

УДК 538.915

ВЛИЯНИЕ ТИПОВ ЛИГАДНОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ В КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ CdSe

Алманов Әлімжан Асқарұлы

alimal2@mail.ru

Студент 4 курса ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Научный руководитель – А. Алдонгаров

Введение

Солнечная энергетика – одно из направлений альтернативной энергетики, основанное на использовании солнечного излучения для получения энергии в каком-либо виде. У солнечной энергии существует огромный потенциал и достаточно большое количество преимуществ по сравнению с другими видами энергии.

В настоящее время до 25% коэффициентом преобразования являются традиционные батареи на кремнии. Кремний – вещество, из которого изготавливается большинство современных солнечных элементов. Однако производство и эксплуатация материалов является очень затратным и дорогим. Более того, коэффициент полезного действия солнечных элементов на основе кремния составляет около 10-20%, что довольно мало.

Также проблемой использования солнечных элементов является и ширина запрещенной зоны — величина, которая определяет энергию испускаемых фотонов. Решение данной проблемы состоит в использовании квантовых точек. Главным параметром при исследовании нано размерных объектов является проявление квантовых эффектов. Изменение размера и различных внутренних конфигураций объектов влияет на свойства этих самых объектов.

Использование наноматериалов в солнечных панелях является хорошим способом увеличить их коэффициент полезного действия. А также в дальнейшем удешевить процесс их создания.

Уникальные оптические свойства квантовых точек (КТ) делают их перспективным материалом для применения в самых различных областях. В частности, ведутся разработки по использованию КТ в светоизлучающих диодах, дисплеях, лазерах, солнечных батареях.

Квантовые точки могут иметь дефекты поверхности. Это означает, что они действуют как «ловушки», которые могут контролировать способность электронов и дырок воссоединяться или рекомбинировать. Эти ловушки заставляют квантовые точки мигать, ухудшая квантовый выход. Поместив оболочку вокруг ядра, это мерцание можно свести к минимуму, однако оболочки также могут быть проблематичными, поскольку они изменяют оптические свойства частиц, поэтому изменяются размеры, что очень трудно регулировать.

Все оставшиеся связи квантовой точки будут насыщены, так что состояние поверхности не отображается. Эти оборванные дефекты связи вызывают высокую скорость переноса заряда, что также влияет на ширину запрещенной зоны. Когда на квантовые точки наносится органический или неорганический защитный слой, поверхность может быть модифицирована, что сильно влияет на ее эффективность. Это также называется пассивацией лиганда. Пассивация может изменить положение зоны проводимости, а также повысить способность рекомбинации электронов и электронных дырок.

Лучше всего для повышения производительности солнечных элементов зарекомендовали себя те, которые содержат тиоловые и аминные группы. Пассивирующие вещества могут иметь разные эффекты.

Влияние лиганда CdI₂ на кристаллы CdSe

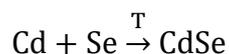
В нашем случае идет рассмотрение влияния йодида кадмия на структуру CdSe гексагональной сингонии. Селенид кадмия является кристаллом гексагональной сингонии со структурой вюрцита. Диапазон пропускания селенида кадмия начинается от 0,75 мкм и

заканчивается на 24,5-25,5 мкм. В диапазоне 16-24 мкм селенид кадмия является практически единственным материалом, демонстрирующим двулучепреломление. Также селенид кадмия обладает небольшим коэффициентом поглощения. Поэтому его кристаллы используются в устройствах, предполагающих наличие высокой лучевой нагрузки.

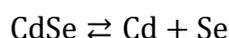
Производство селенида кадмия осуществлялось двумя различными способами. Получение объемного кристаллического CdSe осуществляется методом вертикального Бриджмена под высоким давлением или методом вертикальной зонной плавки под высоким давлением.

Селенид кадмия также может быть получен в виде наночастиц. Было разработано несколько методов получения наночастиц CdSe: замедленное осаждение в растворе, синтез в структурированных средах, высокотемпературный пиролиз, сонохимические и радиолитические методы.

При сплавлении чистых веществ образуются гексагональные кристаллы:



При сильном нагревании в парах обратимо диссоциирует:



Квантовые точки CdSe были реализованы в широком спектре применений, включая солнечные элементы, светоизлучающие диоды и биофлуоресцентную маркировку.

Вычисления и оптимизация

Первоначальная цель работы заключалась в построении CdSe (hexagonal, wurtzite) в программе Gauss View 5.0.

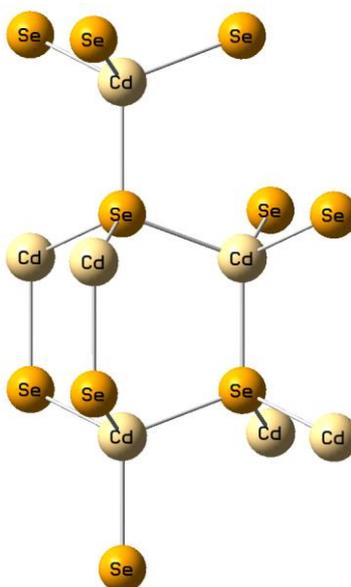


Рисунок 1 – CdSe (hexagonal, wurtzite)

Следующим шагом будет оптимизация данной структуры и расчет спектра поглощения. Открываем файл с нашей структурой в программе – Gaussian 09W, в которой мы будем ее оптимизировать. В зависимости от количества атомов в системе процесс может занять от пары минут до нескольких дней. Отметим, что оптимизацию нужно проводить до тех пор пока уровень энергии запрещенной зоны не дойдет до экспериментальных значений.

Для рассмотрения спектра поглощения нужно открыть выходной файл, который сохранился после оптимизации.

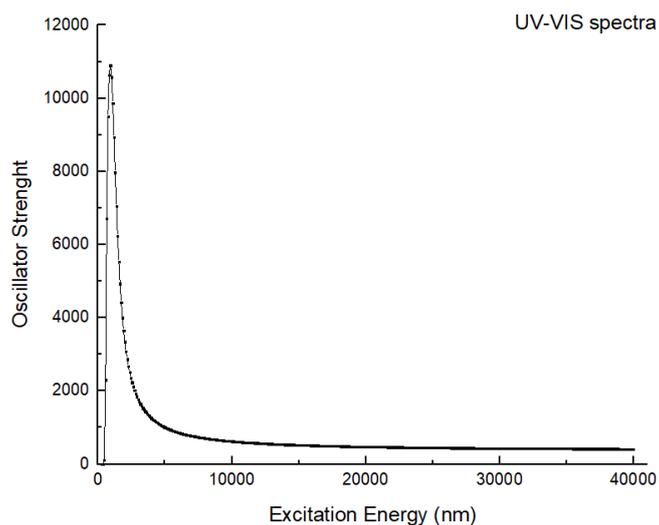


Рисунок 2 – Электронный спектр структуры CdSe

Все это делается для расчёта электронной структуры молекул и конденсированного вещества. Твёрдое тело рассматривается как система, состоящая из большого числа одинаково взаимодействующих между собой электронов, удерживаемых вместе решёткой из атомных ядер. Также после оптимизации следует открыть файл и записать нужные нам данные в таблицу, для последующей удобной работы с ними. Основное внимание мы уделяем возбужденным состояниям (Excited State), в которых сила осцилятора приближается к значению 0.1. А также записываем молекулярные орбитали значения которых имеют наибольшее значение. Данные значения нужны нам для рассмотрения молекулярных орбиталей.

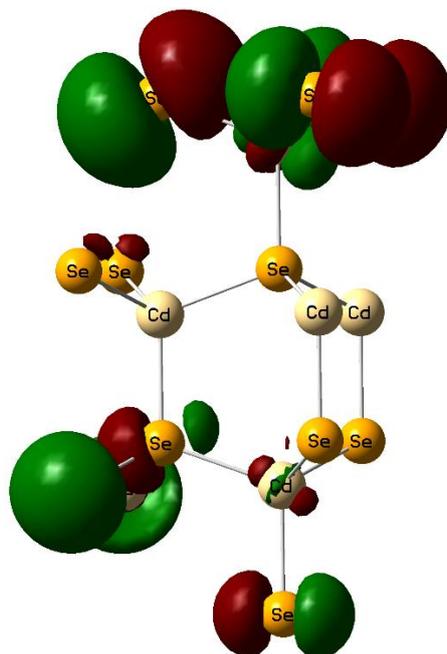


Рисунок 3 – Молекулярные орбитали Alpha Mos 71 a', 72 a'', 73 a'', 74 a''

В свою очередь при помощи добавления лиганда в структуру мы можем изменять её свойства. Поскольку лиганд образует химические связи с поверхностью квантовой точки, он оказывает большое влияние на структуру поверхностных локализованных состояний, что открывает возможности для управления люминесцентными характеристиками КТ. Часто данный метод называют термином *ligand engineering*.

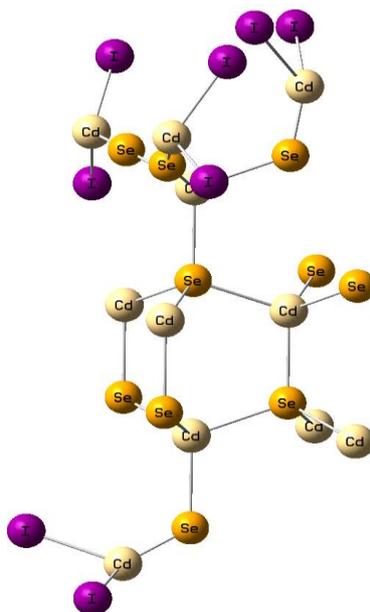


Рисунок 4 – Структура CdSe после добавления в неё CdI₂

Вывод

Подводя итог по проделанной работе об исследовании квантовых точек CdSe и влиянию на них лигандов, следует обратить внимание на большое сходство фотопроцессов в них с таковыми, осуществляющимися в сложных органических молекулах. Так же как и в сложных органических молекулах, в квантовых точках существует система синглетных и триплетных уровней.

На основе метода функционала плотности определена равновесная геометрия CdSe основного электронного состояния. Смоделирован электронный спектр поглощения этой структуры. Сравнение экспериментальных значений частот вертикальных переходов и сил осцилляторов с полученными значениями этих величин в расчете PCM/TDDFT/B3LYP показало эффективность данного метода для описания электронного спектра поглощения.

Также были отработаны методы получения квантовых точек CdSe и способы внедрения лиганда CdI₂. Было установлено что внедрение лиганда влияет на уменьшение ширины запрещенной зоны исследуемого материала. Результаты проделанной работы хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Список использованных источников

1. Асланов С.В. Люминесценция наноструктур на основе квантовых точек сульфида серебра // Диссертация. - Воронеж. 2021, 18 с.
2. Звайгзне М.А. Гибридные наноструктуры на основе квантовых точек pbs и органических полупроводников для фотовольтаического преобразования // Диссертация. - Москва. 2020, 83 с.
3. Валиев Р.Р., Кузнецова Р.Т., Черепанов В.Н. Квантовомеханические расчеты для электронных переходов производных тетрафенилпорфирина в комплексе с этилендиаминтетрауксусной кислотой // Известия ТПУ. 2012, Т. 320, №2. С. 134-136.
4. Ермолаев В.Л. Влияние лигандов и растворителя на безызлучательные переходы в полупроводниковых квантовых точках (Обзор) // Университет ИТМО, Санкт-Петербург. 2018, 17 с.
5. Subila K.B., Kishore Kumar G., Shivaprasad S.M., and George Thomas K. Luminescence Properties of CdSe Quantum Dots: Role of Crystal Structure and Surface Composition // IISER-TVM, Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, Индия. 2013, 12 с.