

УДК 538.915

**РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ
ОРБИТАЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО НАНОКРИСТАЛЛА InP**

Жумабаев Алишер Мадиевич

alisher.zhumabaev.2000@mail.ru

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

Научный руководитель – А.Алдонгаров

Введение

Фосфи́ды полупроводниковых материалов типа $A^{III}B^V$ всегда привлекали внимание ученых своими необычными свойствами. По сравнению с представителями четвертого периода – кремнием и германием, фосфи́ды галлия и индия обладают особенными характеристиками, и как следствие шире применяются в различных областях [1]. Основной отличительной особенностью этих соединений является величина ширины запрещенной зоны,

которая позволяет приборам, изготовленным на их основе, сохранять работоспособность до более высоких температур: 300-700 °С. Вторым уникальным свойством является сравнительно малые времена жизни неосновных носителей тока, которые имеют значения 10^{-7} - 10^{-8} с и высокая вероятность излучательной рекомбинации. Именно эти свойства материалов типа $A^{III}B^V$ определили такую область применения, как использование данных соединений в качестве полупроводниковых квантовых генераторов (ПГК) [2].

Тем не менее, несмотря на начавшуюся в последние годы тенденцию по наиболее углубленному изучению полупроводниковых материалов данного типа - качественных данных, характеризующих перспективу внедрения фосфидов как замены токсичных селенидов в солнечных элементах все еще недостаточно. В частности, квантовые точки (КТ) InP имеют хороший потенциал в качестве альтернативы квантовым точкам CdSe за счет более высокого показателя квантового выхода фотолюминесценции (PLQY) [3]. Стабильность PLQY КТ InP как ядра с поверхностью достигается за счет так называемой пассивации этой поверхности материалами-лигандами, сходными по своей кристаллической структуре с ядром. Эти лиганды будут считаться оболочкой для ядра. Однако, перед тем как их внедрять, следует проверить, насколько структура исходного нанокристалла для этого расположена. Данный вопрос можно попытаться решить через компьютерное моделирование самой структуры по имеющимся экспериментальным данным с непосредственной её оптимизацией и расчетом необходимых физических параметров, в частности, электронного спектра поглощения и молекулярных орбиталей. Программные пакеты Gauss View 5.0 и Gaussian 09W для визуализации молекулярных структур и расчета их энергетических характеристик – являются наиболее удобными инструментами решения поставленных выше задач [4].

Результаты расчетов и обсуждение

Моделирование структуры нанокристалла InP, визуализация которой показана на Рисунке 1, было произведено в программе Gauss View 5.0.

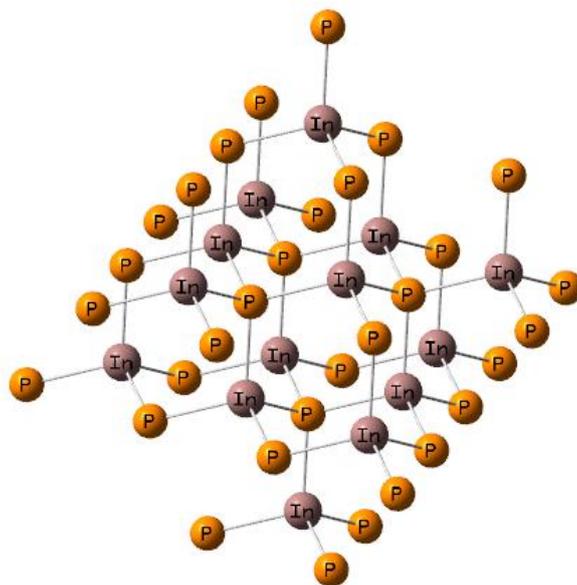


Рисунок 1 – Визуализация кубической структуры кристалла InP. Система содержит 46 атомов, из которых 14 In с зарядом +3 и 32 P с зарядом -3. Общий заряд - -54.

Оптимизация и дальнейшие расчеты проходили на функционале B3LYP по базису LANL2DZ. Расчет спектра поглощения, визуализацию которого можно наблюдать на Рисунке 2, производился методом TD DFT с учетом 500 возбужденных состояний. Это обусловлено размером структуры и шириной запрещенной зоны материала (1,34 эВ).

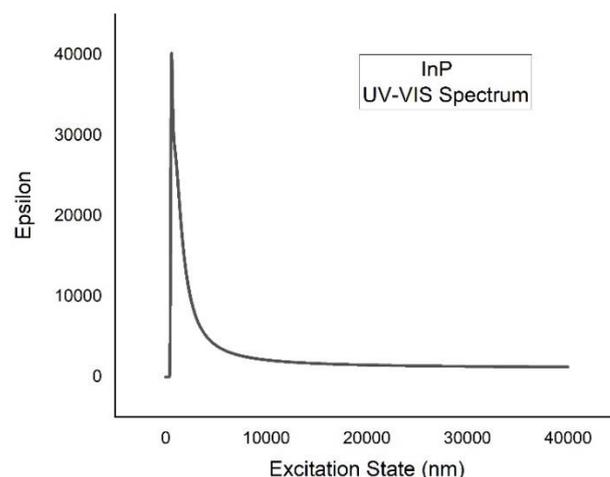


Рисунок 2 – Электронный спектр поглощения полупроводникового нанокристалла InP

Расчет спектра дал нам информацию о тех электронных переходах, которые лежат в длинноволновой области, что свидетельствует о наличии локализованных состояний (trap states). Параметры этих переходов можно наблюдать в Таблице 1.

Таблица 1 – Значения физических параметров локализованных состояний

№	длина волны, нм	сила осциллятора	МО перехода	
1	131095.19	0.0000	128 <-129	1.27462
42	2228.74	0.0317	122 ->131	0.57199
43	2211.99	0.0303	122 ->132	0.58948
44	2166.52	0.0308	122 ->133	0.61739
109	1420.78	0.0179	122 ->134	0.31094
110	1416.23	0.0101	122 ->134	0.26323
112	1407.18	0.0631	122 ->135	0.55419
113	1406.19	0.0600	122 ->136	0.53354
114	1404.51	0.0164	122 ->134	0.25755
142	1163.56	0.0133	100 ->129	0.36421
167	1118.29	0.0110	104 ->133	0.29771
168	1109.87	0.0109	104 ->131	0.30615
170	1101.16	0.0180	104 ->133	0.33928
171	1097.39	0.0212	103 ->131	0.33934
172	1096.65	0.0158	103 ->132	0.36064
179	1052.17	0.0150	111 ->134	0.42773
180	1051.60	0.0159	110 ->134	0.39634
220	926.12	0.0291	127 ->140	0.28484
221	925.29	0.0340	128 ->141	0.36240
222	923.88	0.0107	128 ->139	0.34437
225	897.66	0.0422	128 ->139	0.35535
244	849.12	0.0155	99 ->130	0.29790
247	842.91	0.0225	107 ->134	0.28836
248	842.15	0.0195	97 ->130	0.29502
256	835.42	0.0121	106 ->136	0.31729
258	826.52	0.0164	97 ->131	0.34242
270	778.15	0.0230	94 ->131	0.38148
271	775.85	0.0144	96 ->131	0.39227
273	774.25	0.0111	95 ->132	0.37168
275	771.93	0.0123	94 ->132	0.53172

276	769.54	0.0232	96 ->133	0.40319
277	769.46	0.0224	95 ->133	0.36726
318	672.68	0.0704	96 ->135	0.39195
319	672.14	0.0696	95 ->135	0.31084
320	672.03	0.0686	94 ->136	0.37898
328	644.94	0.0118	120 ->138	0.32524
329	644.39	0.0154	121 ->137	0.28884
330	644.00	0.0153	121 ->139	0.40369
332	640.80	0.0200	90 ->129	0.49104
340	628.62	0.0173	92 ->130	0.41418
341	628.24	0.0146	91 ->130	0.41237
343	622.73	0.0102	88 ->129	0.30948
344	622.43	0.0110	86 ->129	0.25706
345	621.82	0.0123	89 ->129	0.29963
351	610.95	0.0133	91 ->131	0.30250
396	590.22	0.0116	113 ->139	0.21407
397	590.04	0.0175	128 ->146	0.17421
446	569.87	0.0112	90 ->133	0.44280
452	564.44	0.0171	85 ->132	0.34505
456	562.48	0.0129	86 ->133	0.32369
471	553.26	0.0463	109 ->140	0.27029
472	552.41	0.0564	109 ->137	0.22619
473	552.11	0.0535	110 ->141	0.23556
485	547.89	0.0164	81 ->131	0.18614
489	546.79	0.0326	87 ->136	0.21900
490	546.65	0.0311	85 ->135	0.20952
492	545.99	0.0132	72 ->129	0.24546
493	545.74	0.0545	71 ->129	0.17614
494	545.71	0.0186	71 ->129	0.37506
496	545.04	0.0113	72 ->129	0.33531

Расчеты НОМО/LUMO осуществлялись для тех орбиталей, которые давали наибольший вклад в электронные переходы. Визуализация одного из таких показана на Рисунке 3.

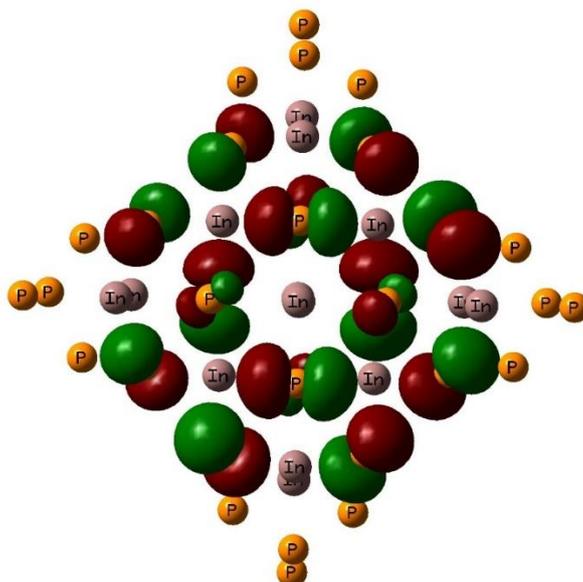


Рисунок 3 – Визуализация молекулярных орбиталей в структуре InP. НОМО – 128 орбиталь, LUMO – 129.

Расчет электронного спектра поглощения показал, что из 500 возбужденных состояний существует как минимум 60, при которых сила осциллятора приблизительно достигает 0,1. Форма спектра практически идентична спектру квантовой точки. Анализ молекулярных орбиталей показал, что на плотность электронной заселенности прямо пропорционально влияет размер структуры полупроводникового нанокристалла. Исходя из полученных данных, было выяснено, что наибольший вклад в электронные переходы дают 120 орбиталей, задействованных в 60-ти возбужденных состояниях.

Выводы

В настоящей работе были исследованы фотофизические свойства полупроводникового нанокристалла InP методом DFT для нестационарного случая (TD) с помощью программных пакетов по визуализации молекулярных систем (Gauss View 5.0) и квантовохимическим расчетам (Gaussian 09W). Результаты расчетов показали, что в структуре имеется множество локализованных состояний, находящихся в длинноволновой области спектра, которые делают КТ на основе фосфида индия менее стабильными в сравнении с КТ на основе селенида кадмия. Однако, структура кристалла позволяет пассивировать эти состояния добавлением лигандов Z-типа. В частности, иодид индия (III) в силу собственной зарядовой нейтральности по отношению к InP может хорошо подойти в качестве оболочки-стабилизатора для ядра. Дальнейшие исследования в этой области помогут найти наиболее оптимальные решения проблем применения фосфидов в солнечных элементах.

Список использованных источников

1. Mishima T., Taguchi M., Sakata H., Maruyama E. Development status of high-efficiency HIT solar cells // *Sol Energy Materials & Solar Cells*. 2011. Vol. 95. P. 18-21.
2. Gudovskikh A.S., Kleider J.P. Capacitance spectroscopy of amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells at forward bias and under illumination // *Appl. Phys. Letter*. 2007. Vol. 90. P. 034104.
3. Jence T. Mulder, Nicholas Kirkwood, Luca De Trizio, Chen Li, Sara Bals, Liberato Manna, and Arjan J. Houtepen Developing Lattice Matched ZnMgSe Shells on InZnP Quantum Dots for Phosphor Applications // *ACS Appl. Nano Mater*. 2020. Vol. 3. P. 3859-3867.
4. Aileen Frisch Hrant P. Hratchian Roy D. Dennington II Todd A. Keith John Millam with Alice B. Nielsen Andrew J. Holder Joanne Hiscocks GaussView 5. 2009