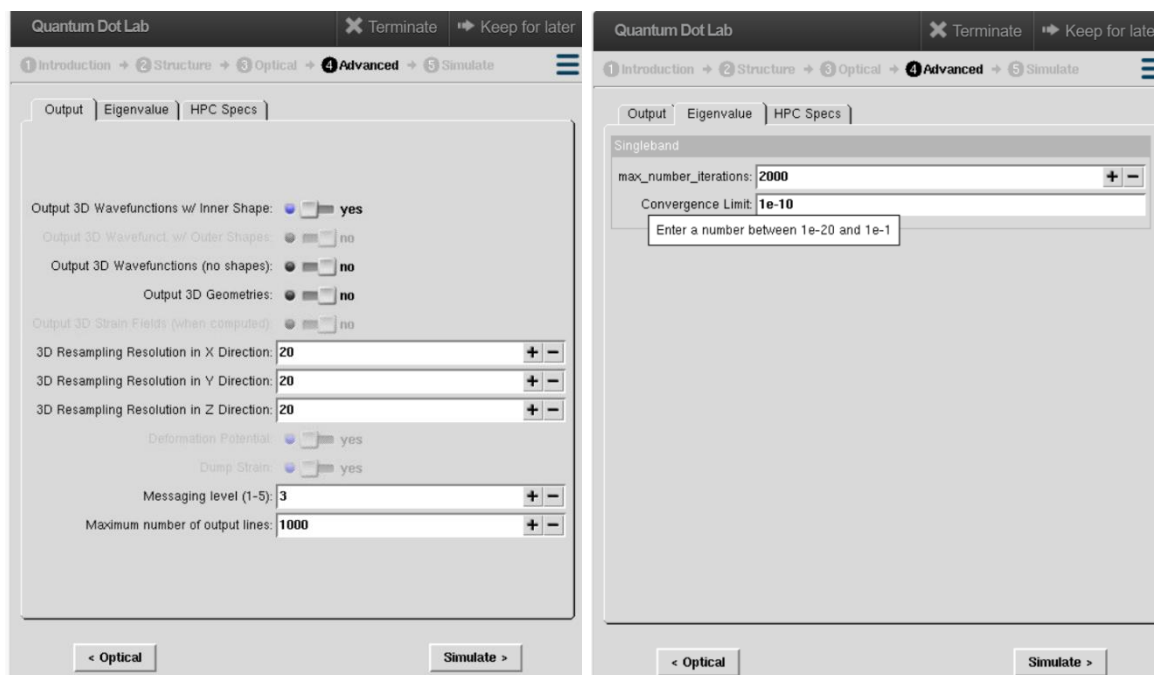


Рисунок 3.3 – Інтерфейс “advanced”

Подальші налаштування здійснюються на вкладці “advanced”, як на рисунку 3.3. Тут ми вибираємо режим показу хвильових функцій як тривимірних зображень всередині КТ. Далі натискаємо кнопку «Simulate» і чекаємо на результати моделювання. Ми відразу бачимо графічне зображення хвильової функції усередині КТ, також є можливість наблизити зображення.

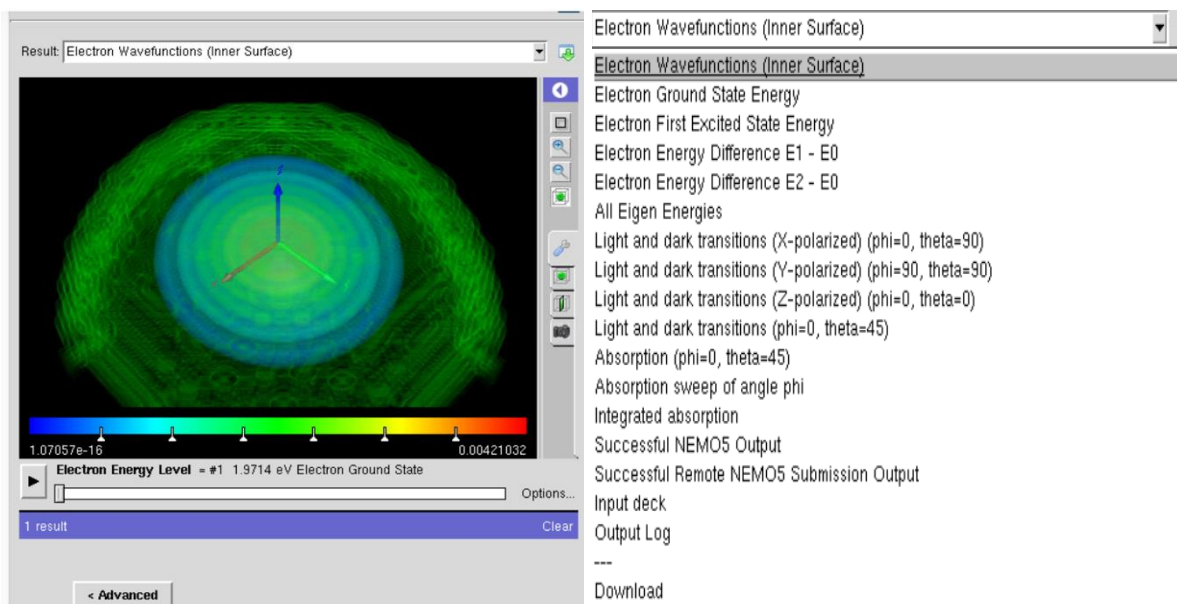


Рисунок 3.4 – Результати моделювання

На рисунку 3.4 показано результати. Таке зображення допомагає повноцінно конструювати пристрої на основі КТ. Дійсно, розраховуючи просторове розташування щільності станів, можна зрозуміти, де їх використовувати з найбільшою ефективністю, в яких точках на поверхні. Проте повноцінний розрахунок неможливий без енергетичних рівнів. Вкладка (праворуч), що впливає, дає можливість отримати практично всі електронні характеристики КТ. Енергетичні рівні можна завантажити у графічному вигляді або як CSV – файл. Перші рівні є:

Eigenvalues (eV): 1.9714, 2.2805, 2.3071, 2.6493, 2.6684, 2.7047, 2.9958.

На відповідній вкладці можна отримати спектри поглинання. Повний звіт за результатами моделювання можна завантажити у вигляді txt-файлу.

У цьому розділі ми розглянули інструменти моделювання наноелектронних структур представлені на веб порталі nanoHub. З'ясували ефективність деяких методик.

## РОЗДІЛ 4

### МОДЕЛЮВАННЯ ZnS КТ

Як ми з'ясували у попередніх розділах, КТ – це нульвимірні кристали розміром кілька нм, структурно ідентичні об'ємним матеріалам через відсутність реконструкції, але наділені квантово-механічними ефектами. Однак їхні електричні та оптичні властивості відрізняються від властивостей масивних матеріалів, оскільки рух носіїв заряду в КТ обмежений у всіх напрямках. Це сильне обмеження призводить до збільшення енергетичної забороненої зони при переході від масиву до наночастинок до квантових точок і дискретизації енергетичних рівнів квантових точок, що робить їх подібними до атомів.

У цьому розділі проведено моделювання ZnS квантових точок щодо енергетичних станів і залежних від форм оптичних властивостей. Показано, які властивості і параметри треба використовувати при проведенні моделювання. Для моделювання та дослідження фізичної динаміки цієї низькорозмірної структури з різними геометріями використовується Quantum Dot Lab [26]. Далі розглядається питання, чому квантові точки з деякими формами мають відносно вищу енергію, ніж інші форми, і які КТ мають найменшу енергію. Крім того, вивчаються спектри поглинання в залежності від енергії. Досліджуються інтегральні параметри поглинання як функція температури. Виявлено властивості квантової точки ZnS, які можуть бути ефективно використані для високопродуктивних оптоелектронних додатків і в обчислювальній архітектурі.

#### 4.1. Властивості ZnS ККТ

Нещодавно були синтезовані квантові світлодіоди на основі ZnSe з квантовим виходом одиниці [29], який є стабільним і може сприяти розробці електролюмінесцентних дисплеїв з використанням квантових точок. Енергія обмеження квантових точок є функцією їх розмірів і форм, що призводить до багатьох застосувань в оптоелектроніці. Квантові точки є чудовими

однофотонними джерелами, що дозволяє генерувати кластерні стани фотонів для застосування в галузі квантової комунікації та квантових обчислень.. Квантові точки ZnS також привертають велику увагу через відсутність токсичного елемента та перспектив практичного використання в оптоелектроніці [30]. Протягом останніх кількох років квантові точки ZnS досліджувалися для їх застосування у фотоніці, польових транзисторах і як ефективних нано-фотокаталізаторів для видалення промислових забруднюючих речовин. Відомо, що ZnS є напівпровідниковою сполукою із шириною забороненої зони майже 3,68 eV, ефективною масою  $0,34 m_e$  з постійною ґратки 0,541 нм. Ми концентруємо увагу на ZnS КТ, радіус якої становить 5 нм.

Оптичні властивості квантових точок також залежать від температури, що експериментально продемонстровано для колоїдних нанокристалів квантових точок сульфїду цинку. Зважаючи на це, в даном розділі досліджено вплив температури на властивості поглинання світла квантовими точками різної форми. Також вивчаються інші оптичні параметри ZnS КТ, які дуже корисні для оптоелектронних застосувань [31].

#### 4.2. Моделювання сферичної ККТ в Quantum Dot Lab

В однорідних колоїдних розчинах переважно синтезуються сферичні КТ. Також можливе виникнення КТ з іншою формою. Згодом ми проведемо порівняльний аналіз моделювання КТ, а зараз відпрацюємо методику моделювання на прикладі сферичної ZnS КТ. Для цього заходимо у вкладку Quantum Dot Structure, вводимо параметри ZnS. ZnS є напівпровідниковим матеріалом з прямою забороненою зоною з шириною забороненої зони 3,68 eV. Відомо, що методом хімічного осадження отримується порошковий зразок нанокристалів ZnS з характерним розміром приблизно 5 нм. Ми вибираємо форму Spheroid. Як ми відзначили вище, рентгенівські дослідження підготовлених нанокристалів показують постійну ґратки близько 0,541 нм. Ефективна маса носіїв  $0,34 m_e$ . Для дослідження оптичних властивостей маємо джерело випромінювання, яке

розташовується під кутом 45 градусів. Температуру вибираємо в діапазоні від 1 К до 400 К. Рівень Фермі вибираємо щодо нуля. Залишається питання, пов'язане з згасанням. Для цього необхідно провести розрахунок поведінки частки всередині потенційної ями з кінцевою висотою енергетичного бар'єру. Це завдання ми розглядали у розділі 2. Прості оцінки показують, що згасання вибирається приблизно 0.01. Слід зазначити, що для напівпровідників, розглянутих у розділі 3, ширина лінії вибиралася на порядок менше. Це пов'язано з тим, що покриття ядра ККТ зменшує висоту потенційного бар'єру, дозволяючи носіям легше тунелювати за межі КТ.

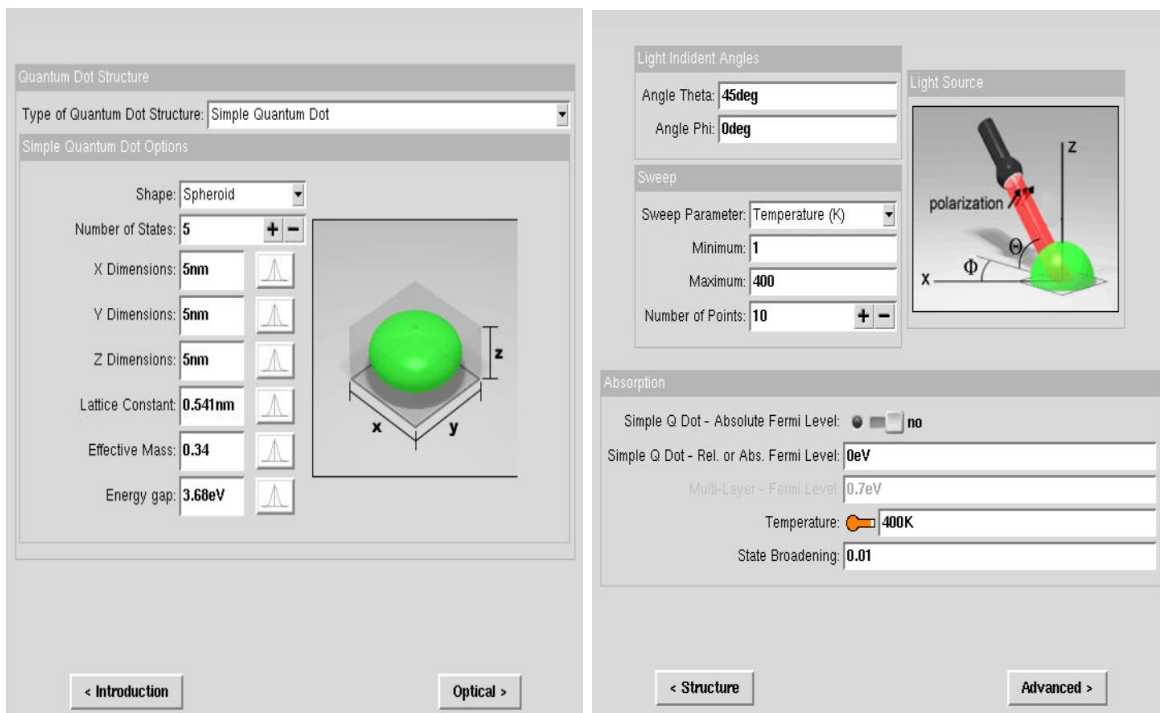


Рисунок 4.1 – Вхідні параметри сферичної КТ

На рисунку 4.1 показано інтерфейс у разі, коли ми цікавимося розрахунком енергетичних електронних рівнів для КТ. У верхньому вікні ми вводимо кількість цікавих для нас енергетичних рівнів (в даному випадку 5). Параметри для вивчення оптичних властивостей КТ вводяться в інтерфейс, показний праворуч.

Після того як ввели необхідні параметри, переходимо до моделювання. На першому етапі цікавимося топографією хвильових функцій на різних енергетичних рівнях. Щоб скласти уявлення про те, як відбувається виведення графічних

характеристик, продемонструємо скани інтерфейсу для двох вибраних енергетичних рівнів. Слід зазначити, що моделювання відбувається у часі. Іншими словами, як тільки включили моделювання, спостерігаємо послідовні картинки у вбудованому плеєрі. Тому необхідно вдаватися до примусової зупинки.

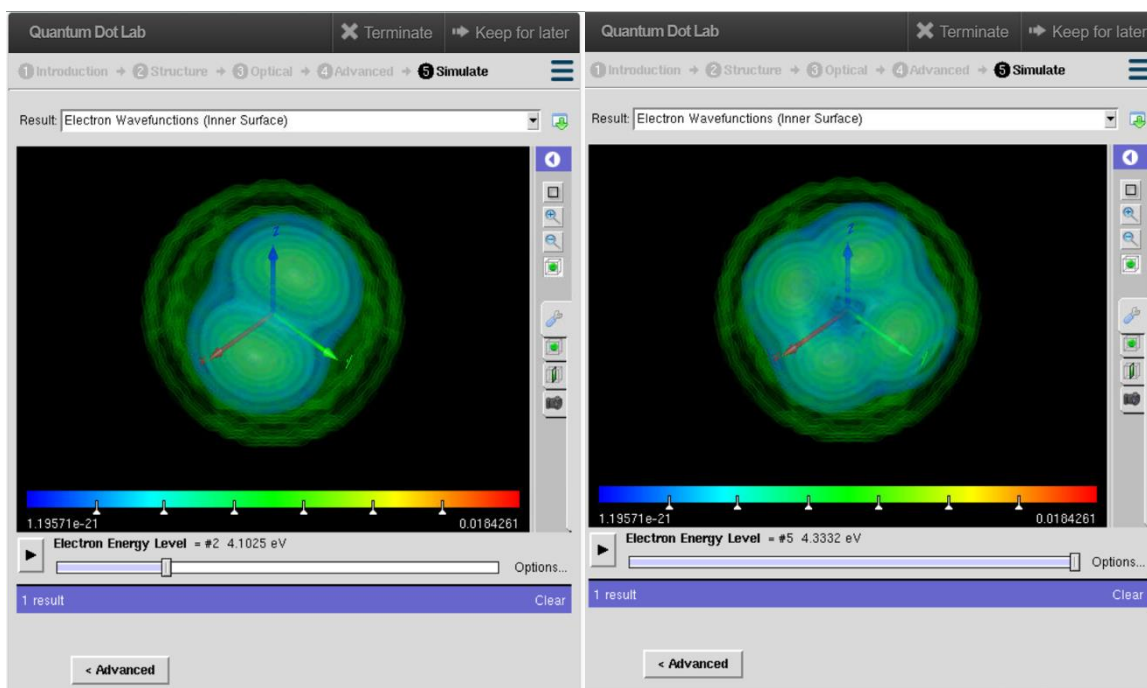


Рисунок 4.2 – Зображення хвильових функцій в інтерфейсі Quantum Dot Lab

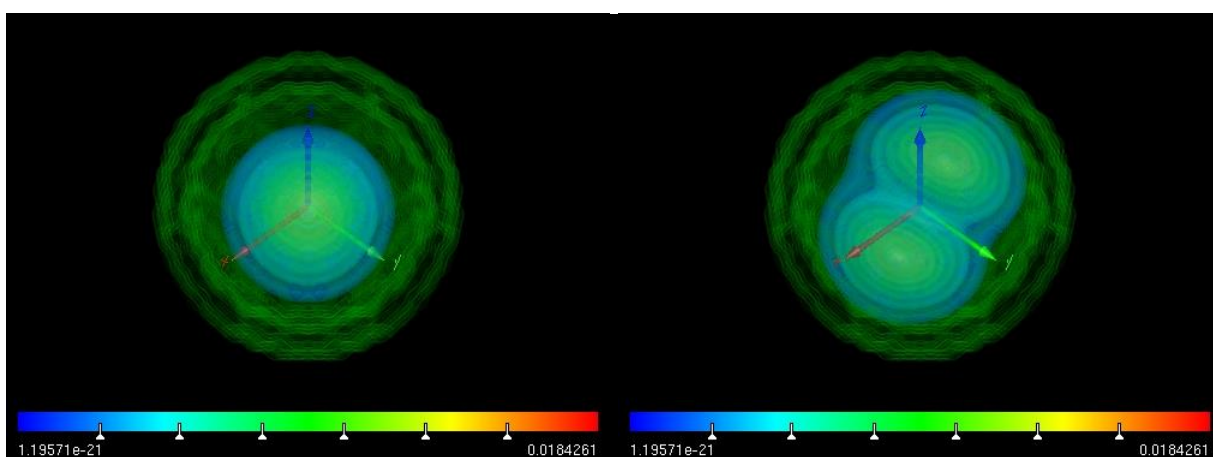


Рисунок 4.3– Хвильові функції в форматі jpeg



На рис.4.2 показано інтерфейс у разі, коли ми цікавимося топографією хвильових функцій. З погляду наочності ми покажемо хвильові функції для другого і п'ятого рівнів енергії. Енергія показана трохи нижче.

Для зареєстрованих користувачів є можливість завантажити ці картинки у різноманітних форматах (рисунок 4.3).

Перш ніж зобразити результати моделювання спектрів поглинання, оцінимо виходячи з результатів розділу 2, можливі величини енергії рівнів і переходів між ними. У розділі 2.1.3 було отримано енергію основного стану для сферичної потенційної ями (КТ):  $E = \hbar^2 \pi^2 / 2ma^2$  ( $a$  - радіус КТ). Різниця енергії між рівнями буде величиною такого ж порядку, як це впливає з (2.5), але без коефіцієнта, що дорівнює трьом. Таким чином, для характерного енергетичного масштабу отримуємо наступну оцінку:

$$\Delta E = 3.75 \frac{1}{a^2} \cdot eV \quad (4.1)$$

Нагадаємо, що проводиться моделювання для КТ з радіусом  $a=5$  нм. В результаті із (4.1) впливає, що максимум коефіцієнта поглинання буде спостерігатися приблизно на **0.15 еВ**. Це досить груба оцінка, оскільки ми вважаємо, що рівні відповідають сферично-симетричним станам. Насправді, як з впливає з картини (рисунок 4.2 і 4.3) розподілу ймовірності для хвильової функції збуджених станів, у багатьох випадках немає сферичної симетрії. Тому наш вираз для характерної енергії – скоріше якісна оцінка. Щоб підтвердити теоретичні оцінки, необхідно розглянути залежність поглинання від енергії. Це можна зробити на наступній вкладці в Quantum Dot Lab.

На рис. 4.4 показано залежність коефіцієнта поглинання (у відносних одиницях) від енергії за різних температур. Звернемо увагу, що коли ми ставили параметри для моделювання, то вибирали інтервал від температур і кількість кроків у цьому інтервалі. Увесь діапазон розбивався на десять інтервалів (дивиться рис.унок 4.1 “swar parameter”). Однак, нам не знадобилося стільки температурних

інтервалів для моделювання, оскільки коефіцієнт поглинання слабо залежить від цього параметра. З іншого боку, ми спостерігаємо «сплеск» при 0.2 еВ, що якісно відповідає нашій оцінці.

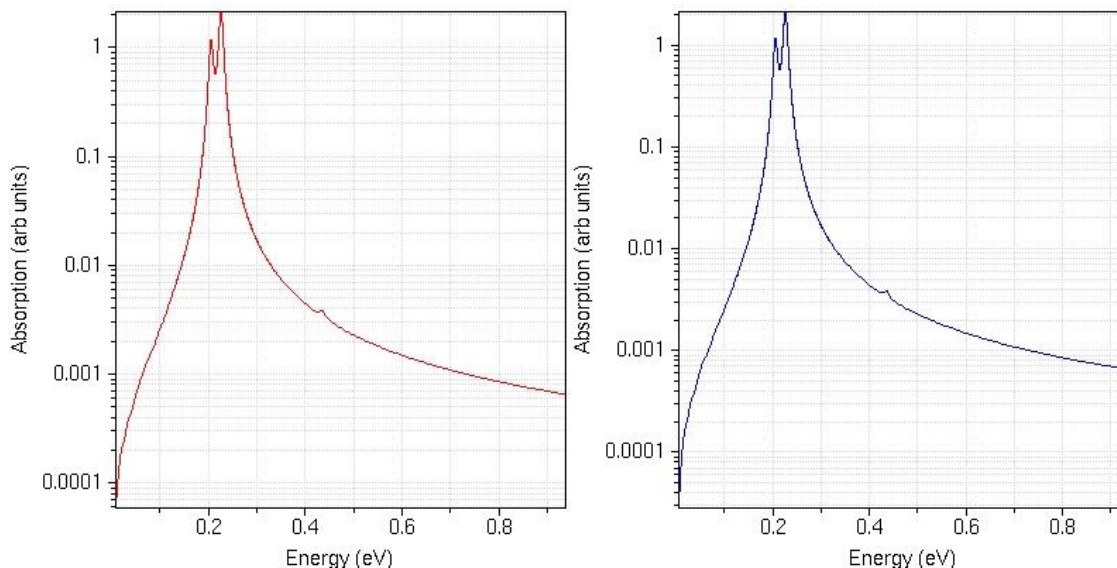


Рисунок 4.4 – Залежність коефіцієнта поглинання енергії при температурі 1 К (ліворуч) і 400 К (праворуч)

Як результат моделювання виходить наступний набір енергетичних рівнів  $E$  (eV): **3.8971, 4.1025, 4.1025, 4.123, 4.3332**. Таким чином, основний максимум коефіцієнта поглинання пов'язаний з переходом між основним станом та першим збудженим. Перше і друге збуджені стани практично вироджені за енергією, так що поблизу основного максимуму спостерігатиметься наступний максимум, як це впливає з рис. 4.4.

### 4.3. Моделювання КТ із різною формою

Для аналізу сферичної КТ ZnS у нашій роботі було успішно використано додаток «Quantum Dot Lab». На цьому прикладі було відпрацьовано методику моделювання, визначено сукупність основних параметрів. У цьому розділі робимо моделювання КТ з різною формою. Необхідність цього визначається пошуками ефективності функціонування КТ для певного використання. За допомогою цього

інструменту можна налаштувати різні параметри, такі як розмір, кількість станів, постійна решітки, ефективна маса та енергетична заборонена зона, від яких залежить енергія обмеження КТ. Раніше показано, що цей інструмент є корисним для пошуку тривимірних хвильових функцій, енергетичних станів, переходів на основі поляризованого світла, поглинання, а також інтегрованого поглинання квантових точок.

Різні параметри, використані під час поточного моделювання для квантових точок ZnS, вибираються такими ж як у розділі 2.2. Власні стани квантово-механічної проблеми «частинка в ящику» обчислюються для різних форм, таких як куб, циліндр, купол, конус і піраміда. Різні оптичні властивості КТ ZnS моделюються для різних форм, зберігаючи принаймні один розмір рівним розміру сторони куба, що дорівнює 5 нм.

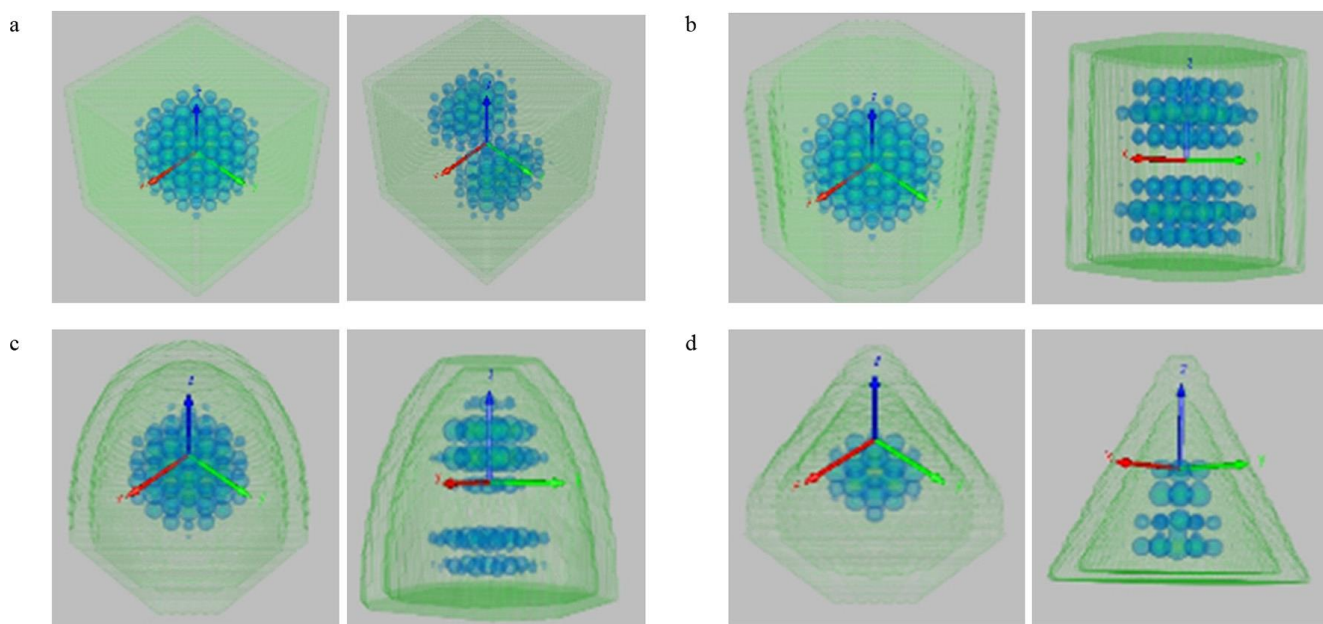


Рисунок 4.5 – Тривимірні хвильові функції (основний і перший збуджений стан) (а) кубоїд; б) циліндр; (в) купол; (д) конус

На рисунку 4.5 видно, що хвильова функція, вірніше розподіл ймовірності, дуже залежить від форми КТ. Таким чином, слід очікувати кардинальної зміни електронних та оптичних властивостей Кт при зміні форми. Перші п'ять енергетичних станів для КТ різної форми наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Енергетичні стани

Форма	$E_0$ (eV)	$E_1$ (eV)	$E_2$ (eV)	$E_3$ (eV)	$E_4$ (eV)
Куб	3.8404	3.9928	4.1451	4.2207	4.2974
Циліндр	3.8639	4.0162	4.0366	4.066	4.1889
Купол	3.9366	4.1452	4.1744	4.1824	4.4048
Піраміда	4.1145	4.4346	4.4446	4.4446	4.7157
Конус	4.1661	4.5243	4.5403	4.559	4.8863

Помічено, що конусоподібна квантова точка демонструє вищі власні значення енергії, тоді як кубоїдна форма характеризується найнижчими власними значеннями енергії. Виявлено, що перший, другий і третій збуджені стани прямокутної форми тричі вироджені, тоді як форма піраміди демонструє подвійне виродження лише для першого збудженого стану.

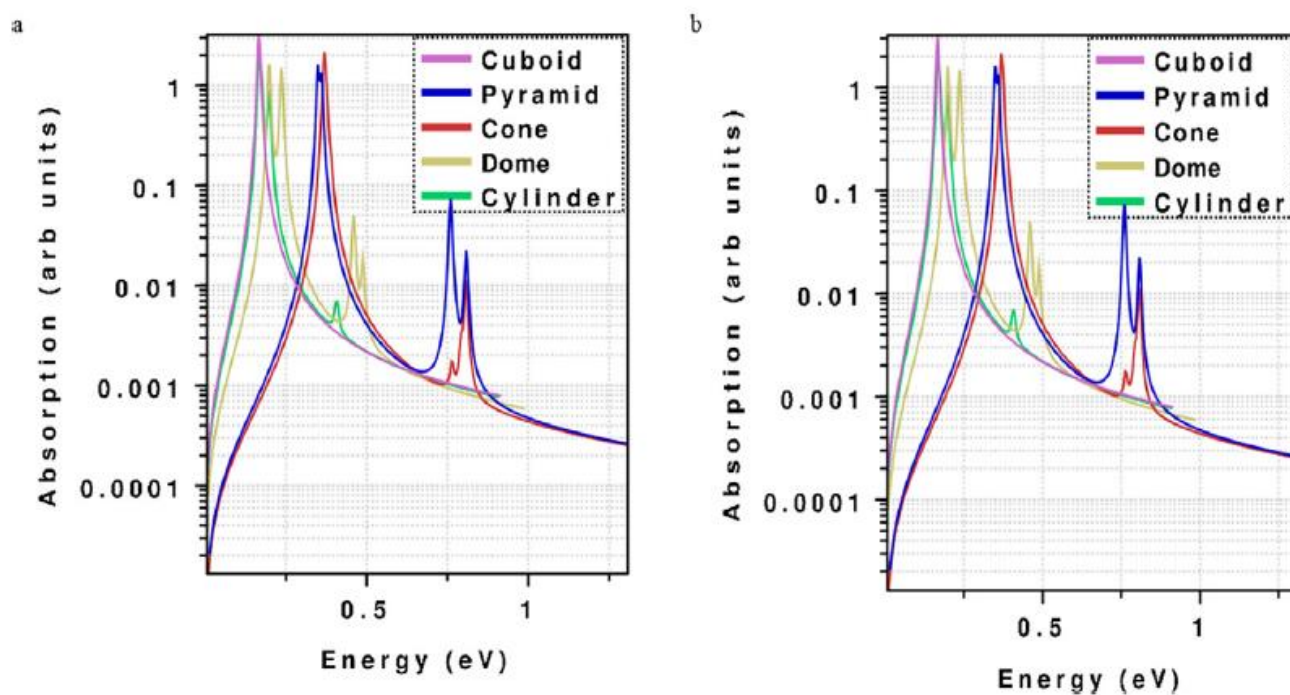


Рисунок 4.6 – Поглинання світла при температурі (a) 1 К; b) 400 К.

Однак інші форми не виявляють жодного виродження. Очевидно, це є наслідком відмінності в симетрії розглянутих геометрій.

Змодельовані залежні від форми властивості оптичного поглинання як функція енергії освітленого випромінювання при температурах 1 К і 400 К показані на рисунках 4.6а і 4.6б відповідно. Найвищий пік поглинання кубоїда показує, що поглинання світла є максимальним для кубоїдної форми, тоді як форма конуса демонструє мінімальне поглинання при різних значеннях енергії, що може бути наслідком недостатнього кута поляризації падаючого світла. Властивість поглинання виглядає схожою за формою на графіку залежності поглинання від енергії під час зміни температури від 1 К до 400 К. Дані показують, що спостерігається незначна зміна висоти піків із підвищенням температури від 1 К до 400 К. Це очевидно, якщо порівняти положення першого та другого піків різних геометрій, за винятком пірамідальної форми ZnS КТ. Третій і четвертий піки не показують жодного зсуву у своїх значеннях

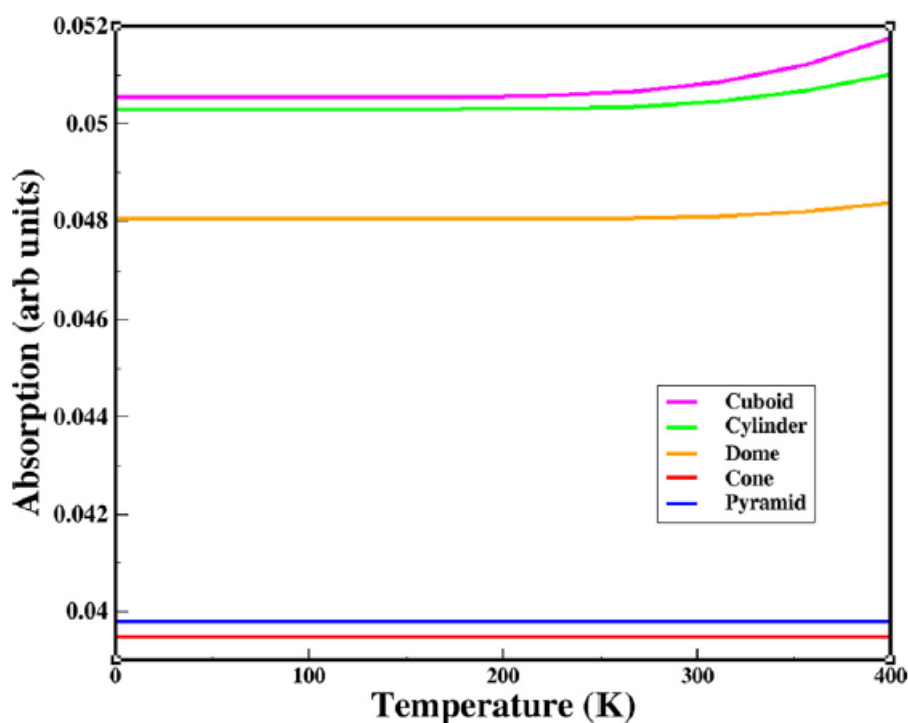


Рисунок 4.7 - Інтегроване (сумарне) поглинання від температури

Ці тенденції можуть бути визначені різними симетріями цих систем, а також вкладом різної кількості атомів, оскільки ці системи мають постійну довжину лише в одному вимірі. Положення цих піків в термінах значень енергії відображено на рисунку 4.6, де можна легко спостерігати зсув у положеннях 1-го піку кубоїдної форми, 1-го та 2-го піків циліндричної та купольної форм і відсутність зсуву у формі піраміди. Це відображає розширення в ґратках цих квантових точок із підвищенням температури.

Для подальшого аналізу поведінки, що залежить від температури, було досліджено інтегроване поглинання різних форм, і отримані таким чином результати показано на рисунку 4.7. Як видно, інтегральне поглинання кубоїдної форми є найбільшим, ніж інші форми, але найменше для конічної форми, яка узгоджується з результатами, отриманими на рисунках 4.6а та 4.6б. Найбільше значення поглинання для КТ прямокутної форми обумовлено великою площею поверхні поглинання. Крім того, поглинання пірамідної та конічної форми не змінюється суттєво під час зміни температури від 1 К до 400 К, а після 400 К поглинання незначно змінюється для обох форм при підвищенні температури. Однак збільшення поглинання з температурою спостерігалось для квантових точок прямокутної, циліндричної та куполоподібної форми при температурі приблизно 300 К, що повністю відрізняється від квантової точки GaAs. Можна вважати, що це збільшення властивості поглинання кубоподібних, циліндричних і купольних структур пов'язане зі значним збільшенням ефективного поглинання з підвищенням температури.

У цьому розділі досліджено різні оптичні властивості ZnS КТ для різних форм. Було виявлено, що енергетичні стани залежать від форми КТ. Властивість поглинання показує, що кубоподібні стани демонструють максимальне поглинання через більшу площу поверхні поглинання, тоді як конусоподібні стани демонструють найнижче поглинання. Моделювання інтегрованого поглинання також свідчить про подібні результати, а також показує, що поглинання для КТ у формі піраміди та конуса не залежить від температури в діапазоні від 1 К до 400 К. Однак поглинання в КТ прямокутної, циліндричної та куполоподібної форми

демонструє залежність від температури навколишнього середовища, яке можна віднести до збільшення площі їх поверхні поглинання з підвищенням температури. Також встановлено, що поглинання світла збільшується з розміром квантових точок різної форми, оскільки площа поверхні поглинання збільшується зі збільшенням розміру квантової точки.

Дана робота знайде застосування для інженерного налаштування поглинання світла. КТ ZnS у формі конуса та піраміди можна використовувати в програмах, де зміна температури не повинна впливати на поглинання. Однак у сонячних елементах, де велике поглинання підвищує їх ефективність, перевага надається прямокутній, циліндровій і купольній формам. Збільшення інтегрованого поглинання цих форм із температурою є сприятливим фактором для систем сонячних елементів, де перевагу можна віддавати кубоїдним формам.

## ВИСНОВКИ

У роботі проведено моделювання напівпровідникових ZnS квантових точок за допомогою інструмента NEMO5 (Quantum Dot Lab) на дослідницькому веб-порталі NanoHub.

На попередньому етапі, аналізуючи рішення одночастинкового рівняння Шредінгера для обмежених структур з різною формою, було отримано набір енергетичних рівнів, проаналізовано їхню залежність від розмірів КТ. При моделюванні різних оптичних властивостей ZnS квантових точок з різними формами встановлено, що енергетичні стани залежать від форми КТ. Показано, що кубоподібні КТ демонструють максимальне поглинання через більшу площу поверхні поглинання, тоді як конусоподібні демонструють найнижче поглинання. Моделювання інтегрованого поглинання також свідчить про подібні результати, а також показано, що поглинання для квантових точок у формі піраміди та конуса не залежить від температури в діапазоні від 1 К до 400 К. Одержано також, що поглинання в квантових точках прямокутної, циліндричної та куполоподібної форми демонструє залежність від температури навколишнього середовища, яке можна віднести до збільшення площі ефективного поглинання з підвищенням температури. Також встановлено, що поглинання світла збільшується з розміром квантових точок різної форми, оскільки площа поверхні поглинання збільшується зі збільшенням розміру квантової точки. Таким чином, квантові точки ZnS у формі конуса та піраміди можна використовувати в пристроях, де зміна температури не повинна впливати на поглинання. Однак у сонячних елементах, де велике поглинання підвищує їх ефективність, перевага надається прямокутній, циліндровій і купольній формам. Збільшення інтегрованого поглинання цих форм із температурою також є сприятливим фактором для сонячних систем, де перевагу можна віддавати кубоїдним формам.

Результати досліджень можуть бути застосовані при проектуванні оптоелектронних пристроїв та створенні сонячних елементів.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ekimov, A. I. and Onushchenko, A. A. Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals. *JETP Letters* 1981. Vol. 34, No. 6. P. 363–366.
2. Ekimov A. I., Efros A. L., Onushchenko A. A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Communications*. 1985. Vol. 56, No. 11. P. 921-924.
3. Rossetti R., Nakahara S., Brus L. E. Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution . *The Journal of Chemical Physics*. 1983. Vol. 79, No. 2. P. 1086-1088.
4. Brus L. E. Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of chemical physics*. 1984. Vol. 80, No. 9. P. 4403-4409.
5. Alivisatos, A. P., Harris, T. D., Carroll, P. J., Steigerwald, M. L., & Brus, L. E. Electron–vibration coupling in semiconductor clusters studied by resonance Raman spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*. 1989. Vol. 90, No. 7. P. 3463-3468.
6. Bawendi, M. G., Wilson, W. L., Rothberg, L., Carroll, P. J., Jedju, T. M., Steigerwald, M. L., & Brus, L. E. Electronic structure and photoexcited-carrier dynamics in nanometer-size CdSe clusters. *Physical Review Letters*. 1990. Vol. 65, No. 13. P. 1623.
7. Reed, M. A., Bate, R. T., Bradshaw, K., Duncan, W. M., Frensley, W. R., Lee, J. W., & Shih, H. D. Spatial quantization in GaAs-AlGaAs multiple quantum dots. *J. Vac. Sci. Technol. B*. 1986. Vol. 4, No. 1. P. 358-360.
8. Efros A. L., Brus L. E. Nanocrystal quantum dots: from discovery to modern development. *ACS nano*. 2021. Vol. 15, No. 4. P. 6192-6210.
9. Jung H., Ahn N., Klimov V. I. Prospects and challenges of colloidal quantum dot laser diodes . *Nature Photonics*. 2021. Vol. 15, No. 9. P. 643-655.

10. Bawendi M. G., Caruge J. M., Halpert J. E., Wood V. & Bulovic V. Colloidal quantum-dot light-emitting diodes with metal-oxide charge transport layers. *Nat. Photon.* 2008. Vol. 2, No. 4, P. 247–250.
11. Selopal G. S. et al. Core/shell quantum dots solar cells. *Advanced Functional Materials.* 2020. Vol. 30, No. 13. P. 1908762.
12. Zhou W. et al. Solution-processed upconversion photodetectors based on quantum dots. *Nature Electronics.* 2020. Vol. 3, No. 5. P. 251-258.
13. Liu M., Yazdani N., Yarema M., Jansen M., Wood V., & Sargent E. H. Colloidal quantum dot electronics. *Nature Electronics.* 2021. Vol. 4, No. 8. P. 548-558.
14. Pu Y., Cai F., Wang D., Wang J. X., & Chen J. F. . Colloidal synthesis of semiconductor quantum dots toward large-scale production: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2018. Vol. 57, No. 6. P. 1790-1802.
15. Qian H.F., Li L., Ren J.C. One-step and rapid synthesis of high quality alloyed quantum dots (CdSe-CdS) in aqueous phase by microwave irradiation with controllable temperature. *Mater.Res. Bull.* 2005, Vol. 40, P. 1726–1736.
16. Bang J., Yang H., Holloway P.H. Enhanced and stable green emission of ZnO nanoparticles by surface segregation of Mg. *Nanotechnology* 2006, Vol. 17, P. 973–978.
17. Третяк О.В., Лозовський В.З. Основи фізики напівпровідників: Підручник: У 2 т. Київ:Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2007. Т. 1. 338 с.
18. García de Arquer F. P., Talapin D. V., Klimov V. I., Arakawa Y., Bayer M., & Sargent E. H. Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges. *Science.* 2021. Vol. 373, No. 6555. P. eaaz8541.
19. Harrison P., Valavanis A. Quantum wells, wires and dots: theoretical and computational physics of semiconductor nanostructures. – John Wiley & Sons, 2016, 502 p.
20. Robinson R. Nanoelectronics: An Integrated Approach. Ed - Tech Press., 2021. – 345 p.

21. Knoch J. *Nanoelectronics: Device Physics, Fabrication, Simulation*. – Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2020. –816 p..
22. Вакарчук І. О. Квантова механіка : підручник / І. О. Вакарчук. \_ 4-те вид., доп. Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2012. 872 с.: 78 іл.
23. Yoffe A.D. Semiconductor quantum dots and related systems: Electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems. *Adv. Phys.* 2001. Vol. 50, No. 1. P. 1–208.
24. Interactive simulation tools for [nanotechnology](https://nanohub.org/). [Електронний ресурс]. – URL : <https://nanohub.org/>. (дата звернення: 10.04.2024)
25. Steiger S., Povolotskyi M., Park H. H., Kubis T., & Klimeck G. NEMO5: A parallel multiscale nanoelectronics modeling tool. *IEEE Transactions on Nanotechnology*. 2011. Vol. 10, No. 6. P. 1464-1474.
26. Quantum dot lab, doi:10254/nanohub-r450.10. URL : <http://nanohub.org/resources/450/>. (дата звернення: 12.04.2024).
27. Lake R., Klimeck G., Bowen R. C., & Jovanovic D. Single and multiband modeling of quantum electron transport through layered semiconductor devices. *Journal of Applied Physics*. 1997. Vol. 81, No. 12. P. 7845-7869.
28. Usman M., Ryu H., Woo I., Ebert D. S., & Klimeck G. Moving toward nano-TCAD through multimillion-atom quantum-dot simulations matching experimental data. *IEEE Transactions on Nanotechnology*. 2009. Vol. 8, No. 3. P. 330-344.
29. Kim, T., Kim, K. H., Kim, S., Choi, S. M., Jang, H., Seo, H. K., & Jang, E. Efficient and stable blue quantum dot light-emitting diode. *Nature*. 2020. Vol. 586, No.7829. P. 385-389.
30. Synthesis of ZnS Quantum Dots. MEMS Lab UTSA. URL: <https://www.youtube.com/watch?v=ZrO0a6ClQZg> (дата звернення: 15.04.2024).
31. Melendres-Sánchez J. C. et al. Zinc sulfide quantum dots coated with PVP: applications on commercial solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021. Vol. 32, P. 1457-1465.