

УДК 542.98

О.М. Галайченко

Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків

ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ ТИПУ КВАНТОВО-РОЗМІРНИХ СТРУКТУР – РЕАГЕНТІВ ЕЛЕКТРОХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО СЕНСОРНОГО ПРИСТРОЮ*

В даній роботі проведено квантово-хімічні дослідження структурних, електронних та енергетичних параметрів квантових точок (КТ), що виступають як реагент на молекулу-аналіт – маркер туберкульозного процесу. Проведено аналіз типів квантового обмеження та вибір КТ, котра буде моделюватися. Оптимізація геометрії КТ проводилася методом самоузгодженого поля розширеного Хартрі-Фока використовуючи напівемпіричний метод MNDO. Наводяться дані розрахунків параметрів напівпровідникової квантової точки в залежності від зміни її розміру.

квантова точка, маркер, квантове обмеження, екситон бора, енергетичні рівні, мікрокристаліт

Вступ

Сьогодні однією з глобальних проблем для України та інших країн світу є туберкульоз – захворювання, котре є лідируючим за смертністю. Існуючі та широко використовувані методи діагностики (мікробіологічні, рентгенологічні, флюорографічні, генодіагностика, туберкулінодіагностика [1]) не завжди дають коректні результати та, й загалом, відбирають значну кількість часу та дорогих реактивів. Лікарів-клініцистів на протязі останнього десятиліття турбує питання швидкої та ранньої діагностики цього захворювання з метою виявлення носіїв бактерії *M. tuberculosis* та запобігання її розповсюдження серед усіх верств населення.

В рамках роботи, що проводиться, пропонується розробка методу та електрохемілюмінесцентного сенсорного пристрою на базі квантово-розмірних структур для ранньої діагностики маркерів туберкульозного процесу [2, 3]. Отже, метою даної роботи є проведення розрахунків електронних властивостей КТ (мікрокристаліту) для визначення залежності зміни її енергетичних параметрів від розміру з ціллю підбору під специфічну молекулу аналіту – маркер туберкульозного процесу. В рамках запропонованої роботи в якості квантово-розмірної структури було обрано напівпровідникові сферичні квантові точки, що володіють достатньою кількістю позитивних якостей, які значно превалюють над використовуваними раніше органічними люмінофорами. Спектр застосування КТ досить широкий – світловипромінюючі діоди, напівпровідникові лазери, одноелектронні транзистори, фотодинамічна терапія, маркування патологічних областей, візуалізація клітин та бактерій тощо [4 – 7].

Теоретичний підхід

КТ представляє собою сферичний напівпровідниковий мікрокристаліт розміри якого варіюють в

*Робота виконана при підтримці міжнародного проекту УНТЦ 4180 (керівник проекту д.ф.-м.н., проф. Рожницький М.М.)

діапазоні 1 ÷ 20 нм тобто до складу входить від сотень до тисяч атомів. Виходячи з нанометрових розмірів, електричні, оптичні та фізичні властивості даних КТ суттєво відрізняються від властивостей об'ємних напівпровідників. Розмір структури обмежує радіус екситону Бора зв'язаної електронно-діркової пари, що й призводить до зміни вище названих властивостей. Однією з характеристик КТ є квантове обмеження електронів, котре модифікує щільність станів, котра в свою чергу призводить до дискретизації енергії, а також збільшенню відстані між енергетичними рівнями в КТ (рис. 1).

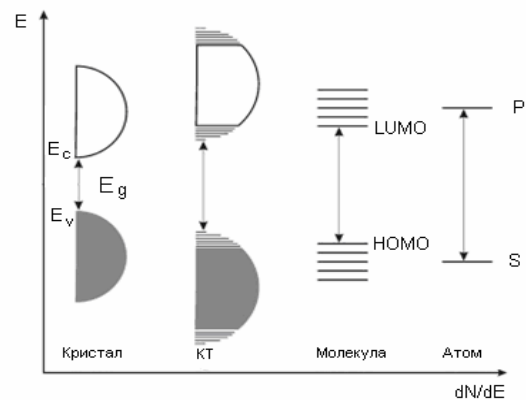


Рис. 1. Схематична діаграма щільності станів в валентній зоні (E_v) та зоні провідності (E_c) для атомів, молекул, нанокристалів та об'ємних кристалів

В [8] класифікували обмеження за трьома граничними випадками.

А. Слабкий режим обмеження ($R \gg a_B$).

Даний режим є актуальним, коли радіус R КТ в декілька разів більший радіусу екситону Бора a_B .

В даному випадку квантування поступального руху екситону може бути описаним як одна незаряджена частинка з масою M в сферичній потенціальній ямі

$$M = m_e^* + m_h^*,$$

де m_e^* , m_h^* – ефективна маса електрону та дірки від-

повідно.

Б. Середній режим обмеження ($a_e > R > a_h$).

Середній режим обмеження в КТ відповідає ситуації, коли борівський радіус електрона $a_e = \hbar^2 \epsilon / (e^2 m_e^*)$ є більшим, аніж дірки $a_h = \hbar^2 \epsilon / (e^2 m_h^*)$.

В даному випадку дірка рухається в середину потенційної ями швидше за електрон та локалізується в центрі КТ.

В. Сильний режим обмеження $R \ll a_B$.

В даному випадку розмір КТ менше, ніж a_B . Тому, кінетична енергія електрона та дірки набагато більша, ніж енергія зв'язування екситону. Обмежені електрони та дірки не мають зв'язаного стану подібно до екситону. І як результат, спектр поглинання трансформується в набір дискретних смуг [8]. Оскільки подібні КТ мають достатньо високу інтенсивність оптичного випромінювання, то це робить їх багатообіцяючими для нано- та оптоелектронних пристроїв [8].

Розрахунок основного енергетичного стану базується на апроксимації ефективної маси чи на апроксимації зв'язку [9]. Критерієм при розрахунку, базуючись на апроксимації ефективної маси, є ефективний радіус Бора (табл. 1).

Кауаніта запропонував визначення енергії забороненої зони для напівпровідникових мікрокристалітів з розмірами рівними або меншими, аніж a_B .

$$E_g(R) = E_{g0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1,786e^2}{\epsilon R} - \frac{0,124e^4}{\hbar^2 \epsilon^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right]^{-1}$$

де E_{g0} – ширина забороненої зони об'ємного напівпровідника; \hbar – постійна Планка; R – радіус КТ; e – заряд електрону; ϵ – діелектрична постійна напівпровідника.

В результаті проведених квантово-хімічних розрахунків енергій вищої заповненої та нижчої незаповненої молекулярних орбіталей молекул-аналітів та з урахуванням розглянутого механізму переносу електрона від аніона молекули аналіту до КТ [10] отримано дані, котрі свідчать про необхідний підбір КТ з шириною забороненої зони в межах 5÷7 еВ. Оскільки радіус екситону Бора PbS дорівнює 10 нм і є максимальним серед найбільш поширених напівпровідникових КТ (табл. 1), то об'єктом дослідження був обраний саме він. Для коректного підбору необхідного розміру КТ необхідно визначити залежність енергетичних параметрів обраного типу КТ від його розміру.

Таблиця 1

Радіуси екситонів Бора напівпровідників

Тип напівпровідника	a_B , нм	Тип напівпровідника	a_B , нм
AlAs	4,2	GaN	2,8
CdS	2,8	GaP	6,5
CdSe	4,9	PbS	10,0
CdTe	7,5	ZnSe	3,8

CuCi 0,7

Квантово-хімічні розрахунки

Для розрахунку енергетичних рівнів були використані наступні програмні пакети: PC Gamess, Babel 1.6, HyperChem 7.0 (demo версія).

При моделюванні кристалітів найбільш трудомістким етапом являється побудова та запис даних у вхідний файл. Оскільки кількість атомів в промодельованих кристалітах варіювався від 8 до 1000, то програма HyperChem 7.0 використовувалася на етапі побудови кристалітів, а PC Gamess безпосередньо для розрахунків енергетичних параметрів. Для візуалізації результатів проведених розрахунків була використана програма Babel 1.6, котра дала можливість записати вихідний файл PC Gamess у доступний для візуалізації файл HyperChem 7.0. На рис. 2 наведено промодельовані мікрокристаліти PbS, що складаються з 8, 64, 216 та 512 атомів та мають наступні параметри кубічної кристалічної решітки: $a, b, c = 5,90 \text{ \AA}$.

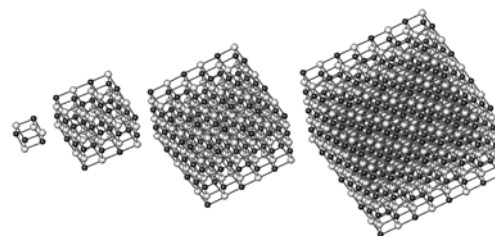


Рис. 2. Мікрокристаліти PbS в залежності від розміру: 1x1x1, 2x2x2, 3x3x3, 4x4x4 відповідно (PbS – світлі атоми, S – темні атоми)

Розрахунки проводилися за допомогою методу розширеного Хартрі-Фока, а також напівемпіричного базисного набору MNDO [11].

Вхідні дані програмного пакету PC Gamess для комірки PbS розміром 1x1x1 мали такий вигляд:

```
$contrl scftyp=rhf runtyp=energy coord=zmtmpc nosym=1
maxit=25000 $end
$system memory=20000000 timlim=30 mwords=50 $end
$basis gbasis=mndo $end
$guess guess=huckel $end
$eldens ieden=1 $end
$data
PbS
C1
Pb 0000.0000 0 0000.0000 0 0000.0000 0 0 0 0
Pb 00004.1860 1 0000.0000 0 0000.0000 0 1 0 0
Pb 00004.1860 1 00059.9999 1 0000.0000 0 1 2 0
Pb 00004.1860 1 00059.9999 1 00289.4712 1 1 2 3
S 00002.9600 1 00044.9999 1 00054.7356 1 1 2 3
S 00002.9600 1 00089.9999 1 00324.7356 1 1 2 3
S 00002.9600 1 00044.9999 1 00179.9999 1 1 2 5
S 00002.9600 1 00089.9999 1 00089.9999 1 2 1 5
$end
```

(\$contrl – група, яка задає хімічні дані, котрі є керуючими; в даній групі описано основні команди, що стосуються безпосередньо методу розрахунку (scftyp), типу розрахунку (runtyp), способу запису молекули (coord), визначення симетрії (nosym), а також кількості ітерацій (maxit). Кожна група обов'язково закінчується словом \$end. \$system – група, котра забезпечує загальне керування інформацією щодо операцій, виконуваних комп'ютером: memory – використовувана пам'ять, timlim – часовий ліміт, mwords – максимальна копіювальна пам'ять, котру виконуваний розрахунок може використовувати. \$basis – група, де задається базовий набір: gbasis – назва базового набору. \$eldens – група, в котрій задається електронна щільність:

іден=1 – розрахунок електронної щільності. \$data – група, що задає базовий набір молекули. C1 – запис симетрії кристаліту).

Змінюючи розмір мікрокристаліту (рис. 2) в результаті розрахунків отримані данні, що занесені до табл. 2 та побудовано графік залежності (рис. 3).

Таблиця 2
Результати квантово-хімічного моделювання

Елементарна комірка	E_v , eV	E_c , eV	E_g , eV
1x1x1	-8,81	-1,38	7,43
2x2x2	-7,69	-1,694	6,00
3x3x3	-7,20	-1,67	5,53
4x4x4	-6,96	-1,62	5,33

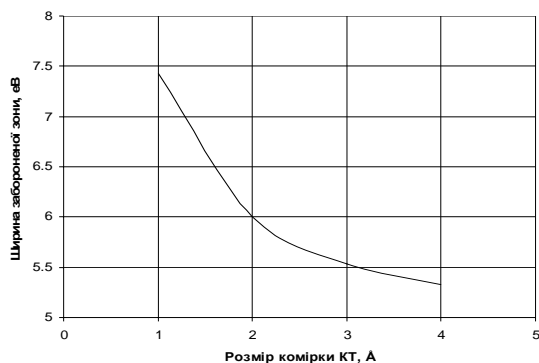


Рис. 3. Залежність ширини забороненої зони КТ від її розміру

Як видно із табл. 2 та рис. 3, розрахунки підтверджують математичну модель визначення ширини забороненої зони КТ для сильного квантового обмеження.

Висновки

В роботі проведено квантово-хімічне моделювання напівпровідникового мікрокристаліту PbS з ціллю визначення залежності зміни енергетичних параметрів від його розміру.

Спираючись на проведене моделювання, а також визначені енергетичні рівні молекул-аналітів [10] можна здійснювати цілеспрямований підбір розміру КТ PbS, використовуючи модель апроксимації ефективної маси, найбільш ефективну для

отримання максимального аналітичного електрохемілюмінесцентного сигналу у даній парі реагент (КТ)-аналіт (маркер туберкульозного процесу).

Список літератури

1. «Інструкція з бактеріологічної діагностики туберкульозної інфекції», Наказ МОЗУ №45 від 6.02.2002 р.
2. Галайченко Е.Н., Рожницький Н.Н. Электрохемілюмінесцентный сенсор с полупроводниковыми квантово-размерными структурами для детектирования маркеров туберкулеза // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – X. – 2007. – С. 35-38.
3. Галайченко О.М., Потейко П.І., Рожницький М.М. Роль сучасних напівпровідникових квантово-розмірних структур та середньомолекулярних речовин у діагностиці туберкульозу легень // Медицина и ... – X. – 2007. – С. 41-43.
4. Кульбачинский В.А. Полупроводниковые квантовые точки // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т 7, № 4. – С. 98-104.
5. Savvas C. Makrides, Christina Gasbarro, Job M. Bello. Bioconjugation of quantum dot luminescent probes for Western blot analysis // BioTechniques. – 2005. – Vol. 39. – № 4. – P. 501-505.
6. Alivisatos P. Colloidal quantum dots. From scaling laws to biological applications // Pure Appl. Chem. – 2000. – Vol. 72. – № 1-2. – P. 3-9.
7. Асеев А.Л. Наноматериалы и нанотехнологии для современной полупроводниковой электроники // Российские нанотехнологии. – 2006. – № 1. – С. 97-110.
8. Bednarek S., Szafran B., Lis K., Adamowski J. Modeling of electronic properties of electrostatic quantum dots // Physical Review B. – 2003. – № 68. – P. 155333.
9. Ekimov A.I., Efros A.L., Onushchenko A.A., Solid State Commun. – 1985. – 56. – 921.
10. Галайченко О.М. Квантово-хімічні розрахунки параметрів молекул-аналіту // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – X. – 2008. – № 1/2 (31). – С. 7-9.
11. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. – М.: Солон-Пресс, 2005. – 536 с.

Надійшла до редколегії 27.02.2008

Рецензент: д-р техн. наук, проф. О.Є. Стрельницький, ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут», Харків.

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ТИПА КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР – РЕАГЕНТОВ ЭЛЕКТРОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО СЕНСОРНОГО УСТРОЙСТВА

Галайченко Е.Н.

Проведено квантово-химическое исследование структурных, электрических и энергетических параметров квантовых точек (КТ), которые выступают в роли реагента на молекулу-аналит – маркер туберкулезного процесса. Проведено анализ типов квантового ограничения и выбор КТ, которая будет моделироваться. Оптимизация геометрии КТ проводилась методом самосогласованного поля расширенного Хартри-Фока, используя полуэмпирический метод MNDO. Наводятся данные расчетов параметров полупроводниковой квантовой точки в зависимости от изменения ее размера.

Ключевые слова: квантовая точка, маркер, квантовое ограничение, экситон бора, энергетические уровни, микрокристаллит.

SUBSTANTIATION OF A CHOICE OF TYPE QUANTUM-DIMENSIONAL STRUCTURES – REAGENTS OF ELECTROCHEMILUMINESCENCE SENSOR INSTRUMENT

Galaichenko O.N.

In the work was quantum-dimensional research of structural, electric and energy parameters of quantum dots (QD) is carried out. QDs are reagent on a molecule-analite - a marker of tubercular process. It is carried out the analysis of types of quantum confinement and choice QD which will be modelled. Optimisation of geometry QD was spent by a method of the self-consistent field expanded Hartri-Fok, using semiempirical method MNDO. The dates of semiconductive QD calculation depending on change of its size are presented.

Keywords: quantum dot, marker, quantum confinement, bohr's exciton, energy levels, microcrystallite.