

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Факультет

информационных технологий
и электроники

наименование факультета

Кафедра

Нано – и микроэлектроника

наименование кафедры

Направление подготовки

11.04.04. «Электроника и микроэлектроника»

код и наименование

Магистерская программа

Нано – и микроэлектроника

наименование

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

ПензГУ02. 11.04.04. 002 ПЗ

обозначение, присваиваемое кафедрой

на тему

Исследование влияния формы нанокompозитов на основе металлооксидов на их энергетический спектр

тема магистерской диссертации

Студент группы 22ПДм1

номер группы

Бау 03.06.24

подпись, дата

Н.С. Бакаев

инициалы, фамилия

Руководитель к.ф.-м.н., доцент

должность

Игошина 03.06.24

подпись, дата

С.Е. Игошина

инициалы, фамилия

Рецензент

к.т.н., генеральный директор

ООО «РАСТ+»

должность, наименование организации

Перекусихин 13.06.24

подпись, дата

Ю.В. Перекусихин

инициалы, фамилия

Нормоконтролер ст. преподаватель

должность

Рыжова 13.06.24

подпись, дата

Т.Н. Рыжова

инициалы, фамилия

Работа допущена к защите в ГЭК (протокол заседания кафедры от 10.06.24 № 10)

Заведующий кафедрой

Пронин 10.06.24

подпись, дата

И.А. Пронин

инициалы, фамилия

Работа защищена с оценкой отл. (протокол ГЭК от 25.06.24 № 9)

Секретарь ГЭК

Вольсков 25.06.24

подпись, дата

А.А. Вольсков

инициалы, фамилия

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация на тему "Исследование влияния формы нанокompозитов на основе металлооксидов на их энергетический спектр" состоит из четырех глав пояснительной записки и пяти приложений. Пояснительная записка содержит 68 листов, 38 рисунков, 90 формул, 40 использованных источников.

Ключевые слова: квантовые точки; энергетический спектр, квантовая яма, уравнение Шредингера, теоретическое исследование, нанокристалл; волновая функция, кубическая форма, сферическая форма, оксид цинка, металлооксид.

Объект исследования: нанокompозиты на основе металлооксидов ZnO , SnO_2 различной геометрии.

Цель проведенной работы: комплексное исследование энергетического спектра квантовых точек на основе металлооксидов различной геометрии.

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки фундаментальных основ математического моделирования электрофизических свойств нанокompозитов на основе металлооксидов с одной стороны, а с другой стороны перспективами использования наноструктурированных материалов для создания устройств нано- и микроэлектроники нового поколения с заранее заданными параметрами.

Для достижения поставленной цели была поставлена и решена задача по расчету энергетического спектра квантовых точек различной геометрии на основе металлооксидов, в том числе проведен теоретический анализ математических моделей квантовых точек.

Проведенные исследования могут найти применение при разработке технологии получения наноструктурированных материалов с заранее заданными свойствами, и чувствительных элементов газовых сенсоров на их основе.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1 Общие сведения о металлооксидах	7
1.1 Свойства газочувствительных слоев металлооксидов	7
1.2 Механизмы чувствительности в поликристаллических оксидах металлов	9
1.3 Исследование наноструктурированных пленок на основе металлооксидов	13
1.4 Чувствительные датчики на основе металлооксидов	16
1.5 Режим работы датчиков на основе диоксида олова	18
1.6 Факторы, влияющие на чувствительность полупроводниковых газовых датчиков	19
2 Квантование энергетического спектра носителей заряда в квантовых точках	21
2.1 Модель прямоугольной потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками	21
2.2 Модель цилиндрической квантовой ямы	23
2.3 Модель сферической потенциальной ямы	25
2.4 Модель полусферической квантовой точки с полубесконечным ограничивающим потенциалом	28
3 Наноструктуры на основе ZnO	31
3.1 Наноспираль и нанокольца	31
3.2 Выровненные нанопропеллеры	33
3.3 Мезопористые монокристаллические нанонити	35
3.4 Синтез тонких пленок ZnO с иерархической структурой	36
3.5 Исследование тонких пленок ZnO с иерархической структурой	37
3.6 Квантовые точки на основе ZnO	38
3.7 Результаты исследования свойств наночастиц на основе ZnO	38
3.8 Управление электронным транспортом в квази-2D-слоистых ZnO- наночешуйках с позиции их эффективного применения в твердотельных сенсорах	42
3.9 Теоретическое сравнение энергетических спектров квантовых точек	49
3.10 Выводы	55

4 Анализ влияния освещенности научно-исследовательской лаборатории на работу инженера-исследователя	56
Заключение	66
Список использованных источников	67
Приложение А. Задание на магистерскую диссертацию	71
Приложение Б. Форма отчета о поиске патентов	77
Приложение В. Опубликованные статьи за 2022/2024 учебные года	79
Приложение Г. Заявление и протокол о проверке на антиплагиат	81
Приложение Е. Материал, иллюстрирующий результаты магистерской диссертации	85

ВВЕДЕНИЕ

Свойства материалов в нано масштабе могут значительно отличаться от свойств материалов макроразмера. Когда размер материала уменьшается, изначально его свойства не меняются, затем при уменьшении размера возникают небольшие изменения свойств и, наконец, когда размер становится меньше 100 нм возникают значительные изменения свойств материала.

Если материал пространственно ограничен в одном, двух или трех измерениях, то возникает квантовая яма, нить или точка (нанокристалл). Определение «квантовая» в терминах квантовая яма, нить и точка показывает, что в этих объектах проявляется эффект размерного квантования. Эффект размерного квантования связан с тем, что пространственное ограничение движения электронов, дырок, экситонов, колебаний решетки и других волн и частиц приводит к сильной перестройке их энергетического спектра и модификации взаимодействия волн и внешними полями и частиц друг с другом. В результате физические свойства наноструктур существенно отличаются от свойств объемных материалов

Объект исследования: наноккомпозиты на основе оксидов ZnO , SnO_2 .

Цель проведенной работы: комплексное исследование энергетического спектра квантовых точек на основе металлооксидов различной геометрии.

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки фундаментальных основ математического моделирования электрофизических свойств наноккомпозитов на основе металлооксидов с одной стороны, а с другой стороны перспективами использования наноструктурированных материалов для создания устройств нано- и микроэлектроники нового поколения с заранее заданными параметрами.

Для достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Теоретический анализ литературных источников с целью изучения физико-химических свойств выбранных в качестве объектов исследования материалов на основе нанокompозитов различной формы.
2. Теоретический анализ математических моделей квантовых точек.
3. Определение влияния состава материала, размеров и формы нанокompозитов на основе металлооксидов на энергетический спектр и, тем самым, на электрофизические свойства материала.

Проведенные исследования могут найти применение при разработке технологии получения наноструктурированных материалов с заранее заданными свойствами, и чувствительных элементов газовых сенсоров на их основе.

1 Общие сведения о металлооксидах

1.1 Свойства газочувствительных слоев металлооксидов

Датчики обычно преобразуют физические, биологические или химические измерительные величины в электронные сигналы. 50 лет назад Браттейн, Бардин и Хайланд обнаружили, что адсорбция газа на поверхности полупроводника приводит к изменению электропроводности полупроводникового материала. Это заложило основу для множества разработок, которые привели к тому, что сегодня на этой основе производится большое количество газовых датчиков. Эти компоненты имеют технологически большое значение имеет, например, обнаружение токсичных или взрывоопасных газов. Поскольку принцип обнаружения в конечном итоге основан на химической реакции между поверхностью твердого тела и газом, требуются материалы с высоким отношением площади поверхности к объему, то есть, в конечном счете, с высокой пористостью. В принципе, порошки в качестве исходного вещества обладают этими свойствами, а также обладают тем преимуществом, что их можно легко и недорого изготовить. Однако для того, чтобы быть механически стабильным, для получения компонентов, которые также могут контактировать с электродами, порошок нельзя использовать напрямую, а вместо этого он спекается при высоких температурах до получения высокопористого материала. В сети спекшихся частиц используется сильное изменение проводимости на границах частиц, чтобы получить как можно более значительное изменение проводимости при изменении концентрации присутствующего реактивного газа.

Под поверхностью частиц в результате адсорбции и ионизации кислорода образуется пограничный слой, обедненный носителями заряда, толщина которого составляет порядка длины Дебая, и который в принципе зависит от парциального давления кислорода. В зависимости от размера частиц и силы спекания это могут быть омические контакты или барьеры Шоттки в контактах частиц, которые демонстрируют различную функциональную связь проводимости с концентрацией реактивного газа. При этом материал может рассматривать как

сеть резисторов, в которой отдельные резисторы имеют различные сильно выраженные характеристики [1].

Систематические исследования связи между размером частиц и изменением удельной проводимости газа показало, что для n-проводящих нанокристаллических материалов, что изменение проводимости значительно увеличивается с увеличением концентрации восстанавливающего газа с уменьшением размера частиц. Проводимость материала также определяется состоянием в материале и в конечном итоге рассматривается как проблема просачивания. В частности, здесь рассматриваются такие аспекты микроструктуры, как прочность при спекании, размеры частиц и пористость, а также интерпретация результатов измерений на основе коэффициентов перколяции. Недавно были обсуждены аспекты перколяции, связанные с путями в системах смешивания n- и p-проводящих материалов, где селективное поведение, определяемое газами, зависит от состава цепочек частиц.

Однако предполагалось, что система в принципе находится выше порога перколяции. Количественные исследования газомодулированной проводимости в форме численных расчетов ограничиваются рассмотрением отдельного контакта частиц, представляющего весь материал предназначен для описания изменения газомодулированной проводимости. Это априори предполагает, что каждая частица и, следовательно, каждое соединение частиц в принципе проводящие. есть. Однако, как показано в этой главе, отдельные частицы могут с определенной вероятностью переходить в изолирующее состояние, что приводит к эффектам перколяции. Расширяющиеся возможности подготовки материала позволяют получать частицы все меньшего размера, и поэтому возникает вопрос, действительно ли все частицы находятся в проводящем состоянии или если некоторые частицы полностью лишены носителей заряда и, таким образом, изолируют принять это состояние. Действительно, иногда возникают случаи, когда датчики обнаруживают значительное превышение определенной пороговой концентрации реактивного газа проявлять проводимость. При этом, в отличие от обычных датчиков, может наблюдаться значительно повышенное изменение проводимости, что указывает на классическую предполагающий перколяционный

эффект. К сожалению, такие результаты редко сообщаются в специализированной литературе. Эффект перколяции обусловлен очень малым размером частиц и высоким структурный беспорядок связан и поэтому заметен только в нескольких материалах. Возникают ли эффекты перколяции, во многом зависит от электронной плотности и размера частиц. Часто встречаются частицы с размерами в диапазоне 20-70 нм, спеченные в плотных трехмерных сетевых структурах. В этом случае не может быть никаких перколяционных эффектов, поскольку частицы преимущественно проводящие, а сеть имеет относительно большое координационное число (количество ближайших соседей). Кроме того, будут часто использоваться так называемые электроды с межпальцевой структурой (структура пальцев), которые имеют очень большую ширину (несколько мм) и в то же время очень маленькие размеры из-за их конструкции. Расстояние между электродами приводит к значительному снижению порога перколяции при использовании электродов с межпальцевой структурой. Это может быть настолько мало, что, несмотря на наличие мелких частиц, в которых преобладает количество полностью обедненных носителей, расположенных выше этого эффективного порога перколяции, так что перколяционный переход не наблюдается. Нежелательные, таким образом, эффекты перколяции могут быть устранены [2].

1.2 Механизмы чувствительности в поликристаллических оксидах металлов

В качестве материалов для газочувствительных применений обычно используются полупроводниковые оксиды металлов, такие как Ga_2O_3 , TiO_2 или SnO_2 . В этих материалах дефицит кислорода в кристаллическом титре приводит к образованию n-проводимости. Кислородные дефекты при этом действуют как доноры. При высоких температурах устанавливается равновесие между кислородными вакансиями в кристаллическом объеме и парциальным давлением кислорода в окружающей среде. Наконец, это означает, что стехиометрия материала в основном зависит от содержания кислорода.

Идеальный бесконечно протяженный полупроводниковый кристалл имеет энергетическую щель порядка 3,5 эВ между зоной проводимости и валентной зоной. В середине запрещенной зоны находится энергия Ферми. Как только в кристалле появляются доноры (например, в виде вакансий Зауэрстофа), энергия ферми смещается в сторону зоны проводимости. Поверхность твердого тела представляет собой нарушение периодичности решетки. Квантово-механические расчеты показывают, что это приводит к локализованным дискретным уровням энергии (поверхностные состояния), которые часто находятся в запрещенной зоне и обычно очень резко распределены, так что их можно приблизительно рассматривать как дискретный энергетический уровень могут.

Однако, если рассматривать их отдельно (без адсорбатов на поверхности), эти энергетические уровни не соответствуют энергии Ферми внутри кристаллической ячейки как на рисунке 1а, так что происходит обмен зарядами между поверхностными состояниями и внутренней частью кристалла. Кроме того, окружающий кислород адсорбируется на поверхности полупроводника, занимая поверхностные состояния, что приводит к дальнейшему обмену зарядами. Поверхностный заряд компенсируется тем, что он находится ниже уровня полупроводника-поверхность образует краевой слой, обедненный носителями, толщина которого в принципе зависит от покрытия поверхности адсорбированным кислородом (от мест адсорбции, заполненных кислородом, соответственно). В результате индуцированного поверхностного осаждения образуется слой двойного заряда с положительно заряженными донорами внутри краевого слоя истощения и отрицательно заряженными поверхностными состояниями. Заряды внутри кристалла уравниваются. Некомпенсированные ионы в краевом слое истощения имеют плотность $N_i = N_d - N_a$. Где N_p - плотность доноров, N_a - плотность акцепторов.

В результате адсорбции кислорода на поверхности SnO_2 электроны собираются на верхней поверхности, которая там локализуется (захватывается) и больше не доступна для переноса заряда. Образуется поверхностный заряд qN_3 , где q -элементарный азот, а N - количество занятых мест адсорбции на поверхности. В зоне пространственного заряда (краевой слой истощения) это

приводит к изгибу полосы вблизи поверхности, который описывается уравнением Пуассона

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{q}{\epsilon_r \epsilon_0} N_i. \quad (1)$$

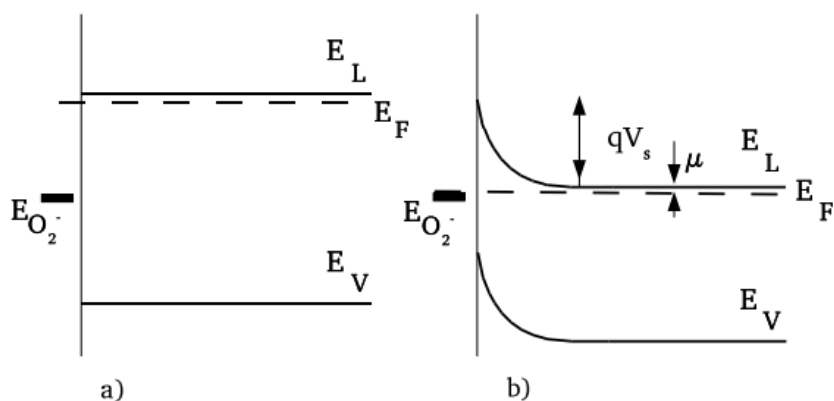
Где Φ - электрический потенциал, x - расстояние в объеме кристалла до поверхности, ϵ_r - относительная диэлектрическая проницаемость материала и ϵ_0 - постоянная электрического поля.

Адсорбция кислорода в конечном итоге ограничивается этим изгибом полосы.

Кислород ионсорбируется только до тех пор, пока энергия ферми не снизится до уровня акцепторов верхней поверхности (рисунок 1b). Этот равновесный механизм называется закреплением на уровне Ферми. Энергетический уровень поверхностных состояний определяется таким образом с энергией Ферми системы. Это ограничение приводит к максимальному. Величина примерно от 0,5 до 1 эВ. Высоту этого барьера Шоттки, образованного изгибом полосы, можно вычислить путем двойного интегрирования уравнения Пуассона, уравнение (1).

$$V_s = \frac{q N_D \lambda^2}{2 \epsilon_r \epsilon_0}. \quad (2)$$

При этом в качестве граничного условия предполагалось, что dF / dx после отрезка $x > A$ равен нулю, т.е. полоса внутри кристалла проходит ровно. Кроме того, для n-проводящих материалов $N_i = ND$. Кроме того, толщина краевого слоя обеднения представляет, ND - это плотность доноров. Толщина краевого слоя обеднения составляет порядка длины дебаевского экрана



а) ситуация без адсорбированного кислорода, б) изгиб полосы на поверхности и закрепление на уровне Ферми. E_L , E_V обозначают зону проводимости и валентность, μ обозначает химический потенциал.

Рисунок 1– Ленточная схема

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{e^2 n_b}}, \quad (3)$$

где n - электронная плотность внутри кристалла, а T - температура.

Толщина λ краевого слоя истощения зависит от первоначального покрытия ионсорбированным кислородом N_O^0 и покрытия N_r хемосорбированным газом. В качестве оценки толщины краевого слоя в зависимости от первоначального покрытия используется

В этом краевом слое истощения электронная плотность nd намного меньше, чем в объеме кристалла, где nd связана с V_s . Таким образом ограничение $q V_s$ неизбежно приводит к ограничению N_s , то есть к максимальному пределу охвата.

Адсорбция акцепторов или доноров на поверхности влияет на краевой слой обеднения путем извлечения носителей заряда из кристаллического объема или из кристаллического слоя, соответственно. В результате электроны, ранее связанные адсорбированным кислородом, становятся свободными и проводимость SnO_2 увеличивается [3].

1.3 Исследование наноструктурированных пленок на основе металлооксидов

Пленка для нанесения покрытия на основе нано- TiO_2 является одним из эффективных фотокатализаторов. Гранулометрический состав TiO_2 оказывает существенное влияние на фотокаталитическую активность. Нанесенную на керамику нанопленку TiO_2 можно наблюдать с помощью сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией. Однако точное определение размера частиц затруднено, поскольку слой Au или Pt толщиной не менее 5 нм, который наносится на непроводящий образец для наблюдения СЭМ, оказывает большое влияние на измерение размера наночастиц TiO_2 . Хотя для получения изображения был использован атомно-силовой микроскоп (АСМ), наночастицы, и при ручном измерении размера частиц трудно определить большое количество частиц, контактирующих с другими. Анализ изображений в сочетании с электронной микроскопией был использован для определения распределения частиц по размерам на основе более чем 500 частиц. Итак, для того, чтобы определить распределение размера частиц диоксида титана TiO_2 был разработан новый метод, основанный на анализе АСМ-изображений.

Золь-гель методом были получены два золя TiO_2 и порошки с различными добавками.

АСМ-изображение представляет собой двумерный массив размером 256×256 пикселей (элементов изображения) с различными значениями высоты, представленными цветом или серым цветом (рисунок 2а). Чтобы система могла отличать частицы TiO_2 от фона во время измерения, был выбран соответствующий порог высоты для бинаризации изображения на объекты (белые) и фон (черные) (рисунок 3). Если каждая частица TiO_2 изолирована от других, то распределение частиц по размерам, основанное на АСМ-изображении, может быть легко получено с помощью наноскопа. Однако большинство частиц в пленке покрытия нано- TiO_2 контактируют с другими частицами.

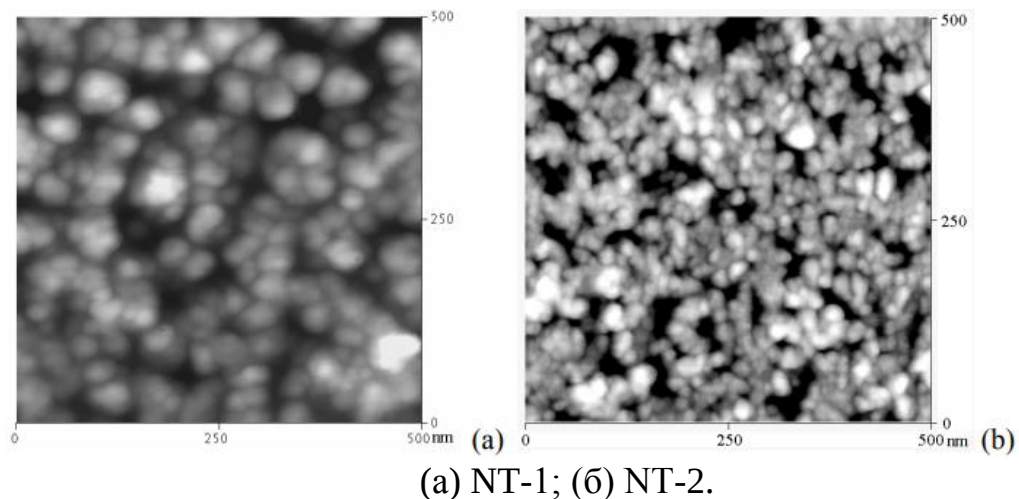


Рисунок 2– АСМ-изображение пленки покрытия нано-TiO₂

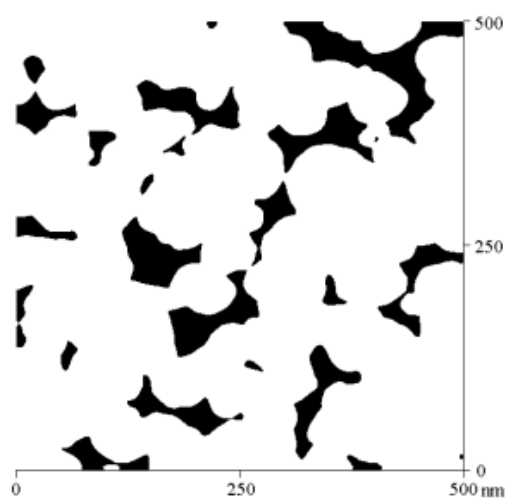


Рисунок 3–Бинарные изображения на рисунке 2а с соответствующим порогом, при котором большинство частиц контактируют с другими

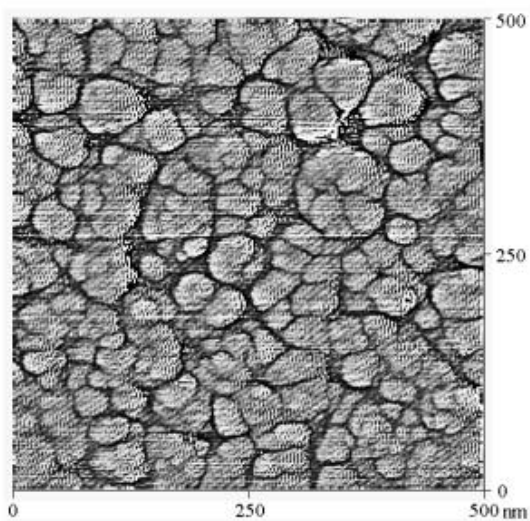


Рисунок 4– Изображение, полученное из рисунка 2а с помощью фильтра высоких частот

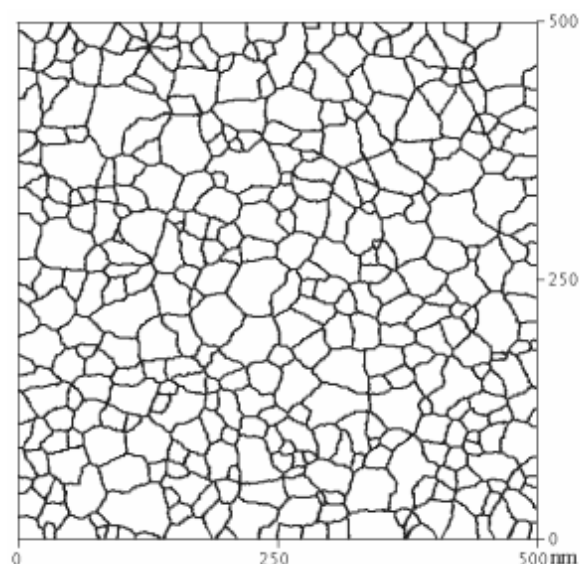


Рисунок 5— Разделительная линия, полученная на рисунке 4 с помощью обработки последовательных изображений

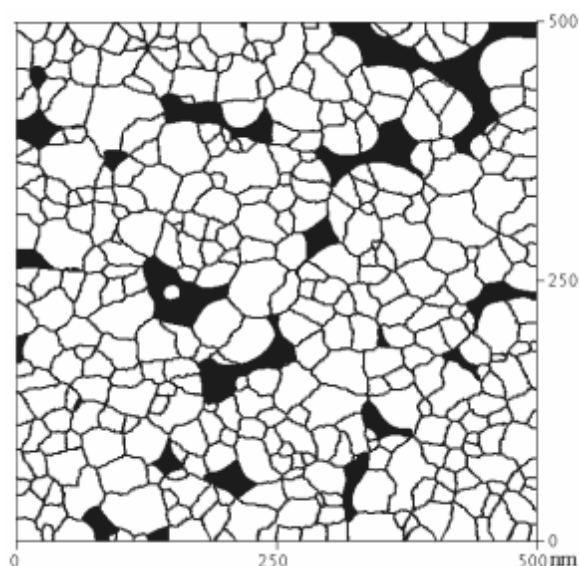


Рисунок 6—Разделенные контактировавшие частицы

Скопления из нескольких частиц ошибочно рассматриваются компьютером как одна частица. Для разделения частиц TiO_2 был разработан метод двухэтапного определения порога и расщепления. Сначала АСМ-изображение было обработано фильтром высоких частот и экспортировано в виде серого изображения (рисунок 3); для бинаризации изображения использовался порог серого, при котором каждая частица была меньше своего первоначального размера. Поскольку количество совпадений между частицами, очевидно, уменьшилось, фильтр отдельных частиц смог должным образом разделить их. Затем разделительные линии между соседними частицами были получены с помощью темного фильтра

(рисунок 5). Наконец, рисунок 3 и рисунок 5 были объединены в новое изображение (рисунок 6), на котором почти все частицы были должным образом разделены. Был измерен эквивалентный диаметр окружности (ECD) всех частиц на изображении, где ECD - это диаметр окружности, площадь которой равна площади частицы. Все частицы, ограниченные рамкой изображения, исключены, поскольку их изображения не являются целостными [4].

1.4 Чувствительные датчики на основе металлооксидов

Чувствительные свойства сенсорных материалов обусловлены реакцией газов с активными слоями и молекулами, адсорбированными на них. Реакции зависят от состава и морфологии активного слоя (размер зерна, толщина слоя, размер пор), условий измерения (температура, измерительное напряжение или электрическое поле, окружающая атмосфера) и любых легирующих примесей, которые могут быть введены.

Датчики на основе оксида металла состоят из поликристаллического слоя, кристаллы которого в дальнейшем будут называться зерном. На поверхности зерна кристаллическая структура нарушена, что приводит к появлению дополнительных энергетических поверхностных уровней, которые могут быть заняты и, таким образом, образовывать поверхностные заряды.

При адсорбции акцепторов (например, O_2) они связывают свободные электроны на поверхности. Образуется слой двойного заряда с положительно заряженными донорами внутри зоны пространственного заряда, который также может быть поврежден из-за истощения электронов называется обедненным слоем и отрицательно заряженными поверхностными состояниями. В обедненном слое происходит изгиб полосы из-за связанных электронов. В равновесии возникающий в результате этого потенциальный барьер V_B можно вычислить, решив уравнение Пуассона.

Адсорбция кислорода на поверхности в основном ограничена изгибом зон. Следовательно, кислород может адсорбироваться на поверхности только до тех пор, пока энергия Ферми не снизится до уровня поверхностных состояний.

Для описания потенциала используется приближение Шоттки. Это предполагает наличие в зерне зоны пространственного заряда, обедненной электронами.

В поликристаллических материалах слабо контактирующие зерна требуют, чтобы электроны преодолевали потенциальный барьер, чтобы переходить от одного зерна к другому. Таким образом, сопротивление поликристаллического слоя в основном зависит от высоты потенциального барьера.

Таким образом, изменение проводимости с ростом температуры в поликристаллических материалах обусловлено преимущественно поверхностными эффектами. Морфология активных слоев играет важную роль при рассмотрении газочувствительных свойств датчиков на основе оксидов металлов. Решающее значение имеют переходы между зернами. При контакте зерен изгиб полосы на краях зерен приводит к образованию контакта Шоттки, электроны должны преодолевать потенциальный барьер за счет теплового излучения. В сильно спеченных слоях между зернами может образовываться так называемый открытый канал; зерна соединены областями с высокой плотностью носителей.

Процессы на поверхности датчика могут увеличивать истощающий слой за счет изменения потенциала и, таким образом, истощать канал носителей заряда. Если толщина w обедняющего слоя превышает половину диаметра канала, то таким образом, происходит полное обеднение канала. Из-за более низкой плотности носителей заряда канал тогда доступен для переноса заряда только условно. Это называется закрытым каналом. Здесь зоны истощения зерна прилегают друг к другу.

Различные размеры зерен и сечения поперечных каналов приводят к последовательному закрытию все большего и большего количества каналов. Начиная с порога перколяции, все каналы перешли в закрытое состояние. Получается отчетливое повышение чувствительности при среднем размере зерна менее 30 нм. Для исследований датчиков необходимы четко определенные, воспроизводимые методы препарирования. Датчики должны обладать воспроизводимыми чувствительными свойствами как внутри производственной

партии, так и между различными партиями. В газовых датчиках основное внимание уделяется желаемым характеристикам, а именно высокой чувствительности при хорошей избирательности. Существует принципиальное различие в подготовке толстопленочных и тонкопленочных датчиков, при этом наименование не обязательно указывает на толщину наносимого слоя, но изначально указывает на характер вскрытия. Слои, нанесенные механическим способом, обычно наносятся на толстопленочные датчики, в то время как эпитаксиально нанесенные слои датчика называются тонкопленочными датчиками. Ниже приводится обзор известных методов подготовки и приведены примеры публикаций, в которых датчики на основе оксидов металлов были изготовлены с использованием соответствующего типа подготовки.

1.5 Режим работы датчиков на основе диоксида олова

Диоксид олова (SnO_2) используется в качестве активного слоя датчиков. SnO_2 является широко используемым и хорошо изученным материалом при изготовлении датчиков на основе оксидов металлов. Реакции с различными газами в этом материале хорошо известны. SnO_2 имеет кристаллическую структуру рутила. Из-за кислородных вакансий SnO_2 представляет собой *N*-полупроводник с запрещенной зоной 3,6 эВ. Технически SnO_2 получают путем сжигания олова в воздушном потоке. SnO_2 существует в нормальных условиях в виде нерастворимого белого порошка, который сублимируется при температуре выше 1800 °C. В промышленности SnO_2 широко используется в качестве полирующего агента для стекла и стали, в качестве мутного агента для матового стекла и эмали, а также для покрытия консервированных продуктов длительного хранения.

Рабочая температура датчиков SnO_2 составляет от 150 °C до 500 °C. Как сопротивление, так и изменения сопротивления датчиков зависят от их рабочей температуры. Параметры, зависящие от температуры, представляют собой различные процессы адсорбции на поверхности, реакции адсорбированных молекул с присутствующими газами или различные диффузии в активный слой.

Выборочное обнаружение различных газов с помощью датчика посредством изменения рабочей температуры подтверждается различными исследованиями. Для этого необходимо провести оптимальные предварительные исследования для поиска рабочих температур для обнаруживаемых газов. Кроме того, циклические периоды нагрева датчиков позволяют осуществлять десорбцию адсорбатов, которые закрепились на поверхности датчика и, таким образом, «ослепили» датчик.

1.6 Факторы, влияющие на чувствительность полупроводниковых газовых датчиков

На морфологические и электрические свойства датчиков на основе металлооксидов влияет целенаправленная корректировка технологических параметров. Исследуется структура сенсорного слоя, со структурой ядро-оболочка и без нее, и достигается диаметр зерен в диапазоне 10 нм. Это позволяет создавать особо чувствительные газовые датчики, тем самым снижая воздействие выбросов и токсичных отходов на окружающую среду. Описаны различные составы, способы приготовления и способ нанесения пасты (распыление и трафаретная печать) на подложки. Образцы из SnO_2 получают золь-гель-методом. Они частично смешиваются с диоксидом кремния. Кроме того, исследуются образцы диоксида титана. Коммерческая смесь TiO_2 - SiO_2 используется в качестве структуры оболочки сердечника. Впоследствии будет слой отожжен для стабилизации морфологии. Кроме того, исследуются коммерческие датчики на основе диоксида олова и оксида вольфрама, некоторые из которых имеют структуру оболочки сердечника. Датчики измеряются в газовой смесительной установке для оценки влияния рабочей температуры и газов (оксида углерода, водорода и этанола), а также влажности на проводимость датчика. Кроме того, образцы анализируются на предмет их морфологии и химического состава с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), просвечивающего микроскопа (ПЭМ)., Исследованы с помощью рентгеновской спектроскопии (EDX), рентгеновской дифрактометрии (XRD), оже-электронной спектроскопии (AES). Кроме того, применяется физическая сорбция азота и

титрование, а также измеряется толщина слоя. Исследования в этой статье обеспечивают основу для дальнейшей разработки пасты для трафаретной печати со стабильными мелкими зернами SnO_2 и каркасным материалом. Это стало созданием возможность печати на подложках, что обеспечивает лучшую проводимость, чем при ручной подготовке. Для этого используется новый субстрат, который уже снабжен контактными отверстиями, которое при этом остается достаточно плоским для печати. Свойства пасты и параметры принтера настраиваются. Измельчение SnO_2 в жемчужной мельнице делает слой более однородным и аморфным. Благодаря использованию шлифовальной чашки из диоксида циркония, а не из стали, можно уменьшить истирание, чтобы лишний материал не попадал в пасту неконтролируемым образом. Это сделало бы легирование, которое, помимо спекания, может влиять на рост зерна. Весовая доля каркасного материала ограничена из-за экспериментов со стеклянной фриттой и Al_2O_3 . Исследуется разброс датчиков в зависимости от добавки и способа нанесения. Оптические и электрические исследования собственных препаратов и коммерчески доступных датчиков показали, что мелкие зерна или оболочки со средними зернами еще не показали заметного эффекта перколяции. Особенно хорошо хранятся мелкие зерна прикрепленные к каркасу балки. Использование только мельницы, используемой здесь, делает невозможным получение зерен размером с Дебаевскую длину экранирования 10 нм. Поэтому для уменьшения диаметра зерна в 10-7 нм после отжига используется специальный золь-гель-метод. Испытания газового смесителя показывают значительное влияние влажности на базовую проводимость датчиков и на проводимость при одновременной подаче целевых газов. При этом исследуются датчики на основе диоксида олова, диоксида титана, оксида вольфрама и оксида галлия, некоторые из которых имеют структуру ядро-оболочка. В структурах ядро-оболочка повышенная чувствительность к газам-анализаторам проявляется из-за наличия дополнительных мест адсорбции на границе раздела.[4].

2 Квантование энергетического спектра носителей заряда в квантовых точках

2.1 Модель прямоугольной потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками

Самые простые по форме волновые функции и энергетический спектр имеет квантовая точка в форме прямоугольного параллелепипеда с непроницаемыми границами. Предположим, что потенциальная яма, моделирующая такую точку, занимает область пространства

$$QD = \begin{bmatrix} 0 \leq x \leq L_x \\ 0 \leq y \leq L_y \\ 0 \leq z \leq L_z \end{bmatrix}, \quad (4)$$

где L_u - длина ребра параллелепипеда в u -м направлении. Тогда потенциал $V(\mathbf{r})$ можно представить в виде

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r \in QD, \\ \infty, & r \notin QD. \end{cases} \quad (5)$$

При этом вне ямы QD связанные состояния носителей заряда отсутствуют. Внутри потенциальной ямы уравнение Шредингера, записанное в декартовых координатах, решается разделением переменных

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z). \quad (6)$$

Для этого следует положить

$$\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z). \quad (7)$$

Далее можно показать, что функции X, Y и Z удовлетворяют уравнениям типа гармонического осциллятора

$$\frac{d^2 F}{du^2} + k_u^2 F = 0, \quad F = X, Y, Z, \quad u = x, y, z \quad (8)$$

в которых постоянные k_u определяют полную энергию частицы

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (9)$$

Решение уравнений (10) имеет вид

$$F(u) = A_u \sin(k_u u) + B_u \cos(k_u u). \quad (10)$$

Условие обращения в нуль функции ψ на границах потенциальной ямы $u=0$ и $u=L_u$ дает $B_u=0$ и $k_u=\pi n_u/L_u$, где квантовые числа n_u принимают целые значения. Константы A_u определяют так, чтобы функции $F(u)$ были нормированы на единицу, т.е.

$$\int_0^{L_u} F(u) du = 1 \quad (11)$$

В результате волновая функция и энергетический спектр носителей заряда в КТ могут быть представлены выражениями:

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \sin\left(\frac{\pi n_x}{L_x} x\right) \sin\left(\frac{\pi n_y}{L_y} y\right) \sin\left(\frac{\pi n_z}{L_z} z\right) \quad (12)$$

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \pi^2 \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \quad (13)$$

В случае, когда глубина потенциальной ямы QD является конечной, аналитическое решение задачи отсутствует.

Из (12) и (13) следует, что трехмерное пространственное ограничение движения носителей заряда в квантовой точке приводит к расщеплению их непрерывного энергетического спектра

$$E_{c(u)}(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{c(u)}^*} \quad (14)$$

на дискретные уровни размерного квантования $E_{n_x n_y n_z}^{c(u)}$.

При этом оказывается, что энергия дискретных уровней обратно пропорциональна квадрату характерного размера квантовой точки. В частности, для кубической квантовой точки с длиной ребра L ,

$$E_{n_x n_y n_z} \propto L^{-2}. \quad (15)$$

Эта особенность энергетического спектра имеет место и для других типов квантовых точек. При $L_x \neq L_y \neq L_z$ уровни в спектре невырождены. В противном случае часть уровней оказываются вырожденными. Если в квантовой точке за

начало отсчета энергии электронов принять потолок валентной зоны, то электронный спектр будет иметь следующий вид:

$$\mathcal{E}_{n_x n_y n_z}^{(c)} = E_g + E_{n_x n_y n_z} \quad (16)$$

$$\mathcal{E}_{n'_x n'_y n'_z}^{(v)} = E_g + E_{n'_x n'_y n'_z}, \quad (17)$$

где E_g - ширина запрещенной зоны в объемном материале.

2.2 Модель цилиндрической квантовой ямы

Цилиндрически симметричная (цилиндрическая) квантовая точка часто используется для моделирования полупроводниковых нанокристаллов, выращенных методом самоорганизации. Данный метод позволяет получать нанокристаллы в форме призм с почти круглыми основаниями. Как и в случае с квантовой точкой в форме прямоугольного параллелепипеда, волновые функции и энергетический спектр цилиндрической квантовой точки могут быть найдены аналитически лишь в предположении о наличии бесконечно высокого потенциального барьера для носителей заряда. Если его принять, то потенциал $V(\mathbf{r})$ определится выражением (5), в котором

$$QD = \left[\begin{array}{l} 0 \leq \rho \leq \rho_0 \\ 0 \leq \varphi \leq 2\pi \\ 0 \leq z \leq h \end{array} \right], \quad (18)$$

где ρ_0 и h - соответственно радиус основания и высота квантовой точки.

Внутри квантовой точки уравнение Шредингера в цилиндрических координатах принимает вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\rho, \varphi, z) = E \psi(\rho, \varphi, z). \quad (19)$$

Для определения волновых функций и спектра носителей подставим в (19) $\psi(\rho, \varphi, z)$ в виде произведения $R(\rho)\Phi(\varphi)Z(z)$. Тогда для разделенных переменных получим следующие дифференциальные уравнения:

$$\frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dR}{d\rho} \right) + \left[(k^2 - \mu^2) \rho - \frac{\lambda^2}{\rho} \right] R = 0 \quad (20)$$

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \lambda^2 \Phi = 0 \quad (21)$$

$$\frac{d^2 Z}{dz^2} + \mu^2 Z = 0, \quad (22)$$

где

$$k^2 = 2m^* E / \hbar^2. \quad (23)$$

Заменой

$$\rho = u / \sqrt{k^2 - \mu^2} \quad (24)$$

уравнение (20) преобразуется к виду

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{1}{u} \frac{dR}{d\rho} + \left(1 - \frac{\lambda^2}{u^2}\right) R = 0. \quad (25)$$

Ограниченным в нуле решением данного уравнения является цилиндрическая функция Бесселя $J_\lambda(u)$. Вводя постоянную

$$\zeta^2 = \rho_0^2 (k^2 - \mu^2) \quad (26)$$

используя условие $R(\rho_0) = 0$ и условие нормировки $\int_0^{\rho_0} R^2 \rho d\rho = 1$, получим интересующее нас решение уравнения (22)

$$R_{n\lambda}(\rho) = \frac{\sqrt{2} J_\lambda(\zeta_{n\lambda} \rho / \rho_0)}{\rho_0 J_{\lambda+1}(\zeta_{n\lambda})}, \quad (27)$$

где $\zeta_{n\lambda}$ - n -й корень функции Бесселя λ -го порядка [$J_\lambda(\zeta_{n\lambda})=0$]. Решение уравнения (21) удобно представить в комплексной форме $\Phi_0 \exp(i\lambda\varphi)$ а решение уравнения (22) - в виде (10). Тогда очевидные условия $\Phi(2\pi) = \Phi(0)$ и $Z(0) = Z(h) = 0$, дают

$$\lambda = l \in N, B_z = 0 \text{ и } \pi m / h,$$

$m=1,2,3,\dots$ в результате нормированные составляющие волновой функции ψ принимают вид

$$\Phi_l(\varphi) = \frac{e^{il\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \quad Z_m(z) = \sqrt{\frac{2}{h}} \sin\left(\frac{\pi m}{h} z\right) \quad (28)$$

Поэтому окончательно для волновой функции и энергетического спектра носителей заряда в цилиндрической квантовой точке имеем:

$$\psi_{nlm}(\rho, \varphi, z) = \sqrt{\frac{2}{\pi h \rho_0^2}} \frac{J_l(\zeta_{nl} \rho / \rho_0)}{J_{l+1}(\zeta_{nl})} \sin\left(\frac{\pi m}{h} z\right) e^{il\varphi} \quad (29)$$

$$E_{nlm} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\zeta_{nl}^2}{\rho_0^2} + \frac{\pi^2 m^2}{h^2} \right) \quad (30)$$

Волновая функция ψ_{nlm} нормирована в следующем смысле:

$$\int_{QD} \psi_{n'l'm'}^*(r) \psi_{nlm}(r) dr = \delta_{nn'} \delta_{l'l} \delta_{mm'} \quad (31)$$

Поскольку

$$J_{-l}(u) = (-1)^l J_l(u)$$

то все состояния (29) и (30) с $l \neq 0$ дважды вырождены по энергии.

2.3 Модель сферической потенциальной ямы

Сферическая квантовая точка моделируется сферически симметричной потенциальной ямой. Выбор зависимости потенциала от расстояния до центра точки определяется условиями конкретной задачи и, отчасти, произволен. Благодаря сферической симметрии задачи переменные в уравнении Шредингера разделяются для всех потенциалов вида $V(|r|)$. Прежде всего, предположим, что потенциальная яма $V(|r|)$ обладает бесконечно высокими стенками. Это предположение оправдано, например, в случае, когда полупроводниковая квантовая точка находится в диэлектрике или жидкости. Будем также считать, что квантовая точка представляет собой сферу радиуса R . Тогда потенциальная яма, создаваемая квантовой точкой, принимает вид

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r \leq R, \\ \infty, & r \geq R. \end{cases} \quad (32)$$

Записанное в сферических координатах уравнение Шредингера внутри квантовой точки имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{l}^2}{r^2} \right] \psi(r, \vartheta, \varphi) = E \psi(r, \vartheta, \varphi), \quad (33)$$

где

$$\hat{l}^2 = -\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (34)$$

есть квадрат оператора углового момента, собственными функциями которого являются сферические гармоники $Y_{lm}(\theta, \varphi)$,

$$\hat{I}^2 Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = l(l+1)Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (35)$$

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\vartheta) e^{im\varphi} \quad (36)$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

$P_l^m(\cos\theta)$ - полиномы Лежандра. В силу (35), уравнение (36) допускает разделение радиальной и угловых переменных. Полагая, что $\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ для радиальной части волновой функции получаем

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0, \quad (37)$$

где

$$k^2 = 2m^* E / \hbar^2. \quad (38)$$

Легко убедиться, что конечным в нуле решением данного уравнения является функция

$$R_l(r) = C_l j_l(kr) \quad (39)$$

$j_l(u) = (\pi/2u)^{1/2} J_{l+1/2}(u)$ - сферическая функция Бесселя. Постоянная C_l определяется условием нормировки, а условие $R_l(R) = 0$ определяет спектр энергии носителей.

В результате для волновых функций и энергетического спектра носителей заряда можем записать следующие выражения:

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{2}{R^3}} \frac{j_l\left(\frac{\xi_{nl}r}{R}\right)}{j_{l+1}(\xi_{nl})} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (40)$$

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2 \xi_{nl}^2}{2m^* R^2}, \quad (41)$$

где n , l и m - главное квантовое число, угловой момент и его проекция, соответственно, $\xi_{nl} = k_{nl}R$ - n -й корень функции Бесселя l -го порядка [$j_l(\xi_{nl}) = 0$].

Так как $j_0(x) = \sin x / x$, то $\xi_{n0} = \pi n$. При $l \neq 0$ аналитическое выражение для ξ_{nl} отсутствует.

Видно, что энергия дискретных уровней обратно пропорциональна квадрату радиуса квантовой точки. Кроме того, поскольку энергия носителей заряда в квантовой точке не зависит от квантового числа m , все состояния с $l \neq 0$ вырождены по энергии с кратностью $2l+1$ [5].

2.4 Модель полусферической квантовой точки с полубесконечным ограничивающим потенциалом

Спонтанно возникающие квантовые точки (КТ) в основном имеют линзообразную поверхность (так называемые квантовые линзы (КЛ)), и в частности может образоваться сферический сегмент с круговым сечением как показано на рисунке 7

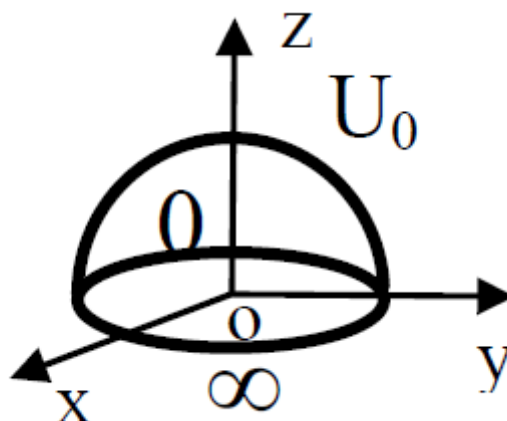


Рисунок 7– Полусферическая квантовая точка

Рассмотрим примесные состояния в полусферической квантовой точке (ПСКТ) с полубесконечным ограничивающим потенциалом.

Гамильтониан системы имеет вид

$$\left\{ \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\epsilon r} + U(r, \theta) \right\} \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi) \quad (42)$$

где μ – эффективная масса электрона, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, а $U(r, \theta)$ – ограничивающий потенциал, который имеет вид

$$U(r, \theta) = U(r) + U(\theta) \quad (43)$$

где $U(r) = \begin{cases} 0 & r < r_0 \\ U_0 & r > r_0 \end{cases}$, $U(\theta) = \begin{cases} 0 & \theta < \pi/2 \\ \infty & \theta > \pi/2 \end{cases}$, r_0 – радиус полусферы.

Решение уравнения (42) ищем в виде

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi) \quad (44)$$

После разделения переменных для радиальной $R(r)$ и угловой $Y(\theta, \varphi)$ волновых функций получим соответственно следующие уравнения:

$$R''(r) + \frac{2}{r}R'(r) - \frac{2m}{h^2} \left(V(r) - E - \frac{e^2}{\epsilon r} \right) * R(r) + \frac{R(r)}{r^2} \lambda = 0 \quad (45)$$

$$\left(\Delta_{\theta, \varphi} - \frac{2m}{h^2} * V(\theta) \right) Y(\theta, \varphi) = \lambda Y(\theta, \varphi) \quad (46)$$

где λ – константа разделения.

Сначала найдём собственную функцию и собственные значения уравнения (46), которые удовлетворяют граничному условию

$$Y(\pi/2, \varphi) = 0. \quad (47)$$

После подстановки $\lambda = -l(l+1)$, $x = \cos\theta$ и $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) e^{im\varphi}$, где m – целое число, для области $0 < \theta < \pi/2$ ($0 \leq x \leq 1$) получим

$$\left[(1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} - 2x \frac{d}{dx} + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right) \right] \Theta(x) = 0 \quad (48)$$

Решение уравнения (49), которое конечно в интервале $0 \leq x \leq 1$, имеет вид

$$\Theta_1(x) = A P_l^{|m|}(x) \quad (49)$$

где $P_l^{|m|}(x)$ – присоединенная функция Лежандра.

Из граничного условия (49) $\Theta_1(0) = 0$ следует, что $l + |m| = 2p + 1$, где m и p целые числа, следовательно, l тоже целое число. Так как l и $-l-1$ симметричны относительно $-1/2$, а также с учетом того, что l целое число, следует, что $l \geq 0$.

Если $l < |m|$, то $P_l^{|m|}(x) = 0$ следовательно, должно выполняться условие $l \geq |m|$.

Из условия нормировки для A находим

$$A = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2\pi(l+|m|)!}} \quad (50)$$

Таким образом, решение угловой части уравнения Шредингера выражается через сферические функции

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2\pi(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) * e^{im\varphi} \quad (51)$$

При этом $l > |m|$ и $l + |m| =$ нечетное число.

Перейдем к решению радиального уравнения Шредингера (45). Решение этого уравнения, когда $r < r_0$, имеет вид

$$R_1(r) = C_1 e^{-\gamma_1 r} r^l F_1[l+1-k_1, 2l+2; 2\gamma_1 r] \quad (52)$$

где ${}_1F_1[a, b, z]$ – вырожденная гипергеометрическая функция первого рода,

$\gamma_1 = \sqrt{-2\mu E/\hbar^2}$, $k_1 = e^2\mu/\gamma_1\hbar^2$, C_1 – нормировочный коэффициент.

В области $r > r_0$ решение (47) примет вид

$$R_2(r) = C_2 e^{-\gamma_2 r} r^l U[l+1-k_2, 2l+2; 2\gamma_2 r], \quad (53)$$

где $U[a, b, z]$ – вырожденная гипергеометрическая функция второго рода,

$\gamma_2 = \sqrt{2\mu(U_0 - E)/\hbar^2}$, $k_2 = e^2\mu/\gamma_2\hbar^2$, C – нормировочный коэффициент. Из стандартных условий для волновых функций и их первых производных в точке $r = r_0$ имеем

$$\begin{cases} R_1(r_0) = R_2(r_0) \\ R_1'(r_0) = R_2'(r_0) \end{cases} \quad (54)$$

или

$$\begin{cases} C_1 e^{-\gamma_1 r} r^l F_1[l+1-k_1, 2l+2; 2\gamma_1 r] = C_2 e^{-\gamma_2 r} r^l U[l+1-k_2, 2l+2; 2\gamma_2 r] \\ C_1 (e^{-\gamma_1 r} r^l F_1[l+1-k_1, 2l+2; 2\gamma_1 r])' = C_2 (e^{-\gamma_2 r} r^l U[l+1-k_2, 2l+2; 2\gamma_2 r])' \end{cases} \quad (55)$$

Система (57) относительно неизвестных C_1 и C_2 имеет нетривиальные решения только в случае равенства нулю детерминанта:

$$\begin{vmatrix} e^{-\gamma_1 r} r^l F_1[l+1-k_1, 2l+2; 2\gamma_1 r] & e^{-\gamma_2 r} r^l U[l+1-k_2, 2l+2; 2\gamma_2 r] \\ (e^{-\gamma_1 r} r^l F_1[l+1-k_1, 2l+2; 2\gamma_1 r])' & (e^{-\gamma_2 r} r^l U[l+1-k_2, 2l+2; 2\gamma_2 r])' \end{vmatrix} = 0 \quad (56)$$

Условие (56) есть трансцендентное уравнение относительно энергии системы E .

Наконец отметим, что волновые функции (51-53) полностью совпадают с волновыми функциями сферической КТ с примесью в центре, только с тем различием, что орбитальное и магнитное квантовые числа должны удовлетворять условию $l + |m| = \text{нечетное число}$ [6].

3 Нананоструктуры на основе ZnO

3.1 Наноспирали и нанокольца

ZnO — это материал с разнообразной структурой, конфигурации которого намного богаче, чем у любых известных наноматериалов, включая углеродные нанотрубки. Используя процесс термической сублимации в твердом состоянии и контролируя кинетику роста, температуру локального роста и химический состав исходных материалов, был синтезирован широкий спектр наноструктур ZnO как показано на рисунке 8. В настоящее время основное внимание уделяется формированию наноспиралей, нанопропеллеров, нанопроволок и наноструктурированных пленок из ZnO.

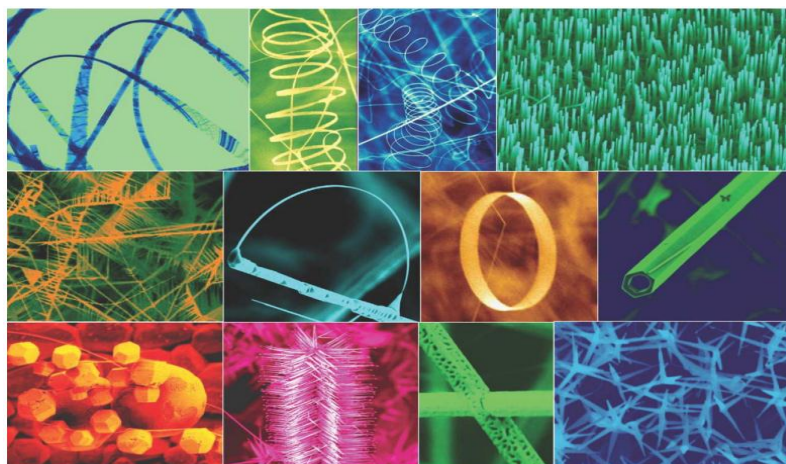


Рисунок 8 – Коллекция наноструктур ZnO, синтезированных в контролируемых условиях термическим испарением твердых порошков

Структуру ZnO можно описать как ряд чередующихся плоскостей, уложенные попеременно вдоль с-ось как представлено на рисунке 9а. Противоположно заряженные ионы создают положительно заряженные (0001)-Zn и отрицательно заряженные (0001)-O полярные поверхности, что приводит к нормальному дипольному моменту и спонтанной поляризации, а также расхождению поверхностной энергии. Корректируя сырье введением примесей, таких как In, мы синтезировали нанокольцевую структуру ZnO как показано на рисунке 9b. Изображения, полученные сканирующей электронной микроскопией

(СЭМ) с большим увеличением, ясно показывают идеальную круглую форму всего кольца с однородной формой и плоскими поверхностями.

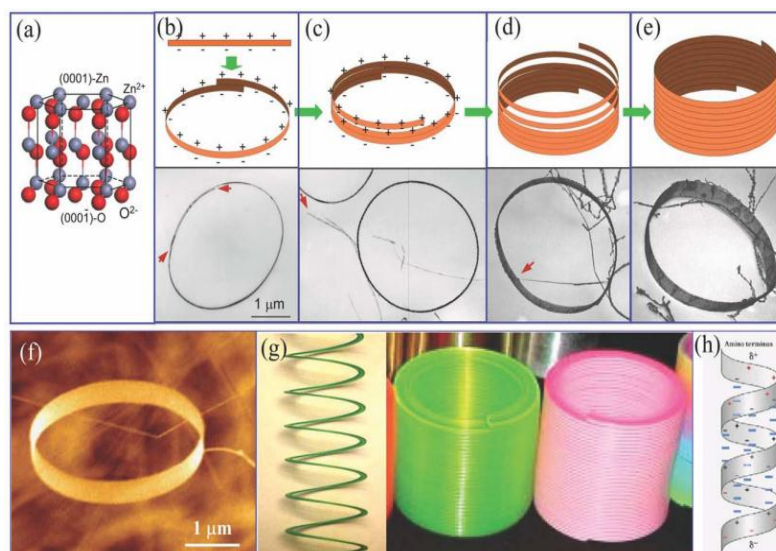


Рисунок 9 – Бесшовные монокристаллические нанокольца ZnO

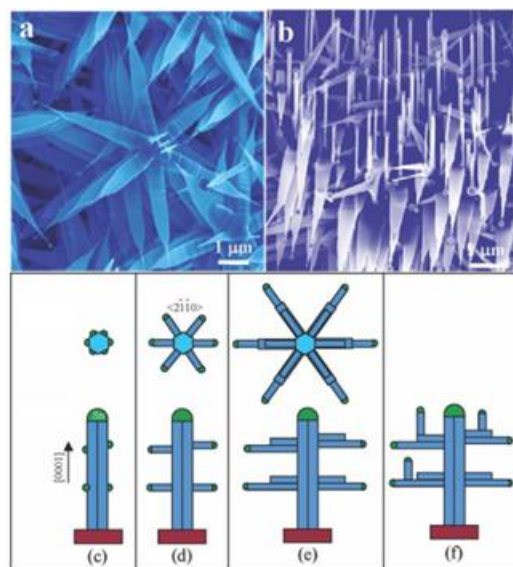
На рисунке 9a–Модель структуры ZnO , показывающая полярные поверхности $\pm(0001)$. b-e–Предлагаемый процесс роста и соответствующие экспериментальные результаты, показывающие инициирование и формирование монокристаллического нанокольца посредством самоскручивания полярного нанопояса. Нанокольцо иницируется путем сворачивания нанопояса в петлю с перекрывающимися концами в результате дальнодействующих электростатических взаимодействий между полярными зарядами; короткодействующая химическая связь стабилизирует структуру спирального кольца; а спонтанное самоскручивание нанопояса обусловлено минимизацией энергии, вносимой полярными зарядами, площадью поверхности и упругой деформацией. f–СЭМ-изображения только что синтезированного монокристаллического нанокольца ZnO. g–«обтягивающая» модель роста нанокольца. h – Модель заряда-спиральный белок, по аналогии с моделью заряда наноремня в процессе самоскручивания.

Изображения, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) указывают на то, что нанокольцо представляет собой монокристаллическое образование круглой формы. Упомянутая здесь монокристаллическая структура означает полное нанокольцо, состоящее из монокристаллической ленты, равномерно изогнутой по кривизне нанокольца.

Нанокольцо является результатом коаксиальной, однорядиусной и эпитаксиальной намотки наноремня.

3.2 Выворенные нанопропеллеры

Модификация состава исходных материалов может кардинально изменить морфологию выращенной оксидной наноструктуры на основе смеси ZnO и SnO₂. Порошки в весовом соотношении 1:1 в качестве исходного материала для выращивания сложной наноструктуры ZnO. Рисунок 10 (а). представляет собой СЭМ-изображение синтезированных продуктов, демонстрирующее однородную структуру, состоящую из наборов центральных осевых нанонитей, окруженных радиально ориентированными наноструктурами.



a – СЭМ-изображение катализируемого Sn роста ориентированных нанопропеллеров на основе шести эквивалентных кристаллографических направлений; *b*– Вторичный рост нанопроволок на поверхности нанопропеллеров; *c-f* – Процесс роста нанопропеллеров.

Рисунок 10 – Нанопропеллерные массивы ZnO

Морфология струны напоминает «лиану», а осевая нанопроволока — «ротанг», имеющая однородное поперечное сечение с размерами в диапазоне нескольких десятков нанометров. Ленточные ветки имеют достаточно равномерную толщину, а их поверхность шероховатая со ступенями. Вторичный

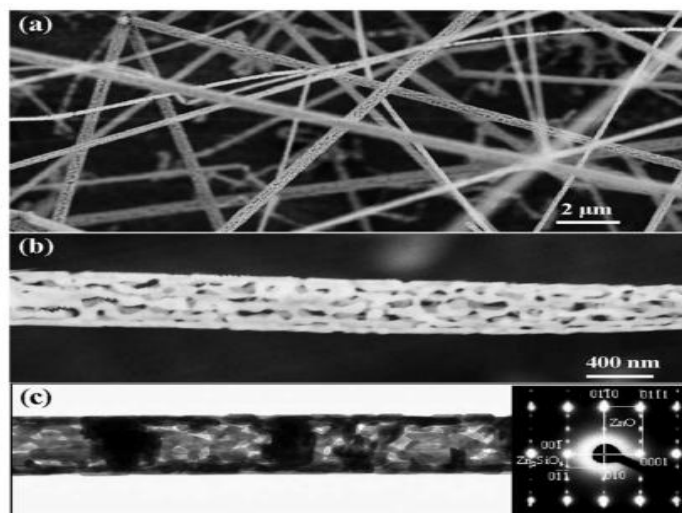
рост на поверхности «пропеллера» приводит к выстраиванию нанопроволок как показано на рисунке 10 (b).

Известно, что при высокой температуре SnO_2 способен распадаться на Sn и O_2 . Таким образом, формирование массивов нанопроволок и нанолент является результатом процесса роста парообразного осаждения на жидкость и твердое тело (VLS), где частицы катализатора Sn играют ключевую роль в стимуляции и контроле роста нанопроволок и нанолент ZnO. Процесс формирования новых структур можно разбить на два этапа. На первом этапе происходит быстрый рост аксиальной нанопроволоки ZnO вдоль $[0001]$, как показано на рисунке 10 (c). Скорость роста настолько высока, что даже медленное увеличение размера капли Sn оказывает незначительное влияние на диаметр нанопроволоки, что обеспечивает осевой нанопроволоке достаточно однородную форму вдоль направления роста. Второй этап представляет собой начало и эпитаксиальный рост нанолент в результате попадания мельчайших капель Sn на поверхность нанопроволоки ZnO, как показано на рисунке 10 (d). Этот этап значительно медленнее первого, поскольку длины нанолент однородны и значительно короче, чем у нанопроволоки. Поскольку олово при температуре роста находится в жидком состоянии, оно склонно адсорбировать свежие частицы олова и объединяться в более крупные частицы (то есть слипаться). Следовательно, ширина наноленты увеличивается по мере увеличения размера частицы Sn на конце, как показано на рисунке 10 (e). Капли жидкого олова, нанесенные на нанопроволоку ZnO, приводят к одновременному росту нанолент ZnO в шести эквивалентных направлениях роста: $\pm[10\bar{1}0]$, $\pm[0\bar{1}10]$ и $\pm[\bar{1}100]$. Дополнительный рост вдоль $[0001]$ приводит к образованию ориентированных нанонитей на поверхности винтов, как показано на рисунке 10 (f).

3.3 Мезопористые монокристаллические нанонити

Пористые материалы имеют широкое применение в биоинженерии, катализе, экологической инженерии и сенсорных системах из-за их высокого соотношения поверхности к объему. Обычно большинство этих мезопористых структур состоят из аморфных материалов, а пористость достигается за счет органических или неорганических реакций на основе растворителей. Сообщений о мезопористых структурах на основе кристаллического материала немного.

Синтез основан на модифицированном твердопаровом процессе. На рисунке 11 (a) показано СЭМ изображение синтезированных нанопроволок ZnO , выращенных на подложке Si , покрытой тонким слоем катализатора Sn . Типичная длина нанопроволок варьируется от 100 мкм до 1 мм, а диаметр находится в диапазоне 50-500 нм. Пористая структура нанопроволок ZnO очевидна как показано на рисунке 11 (b). Соответствующая картина дифракции электронов от нанопроволоки представляет собой два набора структур как показано на рисунке 11 (c): более яркие пятна представляют собой рисунок оси зоны $[2\bar{1}\bar{1}0]$, а осевое направление нанопроволоки — $[0001]$; более слабые дифракционные пятна вместе с химическим составом, полученным с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), показывают образование Zn_2SiO_4 на поверхности нанопроволок с эпитаксиальной ориентацией следующим образом: $(0001)_{\text{ZnO}} \parallel (001)_{\text{Zn}_2\text{SiO}_4}$, $[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{ZnO}} \parallel [100]_{\text{Zn}_2\text{SiO}_4}$. Zn_2SiO_4 образуется на поверхности подложки Si , но покрывает лишь часть площади поверхности из-за большого несоответствия решетки с ZnO . В результате ресублимация ZnO в нанопроволоке образует мезопористую структуру.



a – СЭМ-изображение высокопористых нанопроволок ZnO, выращенных на подложке Si, покрытой оловом; *b* –СЭМ-изображения с большим увеличением, показывающие морфологию одной нанопроволоки; *c*–ПЭМ-изображение пористой нанопроволоки ZnO при малом увеличении и соответствующая электронограмма, показывающая, что пористая проволока ZnO покрыта тонким слоем Zn₂SiO₄.

Рисунок 11–Мезопористые монокристаллические нанонити ZnO

Высокопористые монокристаллические проволоочные структуры имеют потенциальное применение в качестве фильтров, носителей катализаторов и газовых датчиков.

3.4 Синтез тонких пленок ZnO с иерархической структурой

Синтез оксида цинка проводился согласно методике в рамках адаптированной для целей гибкой электроники золь–гель-технологии. Прекурсорами для приготовления пленкообразующего золя выступали: дигидрат ацетата цинка (CH₃COO)₂Zn·2H₂O, 2-метоксиэтанол CH₃OCH₂CH₂OH, 2-аминоэтанол HOCH₂CH₂NH₂, для которых однозначно показано значительное поглощение УФ-излучения, приводящее к перестройке химических связей. Полученный золь созрел в течение 24 ч при комнатной температуре. Формирование тонких пленок ZnO осуществлялось методом центрифугирования на подложках из окисленного монокристаллического кремния.

На последнем этапе синтеза в течение 90 и 150 мин на воздухе проводился УФ-фотоотжиг, который совмещали с низкотемпературным нагревом (60–200°C). При этом в качестве источника УФ-излучения использовалась ртутная лампа с максимумами спектральной интенсивности при 185 и 254 нм, а для низкотемпературной обработки образцов применялся плоский нагреватель открытого типа с металлической поверхностью. В качестве образцов сравнения выступали пленки ZnO, полученные из золь-гель-синтеза, которые также наносили методом центрифугирования и отжигали на воздухе в течение 30 мин при температуре 550°C [7].

3.5 Исследование тонких пленок ZnO с иерархической структурой

Для исследования особенностей структурообразования оксида цинка и модификации его поверхности под действием УФ-излучения использовалась РФЭС. Спектры измеряли в сверхвысоковакуумных условиях ($p \sim 10^{-7}$ Па) на комплексном фотоэлектронном спектрометре *Escalab 250Xi* (*ThermoFisherScientificInc.*) с энергией фотонов $AlK_{\alpha} = 1486$ эВ. Обзорные спектры и спектры островных уровней были записаны при энергии пропускания анализатора 100 и 50 эВ соответственно. При анализе измеренных РФЭС использовали библиотеку стандартных РФЭС производителя оборудования (*ThermoFisherScientificInc.*) и учитывали табличные значения факторов чувствительности регистрации сигнала согласно результатам работ. Известно, что на поверхности оксидов металлов, синтезируемых в виде тонких пленок, активно адсорбируются из воздуха кислород- и углеродсодержащие примеси, поэтому измерения проводили как до, так и после очистки поверхности ионами Ar^{+} . При этом первоначально применяли Ar^{+} -очистку при 500 Вв течение 300 с (1-е травление), а затем проводили повторную очистку при 3 кВ в течение 30 с (2-е травление). Согласно приближенной оценке, такой очистки достаточно, чтобы удалить примерно 10 нм поверхностного слоя.

3.6 Квантовые точки на основе ZnO

Коллоидные растворы ZnO получали из дигидрата ацетата цинка (99,5% $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, Ридель-деХаен) в диэтиленгликоле (99,5% ДЭГ, ЭДТА), аналогично тому, что мы подробно представили ранее. Небольшая разница заключается в том, что мы поместили конечный продукт в центрифугу со скоростью 3000 об/мин на 30 минут. После этой процедуры раствор разделялся на две градации. Белый нижний слой включал вторичные кластеры ZnO. верхняя суспензия была более прозрачной и содержала дисперсные монокристаллические КТ ZnO. В отличие от вторичных кластеров, монокристаллические КТ ZnO были практически монодисперсными из-за стабильной поверхности в ходе химической реакции. Образцы готовили путем помещения капли прозрачной суспензии на стеклянные подложки, а медным сеткам с углеродным покрытием затем давали высохнуть на воздухе для удаления избытка растворителя. Форму и размер КТ ZnO анализировали с помощью автоэмиссионного трансмиссионного электронного микроскопа. Средние размеры кристаллитов также были охарактеризованы с использованием тонкопленочного рентгеновского дифрактометра со скользящим режимом падения. Спектры оптического поглощения записаны на спектрофотометре с ксеноновой лампой. Измерение ФЛ проводилось с использованием лазера мощностью 20 мВт на длине волны 325 нм, свет излучения рассеивался спектрометром и регистрировался с помощью УФ-чувствительного фотоумножителя.

3.7 Результаты исследования свойств наночастиц на основе ZnO

На рисунке 12 показана типичная ПЭМ-микрофотография КТ ZnO, сформированных с использованием 0,06 М $\text{Zn}(\text{OAc})_2$. Наночастицы, по существу, мало агрегированы, но все равно по отдельности имеют сферическую и эллипсоидную форму. Средний размер частиц оценивается в $4,0 \pm 0,3$ нм. Предположительно из-за вязкости ДЭГ растворитель мог изменить кинетику созревания Оствальда, так что скорость роста уменьшается с размером КТ ZnO. Это эффективно сузило бы распределение квантовых точек ZnO по размерам.

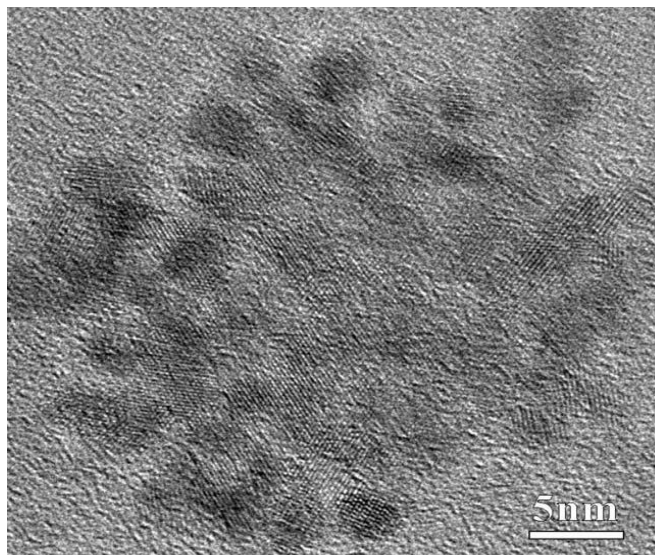


Рисунок 12– ПЭМ-изображение КТ ZnO, изготовленных с использованием 0,06 М $\text{Zn}(\text{OAc})_2$

На рисунке 13 продемонстрированы рентгеновские профили КТ ZnO, дифракционные пики и их относительная интенсивность, полученных с различными концентрациями $\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

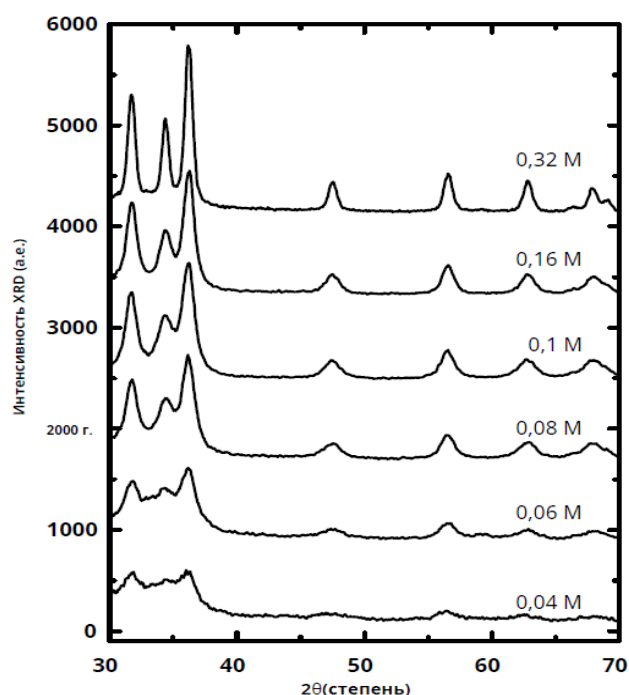


Рисунок 13– Рентгенограммы КТ ZnO, полученных с различной концентрацией $\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

Избыточных пиков не обнаружено, что свидетельствует о полном разложении всех прекурсоров и отсутствии образования других сложных продуктов. Здесь следует отметить, что полная ширина на полувысоте

дифракционных пиков увеличивается при уменьшении концентрации дурета предшественников цинка из-за размерного эффекта. Кроме того, используя формулу Дебая-Шерера, размер кристаллов можно оценить как 12, 7,4, 6,5, 5,3, 4,2 и 3,5 нм для концентрации 0,32, 0,16, 0,1, 0,08, 0,06 и 0,04 М соответственно. Статистический результат согласуется с наблюдениями ТЕМ.

На рисунке 14 показаны типичные спектры ФЛ и поглощения образцов с разными средними размерами КТ. УФ-излучение представляет собой релаксированное состояние экситона вблизи края зоны в КТ ZnO.

Природа самой УФ-ФЛ от КТ ZnO до сих пор остается предметом споров. Некоторые авторы объясняют УФ-ФЛ рекомбинацией ограниченных экситонов, в то время как другие утверждали, что выбросы происходят из-за поверхностных примесей или дефектов. В нашем случае высокоэффективное УФ-излучение вблизи края зоны объясняется эмиссией свободных экситонов с высокой плотностью электронных состояний, которые смещаются в область более высоких энергий от 3,30 до 3,43 эВ при уменьшении размера КТ от 12 до 3,5 нм.

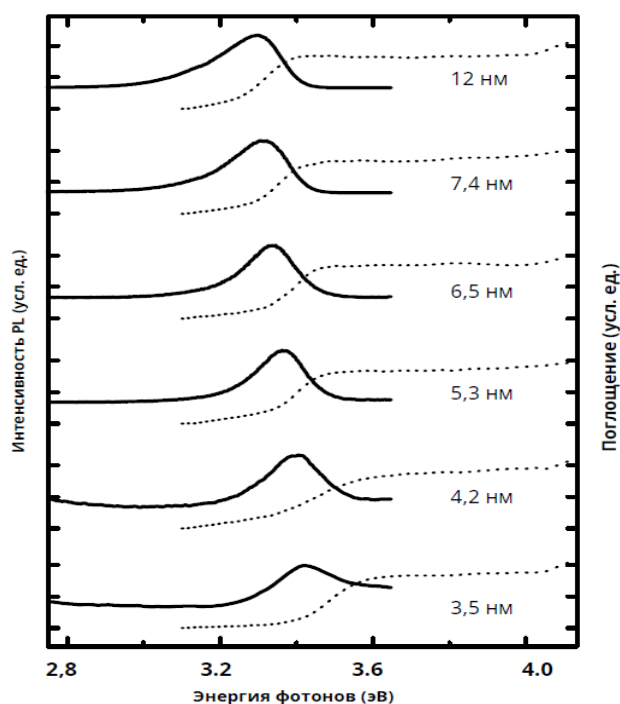


Рисунок 14– Спектры ФЛ (сплошная линия) и поглощения (штриховая линия) вблизи края зоны для различных размеров КТ ZnO

Поскольку боровский радиус экситона, объемного ZnO составляет 2,34 нм, кулоновское взаимодействие должно быть относительно небольшим по

сравнению с кинетической энергией, возникающей в результате удержания в наших образцах, а квантовые точки ZnO находятся в режиме удержания от умеренного до сильного. В общем, квантовое ограничение сдвигает энергетические уровни зоны проводимости и валентной зоны друг от друга, вызывая синий сдвиг энергии перехода по мере уменьшения размера частиц. Такое явление также обнаруживается в спектрах поглощения, хотя слабые пики экситонного поглощения обусловлены умеренным распределением квантовых точек ZnO по размерам. Однако на этом рисунке ясно видно, что начало поглощения демонстрирует прогрессивный синий сдвиг от 3,43 до 3,65 эВ по мере уменьшения размера КТ ZnO.

Подобные наблюдения такой зависимости размера от оптических свойств были сделаны ранее для других полупроводниковых квантовых точек. Связь между запрещенной зоной и размером КТ можно получить с помощью ряда моделей. Использование модели эффективной массы для сферических частиц с членом кулоновского взаимодействия, запрещенная зона

$E_g^*[eV]$ можно приближенно записать как

$$E_g^* \cong E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2er^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (57)$$

где E_g^{bulk} - объемная энергетическая щель, r - радиус частицы, m_e - эффективная масса электронов, m_h - эффективная масса дырок, ϵ - относительная диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость свободного пространства, $\hbar$ - постоянная Планка, разделенная на 2π , e это заряд электрона. На рисунке 15 показаны как пики УФ-излучения, начало поглощения, так и зависимость расширения запрещенной зоны от диаметра КТ ZnO, рассчитанного на основе модели эффективной массы (59).

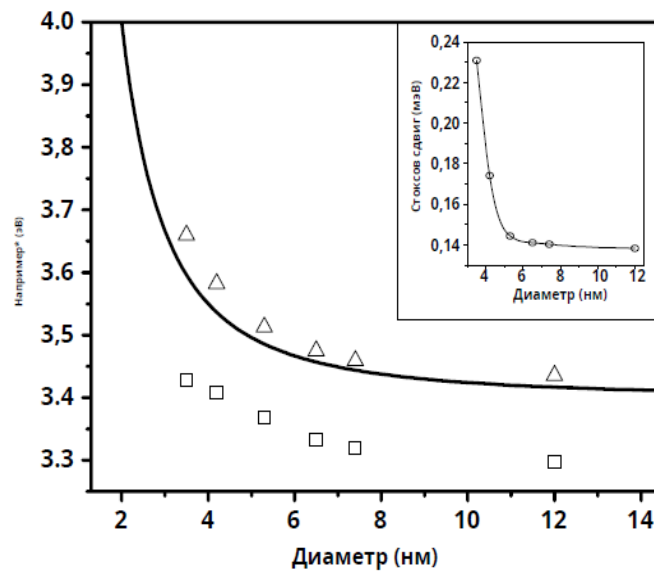


Рисунок 15– Зависимость расширения запрещенной зоны от диаметра КТ ZnO

Ожидается, что эффекты расширения будут преобладать, когда размер КТ составляет менее 6 нм, в то время как данные ФЛ и данные поглощения с той же тенденцией точно указывают на теории эффективных масс, которые предсказывают зависящую от размера энергетическую щель.

3.8 Управление электронным транспортом в квази-2D-слоистых ZnO-наночешуйках с позиции их эффективного применения в твердотельных сенсорах

В теоретических исследованиях сенсорных свойств не удастся применить квантовый подход для определения величины S из-за сложности и ресурсоемкости вычислительных процедур, вызванных многоатомностью суперъячеек. Таким образом, для расчета хеморезистивного отклика S использовалась формула (58):

$$S = \frac{R}{R_0} \quad (58)$$

где R_0 — сопротивление структуры без молекул аналитов на поверхности, R — сопротивление структуры с наличием молекул аналитов на ее поверхности. Для определения отклика S использовались расчеты, основанные на квантовой теории транспорта электронов, применяя формализм Ландауэра-Буттикера, а также методы, связанные с использованием аппарата функций Грина-Келдыша. Метод

Ландауэра-Буттикера дает возможность оценить проводимость системы через использование функции передачи электронов $T(E)$:

$$G = \frac{2e^2}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) F_T(E - E_F) dE, \quad (59)$$

где e — заряд электрона, h — постоянная Планка, e^2/h — квант проводимости, величина для единственного канала проводимости; это значение удваивается для учета спина электронов, $F_T(E)$ — функция теплового уширения, рассчитываемая по формуле:

$$F_T(E) = \frac{1}{4k_B T} \operatorname{sech}\left(\frac{E}{2k_B T}\right), \quad (60)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Функция пропускания электронов в проводящем канале зависит от их энергии и характеризует его прозрачность с квантово-механической точки зрения. При движении электрона через канал учитываются только упругие столкновения с атомами кристаллической решетки. В случае $2D$ -наноматериалов функция пропускания определяется как энергией электрона, так и его волновым числом k зоны Бриллюэна. Расчет функции пропускания $T(E, k)$ требует значительных ресурсов, особенно для многоатомных структур. В данной работе предложен новый метод расчета $T(E)$, основанный на замене трехмерного кристалла его квази- $2D$ -структурой с N слоями, что позволяет сохранить энергетические характеристики $3D$ -кристалла, включая ширину запрещенной зоны E_{gap} , подтвержденную экспериментальными данными. Уникальность и перспективность данного подхода заключается в возможности восстановления точного профиля поверхности $2D$ -функции пропускания электронов $T(E)$, которая вычисляется для различных значений энергии E и различных состояний k , на основе расчетов $T(E, k)$ с мелким разбиением первой зоны Бриллюэна. По полученному профилю поверхности $T(E, k)$ затем вычисляется интегральная функция пропускания $T(E)$, упомянутая в формуле (58). Для расчета интегральной функции пропускания $T(E)$ используется усреднение по всем состояниям k .

Первым этапом исследования было построение моделей объектов, а именно структуры $3D$ -кристалла ZnO и его квази- $2D$ кристаллографической плоскости

ZnO ($11\bar{2}0$). Эти модели были созданы с использованием программы *kvview* и представлены на рисунках 16 и 17. Атомы кислорода обозначены красным цветом, а атомы цинка - синим.

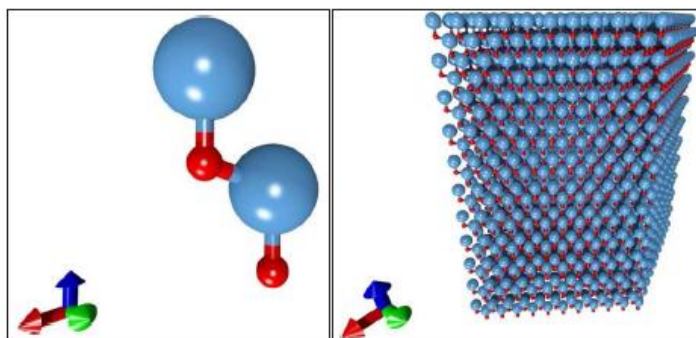


Рисунок 16 – Модель 3D-кристалла ZnO (справа) и его элементарная ячейка, состоящая из четырех атомов (слева)

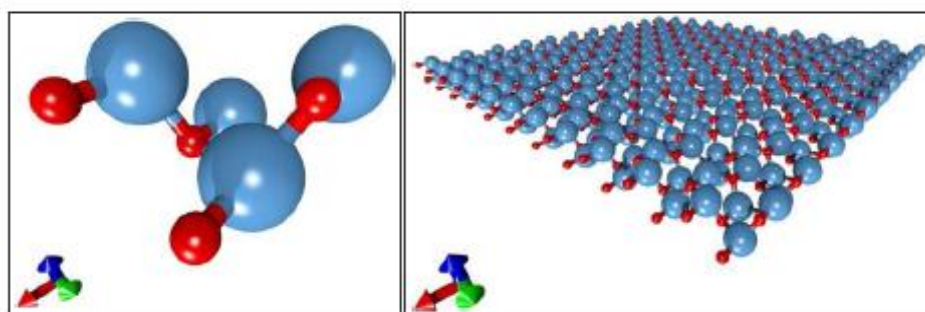


Рисунок 17– Модель ZnO ($11\bar{2}0$) в виде однослойного 2D-листа (справа) и его элементарная ячейка, состоящая из восьми атомов (слева)

Следующим шагом производилось изучение электронной структуры материалов. В рамках программного комплекса "*DFTB+*" авторами проводилась оптимизация их геометрии с применением квантово-механического метода функционала плотности в рамках модели сильной связи. Этот метод адекватно (с точки зрения физики) воспроизводит электронные свойства наноструктур, содержащих сотни и даже тысячи атомов в своей суперъячейке. При этом проводилась двойная оптимизация, включающая одновременную коррекцию атомной структуры суперъячейки и периодического ящика. Это позволило получить зонную структуру, на основе которой были построены графики плотности состояний (*DOS*). По данным графикам была определена ширина запрещенной зоны E_g , а также энергия Ферми. На рисунке 18 представлен график плотности состояний для трехмерного кристалла ZnO.

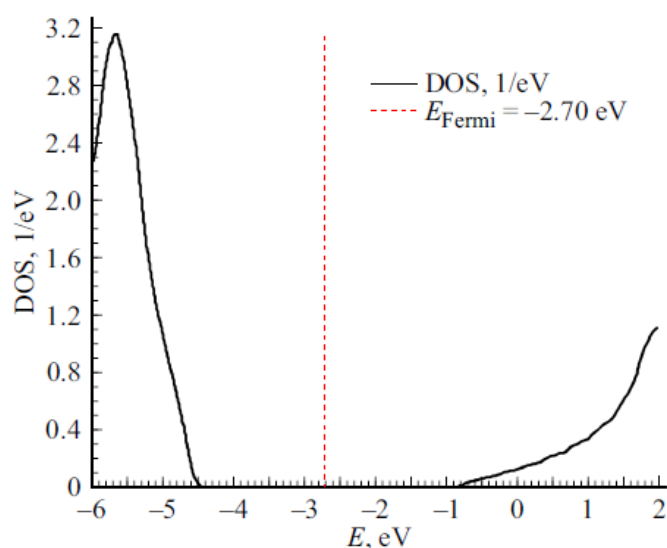


Рисунок 18– График плотности состояний для 3D-кристалла ZnO

На основе данных на рисунке 18 можно сделать вывод, что ширина запрещенной зоны составляет 3.6 электронвольта. Экспериментально измеренное значение энергетической щели для данного материала равно 3.4 электронвольта. Таким образом, погрешность составила 6%, что свидетельствует о успешной проверке результатов эксперимента. Аналогичные расчеты были проведены для кристаллической поверхности ZnO ($11\bar{2}0$). Как упоминалось ранее, основой методики является построение квази-2D-модели с шириной запрещенной зоны, аналогичной 3D-кристаллу. Для этого была взята структура, изображенная на рисунке 17, затем каждый раз высота по оси Z увеличивалась на одну элементарную ячейку (один слой), после чего проводился расчет зонной структуры, строились графики плотности состояний и определялась ширина запрещенной зоны. Всего было исследовано 11 слоев данной структуры. На рисунках 19 и 20 приведены графики плотности состояний для одного слоя (показанного на рисунке 16) и для четырех слоев данной структуры для сравнения.

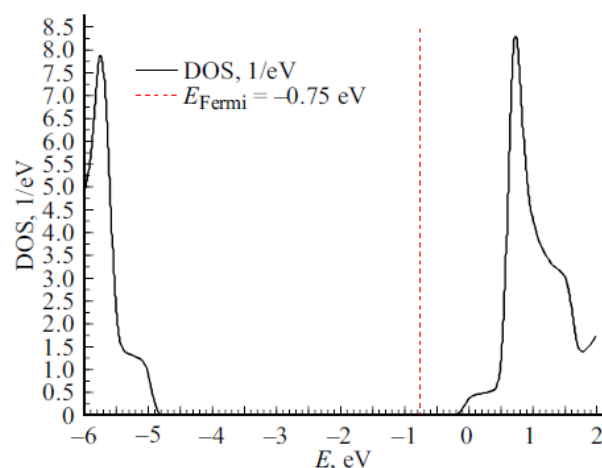


Рисунок 19—Графики плотности состояний для одного слоя ZnO ($11\bar{2}0$)

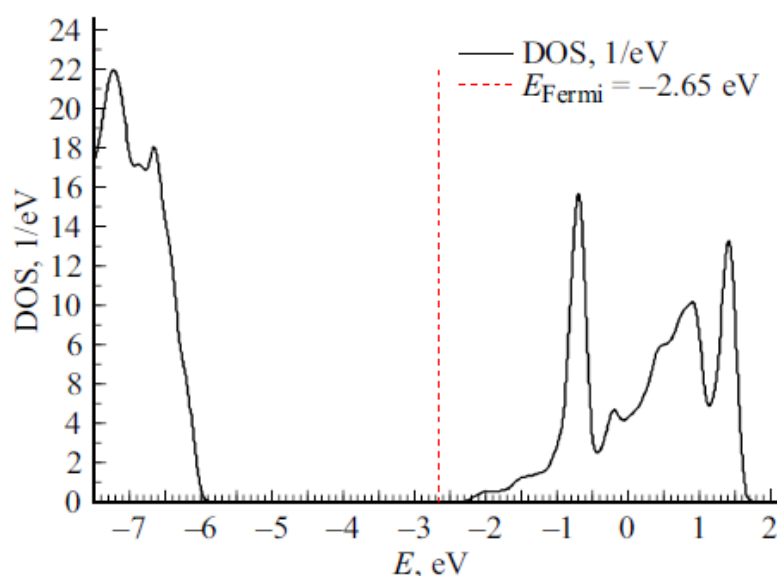


Рисунок 20 – DOS для четырех слоев ZnO($11\bar{2}0$)

Изображения 19 и 20 демонстрируют, что при наличии одного слоя, ширина запрещенной зоны составляет 4.6 эВ, что значительно больше, чем в случае трехмерного кристалла. Когда же число слоев увеличивается до четырех, значение E_{gap} снижается до 3.6 эВ, что соответствует показателям трехмерного кристалла. Сводный график изменения ширины запрещенной зоны и энергии Ферми при изменении числа слоев квази-2D-структуры в зависимости от числа слоев представлен на рисунке 21.

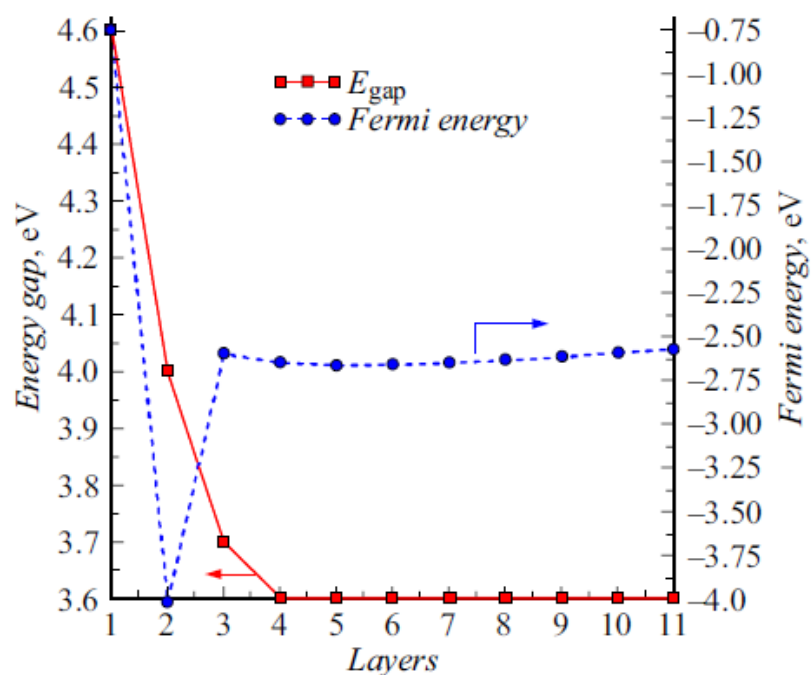


Рисунок 21 – Ширина запрещенной зоны и энергия Ферми в зависимости от числа слоев для $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$

Из изображения видно, что ширина запрещенной зоны уменьшается с 4.6 до 3.6 электронвольт при увеличении количества слоев структуры с 1 до 4, после чего остается постоянной на уровне 3.6 электронвольта. Точно так же энергия Ферми существенно меняется в диапазоне от 1 до 4 слоев, а затем приближается к одному значению около -2.65 электронвольта, почти не изменяясь от 4 до 11 слоев $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$. На основе этих данных для дальнейших исследований была выбрана структура с 4 слоями, поскольку это минимальное количество слоев, при котором двумерная структура обладает свойствами, аналогичными трехмерному случаю. Благодаря этому выбору дальнейшие расчеты проводятся в плоскости, а не в пространстве, что существенно сокращает количество изучаемых атомов. Это обстоятельство значительно ускоряет и упрощает вычисления.

В следующем этапе исследования проводилась имплантация на поверхность четырехслойного $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$ восьми различных веществ: ацетона, бутанола, циклогексанона, циклопентанона, этанола, изопропанола, метанола и октанона. Затем геометрия таких структур была оптимизирована, а также измерена энергия оптимизации и зарядовое перетекание. Пример имплантации вещества на поверхность оксида цинка показан на рисунке 22.

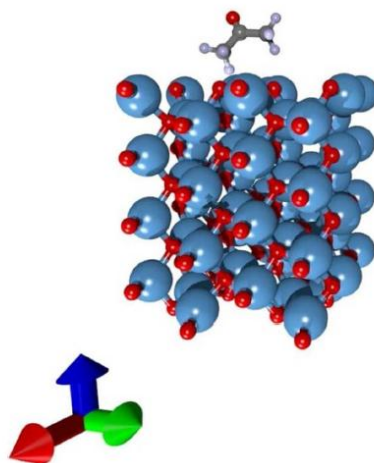


Рисунок 22 – Молекула ацетона над поверхностью элементарного объема четырехслойного оксида цинка

Далее для каждого исследуемого случая была проведена расчетная работа по теории квантового транспорта электронов Ландауэра-Буттикера для определения функции пропускания $T(E)$. Пример графика функции пропускания (в случае отсутствия веществ на поверхности) представлен на рисунке 23.

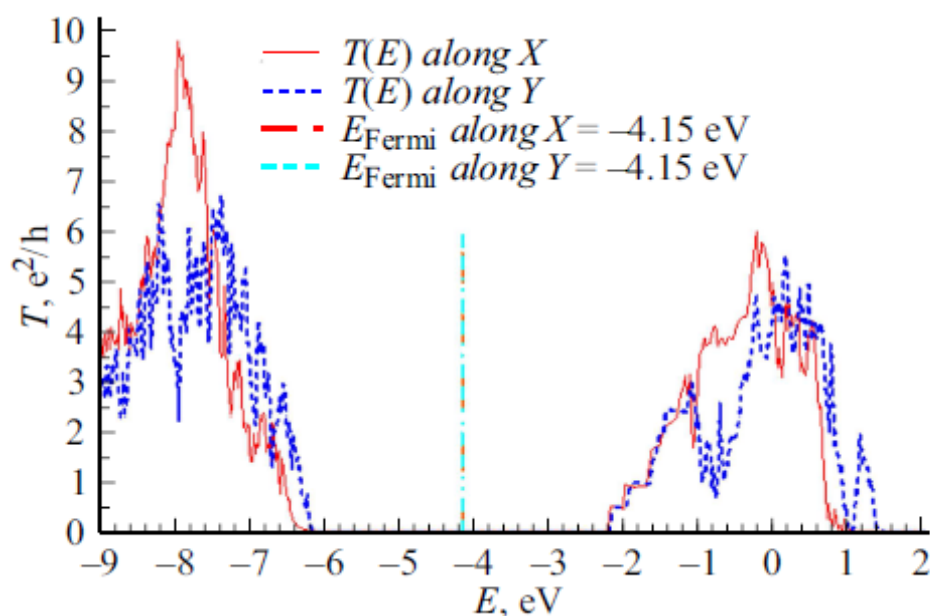


Рисунок 23 – Функция пропускания T в зависимости от энергии E с отмеченной энергией Ферми для $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$ без аналитов на поверхности

После чего по формулам (58) и (59) была вычислена проводимость (сопротивление) исследуемых структур [9].

3.9 Теоретическое сравнение энергетических спектров квантовых точек

В том случае, если энергию электрона в КТ можно представить в виде трехмерной бесконечно глубокой потенциальной ямы и использовать модель КТ кубической формы с ребром a , положение уровней энергетического спектра может быть представлено как

$$\varepsilon_i = \frac{(\pi\hbar)^2}{2m^*} \frac{1}{a^2} (i_x^2 + i_y^2 + i_z^2), \quad (61)$$

где $i_x, i_y, i_z = 1, 2, 3, \dots$; m^* – эффективная масса электрона, a – характерный размер КТ (ребро куба)

В случае модели КТ сферической формы с радиусом r в приближении одноэлектронного спектра в параболической яме положение уровней энергетического спектра может быть представлено как [7]

$$\varepsilon_i = \frac{(\pi\hbar)^2}{2m^*} \frac{1}{r^2} (4n + 2l + 3), \quad (62)$$

где $n, l = 0, 1, 2, \dots$

Для модели КТ Цилиндрической формы с радиусом r положение энергетического спектра может быть представлено как

$$\varepsilon_i = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{1}{r^2} + \frac{\pi^2 m^{*2}}{\hbar^2} \right) \quad (63)$$

В случае модели КТ полусферической формы с радиусом r в приближении одноэлектронного спектра в параболической яме положение уровней энергетического спектра может быть представлено как

$$\varepsilon_i = \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{r^2} (4n + 2l + 3) \quad (64)$$

Таким образом, цель проведенной работы — исследование влияния формы КТ на электронный спектр коллоидных квантовых точек на основе металлооксидов.

На рисунках 24-37 показаны расчетные кривые первого энергетического уровня в КТ ZnO и SnO₂ в зависимости от размера КТ для кубической (61), сферической (62), цилиндрической (63) и полусферической (64) моделей [10].

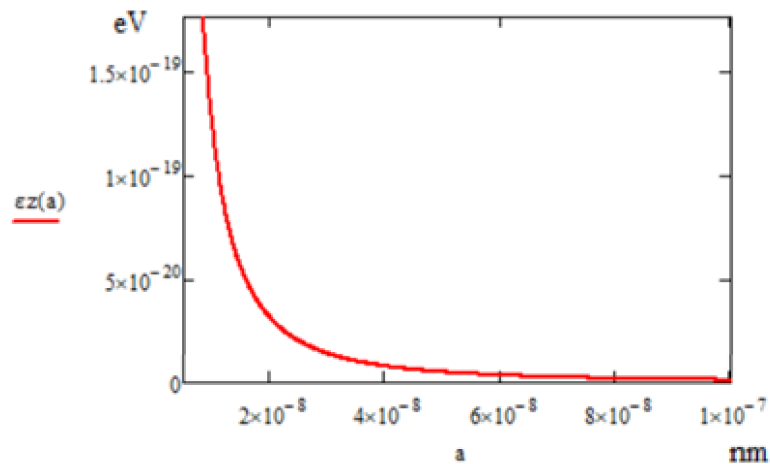


Рисунок 24 – Расчетные кривые первого энергетического уровня в КТ ZnO в зависимости от размера КТ для кубической модели

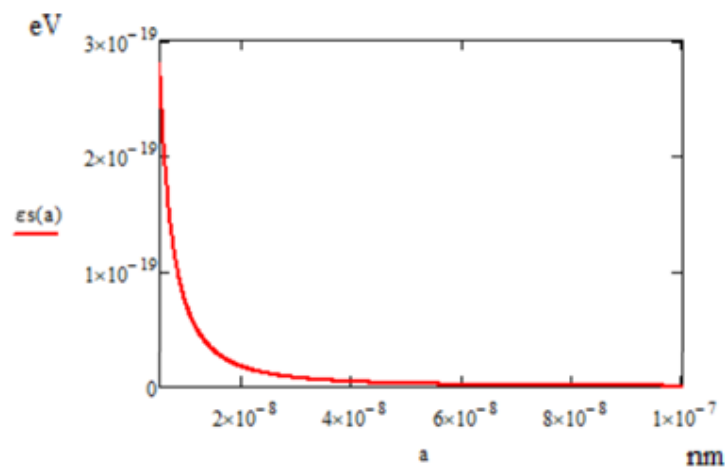


Рисунок 25 – Расчетные кривые первого энергетического уровня в КТ SnO₂ в зависимости от размера КТ для кубической модели

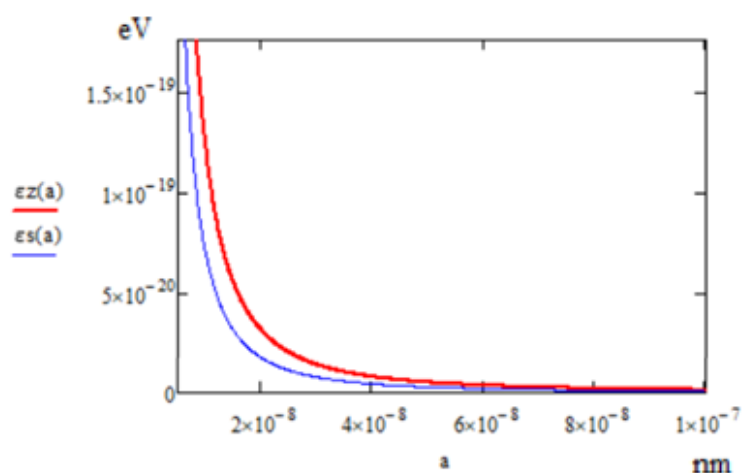


Рисунок 26 – Расчетные кривые первого энергетического уровня в КТ ZnO и SnO₂ в зависимости от размера КТ для кубической модели

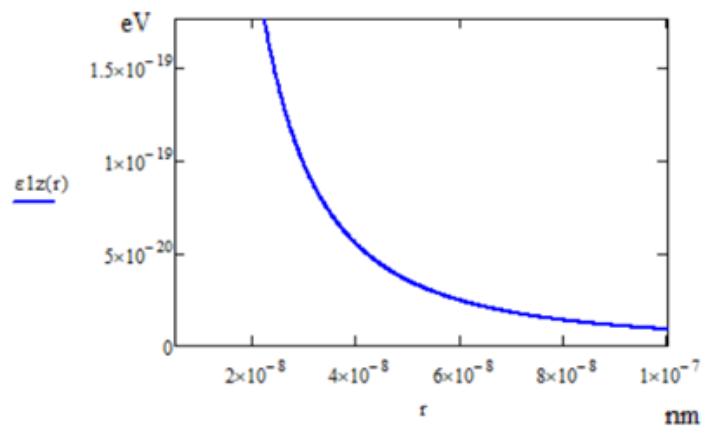


Рисунок 27 – Расчетные кривые первого энергетического уровня в КТ ZnO в зависимости от размера КТ для сферической модели

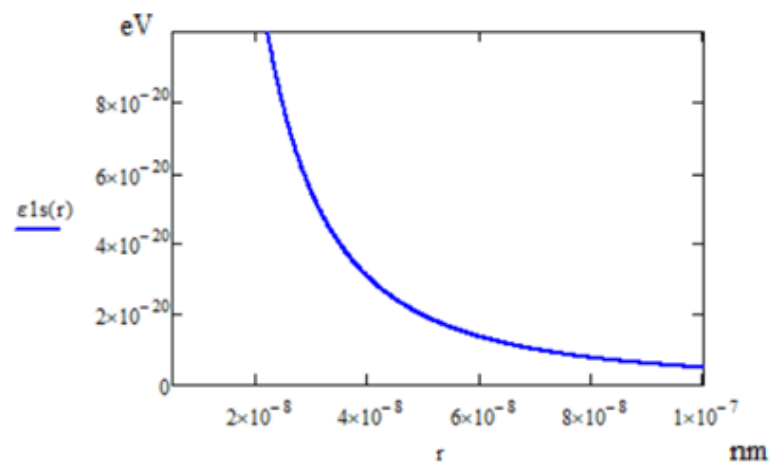


Рисунок 28 – Расчетные кривые первого энергетического уровня в КТ SnO₂ в зависимости от размера КТ для сферической модели

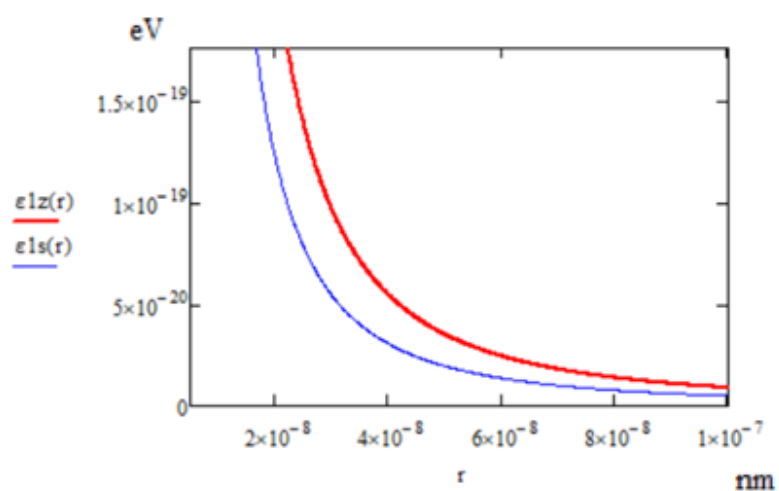


Рисунок 29 – Расчетные кривые первого энергетического уровня в КТ ZnO и SnO₂ в зависимости от размера КТ для кубической модели

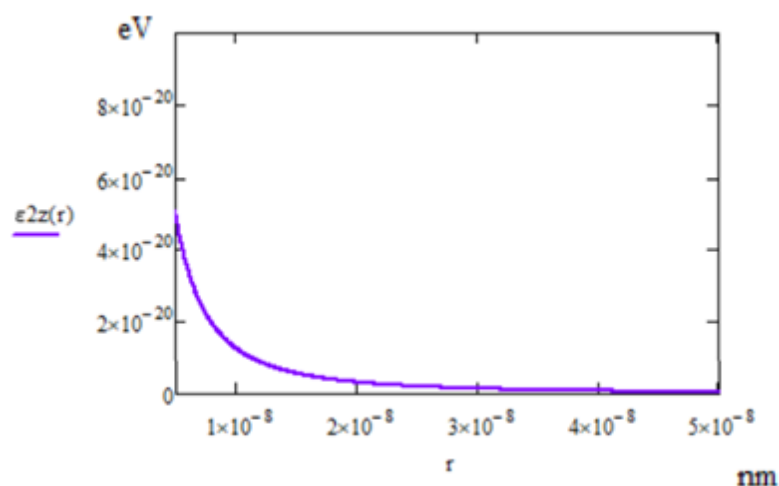


Рисунок 30 – Расчетные кривые первого энергетического уровня в КТ ZnO в зависимости от размера КТ для цилиндрической модели

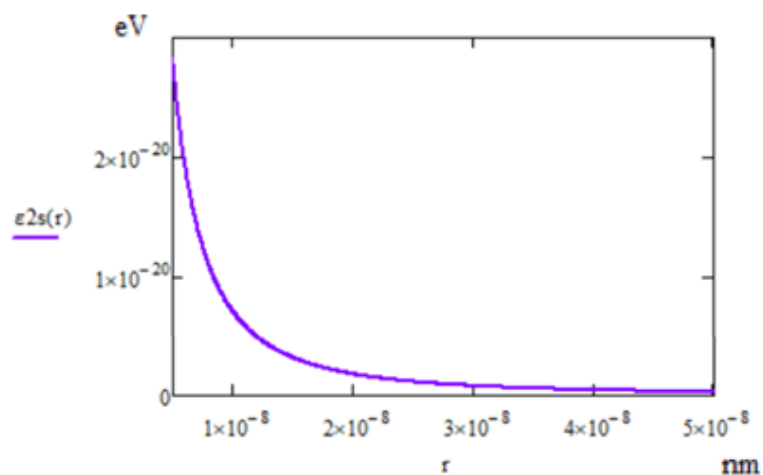


Рисунок 31 – Расчетные кривые первого энергетического уровня в КТ SnO₂ в зависимости от размера КТ для цилиндрической модели

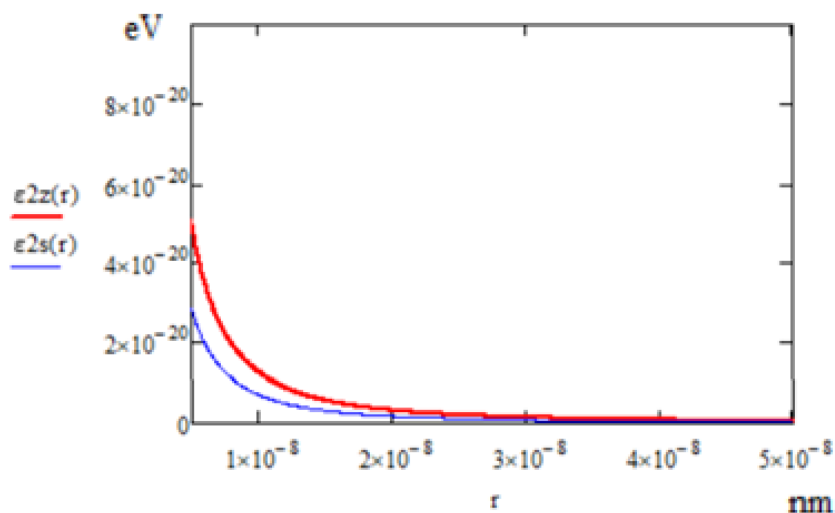


Рисунок 32 – Расчетные кривые первого энергетического уровня в КТ ZnO и SnO₂ в зависимости от размера КТ для цилиндрической модели

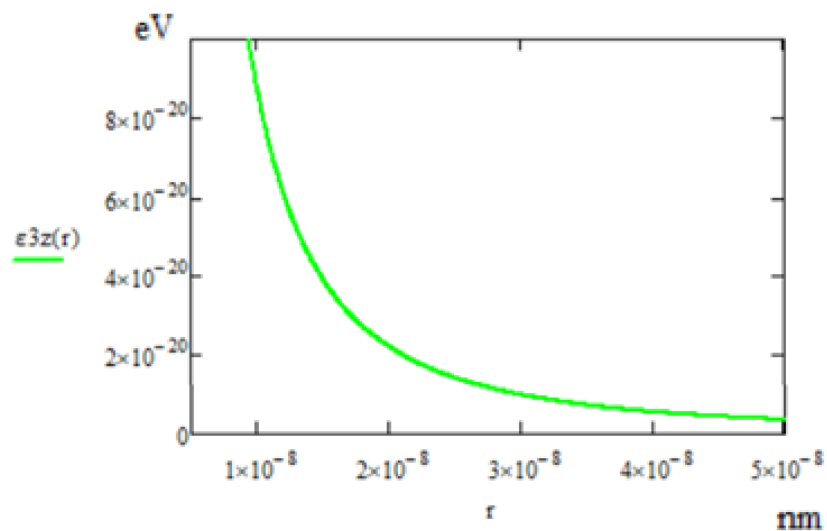


Рисунок 33 – Расчетные кривые первого энергетического уровня в КТ ZnO в зависимости от размера КТ для полусферической модели

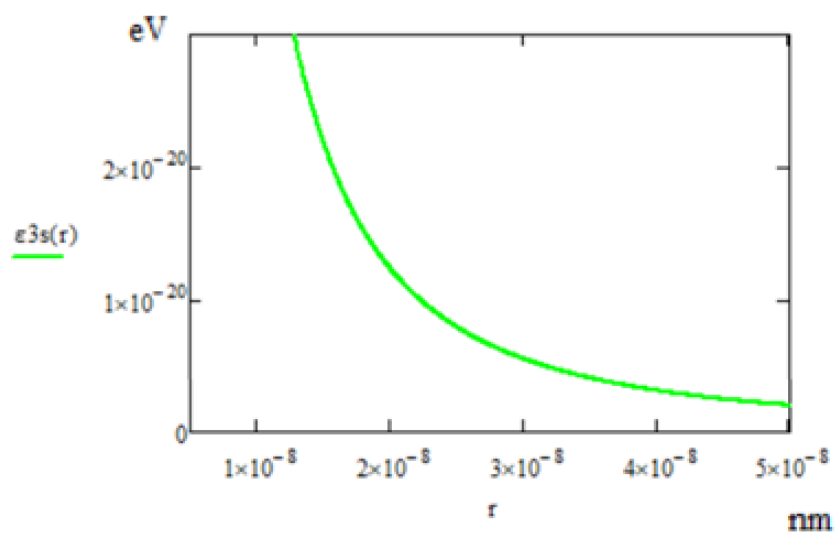


Рисунок 34 – Расчетные кривые первого энергетического уровня в КТ SnO₂ в зависимости от размера КТ для полусферической модели

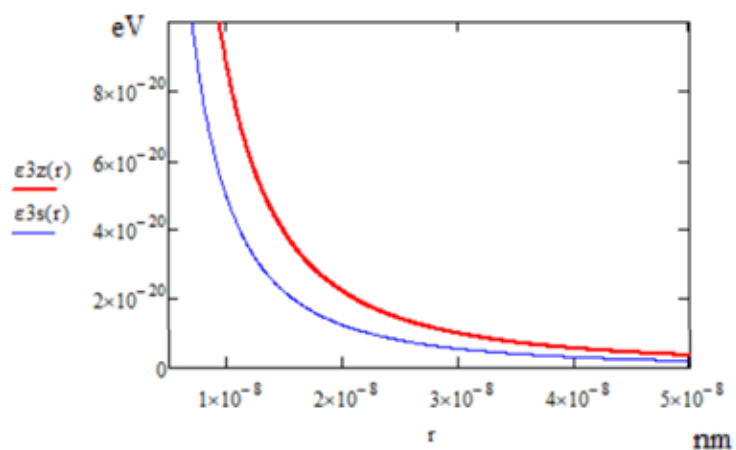


Рисунок 35 – Расчетные кривые первого энергетического уровня в КТ ZnO и SnO₂ в зависимости от размера КТ для полусферической модели

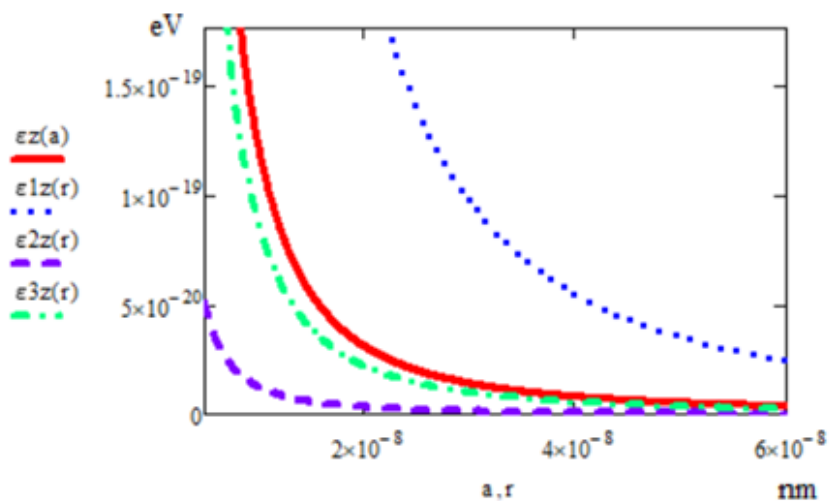


Рисунок 36—Сравнение расчетных кривых первого энергетического уровня в КТ ZnO различной геометрии

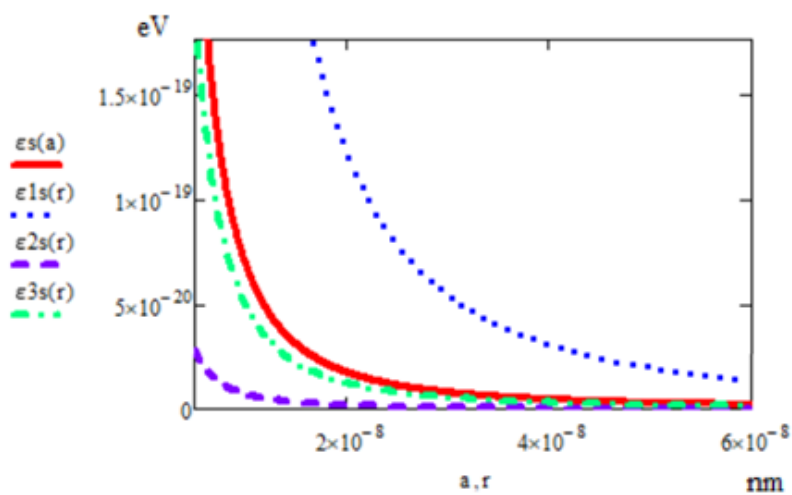


Рисунок 37— Сравнение расчетных кривых первого энергетического уровня в КТ SnO₂ различной геометрии

3.10 Выводы

В процессе исследования было изучено воздействие формы нанокомпозитов на основе металлооксидов ZnO, SnO₂ различных форм.

Результаты показали, что форма наночастиц (сферическая, полусферическая, кубическая, цилиндрическая) при одинаковом размере оказывает заметное влияние на энергетический спектр изучаемых объектов и, вероятно, на их электрофизические и оптические свойства. Это, вместе с материалом и размером, может рассматриваться как важный фактор управления свойствами материалов.

Теоретическое исследование трехмерного кристалла в модели квази-2D-слоистой структуры с определенным числом слоев N показало, что наблюдается характерная энергетическая структура, аналогичная 3D-кристаллу, при определенных условиях. Например, для одного слоя ширина запрещенной зоны составляет 4.6 эВ, что значительно больше, чем у 3D-кристалла. При четырех слоях ширина запрещенной зоны снижается до 3.6 эВ, и это минимальное количество слоев, при котором двумерная структура приобретает свойства, сходные с трехмерным случаем.

4 Анализ влияния освещенности научно-исследовательской лаборатории на работу инженера-исследователя

Работа инженера-исследователя в области нанотехнологии, в частности разработка методов получения, исследования и контроля параметров наноструктур, требует взаимодействия с различным технологическим и исследовательским оборудованием.

Помещение, в котором находится рабочее место инженера-исследователя, является научно-исследовательской лабораторией: потолок белого цвета, стены окрашены светло-зеленой краской, пол покрыт линолеумом. Для обеспечения нормальных условий труда размеры помещения (площадь, объем) должны соответствовать количеству работающих и размещенному в них комплексу технологических и исследовательских средств. Санитарно-гигиенические нормы устанавливают на одного работающего: объем помещения не менее 19.5 м³; площадь помещения, огороженного стенами или глухими перегородками не менее 6 м², кроме того должны соблюдаться требования на температуру (ГОСТ 12.1.005-88), освещение (ГОСТ 12.1.004-83), изоляцию от шумов (ГОСТ 12.1.003-83), чистоту воздуха (ГОСТ 12.1.005-88) и другие. Важную роль играет планировка рабочего места, которая должна удовлетворять требованиям удобства выполнения работ, экономии энергии и времени оператора, рационального использования производственных площадей и удобства обслуживания устройств ЭВМ, соблюдение правил охраны труда.

Научно-исследовательская работа инженера-исследователя осуществляется на рабочих местах, представляющих собой прямоугольные столы стандартного размера (1100x650) мм, с расположенными на них комплектами оборудования.

1) рабочее место заведующего лабораторией оснащено:

- компьютером, включающим в свой состав системный блок, жидкокристаллический монитор, клавиатуру и мышь;
- экраном;
- проектором NEC 595.

2) рабочее место оператора вакуумной установки оснащено:

- компьютером, включающим в свой состав системный блок, жидкокристаллический монитор, клавиатуру и мышь;
- вакуумметром ВИТ-22А;
- блоком питания Б5-49;
- насосом Н-100.

3) рабочее место оператора скрайбирования оснащено:

- компьютером, включающим в свой состав системный блок, жидкокристаллический монитор, клавиатуру и мышь;
- п/автоматом скрайбирования «Алмаз».

Инженер-исследователь при работе в научно-исследовательской лаборатории может сталкивается с воздействием различных вредных факторов, таких как:

- повышенная или пониженная температура воздуха (ГОСТ 12.1.005-88);
- чрезмерная запыленность воздуха (ГОСТ 12.1.005 -88);
- повышенная или пониженная влажность воздуха (ГОСТ 12.1.005 -88);
- превышающий допустимые нормы уровень шума (ГОСТ 12.1.036 - 81);
- недостаточная естественная или искусственная освещенность рабочего места (СНиП 23- 05- 95);
- превышающий допустимые нормы уровень электромагнитного излучения (ГОСТ 12.1.045-84);
- превышающий допустимые нормы уровень статического электричества (ГОСТ 12.1.045-84);
- превышающий допустимые нормы уровень ионизирующего излучения (ГОСТ 12.1.045-84);
- опасность поражения электрическим током (ГОСТ 12.1.030.- 81);
- пожароопасность (ГОСТ 12.1.004-91);
- нервно - эмоциональные перегрузки;

- умственное перенапряжение;
- перенапряжение зрительного аппарата.

Согласно ГОСТ 12.1.005-88 в помещении предельно-допустимой является температура воздуха $T = 30 \div 31^{\circ}\text{C}$ при относительной влажности воздуха около 85% или $T = 40^{\circ}\text{C}$ при влажности воздуха 40%, скорость ветра не более 0,2 м/с. Микроклимат научно-исследовательской лаборатории (температура, запыленность воздуха, влажность), в которой проводились исследования, соответствует нормативному документу:

- температура воздуха от 18 до 25°C ;
- относительная влажность воздуха не более 60%;
- скорость ветра 0,1 м/с.

Уровень шума на рабочем месте в научно-исследовательской лаборатории не превышает 60 дБА и составляет 45дБА, что не превышает предельно-допустимые нормы и соответствует ГОСТ 12.1.012-90.

Допустимые значения параметров электромагнитных излучений устанавливаются ГОСТ 12.1.045-84. В научно-исследовательской лаборатории на рабочем месте инженера-исследователя используются жидкокристаллические мониторы *Samsung*, 17-ти дюймовые. 75 Гц, разрешением 1360x768, которые удовлетворяют требованиям стандарта ТСО-99, т.е. обладает пониженным уровнем электромагнитного излучения, кроме того соблюдается режим труда и отдыха.

Электробезопасность в научно-исследовательской лаборатории обеспечивается в соответствии с ГОСТ 12.1.030.- 81. Помещение, в котором проводились работы, относится к группе помещений без повышенной опасности с точки зрения поражения электрическим током, так как отсутствует возможность одновременного прикосновения человека к металлоконструкциям, имеющим соединение с землей и металлическим корпусам электрооборудования, токопроводящая пыль отсутствует, тип пола - токонепроводящий согласно ПУЭ 1.1.13.

Электропитание приборов осуществляется от сети переменного тока промышленной частоты 50 Гц, напряжением 220 В с

глухозаземленной нейтралью. Такие установки, согласно ПУЭ 1.1.13, относятся к электроустановкам с напряжением до 1000 В. Все приборы находятся в корпусах, поэтому относятся к закрытым приборам. Для предотвращения несчастных случаев при прикосновении к корпусу прибора в случае замыкания на него токоведущих частей, предусмотрено защитное заземление, согласно ПУЭ 1.7.55.

ЭВМ подключены к сети 220 вольт переменного тока с помощью трехконтактных вилок, третий контакт которых заземляется согласно ГОСТ 12.1.030-81.

При проведении исследований, эксплуатации ЭВМ, проведении ремонтных и профилактических работ соблюдаются следующие правила:

- разъемы на электрооборудовании, включенном в сеть, не коммутируются;
- включенное оборудование не остается без наблюдения;
- не допускается ремонт оборудования и вскрытие корпусов при включенном напряжении питания;
- не допускается работа на неизвестном электрооборудовании;
- не допускается работа при отсутствии надежного заземления приборов.

В научно-исследовательской лаборатории основными причинами пожара могут быть:

- неисправность электрооборудования;
- неисправность электрической сети;
- нарушение правил эксплуатации оборудования;
- нарушение правил пожарной безопасности.

В целях предотвращения возникновения пожара предусмотрены согласно ГОСТ 12.1.004-91 следующие меры:

- рубильники прямого доступа для быстрого отключения электропитания;
- огнетушители ОХП-10 и ОХПВ-10;
- запасные выходы для быстрой эвакуации в случае пожара;
- проводится инструктаж по технике пожарной безопасности.

Освещенность помещения является одним из определяющих факторов при работе инженера-исследователя. К освещенности научно-исследовательской лаборатории предъявляют гигиенические технико-экономические требования.

Правильно спроектированное и выполненное освещение обеспечивает высокий уровень работоспособности, оказывает положительное психологическое воздействие на инженера-исследователя, повышает производительность труда.

Недостаточная освещенность на рабочем месте приводит к развитию зрительного утомления, способствующего возникновению близорукости, головной боли, раздражительности, нервного напряжения и стресса, а также ослабляет внимание. Чрезмерно яркое освещение вызывает ослепление, раздражение и резь в глазах. Неправильное направление света на рабочем месте может создавать резкие тени и блики на мониторе, которые сильно мешают воспринимать информацию с экрана, заставляют менять положение головы и корпуса, напрягать зрение. Увеличивается не только нагрузка на глаза, но и на шею, спину, плечи и руки, что приводит к быстрому утомлению.

Источники бликов - расположенные рядом с экраном монитора источники света, светлое оборудование, яркие поверхности, незашторенные окна и другие. Напряжённая зрительная работа вследствие нерационального освещения может явиться причиной функциональных нарушений в зрительном аппарате и привести к расстройству зрения, а в тяжёлых случаях к полной потере.

Выбор системы освещения рабочих мест в научно-исследовательской лаборатории регламентируется СНиП 23- 05- 95 и учитываются следующие требования:

- уровень освещенности определяется типом выполняемой зрительной работы;
- постоянство освещения во время работы;
- оптимальность направленности излучаемого осветительными приборами светового потока;
- равномерность распределения яркости на рабочих поверхностях в окружающем пространстве;
- отсутствие резких теней и бликов;
- электробезопасность, пожаробезопасность, экономичность, эффективность, долговечность, простота эксплуатации.

Исследование наноструктурированных материалов не требует от инженера-исследователя высокой точности измерений, однако связана с работой за дисплеем ЭВМ, а также с работой над научно-техническими документами, поэтому рекомендуемая освещенность рабочего места согласно СНиП 23-05-95 должна составлять при системе комбинированного освещения 400 лк.

Для поддержания постоянства освещения во времени при недостаточности естественного освещения устанавливается комбинированное освещение, дополнительное искусственное освещение применяется не только в темное, но и в светлое время суток.

Подходящим для научно-исследовательской лаборатории является односторонне боковое естественное излучение, однако необходимо учитывать, что прямые и отраженные блики оказывают нагрузку на глаза и снижают зрительную четкость восприятия. Поэтому дисплей ЭВМ не должен быть обращен в сторону окна, а если невозможно устранить расположение рабочего места рядом с окном, то дисплей должен располагаться под углом к нему. Для повышения равномерности распределения яркости в поле зрения инженера-исследователя стены научно-исследовательской лаборатории окрашивают в светлые тона с высоким коэффициентом отражения. Для исключения возможности засветки дисплея ЭВМ прямым световым потоком источники искусственного освещения располагают параллельно линии зрения оператора сбоку от рабочего места.

Для реализации комбинированного освещения в научно-исследовательской лаборатории в качестве источников искусственного освещения используются светодиодные лампы GLT8F (световой поток 860 лм). Лампы этого типа имеют достаточно высокую световую отдачу, создают более рассеянный свет, чем точечные источники света: лампы накаливания, галогенные и газоразрядные лампы высокого давления, имеют продолжительный срок службы (порядка 10 лет), близкий к естественному спектральный состав излучаемого света. Для подтверждения соответствия используемой системы освещения СНиП 23-05-95, произведем расчёт освещенности рабочего места инженера-исследователя в научно-исследовательской лаборатории точечным методом. Данный метод

применяется для расчёта местного, общего равномерного и локализованного освещения при любом расположении освещаемых поверхностей.

Нормируемая минимальная освещенность рабочего места (E) определяется уравнением:

$$E = \frac{F \cdot m \cdot e \cdot p \cdot Y}{1000 \cdot K_3 \cdot h}, \quad (65)$$

где F – световой поток светильника, лм;

m – коэффициент, учитывающий отраженную составляющую света и действие удаленных светильников (1,05 – 1,2);

$e = e_1 + e_2 + \dots + e_i$ – условная освещенность, которая создавалась бы i -м светильником при установке в нем лампы 1000 лк;

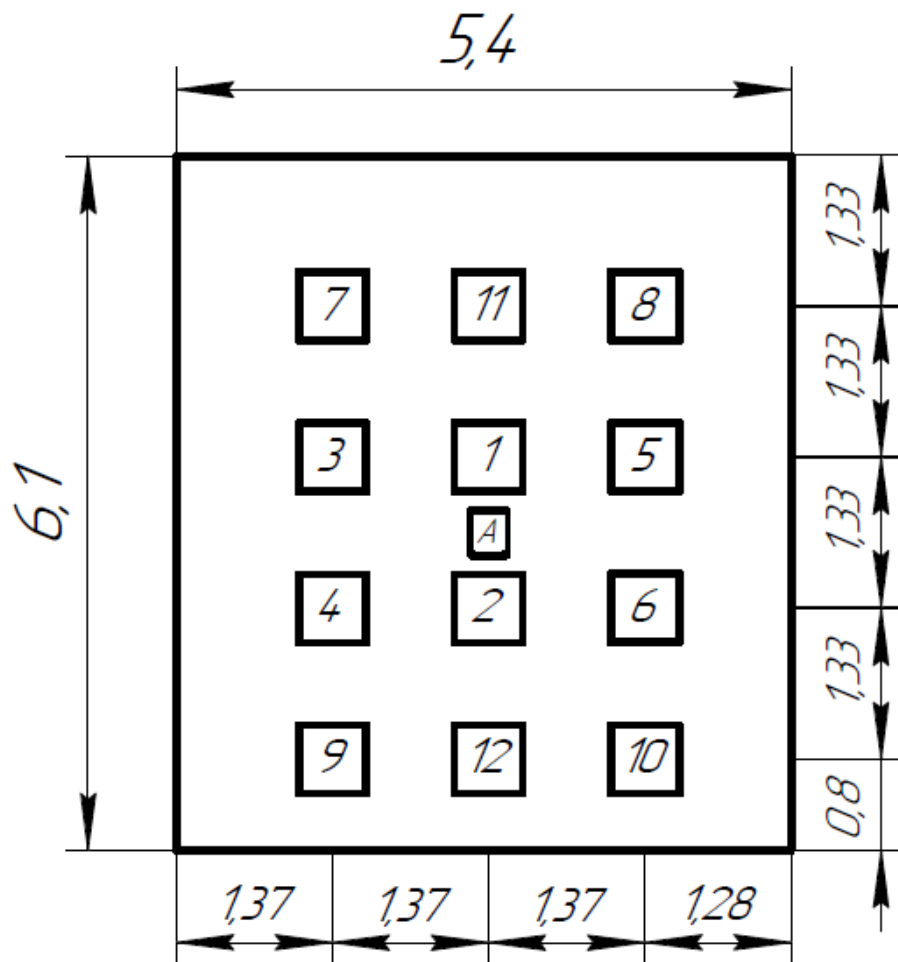
p – расстояние от плоскости, в которой расположена контрольная точка, до проекции светильника, м;

$Y = Y_1 + Y_2 + \dots + Y_i$ – коэффициент, учитывающий переход от горизонтальной плоскости к вертикальной;

K_3 – коэффициент запаса, учитывающий запыление светильников и износ источников света (1,5-2);

h – высота подвеса светильников над расчётной поверхностью, м.

Научно-исследовательская лаборатория представляет собой помещение длиной 6.1 м, шириной 5.4 м и высотой 3,2 м, установлено 12 светильников с прямым косинусным светораспределением. В каждом из светильников установлено 4 светодиодные лампы *GLT8F* (световой поток 860 лм). На рисунке 38 представлено расположение светильников в помещении.



A – контрольная точка; 1-12 светильники

Рисунок 38 – Расположение светильников в научно-исследовательской лаборатории

Так как в каждом из светильников установлены 4 светодиодные лампы GLT8F, имеющие световой поток 860 лм, то $F = 4 \cdot 860 \text{ лм} = 3440 \text{ лм}$

Для светодиодных ламп коэффициент, учитывающий отраженную составляющую света и действие удаленных светильников $m = 1.1$.

Поскольку научно-исследовательская лаборатория относится к помещениям с малым выделением пыли, то коэффициент запаса светильников светодиодных ламп $K_3 = 1,5$

Так как плоскость нормирования освещенности находится на высоте 0,8 м от пола, то высота подвеса светильников над рабочей поверхностью:

$$h = 3,2 \text{ м} - 0,8 \text{ м} = 2,4 \text{ м}$$

Условная освещенность, которая создавалась бы i -м светильником при установке в нем лампы 1000 лк может быть определена по уравнению:

$$e_i = \frac{I_\alpha \cos^3 \alpha_i}{h^2}, \quad (66)$$

где I_α – сила света по направлению к точке:

α_i – угол между нормалью к поверхности, которой принадлежит точка и лучом падающего света, определяемый выражением:

$$\alpha_i = \arctg\left(\frac{d_i}{h}\right), \quad (67)$$

где d_i – расстояние от контрольной точки A до проекции светильника.

$$d_1=d_2=\sqrt{0,6^2+1^2}=1,17 \text{ м}, \quad (68)$$

$$d_3=d_4=d_5=d_6=\sqrt{1,5^2+1^2}=1,8 \text{ м}, \quad (69)$$

$$d_7=d_8=d_9=d_{10}=\sqrt{3^2+1^2}=3,2 \text{ м}, \quad (70)$$

$$d_{11}=d_{12}=\sqrt{2^2+1^2}=2,2 \text{ м}. \quad (71)$$

Определим α_i :

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \arctg\left(\frac{1,17}{2,4}\right) = 26^\circ, \quad (72)$$

$$\alpha_3 = \alpha_4 = \alpha_5 = \alpha_6 = \arctg\left(\frac{1,8}{2,4}\right) = 37^\circ, \quad (73)$$

$$\alpha_7 = \alpha_8 = \alpha_9 = \alpha_{10} = \arctg\left(\frac{3,2}{2,4}\right) = 53^\circ, \quad (74)$$

$$\alpha_{11} = \alpha_{12} = \arctg\left(\frac{2,2}{2,4}\right) = 43^\circ. \quad (75)$$

Определим e_i :

$$I_1=I_2=132 \text{ кд}, \quad (76)$$

$$I_3=I_4=I_5=I_6=93 \text{ кд}, \quad (77)$$

$$I_7=I_8=I_9=I_{10}=65 \text{ кд}, \quad (78)$$

$$I_{11}=I_{12}=80 \text{ кд}, \quad (79)$$

$$e_1 = e_2 = \frac{132 \text{ кд} \cos^3 26^\circ}{(2,4 \text{ м})^2} = 16,6 \text{ лк}, \quad (80)$$

$$e_3 = e_4 = e_5 = e_6 = \frac{93 \text{ кд} \cos^3 37^\circ}{(2,4 \text{ м})^2} = 8,2 \text{ лк}, \quad (81)$$

$$e_7 = e_8 = e_9 = e_{10} = \frac{65 \text{ кд} \cos^3 53^\circ}{(2,4 \text{ м})^2} = 2,4 \text{ лк}, \quad (82)$$

$$e_{11} = e_{12} = \frac{80_{\text{кд}} \cos^3 43^\circ}{(2,4\text{м})^2} = 5,4\text{лк.} \quad (83)$$

Исходя из условной освещенности, которая создавалась бы i -м светильником, определим:

$$e = e_1 + e_2 + e_3 + e_4 + e_5 + e_6 + e_7 + e_8 + e_9 + e_{10} + e_{11} + e_{12} = 86,4\text{лк} \quad (84)$$

Рассчитаем Y_i , по выражению:

$$Y_i = \cos\theta + \frac{d_i}{h} \sin\theta, \quad (85)$$

где θ - угол наклона вертикальной плоскости, равный 90° ;

$$Y_1 = Y_2 = 0,5, \quad (86)$$

$$Y_3 = Y_4 = Y_5 = Y_6 = 0,75, \quad (87)$$

$$Y_7 = Y_8 = Y_9 = Y_{10} = 1,3, \quad (88)$$

$$Y_{11} = Y_{12} = 0,9. \quad (89)$$

С учетом всего выше изложенного, рассчитаем освещенность рабочего места инженера исследователя по выражению (65):.

$$E = \frac{3440 \cdot 1,1 \cdot 86,4 \cdot 1 \cdot 3,45}{1000 \cdot 1,5 \cdot 2,4} = 313\text{лк} \quad (90)$$

Полученные результаты расчёта освещенности рабочего места инженера-исследователя $E = 313$ лк удовлетворяют СНиП 23-05-95. Таким образом, реализованная в научно-исследовательской лаборатории система освещения удовлетворяет требованиям безопасности труда и удобства работы.

На основе всего выше изложенного можно сделать вывод о том, что микроклимат, шум и освещенность удовлетворяют необходимым требованиям нормативных документов для помещений данного типа (ГОСТ 12.1.003-83 и СНиП 23-05-95).

Помещение, в котором проводились работы, относится к группе помещений без повышенной опасности с точки зрения поражения электрическим током и все приборы питаются от сети переменного тока промышленной частоты 50 Гц, напряжением 220 В с глухозаземленной нейтралью.

Также в соответствии с ГОСТ 12.1.004-91 приняты меры противопожарной безопасности: рубильники прямого доступа для быстрого отключения установки

от сети; огнетушители ОХП-10 и ОХПВ-10; оборудованы запасные выходы для быстрой эвакуации в случае пожара.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе на основе литературных источников для моделирования электрофизических свойств были выбраны нанокompозиты на основе металлооксидов ZnO , SnO_2 кубической, сферической, полусферической и цилиндрической формы.

В ходе работы было проведено исследование влияния формы нанокompозитов на основе металлооксидов ZnO , SnO_2 различной геометрии.

Показано, что реальная форма нанокompозитов (сферическая, полусферическая, кубическая, цилиндрические модели в предельном случае) при одном и том же характерном размере будет заметно влиять на электронный спектр рассматриваемых объектов и, скорее всего, на электрофизические и оптические свойства, что наряду с материалом и размером может рассматриваться как эффективный фактор управления.

Показано, что энергетический спектр нанокompозитов на основе различных оксидов одинаковой геометрии будет заметно отличаться и, скорее всего, оказывать заметное влияние на электрофизические и оптические свойства.

Теоретическое исследование трехмерного кристалла в модели квази-2D-слоистой структуры с определенным числом слоев N показало, что наблюдается характерная энергетическая структура, аналогичная 3D-кристаллу, при определенных условиях. Например, для одного слоя ширина запрещенной зоны составляет 4.6 эВ, что значительно больше, чем у 3D-кристалла. При четырех слоях ширина запрещенной зоны снижается до 3.6 эВ, и это минимальное количество слоев, при котором двумерная структура приобретает свойства, сходные с трехмерным случаем.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин. Основы наноэлектроники (М., Логос, 2006).
2. Pronin I., Yakushova N., Averin I., Karmanov A., Moshnikov V., Dimitrov D. *Investigation of Gas-sensitive Properties of Thin-Film Thermovoltaic Sensor Elements Based on Zinc Oxide // Coatings*. 2019. V. 9. P. 693 – 701.
3. А.В. Федоров, А.В. Баранов, В.Г. Маслов, А.О. Орлова, Е.В. Ушакова, М.Ю. Леонов, В.Г. Голубев. ФИЗИКА НАНОСТРУКТУР. Учебное пособие. Санкт-Петербург 2014
4. Р.Б. Васильев, Д.Н. Дирин. Квантовые точки: синтез, свойства, применение (М., ФНМ, 2007).
5. S.B. Brichkin, V.F. Razumov. *Russ. Chem. Rev.*, 85 (12), 1297 (2016).
6. З. Г. Григорян. Примесные состояния в полусферической квантовой точке с полубесконечным ограничивающим потенциалом. 114 2014 № 2
7. F. Geerinckx, F. M. Peeters, and J. T. Devreese, *J. Appl. Phys.* 68, 3435 (1990).
8. Sigaev A. P., Averin I. A., Pronin I. A., Karmanov A. A., Yakushova N. D., Moshnikov V. A. *Formation peculiarities of silver dendritic structures for photocatalysts of the visible radiation range. // 6th International School and Conference “Saint Petersburg OPEN 2019” on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures*. 2019. P. 139 – 140.
9. W. Liu, A.Y. Chang, R.D. Schaller, D.V. Talapin. *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (50), 20258 (2012).
10. A.I. Mikhailov, V.F. Kabanov, N.D. Zhukov, E.G. Glukhovskoy. *Nanosystems: Phys., Chem., Math.*, 8 (5), 596 (2017).
11. T. Wang. *ACS Nano*, 9 (1), 725 (2015).
12. А.И. Михайлов, В.Ф. Кабанов, И.А. Горбачев, Е.Г. Глуховской. ФТП, 52 (6), 603 (2018).

13. Аверин И.А., Пронин И.А., Якушова Н.Д., Карманов А.А., Алимова Е.А., Игошина С.Е., Мошников В.А., Теруков Е.И. Адаптация золь-гель технологии наноструктурированного оксида цинка для целей гибкой электроники // Журнал технической физики. 2019. Т. 89. № 12. С. 1917-1922.
14. N.E. Kaputkina, Y.E. Lozovik. *Phys. SolidState*, 40 (11), 1935 (1998).
15. Мухаев Д.А., Бакаев Н.С., Игошина С.Е., Карманов А.А. Моделирование энергетического спектра водородоподобной примеси в сферической квантовой точке ALAS/GAAS. 139 (2023)
16. А. А. Карманов, И. А. Пронин, Н. Д. Якушова, А. С. Комолов, В. А. Мошников, Неорганические материалы, 2022, том 58, № 11, с. 1184–1191
17. Аверин, И. А. Исследование частотных зависимостей емкости наноструктур на основе $\text{SiO}_2\text{--SnO}_2$ / И. А. Аверин, С. Е. Игошина, А. А. Карманов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. – 2013. – № 3. – С. 168–175.
18. Исследование чувствительности к этанолу переходов ZnO--ZnO:Fe на основе тонких наноструктурированных пленок, полученных с помощью золь-гель-технологии / И. А. Пронин, И. А. Аверин, Д. Ц. Димитров, Л. К. Крестева, К. И. Папазова, А. С. Чаначев // Нано- и микросистемная техника. – 2013. – № 3. – С. 6–10.
19. *Synthesis, structure and gas sensitivity properties of pure and doped SnO_2* / M. Labeau, B. Gautheron, G. Delabouglise, J. Pena, V. Ragel, A. Varela, J. Roman, J. Martinez, J. M. Gonzalez–Calbet, M. Vallet–Regi // *Sens. A ctuators B.* – 1993. – Vol. 15–16. – P. 379–383.
20. *Inverse modeling of CO reaction at SnO_2 nanowire surfaces for selective detection* / G. Tulzer, S. Baumgarther, E. Brunet, G. C. Mutinati, S. Steinhauer, A. Kock, C. Heitzinger // *Proc. EurosensorsXXVI*, September 9–12. – Krakow, 2012.
21. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М. Наука. 1989. 768 с.
22. Petrosyan L.S. In: *Proceedings of the 2nd Annual Scientific Conference of Russian-Armenian (Slavonic) State University*. 2007. P. 249-258.
23. Liao X., Zou J., Duan X., Cockayne D., Leon R., Lobo C. - *Phys. Rev. B*. 1998. V.58. R4235.
24. Wang, X. D., et al., *Nano Lett.* (2004) 4 (3), 423

25. Gao, P. X., and Wang, Z. L., *J. Phys. Chem. B* (2002) 106 (49), 12653
26. A.L. Efros, M. Rosen, *Annu. Rev. Mater. Res.* 30 (2000) 475.
27. C.A. Smith, H.W.H. Lee, V.J. Leppert, S.H. Risbud, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1688.
28. K. Nishio, T. Isshiki, M. Kitano, M. Shiojiri, *Phil. Mag. A*, 76 (4), 889 (1997).
29. A.E. Romanov, T.J. Baker, S. Nakamura, J.S. Speck, *J. Appl. Phys.*, 100 (2), 023522 (2006).
30. S.V. Avilov, A.V. Tuchin, A.N. Shebanov, E.P. Domashevskaya, *Cryst. Rep.*, 64 (2), 212 (2019).
31. M.C. Newton, P.A. Warburton, *Mater. Today*, 10 (5), 50 (2007).
32. А.В. Агафонов, А.А. Редозубов, В.В. Козик, А.С. Краев, *ЖНХ*, 60 (8), 1001 (2015).
33. A. Moumen, G.C.W. Kumarage, E. Comini, *Sensors*, 22, 1359 (2022).
34. В.Б. Платонов, М.Н. Румянцева, Т.Б. Шаталова, А.Е. Баранчиков, А.М. Гаськов, *ЖПХ*, 91 (3), 409 (2018).
35. Т.В. Бельшева, М.И. Иким, А.С. Ильин, П.К. Кашкаров, М.Н. Мартышов, Y. Paltiel, Л.И. Трахтенберг, Н.П. Фантина, П.А. Форш, *Хим. физика*, 35 (10), 42 (2016).
36. Е.А. Форш, А.В. Марикуца, М.Н. Мартышов, П.А. Форш, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов, П.К. Кашкаров, *ЖЭТФ*, 138 (4), 738 (2010).
37. M.R. Hasan, T. Xie, S.C. Barron, G. Liu, N.V. Nguyen, A. Motayed, M.V. Rao, R. Debnath, *APL Mater.*, 3, 106101 (2015).
38. Y. Chen, B. Liu, J. Chen, L. Tian, L. Huang, M. Tu, S. Tan, *Nanoscale Res. Lett.*, 10, 200 (2015).
39. Аверин, И. А. Анализ влияния направленного легирования газочувствительного диоксида олова на формы и концентрацию адсорбированного кислорода / И. А. Аверин, В. А. Мошников, И. А. Пронин // *Нано- и микросистемная техника*. – 2013. – № 8. – С. 31 – 34.
40. Synthesis and toluene sensing properties of SnO₂ nanofibers / Qi Qi, Tong Zhanga, Li Liua, Xuejun Zheng // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2009. – Vol. 137. – P. 471–475.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Задание на магистерскую диссертацию

«Утверждаю»
Заведующий кафедрой НиМЭ
Пронин И.А.
(фамилия, инициалы)
«22» мая 2024 г.

З А Д А Н И Е
на магистерскую диссертацию

1. Студент гр. 20ПДм1 факультета информационных технологий и электроники
Направление подготовки 11.04.04. «Электроника и нанoeлектроника»
Магистерская программа Нано- и микроэлектроника

Бакаев Никита Сергеевич

(фамилия, имя, отчество)

2. Руководитель Игошина Светлана Евгеньевна
(фамилия, имя, отчество)

3. Тема выпускной работы Исследование влияния формы нанокomпозитов на основе металлооксидов на их энергетический спектр

Тема утверждена приказом ПГУ № 1059/о от «30» ноября 2022 г.

4. Техническое задание на магистерскую диссертацию (вид работы: разработка, проектирование, исследование, и т.д.; назначение; основные параметры; условия функционирования и т.д.)

4.1 Построить теоретическую модель энергетического спектра нанокomпозитов на основе металлооксидов ZnO, SnO₂ различных форм (кубической, сферической, цилиндрической, полусферической).

4.2 Показать, что реальная форма нанокomпозитов (сферическая, полусферическая, цилиндрическая и кубическая модели) при одном и том же характерном размере будет заметно влиять на энергетический спектр рассматриваемых объектов

Объект исследований: нанокomпозиты на основе металлооксидов ZnO, SnO₂ различной геометрии.

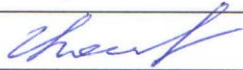
Методика: модель одиночной КТ с трехмерным параболическим ограничивающим потенциалом $U(r, \theta, \varphi) = \alpha r^2$, модель КТ кубической формы с ребром a , модель КТ цилиндрической формы, модель полусферической квантовой точки с полубесконечным ограничивающим потенциалом

5. Объем и содержание основной части магистерской диссертации

5.1. Пояснительная записка (перечень вопросов, подлежащих разработке, обоснований, описаний, расчетов и т.д.)

1 Общие сведения о металлооксидах	
1.1 Свойства газочувствительных слоев металлооксидов	
1.2 Механизмы чувствительности в поликристаллических оксидах металлов	
1.3 Исследование наноструктурированных пленок на основе металлооксидов	
1.4 Чувствительные датчики на основе металлооксидов	
1.5 Режим работы датчиков на основе диоксида олова	
1.6 Факторы, влияющие на чувствительность полупроводниковых газовых датчиков	
2 Квантование энергетического спектра носителей заряда в квантовых точках	
2.1 Модель прямоугольной потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками	
2.2 Модель цилиндрической квантовой ямы	
2.3 Модель сферической потенциальной ямы	
2.4 Модель полусферической квантовой точки с полубесконечным ограничивающим потенциалом	
3 Нананоструктуры на основе ZnO	
3.1 Наноспираль и нанокольца	
3.2 Выровненные нанопропеллеры	
3.3 Мезопористые монокристаллические нанонити	
3.4 Синтез тонких пленок ZnO с иерархической структурой	
3.5 Исследование тонких пленок ZnO с иерархической структурой	
3.6 Квантовые точки на основе ZnO	
3.7 Результаты исследования свойств наночастиц на основе ZnO	
3.8 Управление электронным транспортом в квази-2D-слоистых ZnO-наночешуйках с позиции их эффективного применения в твердотельных сенсорах	
3.9 Теоретическое сравнение энергетических спектров квантовых точек	
3.10 Выводы	
5.2. Иллюстративная часть (перечень и содержание чертежей и слайдов презентации)	
1. Титульный слайд	Слайд 1
2. Актуальность работы, цели, задачи	Слайд 2-4
3. Общие свойства наноструктур	Слайд 5
4. Модель прямоугольной потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками	Слайд 6
5. Модель сферически симметричной КТ	Слайд 7
6. Модель цилиндрической КТ	Слайд 8
7. Модель полусферической КТ с полубесконечным ограничивающим потенциалом	Слайд 9
8. Рассчитанные значения энергии электрона для первого уровня КТ	Слайд 10-14
9. Управление электронным транспортом в квази-2D-слоистых ZnO-наночешуйках	Слайд 15-16
10. Выводы	Слайд 17
6. Консультанты и содержание дополнительных разделов	
6.1. Анализ влияния освещенности научно-исследовательской лаборатории на работу инженера-исследователя	
Консультант: Игошина С.Е.	

7. Календарный график по выполнению бакалаврской работы

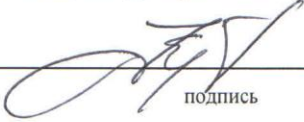
Наименование этапов работы	Объем работы	Срок выполнения	Подпись руководителя, консультанта
Общие сведения о металлооксидах	20%	22.05	
Квантование энергетического спектра носителей заряда в квантовых точках.	16%	24.05	
Исследование влияния формы нанокompозитов на основе металлооксидов на их энергетический спектр	20%	26.05	
Анализ и сравнение энергетических спектров нанокompозитов на основе металлооксидов различной формы	20%	28.05	
Анализ влияния освещенности научно-исследовательской лаборатории на работу инженера-исследователя	12%	30.05	
Оформление ВКР	12%	1.06	

Руководитель магистерской диссертации  Игошина С.Е.
подпись фамилия, инициалы

Дата выдачи задания «22» мая 2024 г.

Задание к исполнению принял  Бакаев Н.С.
подпись фамилия, инициалы
«22» мая 2024 г.

Магистерскую диссертацию к защите допустить

Декан факультета  Кревчик В.Д.
подпись фамилия, инициалы
«10» июня 2024 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)
Форма отчета о поиске патентов

Таблица Б.1 – Патентная документация

Предмет поиска	Страна выдачи, вид и номер охранного документа, МПК	Заявитель, страна. Дата приоритета, дата публикации.	Название изобретения
Квантовая точка структуры ядро-оболочка	РФ, патент, RU 2650702 G01Q 60/24 (2006.01) G01Q 70/08 (2006.01) B82Y 35/00 (2006.01)	Линьков В. А., Вишняков Н. В., Линьков Ю. В., Линьков П. В. (Рязанский государственный радиотехнический университет, РФ). Заявка: 2017104575, 13.02.2017 Опубликовано: 17.04.2018	Зонд атомно-силового микроскопа с программируемой динамикой изменения спектральных портретов излучающего элемента на основе квантовых точек структуры ядро-оболочка
Нанокompозиты ZnO для фотокатализа	РФ, патент, RU 2750653 C01G 9/02 (2006.01) B01J 23/06 (2006.01) B01J 29/08 (2006.01) B01J 29/40 (2006.01) B01J 37/34 (2006.01) C25B 1/00 (2006.01)	Ульянкина А.А. (ООО «Аквасолар», РФ). Заявка: 2020137753, 17.11.2020 Дата регистрации: 30.06.2021	Способ получения цеолитсодержащих композитов на основе оксида цинка
Наноструктуры ZnO	РФ, патент, RU 2478740 C30B 29/16 (2006.01) C30B 29/62 (2006.01) C30B 30/00 (2006.01) C30B 30/02 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)	Абрамов Д. В., Маков С. А., Хорьков Д. С. (ГОУ ВПО «Владимирский ГУ», РФ) Заявка: 2011133540/05, 11.08.2011 Опубликовано: 10.04.2013	Способ получения наноструктурированных массивов кристаллов оксида цинка
Плёнки оксида цинка, синтезируемые методом золь-гель-технологии	РФ, патент, RU 2509302 G01N 27/12 (2006.01) B82Y 30/00 (2011.01)	Мошников В.А., Мякин С.В., Грачёва И. Е., Налимова С. С. (ФГБОУ ВПО «СПбГЭУ» («ЛЭТИ»), РФ) Заявка: 2012143934/28, 15.10.2012 Опубликовано: 10.03.2014	Способ получения газочувствительного материала на основе оксида цинка к парам ацетона
Наноструктуры оксида цинка, синтезируемые методом золь-гель-технологии	РФ, патент, RU 2732800 G01N 27/12 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)	Бобков А. А., Варежников А. С., Мошников В. А., Сысоев В. В., Плугин И. А. (ФГБОУ ВПО СГТУ имени Гагарина Ю.А., РФ) Заявка: 2019125677, 13.08.2019 Опубликовано: 22.09.2020	Способ изготовления газоаналитического мультисенсорного чипа на основе наностержней оксида цинка
Наноструктуры оксида цинка и серебра	США, патент, US 20210277156 A1 B32B 7/12 (20060101); G06F 3/044 (20060101); C08F 12/08 (20060101); G06F 3/041 (20060101)	Yu B.M., Park M.H., An M.Y. (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD., Южная Корея) Заявка: 16/326,511, 16.05.2017 Опубликовано: 09.09.2021	Film touch sensor and structure including the same
Упорядоченные структуры оксида цинка	США, патент, US 20200087520 A1 C09D 5/16 (20060101); A01N 59/20 (20060101)	Hebrink T. J., Gould R. A. T., David M. M., Everman R. L. A., Shannon S. K., Yu T.-H. (3M Innovative Properties Company, США) Заявка: 16/326,511, 19.12.2017 Опубликовано: 19.03.2020	Surface structured articles and methods of making the same

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(обязательное)

Опубликованные статьи за 2022/2024 учебные года

Таблица В.1 - Опубликованные статьи за 2022/2024 года

№ п/п	Наименование работы, ее вид	Форма работы	Выходные данные	Объем, стр.	Соавторы
1	Моделирование энергетического спектра водородоподобной примеси в сферической квантовой точке AlAs/GaAs	Печатн.	Актуальные проблемы науки: Сборник статей по материалам XIX Международной научно-практической конференции. Кузнецкий институт информационных и управленческих технологий (филиал ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»). Пенза, 2023.	4	Мухаев Д.А. Игошина С.Е. Карманов А.А.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

(обязательное)

Заявление и протокол о проверке на антиплагиат

Ректору Пензенского
государственного университета
А.Д. Гулякову
студента 2 курса
магистратуры ФИТЭ
очной формы обучения
Бакаева Никиты
Сергеевича

ЗАЯВЛЕНИЕ.

Я, Бакаев Никита Сергеевич, студент 2 курса магистратуры очной формы обучения, направления подготовки 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника», магистерская программа «Нано- и микроэлектроника», прошу провести проверку с использованием системы «Антиплагиат» магистерской диссертации на тему «Исследование влияния формы нанокompозитов на основе металлооксидов на их энергетический спектр», выполненной мной самостоятельно, на содержание элементов плагиата.

Все прямые заимствования из печатных и электронных источников, а также из защищенных ранее выпускных квалификационных работ, кандидатских и докторских диссертаций имеют соответствующие ссылки.

Я ознакомлен с действующим Стандартом университета «Выпускная квалификационная работа обучающихся по образовательным программам высшего образования – программ бакалавриата, программ специалитета и программ магистратуры», согласно которому обнаружение плагиата является основанием для недопуска ВКР к защите и отчисления из университета.

 Бакаев Н.С.
« 05 » 06 2024г.

Работа представлена на проверку « 05 » 06 2024г.

Руководитель  к.ф.-м.н., доцент Игошина С.Е.

Протокол

проверки на оригинальность в системе «Антиплагиат.ВУЗ» магистерской диссертации на тему *«Исследование формы нанокompозитов на основе металлооксидов на их энергетический спектр»*, студента 2 курса Бакаева Никиты Сергеевича

направления подготовки 11.04.04 Электроника и нанoeлектроника, профиль "Нано – и микроэлектроника"

Руководитель ВКР Игошина Светлана Евгеньевна



СПРАВКА

Пензенский государственный университет

о результатах проверки текстового документа
на наличие заимствований

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Бакаев Никита Сергеевич
Самоцитирование
рассчитано для: Бакаев Никита Сергеевич
Название работы: Исследование влияния формы нанокompозитов на основе металлооксидов на их энергетический спектр
Тип работы: Магистерская диссертация
Подразделение: Кафедра "Нано- и микроэлектроника"

РЕЗУЛЬТАТЫ

■ ОТЧЕТ О ПРОВЕРКЕ КОРРЕКТИРОВАЛСЯ: НИЖЕ ПРЕДСТАВЛЕНЫ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕРКИ ДО КОРРЕКТИРОВКИ

СОВПАДЕНИЯ		39.97%	СОВПАДЕНИЯ		33.93%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ		54.47%	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ		60.51%
ЦИТИРОВАНИЯ		5.56%	ЦИТИРОВАНИЯ		5.56%
САМОЦИТИРОВАНИЯ		0%	САМОЦИТИРОВАНИЯ		0%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 05.06.2024

ДАТА И ВРЕМЯ КОРРЕКТИРОВКИ: 05.06.2024 12:12

Структура документа: Проверенные разделы: библиография с.75-77, титульный лист с.1, содержание с.2-3, основная часть с.4-74
Модули поиска: Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Переводные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Переводные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Цитирование; Диссертации НББ; Коллекция НБУ; СПС ГАРАНТ: аналитика; Переводные заимствования*; Шаблонные фразы; СПС ГАРАНТ: нормативно-правовая документация; Библиография; СМИ России и СНГ; ИПС Адилет; Публикации eLIBRARY; Медицина; Патенты СССР, РФ, СНГ; Кольцо вузов; IEEE; Переводные заимствования по Интернету (EnRu); Перефразирования по Интернету (EN); Публикации РГБ; Сводная коллекция ЭБС; Перефразирования по Интернету; Переводные заимствования (RuEn);

Работу проверил: Головяшкин Алексей Николаевич

ФИО проверяющего

Дата подписи: 05.06.24,



Подпись проверяющего



Чтобы убедиться
в подлинности справки, используйте QR-код,
который содержит ссылку на отчет.

Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование
корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего.
Предоставленная информация не подлежит использованию
в коммерческих целях.

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

(обязательное)

Материал, иллюстрирующий результаты магистерской диссертации



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Факультет информационных технологий и электроники

Кафедра Нано – и микроэлектроника

Исследование влияния формы нанокомпозитов на основе металлооксидов на их энергетический спектр

Студент группы 22ПДм1 Бакаев Н.С.

Руководитель: доцент,

к.ф.-м.н. Игошина С.Е.

Актуальность работы

Обусловлена

- необходимостью изучения основ математического моделирования энергетического спектра наноконпозитов на основе металлооксидов, т.к. широкий спектр их применения возможен благодаря особым электронным свойствам металлооксидов, проявляющимся при использовании добавок или различной геометрии кристаллической решетки;
- потенциальной возможностью создания на основе такого рода наноматериалов элементов и устройств наноэлектроники на новых физических принципах

Постановка задачи

Объект исследования:

Нанокomпозиты на основе металлооксидов ZnO , SnO_2 различной геометрии

Цель проведенной работы:

Теоретическое исследование свойств металлооксидов, проявляющихся при использовании добавок или различной геометрии кристаллической решетки, с использованием квантово-механического подхода для нахождения энергетического спектра и волновых функций электронов.

Задачи работы

1. Теоретический анализ литературных источников с целью изучения физико-химических свойств выбранных в качестве объектов исследования материалов на основе металлооксидов;
2. Теоретический анализ математических моделей квантовых точек;
3. Определение влияния состава материала, размеров и формы нанокompозитов на основе металлооксидов на энергетический спектр и, тем самым, на электрофизические свойства металлооксидов;
4. Исследование возможности существования, наблюдения и практического использования квантово-размерных эффектов (КРЭ) в неоднородных пленках сложного состава, например, на основе металлооксидов

Общие свойства наноструктур

Наноструктуры обладают новыми характеристиками; свойствами наноструктур можно управлять за счет изменения размеров и формы

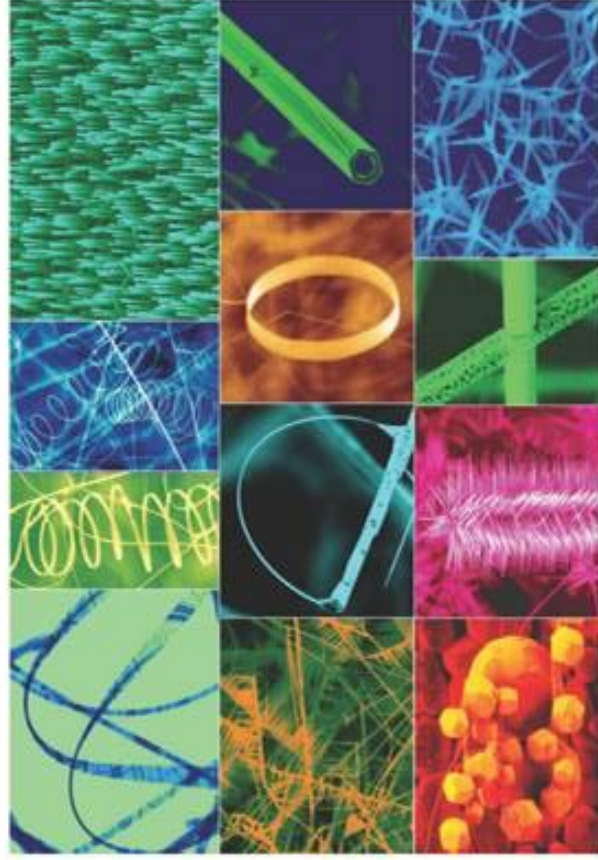


Рис. 1. Коллекция наноструктур ZnO

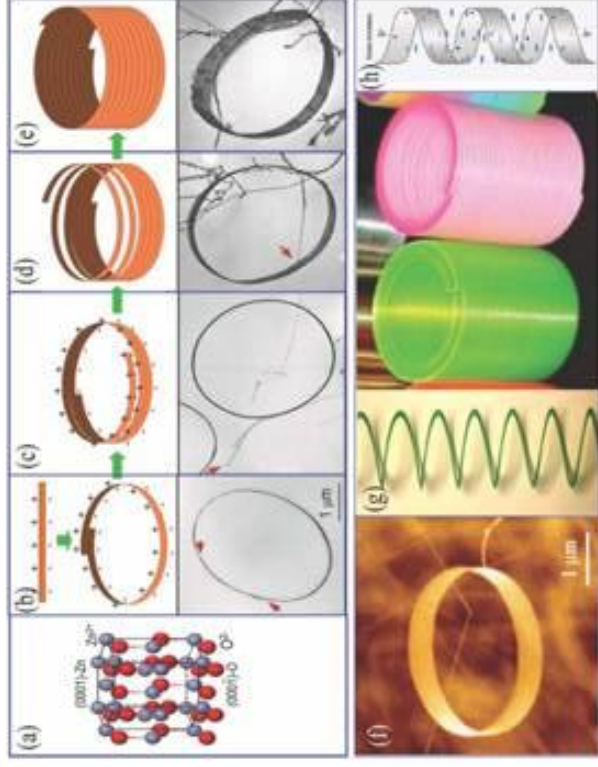


Рис. 2. Беспроводные монокристаллические нанокольца ZnO

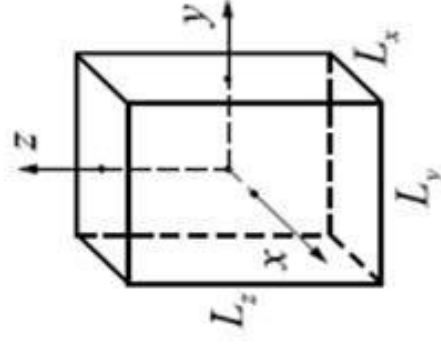
Модель прямоугольной потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad V(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & \mathbf{r} \in \text{QD}, \\ \infty, & \mathbf{r} \notin \text{QD}. \end{cases}$$

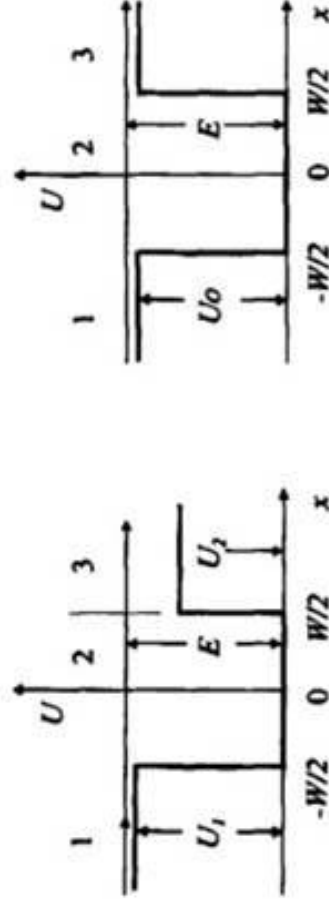
$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_x L_y L_z}} \psi_{n_x}(x) \psi_{n_y}(y) \psi_{n_z}(z),$$

$$\psi_{n_u}(u) = \sqrt{\frac{2}{L_u}} \begin{cases} \sin(k_{n_u} u), & n_u - \text{четное}, \\ \cos(k_{n_u} u), & n_u - \text{нечетное}, \end{cases}$$

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right).$$



- Энергетическая диаграмма прямоугольной потенциальной ямы



Модель сферически симметричной КТ

- Рассмотрим сферически симметричную квантовую точку радиуса R

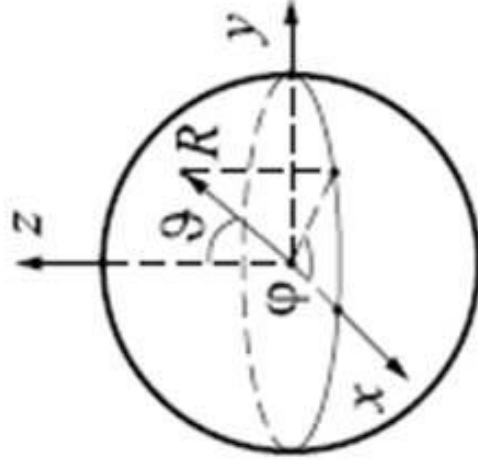
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}).$$

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & \mathbf{r} \in \text{QD}, \\ \infty, & \mathbf{r} \notin \text{QD}. \end{cases}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{l}^2}{r^2} \right] \psi(r, \vartheta, \varphi) = E \psi(r, \vartheta, \varphi)$$

$$\hat{l}^2 = -\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{2}{R^3}} \frac{j_l(\xi_{nl} r/R)}{j_{l+1}(\xi_{nl})} Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad E_{nl} = \frac{\hbar^2 \xi_{nl}^2}{2m^* R^2}$$



Модель цилиндрической КТ

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\rho, \varphi, z) = E \psi(\rho, \varphi, z).$$

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \lambda^2 \Phi = 0$$

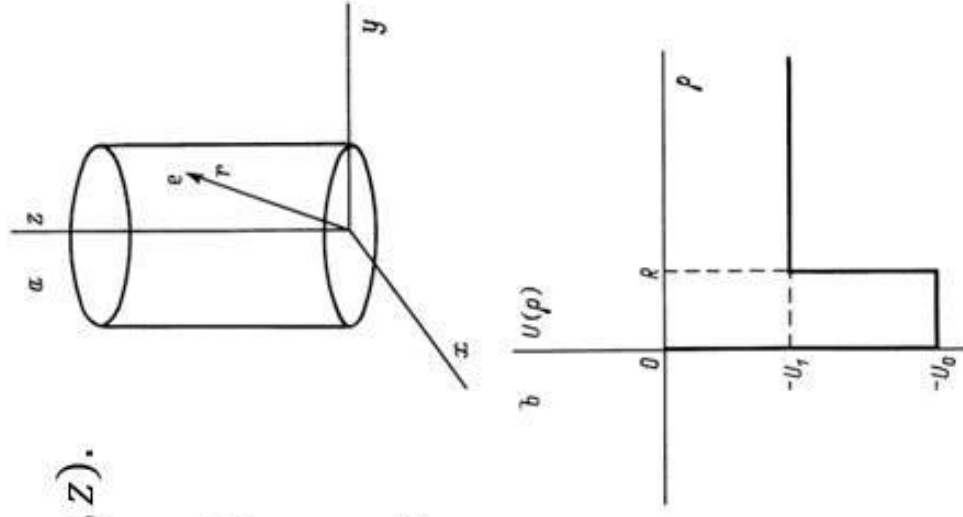
$$\frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dR}{d\rho} \right) + \left[(k^2 - \mu^2) \rho - \frac{\lambda^2}{\rho} \right] R = 0$$

$$\frac{d^2 Z}{dz^2} + \mu^2 Z = 0,$$

$$\psi_{nlm}(\rho, \varphi, z) = \sqrt{\frac{2}{\pi h \rho_0^2}} \frac{J_l(\zeta_{nl} \rho / \rho_0)}{J_{l+1}(\zeta_{nl})} \sin\left(\frac{\pi m}{h} z\right) e^{il\varphi}$$

$$E_{nlm} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\zeta_{nl}^2}{\rho_0^2} + \frac{\pi^2 m^2}{h^2} \right)$$

- Энергетическая диаграмма цилиндрической квантовой ямы



Модель полусферической КТ с полубесконечным ограничивающим потенциалом

$$\left\{ \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\varepsilon r} + U(r, \theta) \right\} \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi) \quad U(r, \theta) = U(r) + U(\theta)$$

где $U(r) = \begin{cases} 0 & r < r_0 \\ U_0 & r > r_0 \end{cases}$, $U(\theta) = \begin{cases} 0 & \theta < \pi/2 \\ \infty & \theta > \pi/2 \end{cases}$, r_0 — радиус полусферы.

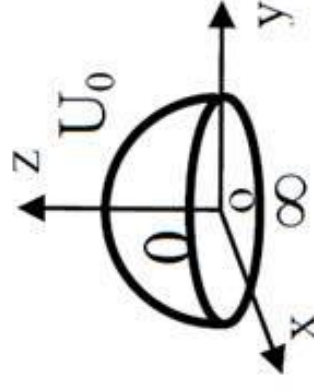
$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

$$R_1(r) = C_1 e^{-\gamma_1 r} r^\ell {}_1F_1[\ell + 1 - k_1, 2\ell + 2; 2\gamma_1 r]$$

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2\pi(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) * e^{im\varphi}$$

$$\left| e^{-\gamma_1 r} r^\ell {}_1F_1[\ell + 1 - k_1, 2\ell + 2; 2\gamma_1 r] \quad e^{-\gamma_2 r} r^\ell U[\ell + 1 - k_2, 2\ell + 2; 2\gamma_2 r] \right|_{r=0} = 0$$

$$\left| \left(e^{-\gamma_1 r} r^\ell {}_1F_1[\ell + 1 - k_1, 2\ell + 2; 2\gamma_1 r] \right)' \quad \left(e^{-\gamma_2 r} r^\ell U[\ell + 1 - k_2, 2\ell + 2; 2\gamma_2 r] \right)' \right|_{r=0} = 0$$



Рассчитанные значения энергии электрона для первого и второго уровня КТ (кубическая модель)

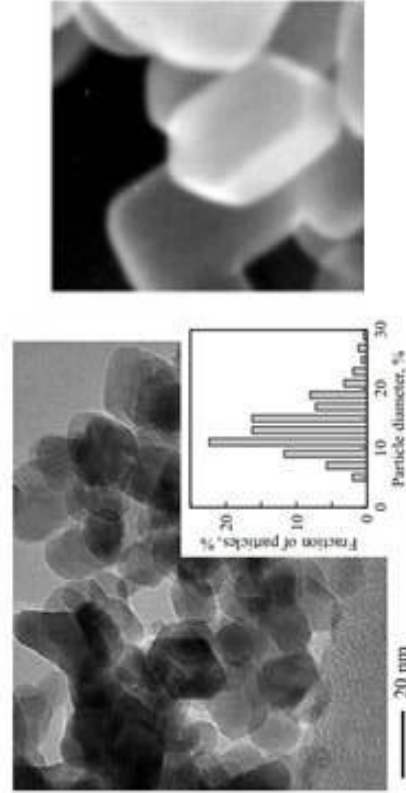
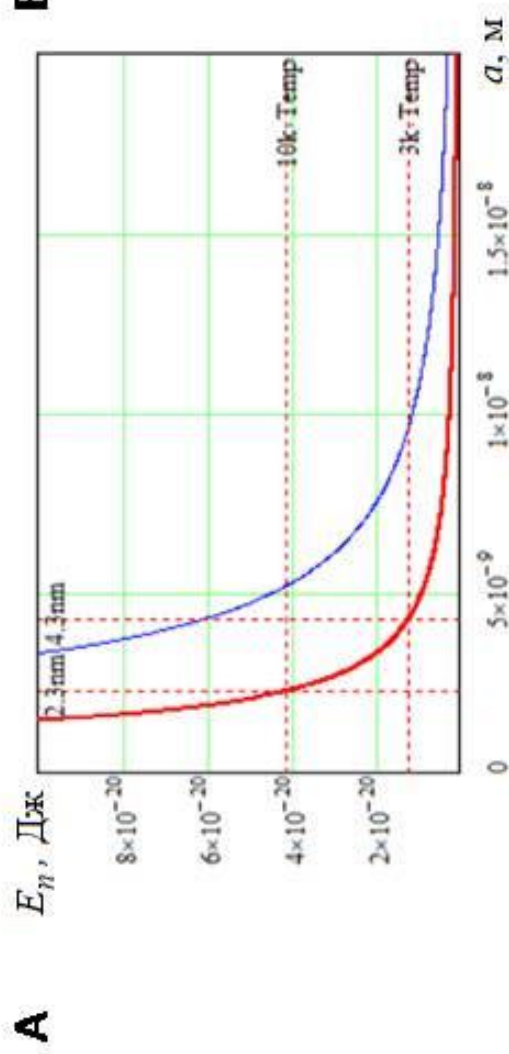
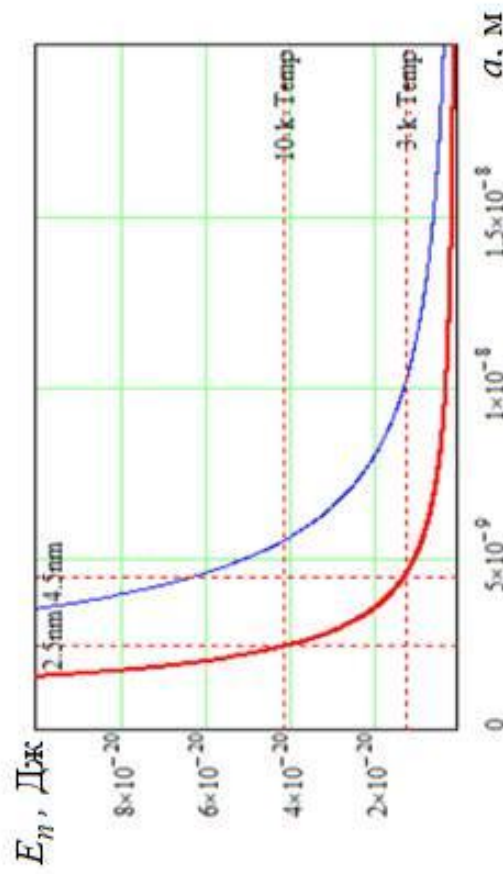


Рис. 3 Фотографии КТ кубической формы

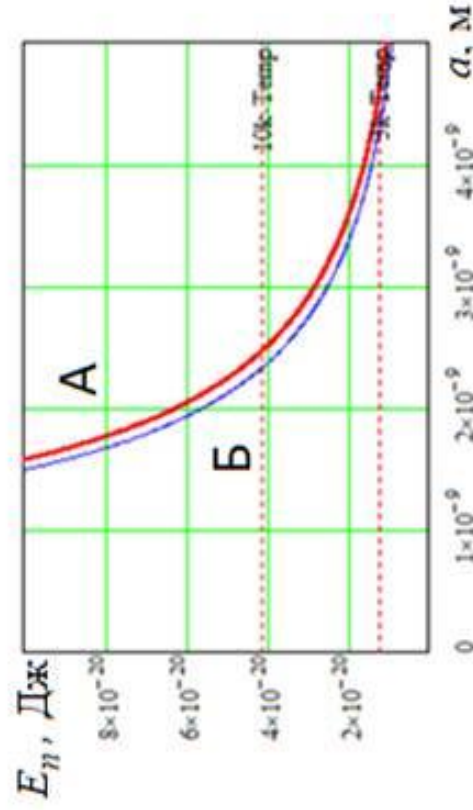


Рис. 4 Рассчитанные значения энергии электрона для первого уровня КТ по кубической модели для ZnO ($m^* = 0.24me$) Б) для SnO₂ ($m^* = 0.27me$)

Рассчитанные значения энергии электрона для первого уровня КТ (сферическая модель)

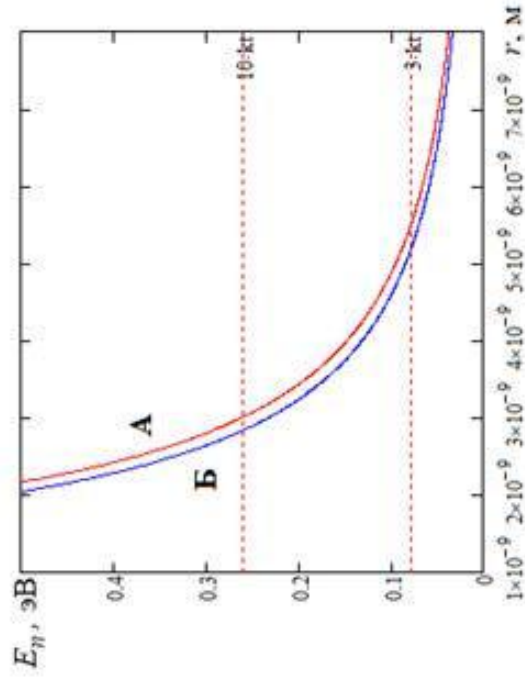
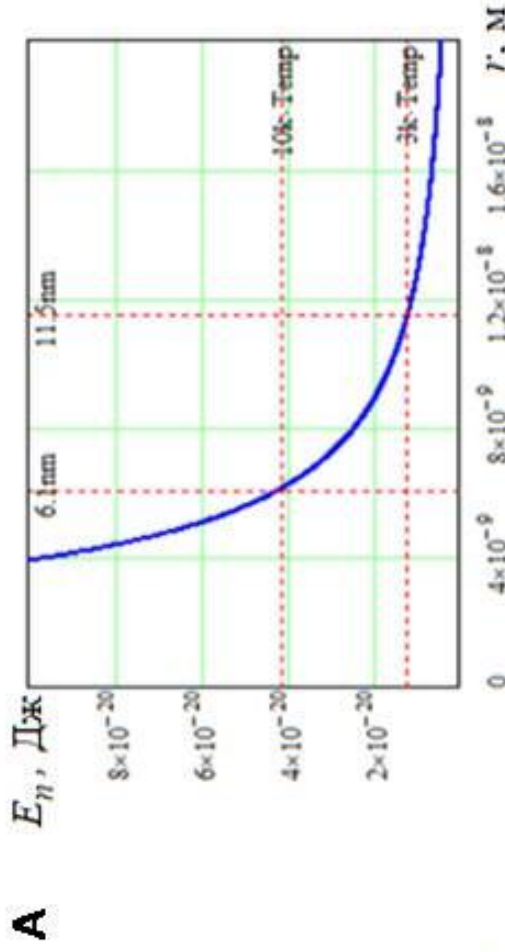
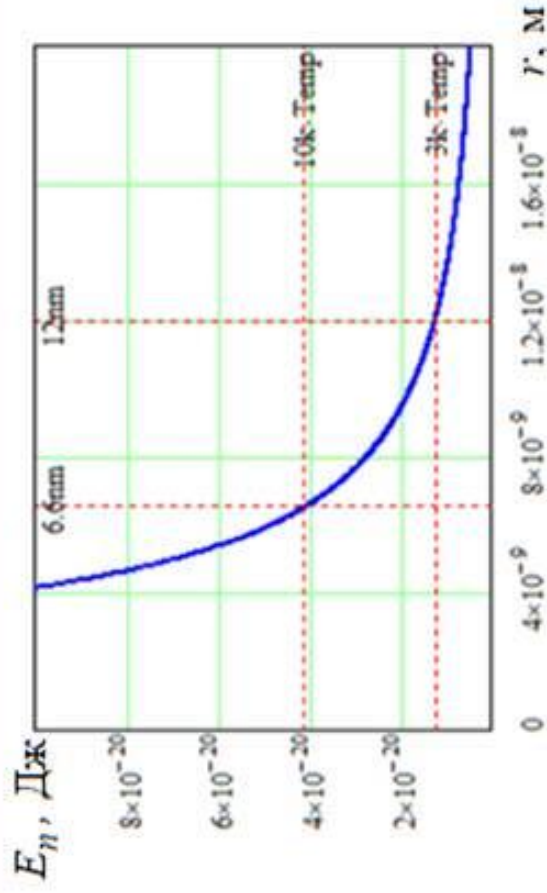


Рис. 5 Фотографии КТ сферической формы

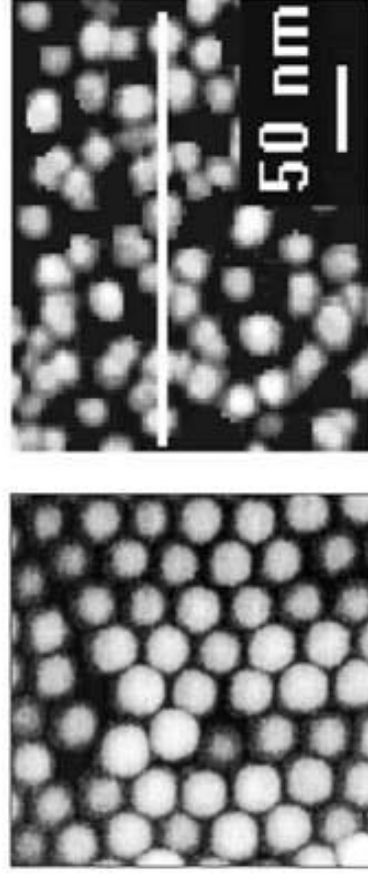


Рис. 6 Рассчитанные значения энергии электрона для
первого уровня ($l=1$) КТ по сферической модели
А) для ZnO Б) для SnO₂

Рассчитанные значения энергии электрона для первого уровня КТ (цилиндрическая модель)

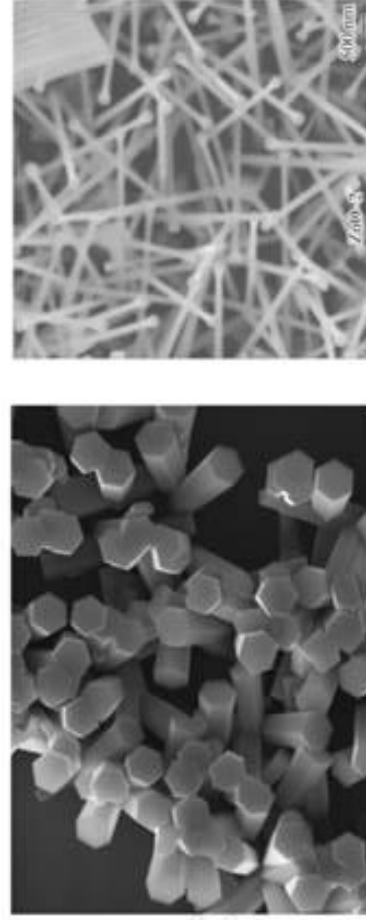
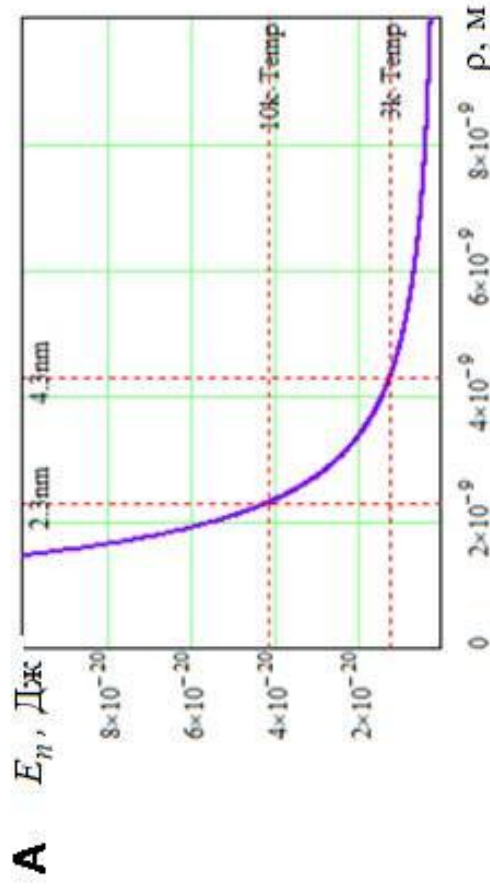
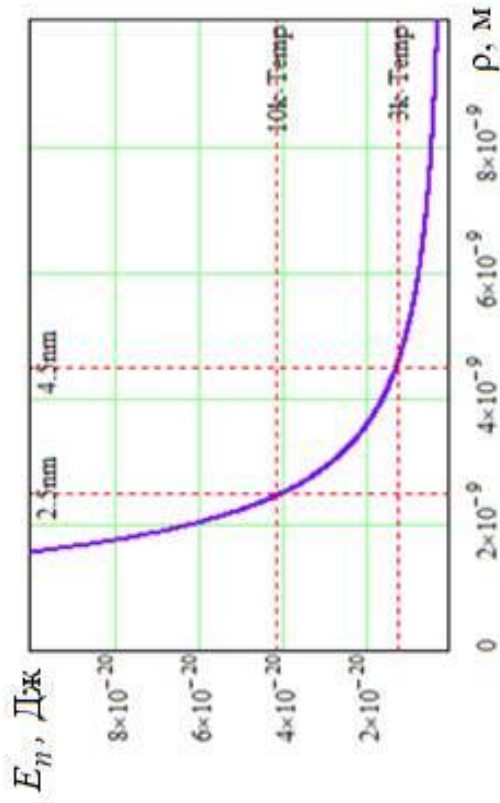


Рис. 7 Фотографии КТ цилиндрической формы

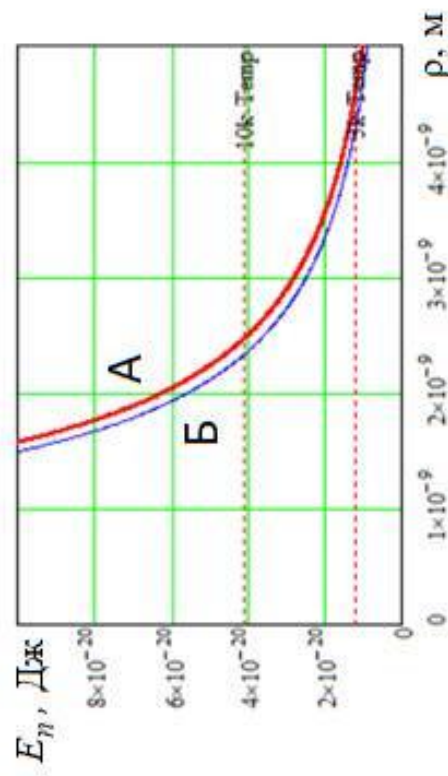


Рис. 8 Рассчитанные значения энергии электрона
для первого уровня ($l=1, m=1$) КТ по
цилиндрической модели
А) для ZnO Б) для SnO₂

Рассчитанные значения энергии электрона для первого уровня КТ (полусферическая модель)

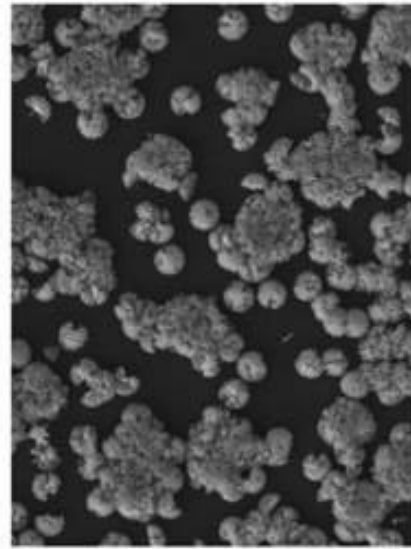
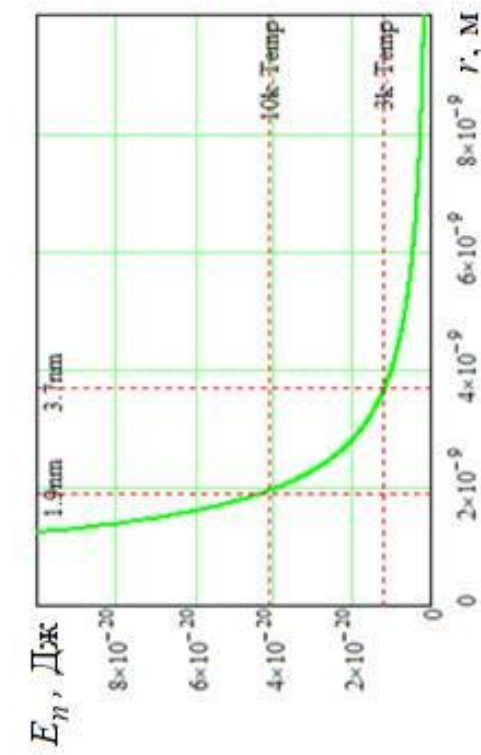
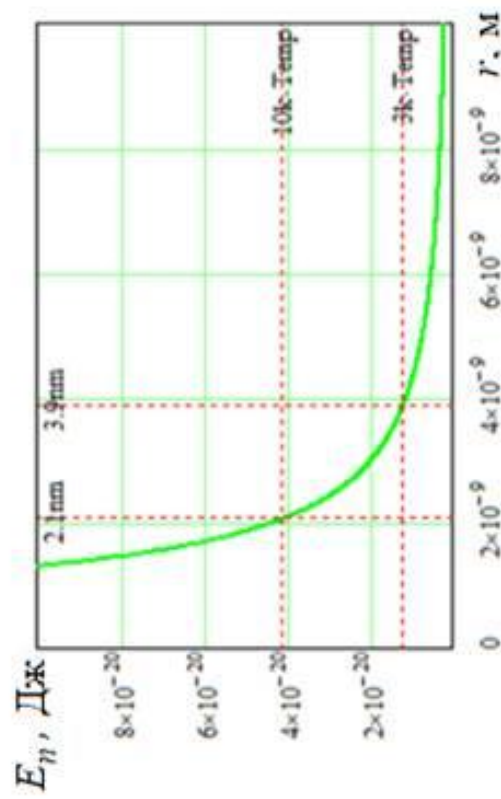


Рис. 9 Фотография КТ полусферической формы

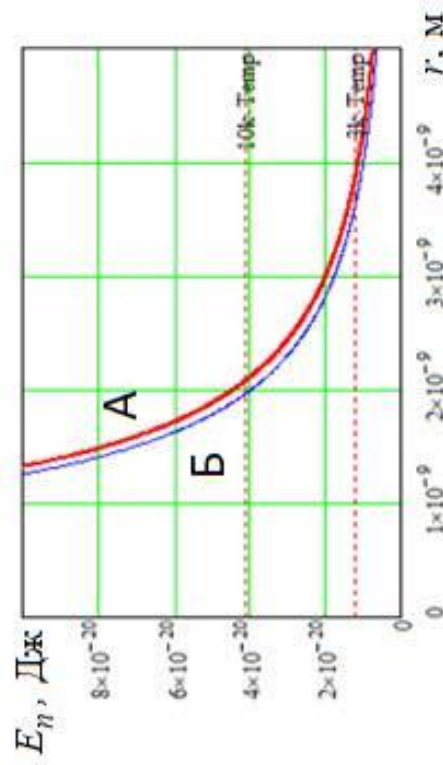
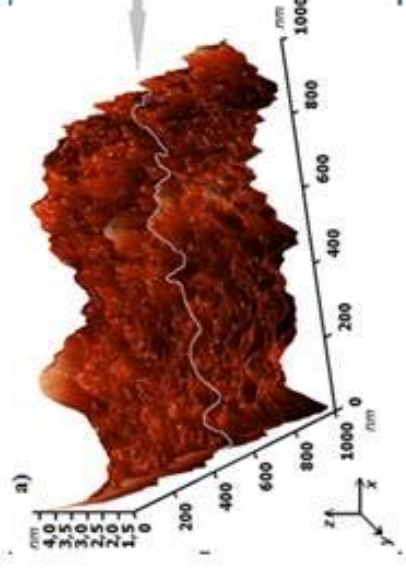
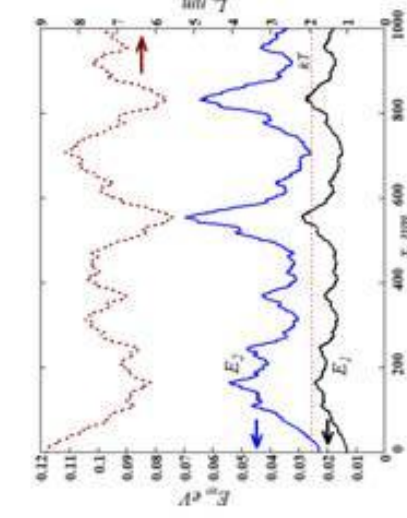


Рис. 10 Рассчитанные значения энергии
электрона для первого ($l=1$) уровня КТ по
полусферической модели
А) для ZnO Б) для SnO_2

Неоднородные металлооксидные пленки с фрактальной структурой как объект для наблюдения квантово-размерных эффектов. Модель квантовой ямы со стенками конечной высоты

- Квантово-механическая модель, описывающая анализируемые металлооксидные пленки, строилась, исходя из положения об ограничении движения носителей заряда вдоль одного пространственного направления (оси z) и свободного движения вдоль плоскости (x, y)



$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + [U(z) - E] \psi = 0$$

$$U(z) = \begin{cases} U_1 & z \leq 0 \\ 0 & 0 < z < \eta(x) \\ U_2 & z \geq \eta(x) \end{cases}$$

$$\psi_1(z) = A_1 \exp(\beta_1 z)$$

$$\psi_2(z) = A_2 \exp(iK_z z) + B_2 \exp(-iK_z z)$$

$$\psi_3(z) = B_3 \exp(-\beta_2 z)$$

$$E = E_n + \frac{\hbar^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2)$$

Пространственная зависимость вклада уровней размерного квантования в энергетический спектр электронов в металлооксидной пленке с фрактальной структурой

Численная оценка E_n показывает, что только малые по размеру участки имеют энергию основного состояния E_1 , превышающую тепловую энергию kT при комнатной температуре. Исходя из этого, можно прогнозировать проявление КРЭ только на локальных участках поверхности, размер которых будет увеличиваться по мере уменьшения T

Модель квази-2D кристаллографической плоскости ZnO (ZnO-наночешуйки)

- Объект исследования: 3D-кристалл ZnO и его квази-2D кристаллографическая плоскость ZnO;
- Преимущества: возможность управления электронным транспортом в квази-2D-слоистых ZnO-наночешуйках.

Метод расчета основан на замене трехмерного кристалла его квази-2D-структурой с N слоями, что позволит сохранить энергетические характеристики 3D-кристалла, включая ширину запрещенной зоны. Методика построения реалистичных моделей может значительно облегчить и ускорить вычисления различных электронных параметров исследуемых структур.

Геометрическая оптимизация с помощью квантово-механического метода функционала плотности в приближении сильной связи проводится в программном комплексе «DFTB+».

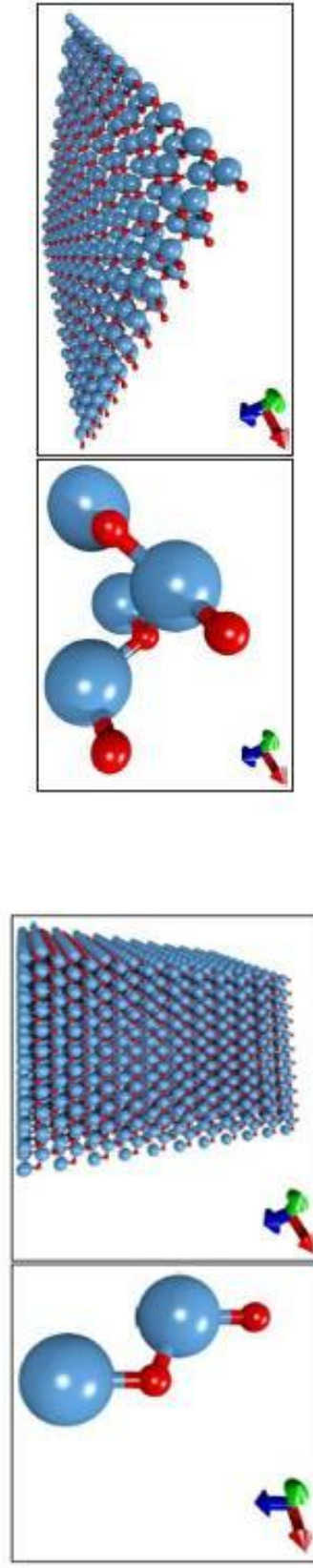


Рис. 11. Модель 3D кристалла ZnO и модель 2D-листа ZnO в виде однослойного 2D-листа. Красным цветом обозначены атомы кислорода, синим – атомы цинка

- О.Е.Глухова, И.А.Комаровский //Журнал технической физики, 2024, том 94, вып. 2
- M. Elshager, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai, C. Seifert Phys. Rev. B, 58, 7260 (1998).

Результаты моделирования

- Четырех слоев квази-2D листа ZnO достаточно для того, чтобы его свойства соответствовали объемному кристаллу.
- В случае одного слоя ширина запрещенной зоны равна 4.6 eV, что значительно превышает результат для 3D-кристалла. В случае четырех слоев $E = 3.6$ eV.
- Ширина запрещенной зоны уменьшается с 4.6 до 3.6 eV при увеличении числа слоев структуры от 1 до 4, после чего остается неизменной на уровне 3.6 eV.
- Аналогично энергии Ферми значительно изменяется на участке от 1 до 4 слоев, после чего становится близка к одному значению порядка -2.65 eV, практически не изменяясь от 4 до 11 слоев ZnO.

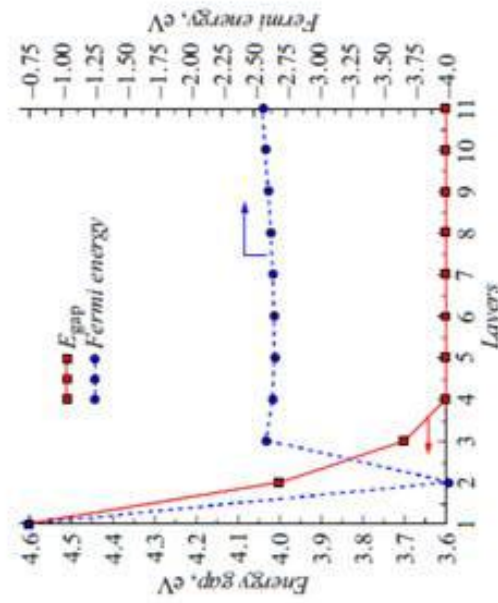


Рис. 12. Ширина запрещенной зоны и энергия Ферми в зависимости от числа слоев для ZnO(1120)

Выводы

- Результаты показали, что форма наночастиц (сферическая, полусферическая, кубическая, цилиндрическая) при одинаковом размере оказывает заметное влияние на энергетический спектр изучаемых объектов и, вероятно, на их электрофизические и оптические свойства.
- Теоретическое исследование трехмерного кристалла в модели квази-2D-слоистой структуры с определенным числом слоев N показало, что наблюдается характерная энергетическая структура, аналогичная 3D-кристаллу, при определенных условиях. Таким образом, управление шириной запрещенной зоны позволит управлять энергетическим спектром нанокomпозитов на основе металлооксидов.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное

учреждение высшего образования

«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ОТЗЫВ

РУКОВОДИТЕЛЯ МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

Магистерская работа на тему: «Исследование влияния формы нанокompозитов на основе металлооксидов на их энергетический спектр»

Выполнена студентом Бакаевым Н.С.

Факультет ИТЭ

Кафедра «Нано- и микроэлектроника» Группа 22 ПДм1

Направление подготовки, профиль 11.04.04 «Нано- и микроэлектроника»

Квалификация (степень) Магистр

Руководитель к.ф.-м.н., доцент Игошина Светлана Евгеньевна

Качества выпускника, выявленные в ходе выполнения магистерской работы:

В ходе выполнения магистерской диссертации Бакаев Н.С. показал отличные навыки работы с научно-технической литературой. Бакаевым Н.С. продемонстрированы отличные знания в области микро- и нанoeлектроники, в том числе, проведен теоретический анализ математических моделей квантовых точек, определено влияния состава, размеров и формы нанокмполитов на основе металлооксидов на энергетический спектр и, тем самым, на электрофизические свойства материала.

Предложено применение полученных в работе результатов при разработке технологии получения наноструктурированных материалов с заранее заданными свойствами, и чувствительных элементов газовых сенсоров на их основе.

Заклччение:

Выполненная выпускником магистерская диссертация полностью соответствует техническому заданию. Степень соответствия подготовленности выпускника отвечает требованиям к результатам освоения программы магистратуры ФГОС ВО по направлению 11.04.04 «Электроника и нанoeлектроника». На основании вышеизложенного считаю, что магистерская диссертация заслуживает оценки «отлично», а её автор, Бакаев Н.С., присвоения квалификации «магистр» по направлению подготовки 11.04.04 «Электроника и нанoeлектоника».

«11» июня 2024 г.

Руководитель



Игошина С.Е.

Рецензия

на магистерскую диссертацию

студента гр. 22ПДм1 факультета ИТЭ

направление подготовки 11.04.04 – Электроника и нанoeлектроника

Бакаева Никиты Сергеевича

На тему: «Исследование влияния формы нанокomпозитов на основе металлооксидов на их энергетический спектр»

Целью рецензируемой работы является комплексное исследование энергетического спектра квантовых точек на основе металлооксидов различной геометрии.

Исследование влияния формы нанокomпозитов на основе металлооксидов ZnO и SnO_2 на их энергетический спектр является важной областью в нанотехнологиях и материаловедении. Понимание энергетического спектра нанокomпозитов может привести к разработке более эффективных материалов для применения в различных областях, таких как электроника и энергетика.

Исследование форм (кубической, сферической, цилиндрической, полусферической) нанокomпозитов на основе металлооксидов может включать анализ их структуры, морфологии, размеров частиц и поверхности. Эти параметры могут определять квантово-механические свойства материала, такие как размерный эффект, дискретный спектр энергии носителей заряда.

Изучение энергетического спектра нанокomпозитов позволяет определить оптические и электронные свойства и их зависимость от формы и структуры, что может привести к разработке новых материалов с улучшенными свойствами, которые позволят создавать более эффективные устройства и технологии в различных областях.

Работа Бакаева Н.С. состоит из введения, 4 разделов, заключения, списка использованных источников, включающее множество современных изданий, статей и патентов. Тема исследования автором раскрыта полностью.

Магистрантом были верно определены задачи необходимые для достижения поставленной цели.

В целом магистерская диссертация Бакаева Никиты Сергеевича представляет собой самостоятельное, логически завершенное исследование, содержащее постановку и разрешение теоретических и практических задач.

Автором обоснована актуальность темы исследования на основе изучения научной литературы, патентов и т.д. Краткие выводы, содержащиеся в конце работы, логически следуют из излагаемого материала и позволяют получить краткую информацию об основных положениях диссертации.

На основании изложенного можно отметить высокий уровень подготовки автора работы, наличие навыков самостоятельно решать технические задачи. Диссертация Бакаева Никиты Сергеевича в целом выполнена на высоком техническом уровне и заслуживает оценки «отлично», а его автор присуждения квалификации магистр по направлению 11.04.04 «Электроника и микроэлектроника» по профилю «Нано- и микроэлектроника».

Рецензент

к.т.н., директор

ООО «РАСТ+»



Ю.В. Перекусихин

