

**Учреждение российской академии наук**

**Центр фотохимии РАН**

На правах рукописи

**Минибаев Руслан Филаритович**

**Особенности электронного строения и поверхностных свойств  
полупроводниковых наноструктур для фотоники**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Автореферат

Диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва 2010

**Научный руководитель:** доктор химических наук,  
профессор Багатурьянц Александр Александрович

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
профессор Кожушнер Мортко Аврумович

кандидат физико-математических наук,  
Миронов Владимир Сергеевич

**Ведущая организация:** Учреждение Российской академии наук Институт общей  
и неорганической химии им. А.В. Курнакова РАН

Защита состоится «21» мая 2010 г. в ..... час ..... мин. на заседании диссертационного  
совета Д.217.024.01 при Федеральном государственном унитарном предприятии  
«Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова» по  
адресу: г. Москва, ул. Воронцово поле, д. 10.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»

Автореферат разослан «20» апреля 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного Д.217.024.01  
кандидат физико-математических наук

С.Г. Лакеев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования.**

Наноразмерные объекты, такие как квантовые точки (quantum dots, QD) и квантовые ямы (quantum wells, QW), вызывают большой интерес исследователей благодаря тому, что они обладают многими специфическими свойствами, не присущими объемным кристаллическим системам. Квантовые точки и квантовые ямы широко используются для создания различных оптоэлектронных устройств [1], в качестве флуоресцентных материалов в химических сенсорах [2], в биотехнологии [3], в медицинской диагностике [4] и во множестве других областей (см, например [5]). Большой интерес исследователей вызывают наноразмерные системы типа ядро–оболочка [6], использование которых позволяет значительно улучшить эффективность и стабильность флуоресценции рассматриваемых материалов. В последнее время интенсивно исследуются многослойные наносистемы типа ядро–оболочка с "луковичной" структурой, получившие название "квантово-точечные квантовые ямы" (quantum-dot quantum wells, QDQW), впервые описанные в работах [7–9]. Подобные наночастицы обычно состоят из двух различных полупроводниковых материалов, в которых материал с меньшей шириной запрещенной зоны расположен между ядром и внешней оболочкой, которые состоят из материала с большей шириной запрещенной зоны.

Большой научно-прикладной интерес вызывают так называемые гибридные (органические/неорганические) наноматериалы, в которых органическая компонента, так или иначе, нужным образом модифицирует свойства основной неорганической компоненты. Использование таких нанокомпозитов открывает широкие возможности для оптимизации механических, электронных, оптических, светоизлучательных и фотовольтаических свойств материалов. В простейшем случае на поверхности наночастиц закрепляют слой стабилизирующего органического соединения для получения монодисперсного наноматериала и предотвращения слипания наночастиц.

Наконец, наночастицы, в частности, наночастицы из силикагеля, служат в качестве субстрата при создании наноструктурированных функциональных материалов. В этом случае важную роль в определении свойств получаемых материалов играют адсорбционные свойства таких наночастиц.

Для предсказания свойств и поиска материалов с нужными свойствами широко используются расчеты из первых принципов, обладающие высокой предсказательной способностью. Использование квантово-механических зонных расчетов позволяет предсказать и объяснить многие особенности и свойства материалов и тем самым

существенно сузить круг поиска новых, еще неизвестных материалов с заданными свойствами. Это, в свою очередь, позволяет во много раз сократить затраты на трудоемкие эксперименты. Особую роль здесь играют теоретические исследования структурных, электронных и адсорбционных свойств поверхности наноматериалов.

В данной работе выполнен комплекс теоретических расчетов атомной и электронной структуры поверхностей некоторых практически важных полупроводниковых материалов, таких как оксид индия  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; оксид индия, легированный оловом (indium tin oxide, ИТО), халькогениды кадмия  $\text{CdX}$  (где  $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) и силикагель. В ряде случаев исследованы также их адсорбционные свойства.

Актуальность данного исследования определяется тем, что в нем теоретически исследованы структурные, электронные и адсорбционные свойства поверхностей ряда практически важных наноразмерных пленок на основе неорганических и гибридных полупроводниковых систем, широко используемых в различных оптоэлектронных, фотосенсорных и прочих устройствах.

К ним относятся прозрачные проводящие оксиды (transparent conducting oxides, TCO): оксид индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  и легированный оловом оксид индия (indium tin oxide, ИТО). TCO являются ключевыми компонентами в изготовлении различных тонкопленочных покрытий и используются как электрические контакты в солнечных батареях, дисплеях, светоизлучающих диодах и прочих оптоэлектронных устройствах.

Тонкие полупроводниковые пленки на основе халькогенидов кадмия  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$ , а также их гетероструктурные комбинации типа ядро/оболочка  $\text{CdSe}/\text{CdS}$  или  $\text{CdTe}/\text{CdSe}$  также широко используются в различных устройствах, например, в качестве активной среды полупроводниковых лазеров, материала для изготовления фотоэлементов, солнечных батарей, фотодиодов, фоторезисторов, детекторов рентгеновского излучения, светодиодов, люминофоров.

Наконец, наночастицы силикагеля являются удобным субстратом для иерархического построения наноструктурированных материалов для оптических хемосенсоров.

**Цель работы** состояла в том, чтобы с использованием методов атомистического моделирования на основе методов теории функционала плотности предсказать и интерпретировать основные поверхностные и электронные свойства многокомпонентных, в том числе и гибридных органических/неорганических систем на основе наноразмерных полупроводниковых тонких пленок. Исходя из цели работы и обозначенных выше

приоритетных направлений фундаментального исследования, в настоящей работе были поставлены следующие основные задачи по исследованию объемных и поверхностных свойств выбранного нами набора полупроводниковых соединений:

1. Расчет электронных свойств и структуры поверхностных слоев  $\text{In}_2\text{O}_3$  и ИТО. Анализ предпочтительных расположений примесных атомов олова в поверхностных слоях оксида индия.
2. Расчет и интерпретация зависимости работы выхода электрона от степени окисления поверхности оксида индия и ИТО.
3. Расчет и анализ электронных свойств поверхности и работы выхода электрона полупроводниковых тонких наноразмерных пленок на основе халькогенидов кадмия: с однородным составом  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$  и гетероструктур типа ядро/оболочка  $\text{CdS/CdSe/CdS}$ ,  $\text{CdS/CdTe/CdS}$ .
4. Расчет и предсказание структуры стабилизирующего органического молекулярного слоя, адсорбированного на поверхности полупроводниковых тонких пленок на основе халькогенидов кадмия, и анализ его влияния на электронные свойства пленок.
5. Расчет адсорбционных комплексов и энергий связи ряда простых молекул (воды, аммиака, ацетона, этанола и пиридина) на поверхности силикагеля.

Все расчеты были выполнены из первых принципов с использованием теории функционала плотности (DFT) и приближения псевдопотенциала. Ряд вспомогательных расчетов был выполнен методом молекулярной динамики с использованием классических потенциалов.

### **Научная новизна**

В настоящее время не имеется теоретических работ, комплексно охватывающих такие научно-практические задачи как исследование поверхностных свойств в зависимости от состояния и состава поверхности, взаимодействия с органическими стабилизирующими молекулами, адсорбции молекул на поверхности силикагеля.

1. Впервые выполнены расчеты из первых принципов тонких пленок оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  и ИТО и получены данные о поверхностной структуре тонких пленок оксидов.
2. Теоретически показана зависимость работы выхода с поверхности оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  и ИТО от степени окисления поверхности и дана интерпретация имеющихся экспериментальных данных.

3. Проведен анализ электронной структуры наноразмерных полупроводниковых тонких пленок на основе халькогенидов кадмия, в том числе многокомпонентных гетероструктурных тонких пленок со структурой типа ядро/оболочка.
4. С использованием расчетов из первых принципов исследовано взаимодействие стабилизирующих молекул с поверхностью полупроводниковых тонких пленок на основе халькогенидов кадмия. Найдены наиболее предпочтительные структуры стабилизирующего молекулярного слоя на поверхности наноразмерных полупроводниковых пленок и показано, что характер адсорбции определяется кислотно-основными свойствами адсорбируемой молекулы.
5. Показано влияние стабилизирующих органических молекул на электронные свойства и работу выхода наноразмерных тонких пленок однородного состава и структуры ядро/оболочка.
6. Рассчитаны структуры адсорбционных комплексов ряда простых молекул (вода, ацетон, аммиак, этанол и пиридин) на поверхности силикагеля и найдены соответствующие энергии связи.

**Практическая значимость исследования** состоит в том, что полученные расчетные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными и имеют в целом хорошую предсказательную способность. Полученные результаты позволяют получить фундаментальное представление об электронной структуре многокомпонентных наноразмерных пленок для целого ряда актуальных полупроводниковых материалов. Выявлены характер и тенденции изменения важных характеристик, таких как работа выхода, ширина запрещенной зоны, энергия связи молекул с поверхностью полупроводников.

#### **Апробация результатов исследования.**

Основные положения и результаты исследования представлены в форме публикаций, научных докладов и получили положительную оценку на научных конференциях: II Всероссийская конференция ММПСН-2009 «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях»; Международная конференция «Органическая нанофотоника» 2009; Международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech 09.

### **Публикации по теме диссертации**

По теме диссертации опубликовано шесть печатных работ: 3 статьи в рецензируемых российских научных журналах из списка ВАК, а также тезисы и материалах докладов на международных конференциях. Список публикаций по теме диссертации приведен в конце автореферата.

### **Личный вклад автора**

Автор настоящей работы самостоятельно выбирал и строил расчетные модели и самостоятельно выполнял все первопринципные расчеты. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводились совместно с научным руководителем, а также с другими соавторами публикаций.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет: 102 страницы, включая 55 рисунков, 15 таблиц и список цитируемой литературы из 115 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** дана общая характеристика диссертационной работы, обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, кратко изложены научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

**Первая глава** диссертации содержит литературный обзор, который включает четыре раздела. В первых трех разделах подробно рассмотрены расчетные и экспериментальные данные по основным свойствам и характеристикам для каждого типа изучаемых полупроводниковых соединений: оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  и легированного оловом оксида индия (ИТО), полупроводниковых соединений на основе халькогенидов кадмия ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ) и силикагеля.

В четвертом разделе литературного обзора приводится описание методов расчетов атомных и электронных свойств, примененных в работе. Рассмотрены основы теории функционала плотности (DFT), используемые обменно-корреляционные функционалы, приближение псевдопотенциала и использованные в работе псевдопотенциалы, методы учета дисперсионного взаимодействия в рамках теории функционала плотности (DFT-D), а также метод классической молекулярной динамики. Приведено описание программно-

вычислительных комплексов и их блок-схемы. В конце раздела приведены основные приближения и параметры расчетов, выполненных в работе.

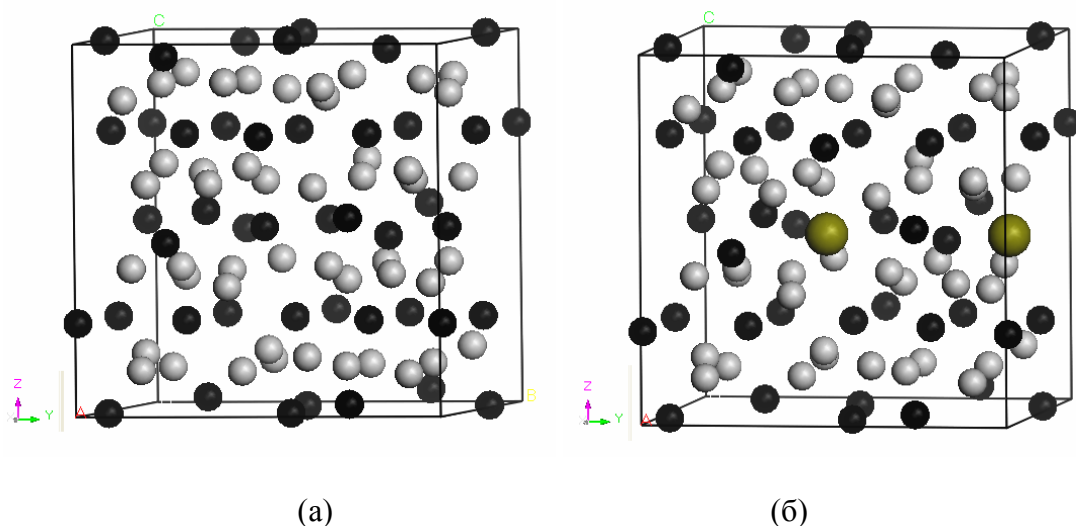
В последующих главах (2 – 4) диссертации изложены основные оригинальные результаты работы.

**Во второй главе** представлены результаты теоретического исследования электронных свойств поверхности (001) оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  и оксида индия, легированного оловом (ITO).

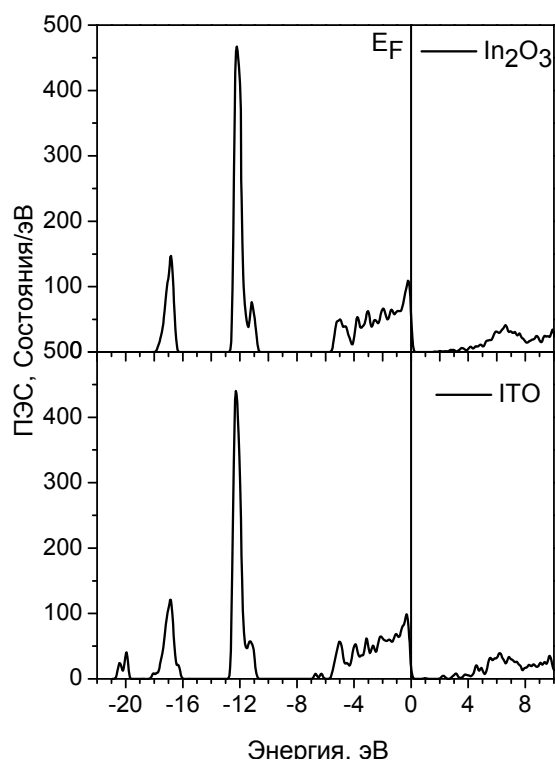
Оксид индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  и ITO относятся к виду материалов, известных как прозрачные проводящие оксиды (transparent conducting oxides, TCO). Для исследований особенностей атомного и электронного строения оксида индия и ITO была выбрана ячейка размером в одну элементарную ячейку оксида индия. Из данных рентгенографических исследований известно, что оксид индия имеет кубическую структуру типа биксбиита, в которой атомы индия и кислорода образуют чередующуюся структуру, с чередующимися кислородными и индиевыми слоями [10]. На одну элементарную ячейку оксида приходится четыре кислородных слоя, и четыре слоя, состоящих из атомов индия (Рисунок 1а). Элементарная ячейка ITO строилась на основе элементарной ячейки оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3$ , в которой два атома индия были замещены атомами олова.

Таким образом, состав ITO соответствует пропорции  $\text{Sn} : \text{In} = 1 : 15$  (~ 6.7% Sn). Поскольку нет объективных данных о взаимном расположении атомов олова в кристалле ITO, была выполнена серия расчетов для определения наиболее предпочтительного взаиморасположения атомов олова. В результате расчетов было установлено, что атомам олова в кристалле ITO невыгодно находиться в ближайшем окружении друг у друга и им предпочтительнее располагаться таким образом, чтобы расстояние между атомами олова было максимальным.

Рассчитанная ширина запрещенной зоны оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  составляет 1.2 эВ. Рассчитанное значение согласуется с величиной 1.0 эВ для ширины запрещенной зоны, также полученной в результате расчетов с помощью методов теории функционала плотности [11]. У легированного оксида индия появляется дополнительный пик на уровне -20 эВ, образованный  $d$  электронами атомов олова. Рассчитанная ширина запрещенной зоны для ITO составляет 1.1 эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны меньше чем экспериментальное значение, однако, это объясняется типичной систематической ошибкой теории функционала плотности в оценке ширины запрещенной зоны. Как правило, порядок недооценки ширины запрещенной зоны составляет 30–50%.



**Рис. 1.** (а) Элементарная ячейка чистого оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  и (б) оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3$ , легированного оловом. Темные шарики обозначают атомы индия, светлые – атомы кислорода, коричневые – атомы олова.



**Рис. 2.** Плотность электронных состояний для оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  и ИТО.

Сравнение полной энергии кристаллических пластин ИТО показало, что атомам олова предпочтительнее находиться в поверхностных слоях. Расположение примесных атомов олова в объемных слоях менее выгодно, и относительная разница полных энергий составляет 0,3 эВ.

Изменение степени окисления поверхности в работе моделировали удалением пары атомов кислорода, по одному с нижней и с верхней поверхности, до полного удаления атомов кислорода с поверхности.

Работу выхода электрона с поверхности оценивали по формуле:

$$\Phi = V_{\text{вак}} - E_F, (1)$$

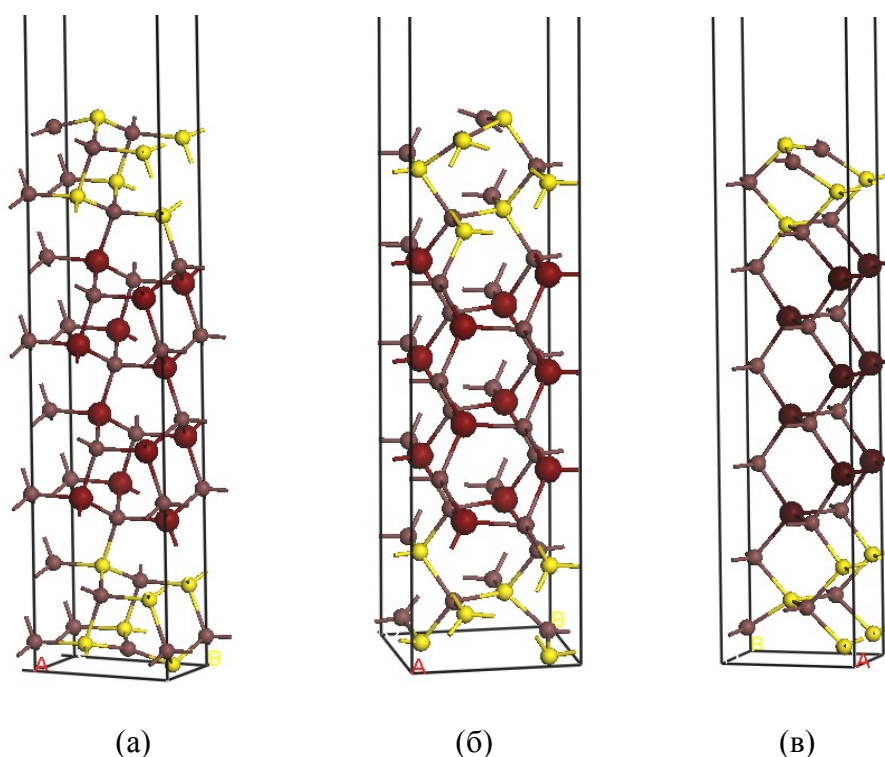
где  $V_{\text{вак}}$  – потенциал в середине вакуумного промежутка,  $E_F$  – значение уровня Ферми. Следует отметить, что потенциал в середине вакуумного слоя создается двумя поверхностями – верхней и нижней. Поскольку поверхности построенной кристаллической пластины не идеально симметричны (соблюдается только численное равенство атомов одного и того же сорта), то формула (1) оценивает усредненную работу выхода с двух поверхностей.

**Табл. 1.** Работы выхода для чистого и легированного оксида индия в зависимости от степени окисления поверхности. Для ИТО представлены случаи, когда атомы олова находятся в поверхностных и подповерхностных слоях.

Число атомов кислорода на поверхности	чистый оксид $\text{In}_2\text{O}_3$ , эВ	ИТО (атомы олова в поверхностном слое), эВ	ИТО (атомы олова в подповерхностном слое), эВ
6	6.89	6,21	6,18
5	5.96	5,92	5,81
4	5.49	5,56	5,44
3	5.47	5,37	5,43
2	5.35	5,34	5,20
1	5.17	5,16	5,08
0	5.08	4,90	4,91

**В третьей главе** приведены результаты расчетов из первых принципов структурных и электронных свойств поверхности наноразмерных полупроводниковых тонких пленок однородного состава и гетероструктур типа ядро/оболочка на основе халькогенидов кадмия  $\text{CdX}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ).

Сульфид кадмия существует в двух кристаллических модификациях: более часто встречающейся гексагональной со структурой типа вюрцита (w-CdS, минерал гринокит, Greenockite) [12] и кубической со структурой типа цинковой обманки (zb-CdS, минерал хаулеит, Hawleyite) [13]. Селенид кадмия при нормальных условиях существует в виде кубической структуры типа цинковой обманки (zb-CdSe). Известна также метастабильная гексагональная структуры селенида кадмия типа вюрцита (w-CdSe). Теллурид кадмия (CdTe) имеет структуру типа цинковой обманки (zb-CdTe). Рассчитанные периоды кристаллических решеток CdS, CdSe и CdTe хорошо согласуются с экспериментальными данными. Полученные периоды решеток были использованы при построении кристаллических пластин. На рисунке 3 представлено атомное строение структур типа ядро/оболочка: (а) w-CdS/CdSe/CdS с поверхностью  $(10\bar{1}0)$ , (б) w-CdS/CdSe/CdS с поверхностью  $(11\bar{2}0)$ , (в) zb-CdS/CdTe/CdS с поверхностью (110). Образование кристаллических пластин сопровождается реконструкцией поверхностей, в процессе которой атомы кадмия смещаются от своих «идеальных» объемных позиций внутрь пластины, так что угол S–Cd–S (Se–Cd–Se или Te–Cd–Te) становится более тупым. Поверхностные атомы халькогена, наоборот, смещаются вдоль оси Z в сторону вакуумного слоя.



**Рис. 3.** Атомное строение структур типа ядро/оболочка: (а) CdS/CdSe/CdS с поверхностью  $(10\bar{1}0)$ , (б) CdS/CdSe/CdS с поверхностью  $(11\bar{2}0)$ , (в) CdS/CdTe/CdS с поверхностью (110). Атомы Se и Te обозначены крупными темными шариками.

Поверхностную энергию рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{(E_{slab} - n \cdot E_{bulk})}{2 \cdot S}, \quad (2)$$

где  $E_{slab}$  – полная энергия пластины,  $E_{bulk}$  – полная энергия кристаллического объема,  $n$  – коэффициент учитывающий различие числа атомов в ячейке для объемного кристалла и пластины (для структур типа вюрцита с поверхностью  $(10\bar{1}0)$   $n = 8$ , для поверхности  $(11\bar{2}0)$   $n = 12$ , а для пластин со структурой типа цинковой обманки и поверхностью  $(110)$  –  $n = 6$ ),  $S$  – площадь поверхности пластины. Рассчитанные значение поверхностной энергии для CdS, CdSe и CdTe представлены в таблице 2. Из приведенных результатов видно, что для структур типа вюрцита энергия образования поверхности  $(11\bar{2}0)$  ниже, чем энергия образования поверхности  $(10\bar{1}0)$ . Наиболее высокая энергия образования поверхности найдена для поверхности  $(110)$  zb-CdS – 26,8 мэВ/Å.

**Табл. 2.** Энергия образования поверхностей чистых соединений CdS, CdSe, CdTe.

Кристаллич. структура	Тип Поверхности	Поверхность $(110)$ , мэВ/Å
w-CdS	$(10\bar{1}0)$	20,3
w-CdS	$(11\bar{2}0)$	19,7
zb-CdS	$(110)$	26,8
w-CdSe	$(10\bar{1}0)$	15,3
w-CdSe	$(11\bar{2}0)$	14,5
zb-CdSe	$(110)$	20,1
zb-CdTe	$(110)$	15,1

Значения ширин запрещенных зон, рассчитанные как для объемных кристаллов, так и для кристаллических пластин приведены в Таблице 3. Сульфид кадмия имеет наиболее широкую запрещенную зону – 1,14 эВ. Ширина запрещенной зоны селенида кадмия составляет 0,57 эВ, а теллурида кадмия – 0,62 эВ. Как видно из Таблицы 3 при переходе от объема к пластине ширина запрещенной зоны увеличивается. Так, например,

для сульфида кадмия в структуре вюрцита ширина запрещенной зоны увеличилась на 0,06 эВ для пластины с поверхностью  $(10\bar{1}0)$ , и на 0,20 эВ для пластины с поверхностью  $(11\bar{2}0)$ . Для селенида кадмия также наблюдается увеличение ширины запрещенной зоны на 0,20 эВ и 0,31 эВ для пластин с поверхностью  $(10\bar{1}0)$  и  $(11\bar{2}0)$  соответственно. Величина ширины запрещенной зоны для гетероструктуры типа ядро/оболочка CdS/CdSe/CdS занимает промежуточное состояние, и составляет 0,87 эВ и 0,89 эВ для пластин с поверхностью (100) и (110) соответственно. Для соединений с ZB структурой также наблюдается увеличение значения ширины запрещенной зоны пластин по сравнению с объемными значениями: на 0,18 эВ и 0,24 эВ для CdS и CdTe, соответственно.

В Таблице 4 приведены рассчитанные значения работы выхода с поверхностями чистых CdS, CdSe и CdTe, так и структур ядро/оболочка CdS/CdSe/CdS и CdS/CdTe/CdS. Наибольшее значение работы выхода найдено для структуры w-CdS с поверхности (110) и составляет 6,05 eV. Сравнивая работу выхода для соединений со структурой типа вюрцита, видно, что работа выхода с поверхности (110) незначительно превышает значение работы выхода с поверхности (100).

Работа выхода w-CdS превышает работу выхода w-CdSe приблизительно на 0,3 эВ. Работа выхода с поверхностей гетероструктуры типа ядро/оболочка w-CdS/CdSe/CdS принимает промежуточное значение положение между соответствующими величинами для w-CdSe и w-CdS. Разница работ выхода у zb-CdS и zb-CdTe составляет 0,77 эВ, тогда как для zb-CdS/CdTe/CdS наблюдается повышение работы выхода относительно чистого zb-CdTe на 0,9 эВ. Рассчитанные работы выхода с поверхностями  $(10\bar{1}0)$  и  $(11\bar{2}0)$  для CdSe хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [14]. Таким образом, с помощью гетероструктур типа ядро/оболочка можно получать материал с заданной работой выхода, варьируя толщину их компонент.

**Табл. 3.** Ширины запрещенных зон соединений CdS, CdSe и CdTe для различных кристаллических модификаций, в скобках приведены экспериментальные значения ширины запрещенных зон.

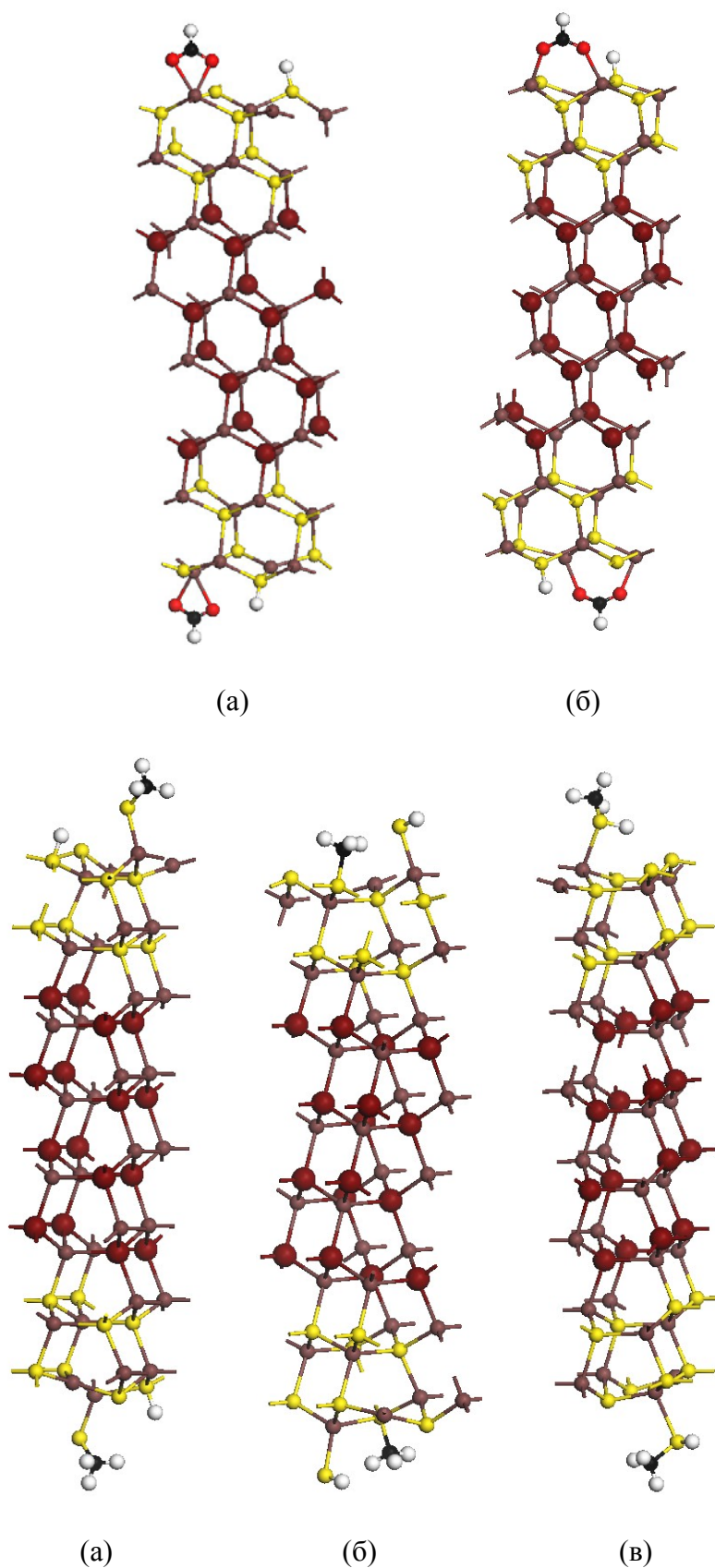
Структура		Ширина запрещенной зоны, эВ
w-CdS	Объем	1,14 (2.50 (прямая))
	(10 $\bar{1}0$ )	1,20
	(11 $\bar{2}0$ )	1,34
zb-CdS	Объем	1,06
	(110)	1,24
w-CdSe	Объем	0,57 (1.714 (прямая))
	(10 $\bar{1}0$ )	0,77
	(11 $\bar{2}0$ )	0,88
zb-CdSe	Объем	0,45
	(110)	0,80
w-CdSe/CdSe/CdS	(10 $\bar{1}0$ )	0,87
	(11 $\bar{2}0$ )	0,89
zb-(CdS/CdSe/CdS)	(110)	0,79
zb-CdTe	Объем	0,62 (1,92 [15])
	(110)	0,86
zb-CdS/CdTe/CdS	(110)	0,61

**Табл. 4.** Работа выхода электрона с поверхностей CdS, CdSe и CdTe. В скобках приведены экспериментальные данные.

Соединение	Крист. поверхность	Работа выхода, эВ
w-CdS	(10 $\bar{1}0$ )	5,96
	(11 $\bar{2}0$ )	6,05
zb-CdS	(110)	5,96
w-CdSe	(10 $\bar{1}0$ )	5,68
	(11 $\bar{2}0$ )	5,74 (5,35 [14])
zb-CdSe	(110)	5,60
zb-CdTe	(110)	5,19
w-CdS/CdSe/CdS	(10 $\bar{1}0$ )	5,86
	(11 $\bar{2}0$ )	5,87
zb-CdS/CdSe/CdS	(110)	5,69
zb-CdS/CdTe/CdS	(110)	5,28

**Во втором разделе третьей главы** описываются результаты проведенного исследования влияния органического вещества на работу выхода электрона с поверхности халькогенидов кадмия CdX (X = S, Se, Te). В качестве органических соединений были выбраны молекулы метантиола (CH<sub>3</sub>-SH) и муравьиной кислоты (HCOOH). В приближении периодических кристаллических пластин проведено исследование адсорбции органических молекул на поверхности халькогенидов кадмия с различной кристаллической структурой поверхности. Рассмотрены поверхности в направлениях (10 $\bar{1}0$ ) и (11 $\bar{2}0$ ) для гексагональных структур и (110) для структур с кубической кристаллической решеткой. Рассмотрены структуры с однородным составом и структуры типа ядро/оболочка (Рис. 4). Исследование проведено на следующих поверхностях: w-CdS – (10 $\bar{1}0$ ), (11 $\bar{2}0$ );

w-CdS/CdSe/CdS – (10 $\bar{1}0$ ), (11 $\bar{2}0$ ); zb-CdS/CdSe/CdS – (110) и zb-CdS/CdTe/CdS (110).



**Рис. 4.** Атомное строение кристаллических пластинок  $w\text{-CdS/CdSe/CdS}$  ( $10\bar{1}0$ ), покрытых стабилизирующим молекулярным слоем: молекулами муравьиной кислоты – а), б), и молекулами метантиола – в), г), д). Атомы Se обозначены крупными темными шариками, С – черными, Н – светлыми

Для каждого расположения стабилизирующих молекул на поверхности рассчитана работа выхода электрона. Работа выхода оценивалась как разность усредненного потенциала в середине вакуумного слоя и энергии Ферми. Значения работы выхода представлены в таблице. Как видно из полученных результатов для молекулы муравьиной кислоты в наиболее предпочтительном положении типа «мост» работа выхода меньше в среднем на 0,2 эВ для всех поверхностей.

**Табл. 5.** Работа выхода в зависимости от поверхностного строения стабилизирующего молекулярного слоя на поверхности полупроводниковых пленок на основе халькогенидов кадмия.

Поверхность	Стабил. молекула	Работа выхода, эВ		
		Положение 1	Положение 2	Положение 3
w-CdS (10 $\bar{1}$ 0)	HCOOH	6,38	6,12	–
	CH <sub>3</sub> SH	5,14	5,78	4,78
w-CdS (11 $\bar{2}$ 0)	HCOOH	6,39	6,17	–
	CH <sub>3</sub> SH	5,12	5,69	4,76
w-CdS/CdSe/CdS (10 $\bar{1}$ 0)	HCOOH	6,29	6,01	–
	CH <sub>3</sub> SH	5,18	5,81	4,74
w-CdS/CdSe/CdS (11 $\bar{2}$ 0)	HCOOH	6,33	6,03	–
	CH <sub>3</sub> SH	5,06	5,60	4,47
zb-CdS/CdSe/CdS (110)	HCOOH	5,84	5,96	–
	CH <sub>3</sub> SH	5,10	5,74	4,47
zb-CdS/CdTe/CdS (110)	HCOOH	5,47	5,86	–
	CH <sub>3</sub> SH	5,05	5,21	3,78

В случае метантиола изменение работы выхода при адсорбции в наиболее предпочтительное положение по отношению к другим положениям более значительно – для некоторых поверхностей достигает более 1 эВ (например  $zb\text{-CdS/CdTe/CdS}$ ).

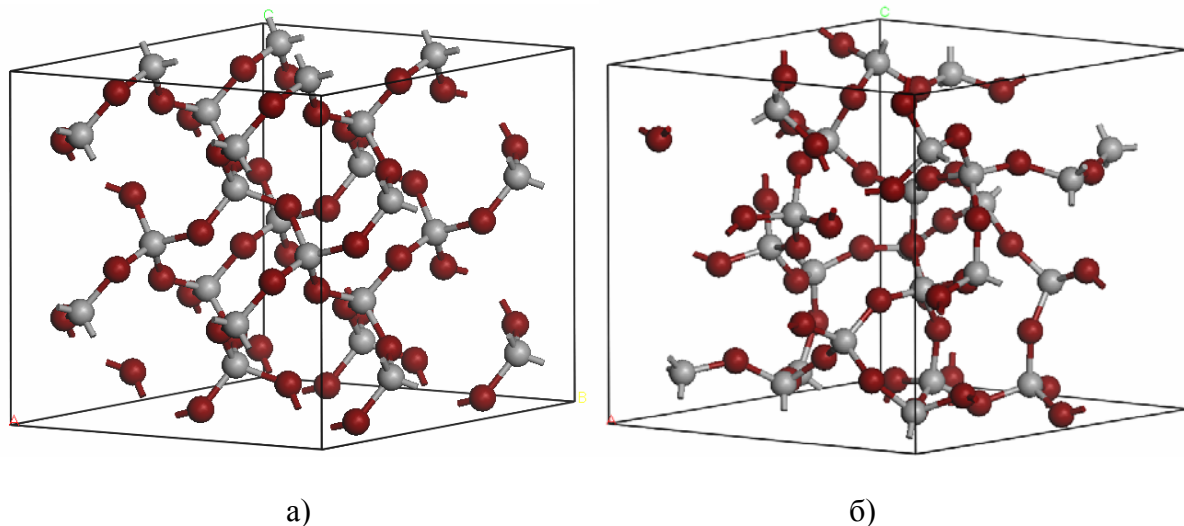
Сравнивая работу выхода поверхности, покрытой стабилизирующими молекулами, с работой выхода чистой поверхности (Таблица 4) видно, что слой стабилизирующих молекул оказывают влияние на работу выхода. При покрытии поверхностей молекулами метантиола работа выхода значительно уменьшается. Так, например, для чистой поверхности  $w\text{-CdS/CdSe/CdS}$  ( $11\bar{2}0$ ) работа выхода равна 5,87 эВ, а при наличии метантиола на поверхности, работа выхода уменьшается до 4,47 эВ. Подобная тенденция сохраняется для всех кристаллических модификаций поверхности. Напротив, при покрытии поверхности молекулами муравьиной кислоты работа выхода увеличивается. Так, на примере выше поверхности  $w\text{-CdS/CdSe/CdS}$  ( $11\bar{2}0$ ) работа выхода становится равной 6,03 эВ. Таким образом, наглядно видна зависимость электронных свойств от состава органической компоненты гибридной органической/неорганической структуры.

**В четвертой главе** проведено теоретическое исследование адсорбции простых молекул на поверхности тонкой пленки силикагеля.

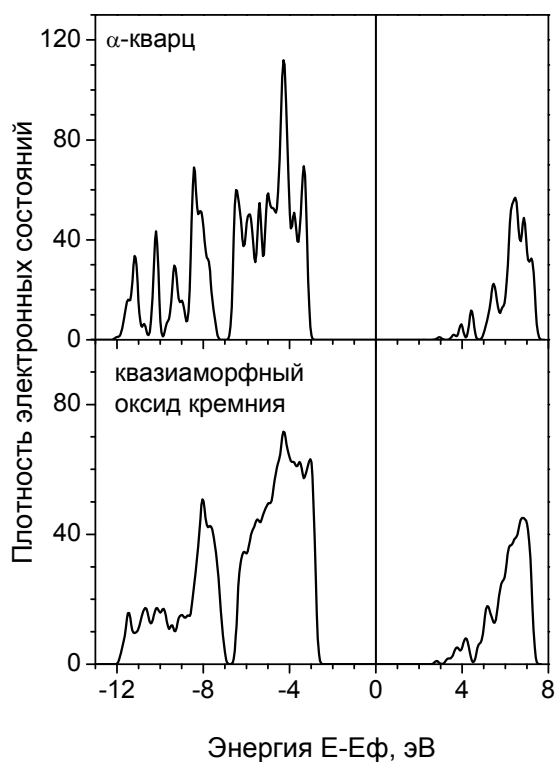
Для исследования структуры поверхности силикагеля и взаимодействия простых молекул с поверхностью была получена кристаллическая ячейка аморфизированного кремнезема. Аморфизация кремнезема была смоделирована методом классической молекулярной динамики с применением парного потенциала взаимодействия [11]. Суперячейка альфа-кварца  $2 \times 2 \times 2$ , состоящая из 72 атомов, с увеличенным периодом решетки на 10% была нагрета до 4000 К в течение 1000 пс. Затем выдерживалась при 2500 К при 500 пс. В результате этой тепловой встряски была получена аморфизированная бездефектная кристаллическая ячейка. Структуру полученной аморфизированной ячейки затем релаксировали методами DFT. На рисунке 5 представлены кристаллические структуры суперячейки альфа кварца и аморфизированного кремнезема. Плотность  $\alpha\text{-SiO}_2$  составила  $2,6 \text{ г/см}^3$ , а аморфизированного кремнезема  $2,2 \text{ г/см}^3$ , что хорошо соответствует экспериментальным значениям плотности. Изменение электронной структуры объемных кристаллических объемов альфа кварца и аморфизированного кремнезема представлены на Рисунке 2. Поскольку оба кристаллических объема не имеют дефектов, то плотности электронных состояний изменяются незначительно. Рассчитанная ширина запрещенной зоны для  $\alpha\text{-SiO}_2$  составила 6,26 эВ, а аморфизированного кремнезема 5,91 эВ.

На основе полученной аморфизированной ячейки оксида кремния была построена

кристаллическая пластина с поверхностью (001). Площадь образовавшейся поверхности равна  $85,7 \text{ \AA}$ . Все поверхностные атомы кремния с оборванными связями были терминированы OH группами, а атомы кислорода - атомами водорода. Таким образом, была сформирована поверхность силикагеля.



**Рис. 5.** Атомная структура кристаллической ячейки альфа-кварца а), аморфизированного кремнезёма б).



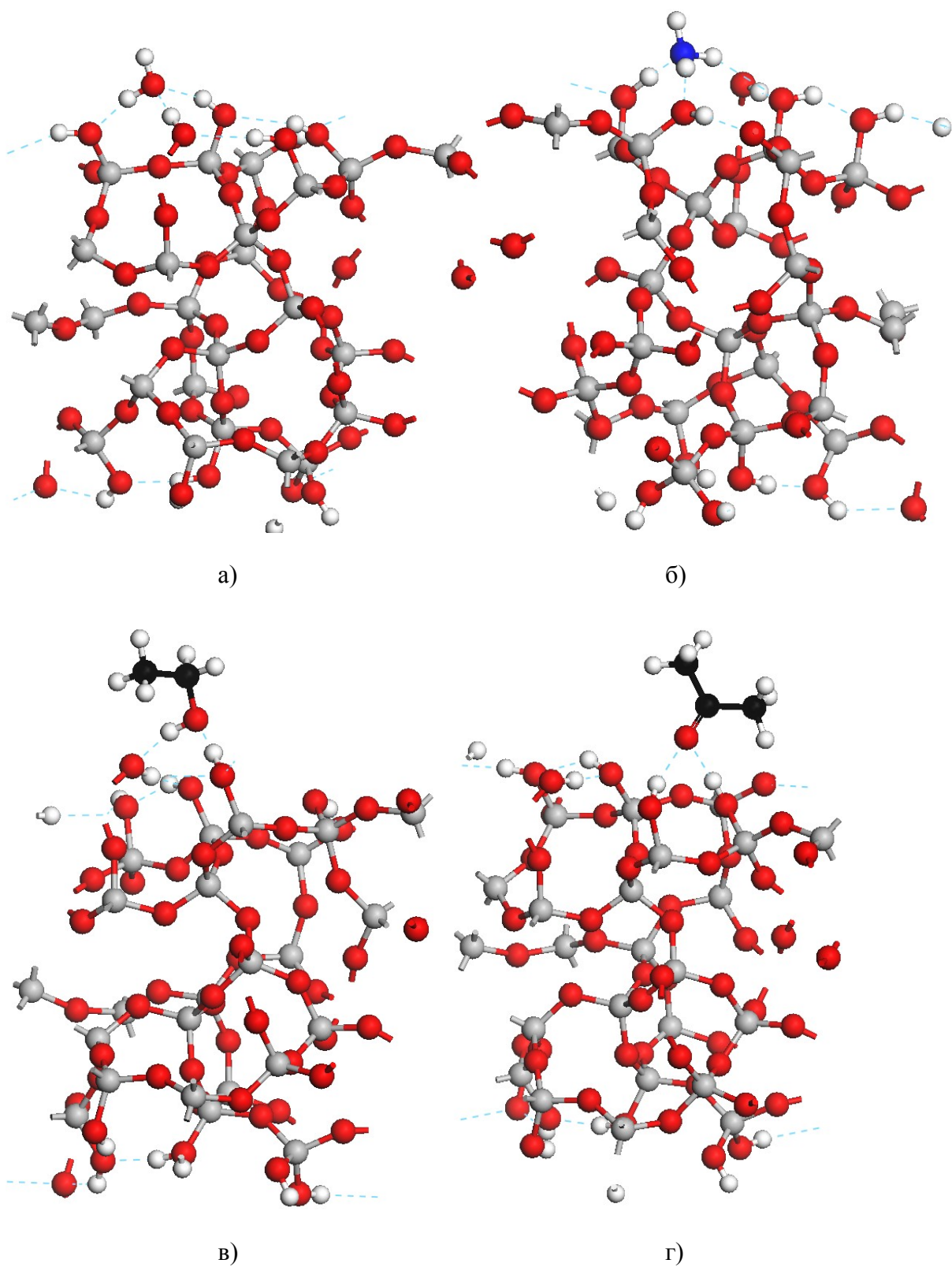
**Рис. 6.** Плотность электронных состояний α-кварца и квазиаморфного оксида кремния.

Кристаллическая пластина силикагеля была построена таким образом, чтобы на поверхности находилось максимальное число ОН групп, а все атомы кремния, находящиеся на поверхности были четырех координированными. Для данной ячейки это шесть ОН групп. Изменение числа ОН групп было достигнуто смещением плоскости поверхности вдоль оси Z. В результате атомной оптимизации кристаллической пластины силикагеля видно, что водородные атомы ОН групп ориентируются в направлении ближайшего соседнего атома кислорода соседней ОН группы, между которыми возникает водородная связь, стремясь образовать некую цепочку ОН•••ОН•••ОН.

На оптимизированную поверхность силикагеля были адсорбированы молекулы воды, аммиака, ацетона и этанола. С целью найти наиболее вероятное положение адсорбции, для каждой молекулы было предположено несколько стартовых конфигураций. В результате атомной релаксации для каждого варианта были получены оптимизированные положения адсорбционных комплексов на поверхности, среди которых были найдены наиболее энергетически выгодные. Следует отметить, что часть изначально разных вариантов адсорбции молекулы в результате атомной релаксации привели к одинаковым положениям адсорбции с образованием одинаковых водородных связей между атомами молекулы и поверхностными атомами. Различия энергии связи в этом случае отличается преимущественно из-за пространственного расположения молекулы относительно поверхностных атомов. Для всех положений адсорбции была рассчитана энергия связи молекулы с поверхностью силикагеля, которая рассчитывалась по следующей формуле:

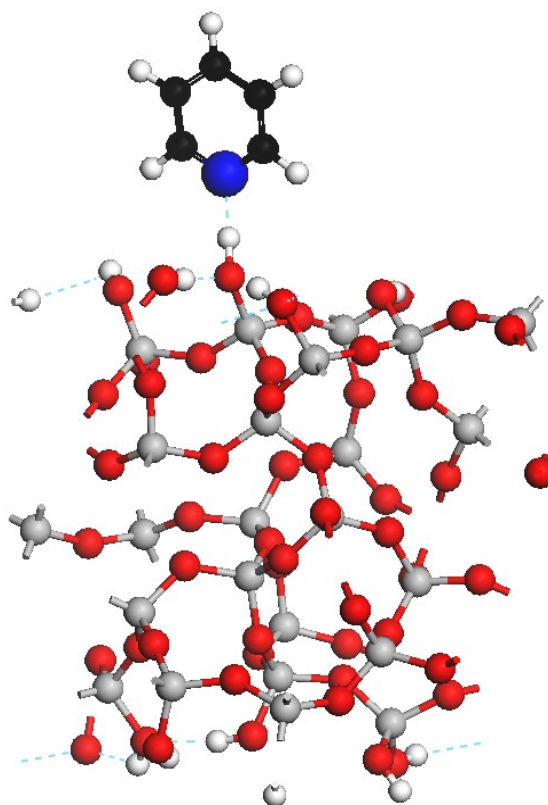
$$E_{bind} = E_{(slab+molec)} - E_{slab} - E_{molec},$$

где  $E_{bind}$  – энергия связи молекулы с поверхностью силикагеля,  $E_{(slab+molec)}$  – полная энергия кристаллической пластины силикагеля с адсорбированной молекулой,  $E_{slab}$  – полная энергия кристаллической пластины силикагеля,  $E_{molec}$  – полная энергия молекулы в вакууме. Энергия молекулы в вакууме рассчитывалась в вакуумном «ящике», размеры которого совпадали с размерами кристаллической пластины силикагеля. В Таблице 6 приведены энергии связей для рассматриваемых молекул во всех их комбинациях адсорбции с учетом дисперсионной поправки и без нее.



**Рис. 7.** Адсорбционные комплексы аналитов на силикагелевой подложке:

вода а), аммиак б), этанол в), ацетон г)



**Рис. 8.** Адсорбционная молекула пиридина на силикагелевой подложке:

**Табл. 6.** Значения энергий связи молекул аналитов на поверхности силикагеля с дисперсионной поправкой и без нее.

Молекула	№№	Характерные связи	Энергия связи, эВ	Энергия связи с дисп. поправкой, эВ
Вода	1	2Н-О, О-Н	-0,81	-0,84
	2	О-Н, О-Н, Н-О	-0,69	-0,74
	3	О-Н, Н-О	-0,60	-0,62
Аммиак	1	Н-Н, О-Н	-0,52	-0,54
	2	Н-Н	-0,76	-0,80
	3	Н-Н, О-Н, О-Н	-0,80	-0,82
Этанол	-	О-Н, Н-О	-0,62	-0,75
Ацетон	-	2(Н-О)	-0,35	-0,42
Пиридин	1	2Н-Н	-	-0,54
	2	Н-Н	-	-0,63

В Таблице 6 приведены значения энергии связи простых молекул на поверхности силикагеля с учетом дисперсионной поправки и без. Как видно из таблицы значения энергий связи с учетом дисперсионной поправки ниже в среднем на 0,02 – 0,05 эВ. Энергия связи улучшается за счет учета ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Атомные структуры адсорбционных комплексов простых молекул на поверхности силикагелевой подложки приведены на Рисунках 7 и 8.

В **Заключении** сформулированы основные выводы диссертационной работы.

## **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ДИСЕРТАЦИИ.**

Проведено комплексное исследование практически важных полупроводниковых наноструктур на основе оксида индия, халькогенидов кадмия и силикагеля с использованием методов классической молекулярной динамики и расчетов из первых принципов. По результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы:

1. Рассчитана работа выхода электрона с поверхности оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  и легированного оловом оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ . Показано, что работа выхода у ИТО ниже, чем у чистого оксида индия. Работа выхода в оксиде индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  и ИТО зависит от степени окисления поверхности и уменьшается с уменьшением степени окисления поверхности.
2. Расположение примесных атомов олова в оксиде индия энергетически более предпочтительно в поверхностных слоях, чем в объемных. При этом взаимное сближение атомов олова не выгодно.
3. Рассчитаны атомные и электронные структуры тонких пленок гетероструктур типа ядро/оболочка  $\text{CdS}/\text{CdSe}/\text{CdS}$ ,  $\text{CdS}/\text{CdTe}/\text{CdS}$  и чистых пленок  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$  и  $\text{CdTe}$  в моделях кристаллических пластин. Показано, что гетероструктуры типа ядро/оболочка имеют промежуточные свойства своих составляющих компонент. Значение работы выхода для гетероструктур типа ядро/оболочка также занимает промежуточное положение между значениями работ выхода своих компонент.
4. Показано, что характер адсорбции органических стабилизирующих молекул на поверхности халькогенидов кадмия  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$  и  $\text{CdTe}$  определяется кислотностью молекулы. В случае метантиола более выгодна недиссоциативная форма адсорбции, тогда как в случае муравьиной кислоты более стабильна диссоциативная форма с переносом протона от кислоты к поверхностному атому халькогена (S, Se, Te). В зависимости от сорта стабилизирующей молекулы на

5. Получена реалистичная модель аморфной структуры силикагеля и его поверхности.
6. Рассчитаны адсорбционные комплексы молекул воды, аммиака, ацетона, этанола и пиридина на поверхности силикагеля в рамках метода DFT с учетом дисперсионной поправки и найдены наиболее предпочтительные положения адсорбированных молекул на силикагелевой подложке. Рассчитаны энергии адсорбции и длины связей в адсорбционных комплексах.

### Список публикаций

- 1) *Минибаев Р. Ф., Багатурьянц А. А., Бажанов Д. И., Книжник А. А., Алфимов М. В.* Первопринципное исследование работы выхода электрона с поверхности (001) оксида индия ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) и оксида индия, легированного оловом (ИТО), в зависимости от степени окисления поверхности // *Российские нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 9–10. С. 88.
- 2) *Минибаев Р.Ф., Багатурьянц А.А., Бажанов Д.И.* Исследование структуры и электронных свойств двухкомпонентных систем CdS/CdSe/CdS и CdS/CdTe/CdS типа квантовых ям на основе первопринципных расчетов в модели кристаллических пластин // *Российские нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 11–12. С. 118.
- 3) *Минибаев Р.Ф., Журавлев Н.А., Багатурьянц А.А., Алфимов М.В.* Исследование адсорбции простых органических и неорганических молекул на поверхности силикагеля // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2009. № 11/3. С. 48.
- 4) *Минибаев Р.Ф., Журавлев Н.А., Багатурьянц А.А., Алфимов М.В.* Исследование адсорбции простых органических и неорганических молекул на поверхности силикагеля. // II Всероссийская конференция ММПСН-2009 Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях. Москва. 2009. Сборник тезисов докладов. С. 266.
- 5) *Минибаев Р.Ф., Журавлев Н.А., Багатурьянц А.А., Алфимов М.В.* Теоретическое исследование адсорбции акридинового красителя и простых молекул на поверхности силикагеля // *Международная конференция «Органическая*

- б) *Минибаев Р.Ф., Журавлев Н.А., Багатурьянц А.А., Алфимов М.В* Первопринципное моделирование адсорбции малых молекул на поверхности наноразмерных тонких полупроводниковых пленок // *Международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech '09*. Москва. 2009. Сборник тезисов докладов научно-технологических секций.

### **Список цитируемой литературы.**

- 
1. P. Bhattacharya, S. Ghosh, and A.D. Stiff-Roberts // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2004. V. 34. P. 1.
  2. L. Basabe-Desmonts, D.N. Reinhoudt, M. Crego-Calama // *Chem. Soc. Rev.* 2007. V. 36. P. 993.
  3. S.J. Rosenthal, J. McBride, S.J. Pennycook, L.C. Feldman // *Surf. Sci. Rep.* 2007. V. 62. P. 111.
  4. M.N Rhyner, A.M Smith, X. Gao, H. Mao, L. Yang, and S. Nie // *Nanomedicine.* 2006. V. 1. P. 209.
  5. A.D. Ioffe // *Adv. Phys.* 2001. V. 50, P. 1.
  6. P. Reiss, M. Protiere, and L. Li // *Small.* 2009. V. 5. P. 154.
  7. A. Eychmueller, A. Mews, and H. Weller // *Chem. Phys. Lett.* 1993. V. 208. P. 59.
  8. A. Mews, A. Eychmueller, M. Giersig, D. Schooss, H. Weller // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 934.
  9. A. Eychmueller, T. Vossmeier, A. Mews, H. Weller // *J. Lumin.* 1994. V. 58 P. 223.
  10. Marezio, M. // *Acta Cryst.* 1966. V. 20. P. 723-728.
  11. Mryasov O.N., Freeman A.J. // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 64. P. 233111.
  12. Stevenson A.W., Milanko M., Barnea Z. // *Acta Crystallogr. B.* 1984. V. 40. P. 521.
  13. Yeh C., Lu Z.W., Froyen S., Zunger A. // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 46. P. 10086.
  14. Istvan Csik, Salvy P. Russo, Paul Mulvaney // *Chem. Phys. Lett.* 2005. V. 414. P. 322.
  15. Jochen Heyd, Juan E.Peralta and Gustavo E.Scuseri // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. P. 174101.