1.2.2 ***МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ И КОМПЛЕКСЫ ПРОГРАММ***

MATHEMATICAL MODELING, NUMERICAL METHODS AND COMPLEX PROGRAMS

DOI: 10.33693/2313-223X-2023-10-1-128-137

Атомная и электронная структура квантовых точек на основе CdSe

В.Г. Заводинский[a] ©, О.А. Горкуша[b] ©

Хабаровское отделение Института прикладной математики ДВО РАН, г. Хабаровск, Российская Федерация

[a] E-mail: vzavod@mail.ru

[b] E-mail: o_garok@rambler.ru

Аннотация. В рамках теории функционала плотности выполнены сравнительные расчеты полной энергии и электронных состояний наночастиц Cd_nSe_n со структрой трех типов: вюрцит, сфалерит и NaCl. Показано, что при $n \leq 72$ энергетически выгодно формирование структуры типа NaCl. Однако экстраполяция величин энергии, приходящейся на пару атомов Cd–Se, показывает, что при $n > 130$ (что соответствует размеру около 2 нм) частицы со структурой типа «вюрцит» могут быть более выгодны, чем частицы со структурой NaCl. Исследована электронная структура наночастиц Cd_nSe_n, Cd_nS_n и Zn_nS_n, а также квантовых точек CdSe/CdS и CdSe/CdS/ZnS. Показано, что оболочка ZnS не только увеличивает ширину запрещенной зоны квантовой точки, но и существенно повышает интенсивность ее излучения за счет появления электронных состояний вблизи запрещенной зоны.

Ключевые слова: наночастицы, селенид кадмия, квантовые точки, энергетическая щель, люминесценция

ССЫЛКА НА СТАТЬЮ: Заводинский В.Г., Горкуша О.А. Атомная и электронная структура квантовых точек на основе CdSe // Computational Nanotechnology. 2023. Т. 10. № 1. С. 128–137. DOI: 10.33693/2313-223X-2023-10-1-128-137

DOI: 10.33693/2313-223X-2023-10-1-128-137

Atomic and electronic structure of quantum dots on the basis of CdSe

V.G. Zavodinsky[a] ©, O.A. Gorkusha[b] ©

Institute of Applied Mathematics of the Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, Russian Federation

[a] E-mail: vzavod@mail.ru

[b] E-mail: o_garok@rambler.ru

Abstract. Within the framework of the density functional theory, comparative calculations of the total energy and electronic states of Cd_nSe_n nanoparticles with a structure of three types: wurtzite, sphalerite and NaCl were performed. It has been shown that for $n \leq 72$, the formation of a NaCl type structure is energetically favorable. However, extrapolation of the energy values per Cd–Se atom pair shows that for $n > 130$ (corresponding to a size of about 2 nm), wurtzite-type particles can be more advantageous than particles with the NaCl structure. The electronic structure of Cd_nSe_n, Cd_nS_n, and Zn_nS_n nanoparticles, as well as CdSe/CdS

and CdSe/CdS/ZnS quantum dots, has been studied. It is shown that the ZnS shell not only increases the band gap of a quantum dot, but also significantly increases the intensity of its emission due to the appearance of electronic states near the band gap.

Key words: nanoparticles, cadmium selenide, quantum dots, energy gap, luminescence

FOR CITATION: Zavodinsky V.G., Gorkusha O.A. Atomic and electronic structure of quantum dots on the basis of CdSe. *Computational Nanotechnology*. 2023. Vol. 10. No. 1. Pp. 128–137. (In Rus.) DOI: 10.33693/2313-223X-2023-10-1-128-137

1. ВВЕДЕНИЕ

Селенид кадмия интересен тем, что в объемном состоянии он обладает запрещенной зоной, сопоставимой с энергией фотонов видимого света (1,7–1,8 эВ). К настоящему времени имеется большой ряд работ (например, [1–19]), в которых описаны электронные свойства квантовых точек на основе наночастиц CdSe, которые могут быть использованы как элементы оптичеких систем высокого разрешения. В частности, рентгеноструктурный анализ свидетельствует [19], что структура наночастиц CdSe с размерами 2,8, 4,1 и 5,6 нм является вюрцитообразной, а величины энергетической щели E_{gap} у этих частиц равны, соответственно 2,5, 2,2 и 2,0 эВ. В работе [18] исследована теоретически электронная структура частиц CdSe размером от 0,5 до 2 нм со структурой типа NaCl и вюрцит и получены величины E_{gap} в пределах 1,7–3,7 эВ в зависимости от использованного приближения для обменно-корреляционнго взаимодействия и от размера частиц. При этом сообщается, что у частиц типа «вюрцит» ширина щели уменьшается с ростом размера частиц, а у частиц типа NaCl – растет. Авторы работы [18] приводят также результаты сравнения величин полной энергии частиц $Cd_{32}Se_{32}$ со структурой вюрцит и NaCl. По их расчетам выгодной является структура «вюрцита», однако разница энергии настолько мала (0,01 эВ на пару атомов Cd–Se), что авторы сами сомневаются в достоверности своих результатов. Таким образом, вопрос о том, какова структура малых наночастиц CdSe (вюрцит или NaCl) остается открытым. Представляет интерес также исследовать, как влияет на электронную структуру наночастиц CdSe покрытие их оболочками CdS и ZnS и прояснить механизм этого влияния. Именно этим задачам посвящена наша работа.

2. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Селенид кадмия в кристаллическом состоянии обладает двумя устойчивыми структурами: гексагональный вюрцит (w-CdSe) и кубический сфалерит (s-CdSe), а при высоких давлениях он может существовать еще и со структурой типа NaCl. Поскольку на наномасштабном уровне возможны изменения энергетических преференций, мы исследовали наночастицы всех трех структурных модификаций.

Моделирование проводилось с использованием пакета FHI96md [20], основанного на теории функционала плотности [21] и псевдопотенциальном подходе. Псевдопотенциалы генерировались с помощью пакета FHI98pp [22] и тестировались на расчетах кристаллов w-CdSe и s-CdSe с получением параметров решетки и ширины запрещенной зоны, близких к экспериментальным величинам. Мы сопоставляли результаты, получаемые в приближениях локальной плотности (LDA) [23; 24] и градиентной добавки (GGA) [25], а также сравнивали эффективность псевдопотенциалов, получаемых по схемам Hamman [26] и Troullier-Martins (TM) [27], и сделали вывод, что для данного материала наилучшие результаты получаются в сочетании LDA-TM.

Особое внимание было уделено выбору псевдопотенциала для атомов Cd. Дело в том, что атом кадмия обладает заполненной *d*-оболочкой (10 электронов), поверх которой (в энергетическом смысле) находятся 2 *s*-электрона. Обычно для *d*-элементов (например для Cu, Ag, Au) используются псевдопотенциалы, получаемые путем включения *d*-электронов в число валентных. В нашем случае оказалось, что электронная структура наночастиц CdSe лучше описывается псевдопотенциалом кадмия, сформированным для двух валентных *s*-электронов (*d*-электроны остаются в остове и дают вклад в псевдопотенциал). Забегая вперед, отметим, что для частиц одного и того же размера двухэлектронный псевдопотенциал дает энергетическую щель более широкую (т.е. более близкую к реальности), чем 12-электронный псевдопотенциал. Кроме того, исключение из рассмотрения *d*-электронов позволяет использовать меньшую энергию обрезания набора плоских волн (20 ридберг вместо 40), что существенно ускоряет расчеты и позволяет исследовать более крупные частицы, поэтому мы сделали выбор в пользу Cd-псевдопотенциала с двумя валентными электронами. 12-электронный псевдопотенциал использован нами в некоторых случаях только для сравнения.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Энергетика наночастиц CdSe

Чтобы выяснить, какой тип структуры является наиболее выгодным для малых наночастиц CdSe, мы сравнили величины энергии стехиометрических частиц с различной структурой (вюрцит, сфалерит и NaCl) и с различным количеством атомов, вычисленные с учетом релаксации атомных конфигураций. Оказалось, что релаксация слабо изменяет структуру частиц типа NaCl, и величина энергии, приходящаяся

на пару атомов Cd–Se, однозначно определяется размером частицы (количеством атомов), а сами частицы представляют собой фрагменты кубического кристалла. Структура частиц типа вюрцит в процессе релаксации изменяется существенно, и эти изменения зависят не только от количества атомов, входящих в частицу, но от ее начальной конфигурации. Поэтому мы рассмотрели три варианта конфигураций вюрцитоподобных частиц, схемы устройства которых представлены на рис. 1. Частицы типа сфалерит также были рассмотрены (для полноты исследования), хотя их электронная структура не обладает энергетической щелью и с точки зрения полупроводниковой электроники они не представляют интереса.

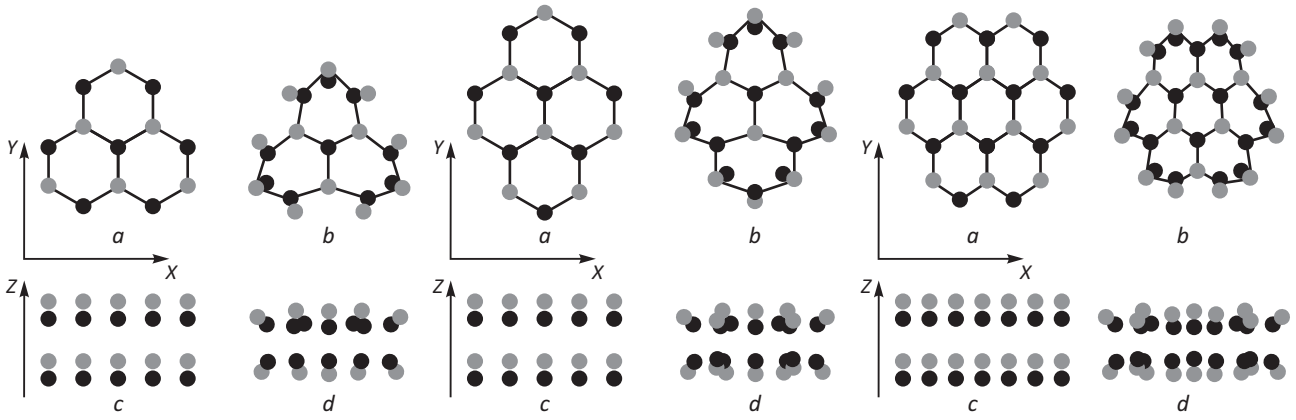

Рис. 1. Схемы устройства исследованных частиц Cd_nSe_n со структурой «вюрцит». Показаны схемы частиц минимальных размеров: левая панель (вариант 1) – $Cd_{13}Se_{13}$, центральная панель (вариант 2) – $Cd_{16}Se_{16}$, правая панель (вариант 3) $Cd_{24}Se_{24}$. Остальные частицы получаются добавлением соответствующего числа слоев по оси *Z*:

a и *b* – вид сверху (в плоскости *XY*); *c* и *d* – вид с боку (вдоль оси *Z*). Варианту 1 соответствуют частицы с *n* = 13, 26, 39, 52; варианту 2 – частицы с *n* =16, 32, 48, 64; варианту 3 – частицы с *n* = 24, 48, 72. Черные шары изображают атомы Cd, серые – атомы Se. В каждой панели левые рисунки показывают стартовые конфигурации, правые демонстрируют изменение расположения атомов в результате релаксации

Fig. 1. The structure schemes of the studied $(CdSe)_n$ particles with the “wurtzite” structure; the numbers 1, 2, and 3 are the numbers of options. Schemes of particles of minimum sizes are shown: $(CdSe)_{13}$ for option 1; $(CdSe)_{16}$ for option 2); $(CdSe)_{24}$ for option 3. The remaining particles are obtained by adding the appropriate number of layers along the *Z*:

a and *b* are views from above (in the *XY* plane); *c* and *d* are side views (along the *Z* axis). Option 1 corresponds to particles with *n* = 13, 26, 39, 52; option 2 means particles with *n* = 16, 32, 48, 64, 80; option 3 means particles with *n* = 24, 48, 72. Black spheres represent Cd atoms, gray spheres represent Se atoms. In each panel, the left figures show the starting configurations, the right ones show the changed arrangement of atoms as a result of relaxation

Из рис. 1 видно, что атомная структура частиц w-CdSe претерпевает существенное изменение в процессе релаксации. Наиболее значительно изменяется расположение атомов кадмия: наружные атомы Cd сдвигаются в промежуток между слоями Se. Кроме того, происходят также заметные смещения атомов в латеральном направлении. Отметим также, что в результате релаксации в целом происходит уменьшение межатомных расстояний, что согласуется с результатами рентгеноструктурных исследований наночастиц w-CdSe [19].

На рис. 2 представлены результаты вычисления энергии наночастиц CdSe со структурами типа вюрцит, сфалерит и NaCl.

Из рис. 2 видно, что при малых размерах наночастиц энергетически выгодны частицы со структурой NaCl. Однако зависимости энергии частиц от их размера таковы, что при некотором критическом размере выгоднее оказываются частицы типа вюрцит. К сожалению, мы не имели технической возможности провести вычисления для частиц с числом пар более 72, поэтому мы сделали экстраполяцию наших результатов, используя экспоненциальные функции, ход которых также представлен на рис. 2.

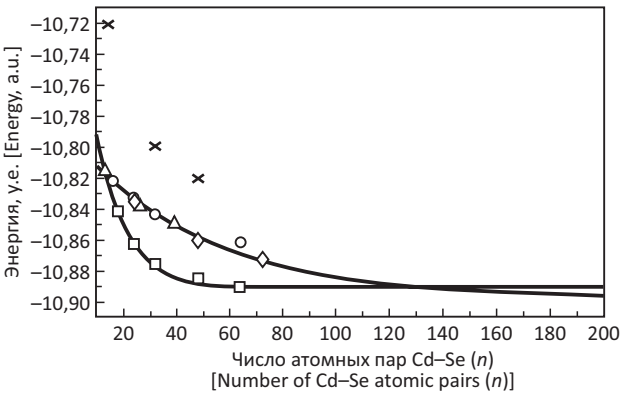

Рис. 2. Энергия, приходящаяся на пару атомов Cd–Se в наночастицах Cd_nSe_n как функция количества пар атомов *n*:

квадраты – результаты для частиц типа NaCl; кресты – результаты для частиц типа сфалерит. Остальные данные соответствуют частицам со структурой вюрцит: треугольники – вариант 1, кружки – вариант 2, ромбы – вариант 3. Сплошные кривые – экстраполяция с помощью экспоненциальных функций

Fig. 2. Energy per Cd–Se atom pair in Cd_nSe_n nanoparticles as a function of the number of atom pairs *n*:

the squares are the results for particles of the rock-salt type; the crosses are the results for sphalerite type particles. The remaining data correspond to particles with the wurtzite structure: triangles is variant 1, circles is variant 2, rhombuses is variant 3. Solid curves is extrapolation using exponential functions

Пересечение хода этих функций показывает, что вюрцитоподобные наночастицы становятся энергетически выгодными при количестве пар атомов Cd–Se около 130, что соответствует размеру примерно 2 нм (в зависимости от формы). Это согласуется с тем, что в работе [19] наблюдались частицы со структурой типа вюрцит с размерами 2,8 нм и больше. Отметим, что из общей последовательности варианта 1 выпадает случай n = 52: энергия не понижается по сравнению с частицей предыдущего размера. Это признак того, что слишком удлиненные частицы такого вида энергетически невыгодны.

3.2. Электронная структура наночастиц CdSe

Расчеты показали, что электронная структура наночастиц селенида кадмия разных типов (сфалерит, вюрцит и NaCl) весьма отличаются друг от друга. Для примера на рис. 3 представлены электронные спектры частиц $Cd_{32}Se_{32}$ всех трех типов, построенные путем размытия энергетических уровней центрированными на них функциями Гаусса. Главное отличие заключается в том, что спектр электронных состояний частицы типа сфалерит имеет металлоподобный характер с высокой плотностью состояний на уровне Ферми, в то время как частицы со структурой вюрцит и NaCl обладают полупроводниковыми свойствами с энергетической щелью около 2,7 эВ. Спектры частиц типов вюрцит и NaCl в свою очередь отличаются друг от друга положением и интесивностью пиков занятых и свободных состояний.

3.3. Наночастицы типа вюрцит (w-CdSe)

Выше отмечалось, что энергетика наночастиц CdSe типа вюрцит существенно зависит от формы частицы. То же самое можно сказать и об их электронной структуре.

На рис. 4, 5, 6 представлены спектры электронных состояний для трех вариантов построения частиц Cd_nSe_n типа «вюрцит».

Из этих рисунков видно, что все исследованные частицы типа вюрцит характеризуются полупроводниковой электронной структурой с шириной щели 2–3 эВ. На рис. 4 продемонстрировано, что расчет с использованием 12-валентного псевдопотенциала для атома Cd дает для частицы $Cd_{13}Se_{13}$ электронную структуру, сходную с той, которая получается при использовании 2-валентного псевдопотенциала, однако ширина энергетической щели при этом получается существенно меньше: 1,8 вместо 3,3 эВ.

Сопоставление рис. 4, 5 и 6 показывает, что ширина щели у частиц различной формы изменяется с увеличением частицы по-разному. Для более наглядного анализа мы представили эти данные на рис. 7 и на этом же рисунке для сравнения привели подобные зависимости для частиц типа NaCl.

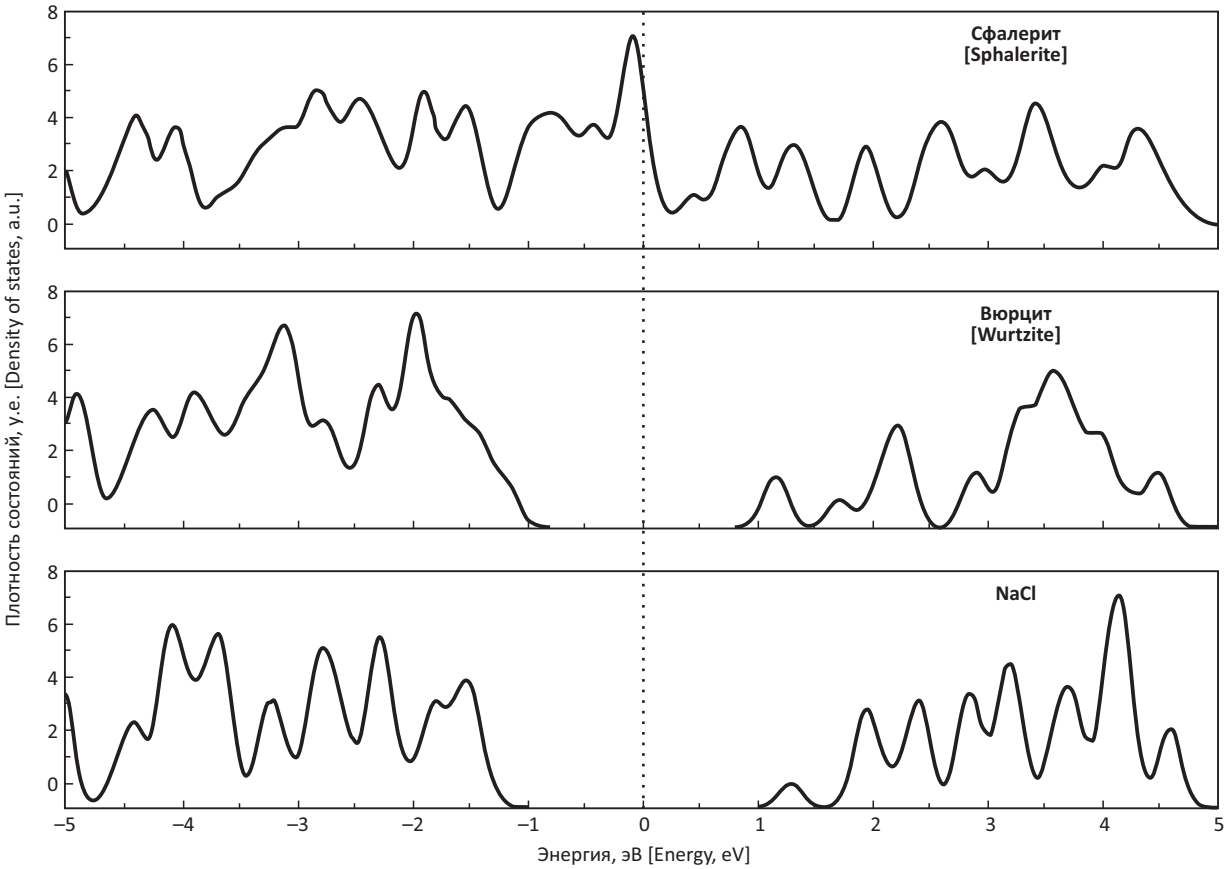

Рис. 3. Электронная структура частиц $Cd_{32}Se_{32}$ трех типов структуры. Вертикальная точечная линия – уровень Ферми

Fig. 3. Electronic structure of $Cd_{32}Se_{32}$ particles of three types of structure. The vertical dotted line is the Fermi level

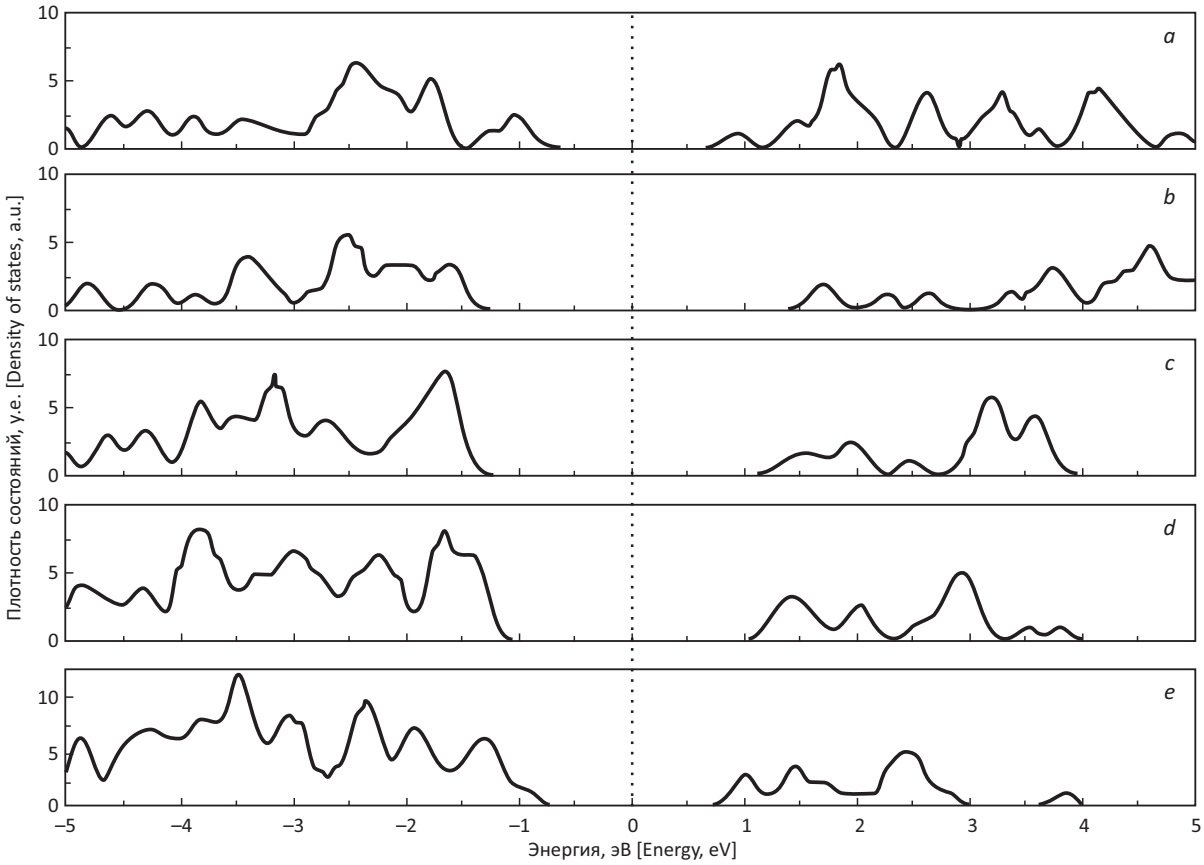

Рис. 4. Электронная структура наночастиц Cd_nSe_n со структурой типа вюрцит (вариант 1)

По слоям: а – n = 13 (12 валентных электронов); b – n=13 (2 валентных электрона); с – n = 26; d – n = 39; e – n = 52.
Вертикальная точечная линия показывает положение уровня Ферми

Fig. 4. Electronic structure of Cd_nSe_n nanoparticles with a wurtzite type structure (option 1)

By layers: a – n = 13 (12 valence electrons); b – n = 13 (2 valence electrons); c – n = 26; d – n = 39; e – n = 52.
The vertical dotted line shows the position of the Fermi level

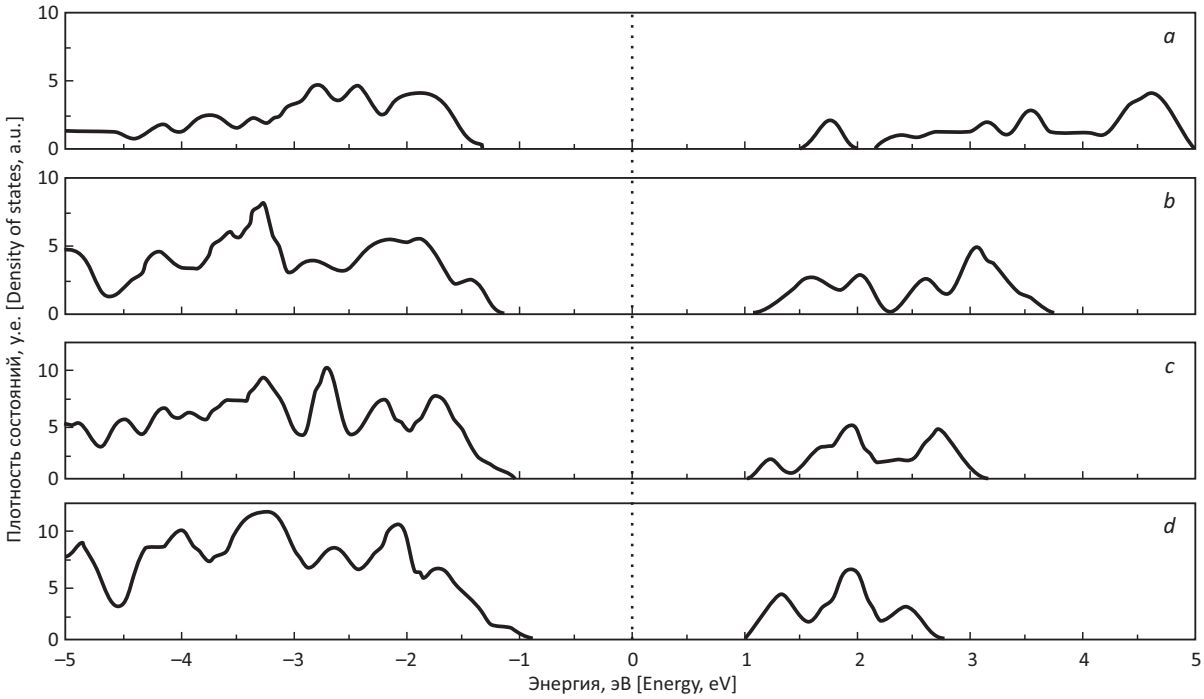

Рис. 5. Электронная структура наночастиц Cd_nSe_n со структурой типа вюрцит (вариант 2)

По слоям: а – n = 16; b – n = 32; с – n = 48; d – n = 64. Вертикальная точечная линия показывает положение уровня Ферми

Fig. 5. Electronic structure of Cd_nSe_n nanoparticles with a wurtzite type structure (option 2)

By layers: a – n = 16; b – n = 32; c – n = 48; d – n = 64. The vertical dotted line shows the position of the Fermi level

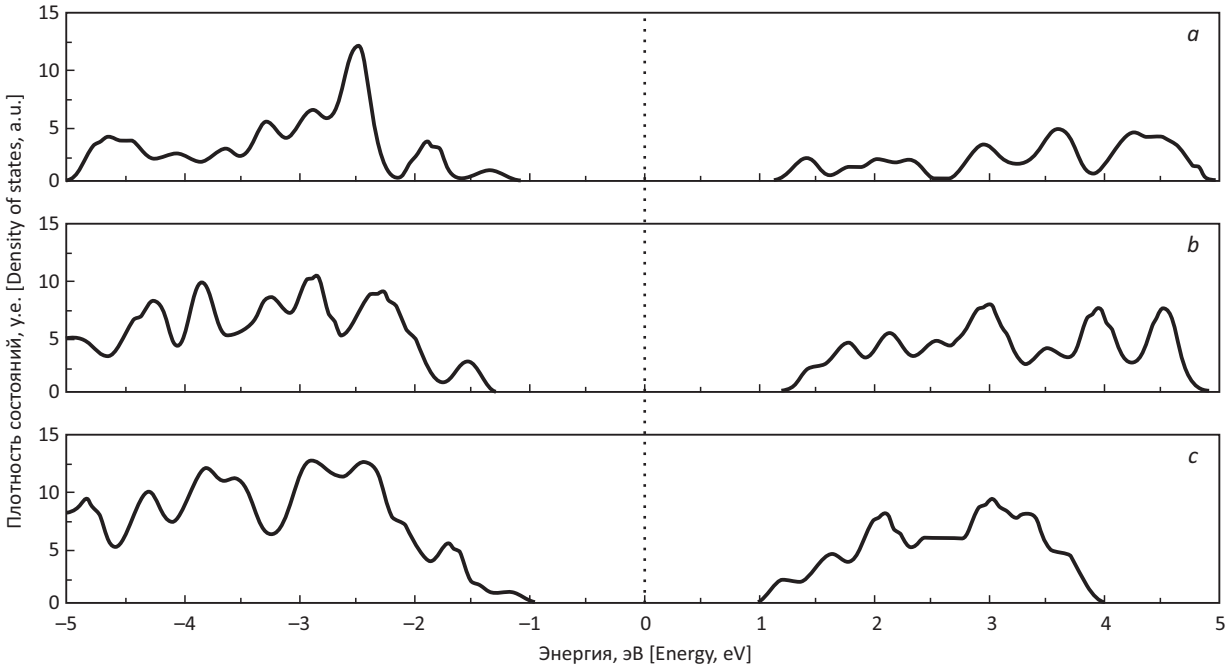

Рис.6. Электронная структура наночастиц Cd_nSe_n со структурой типа вюрцит (вариант 3)

По слоям: a – n = 24; b – n = 48; c – n = 72. Вертикальная точечная линия показывает положение уровня Ферми

Fig. 6. Electronic structure of Cd_nSe_n nanoparticles with a wurtzite type structure (option 3)

By layers: a – n = 24; b – n = 48; c – n = 72. The vertical dotted line shows the position of the Fermi level

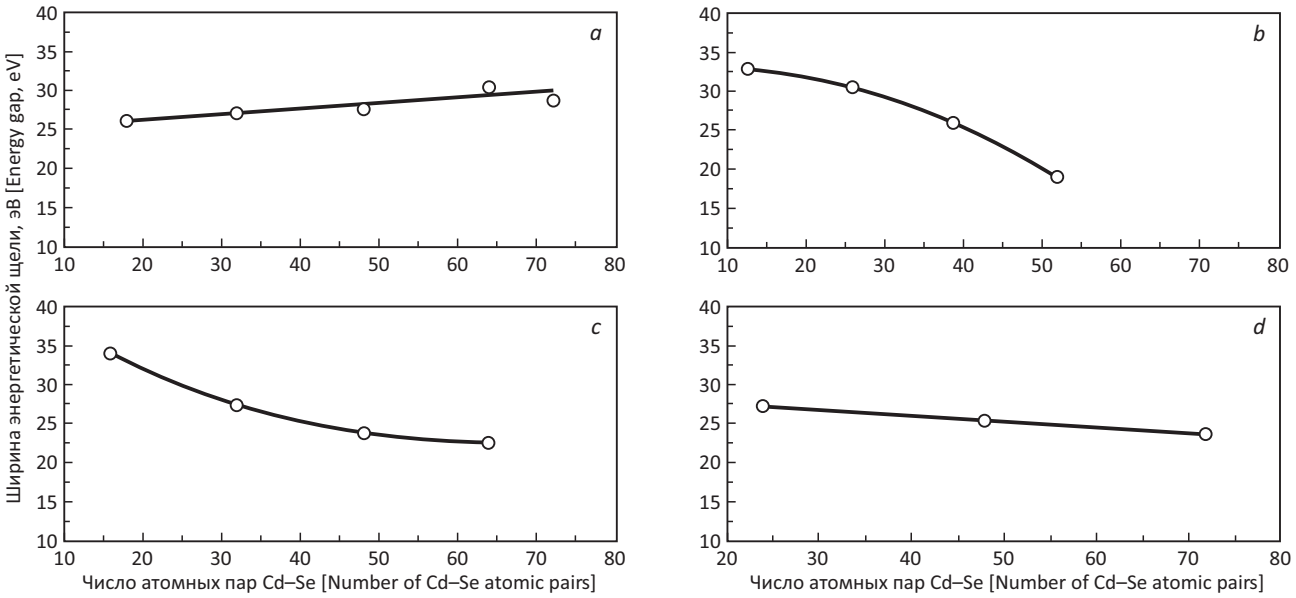

Рис. 7. Зависимость ширины энергетической щели от размера частиц

По слоям: a – частицы типа NaCl; остальное частицы типа вюрцит: b – вариант 1; c – вариант 2; d – вариант 3

Fig. 7. Dependence of the energy gap width on the particle size

By layers: a – results for particles of the rock-salt type; the rest layers present results for particles of the wurtzite type: b – option 1; c – option 2; d – option 3

Легко видеть, что в случае частиц типа вюрцит наблюдается характерная тенденция уменьшения ширины щели с увеличением размера частицы. Однако у частиц с формой по варианту 1 (панель *b*) ширина щели убывает круто – как ниспадающая парабола, для варианта 2 (панель *c*) зависимость ширины щели от размера можно аппроксимировать отрицательной экспонентой, а в случае варианта 3 ширина щели уменьшается практически линейно. Частицы же типа NaCl (панель *a*) демонстрируют линейный рост ширины щели с увеличением частицы. Таким образом наши результаты согласуются с выводом авторов работы [18] о том, что

у частиц типа вюрцит ширина щели уменьшается с ростом размера частиц, а у частиц типа NaCl – растет, однако мы приводим более детальные данные о том, как величина ширины щели связана с формой частиц.

3.4. Наночастицы CdS и ZnS

Сульфиды кадмия и цинка (CdS и ZnS) являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны 2,4 [28] и 3,6–3,8 [29; 30] , соответственно. Оба вещества существуют, как и CdSe, в форме кристаллов со структурой типа сфалерита, вюрцита и каменной соли. Одним из главных их использований является применение в качестве оболочек при создании квантовых точек, ядром которых служит наночастица CdSe, что позволяет управлять шириной запрещенной зоны и увеличивать интенсивность излучения.

Поскольку мы уже выяснили, что вюрцитная фаза наиболее выгодна для частиц CdSe, мы исследовали частицы CdS и ZnS с этой же структурой и брали для исследования такие же типы частиц, как и изображенные на рис. 1, изменяя лишь геометрические параметры. Как и в случае CdSe атомная структура исследованных частиц претерпевает существенное изменение в процессе релаксации, атомы Cd и Zn смещаются в пространства между слоями серы.

Расчеты электронной структуры показывают, что в согласии с экспериментальными данными [28–33] ширина запрещенной зоны E_{gap} для частиц w-CdS и w-ZnS уменьшается с ростом размера частицы, аналогично тому, как это происходит в случае частиц w-CdSe. В табл. 1 продемонстрированы эти результаты.

Таблица 1

Ширина энергетической щели (эВ) для частиц $(CdSe)_n$, $(CdS)_n$ и $(ZnS)_n$, со структурой типа вюрцит для частиц различного типа
[Energy band width (eV) for the $(CdSe)_n$, $(CdS)_n$ and $(ZnS)_n$ wurzite-type particles for different options of the structure]

	Вариант 1 [Option 1]				Вариант 2 [Option 2]				Вариант 3 [Option 3]		
n	**13**	**26**	**39**	**52**	**16**	**32**	**48**	**64**	**24**	**48**	**72**
$(CdSe)_n$	3,26	2,96	2,55	1,87	3,25	2,72	2,35	2,15	3,00	2,96	2,36
$(CdS)_n$	3,57	3,32	3,16	2,84	3,78	3,54	3,25	3,01	3,74	3,54	3,39
$(ZnS)_n$	4,30	4,12	3,70	3,45	4,56	4,50	4,26	3,92	4,81	4,00	3,52

Из табл. 1 видно, что, в целом, во всех случаях щель уменьшается ростом размера частицы. Отметим также, что величины около 3 эВ типичны для частиц CdS [28], а около 4 эВ – для частиц ZnS [33–35] примерно таких же размеров.

3.5. Слоистые системы

Чтобы понять детали влияния оболочек на электронную структуру квантовых точек с ядром CdSe, мы провели серию расчетов следующих слоистых систем: CdSe/CdS, CdSe/ZnS, и CdSe/CdS/ZnS. Во всех случаях изучаемые системы были образованы добавлением покрывающих слоев к частице $(CdSe)_{48}$ (см. рис. 1, вариант 2, n = 48). Полное число атомов в эти системах равнялось 80, поэтому мы сравнивали их электронную структуру с электронной структурой частиц $(CdSe)_{80}$. Рассчитанные величины ширины энергетической щели представлены в табл. 2.

Мы видим, что E_{gap} возрастает в последовательности систем $(CdSe)_{80}$ – $(CdSe)_{48}/(CdS)_{32}$ – $(CdSe)_{48}/(ZnS)_{32}$ – $(CdSe)_{48}/(CdS)_{16}/(ZnS)_{16}$, как и ожидалось. Однако интерес представляет не только ширина энергетической щели, которая определяет длину волны излучаемого света, но также и интенсивность этого излучения, что требует отдельного изучения, излагаемого ниже.

Таблица 2

Ширина энергетической щели, вычисленная для слоистых систем CdSe/CdS, CdSe/ZdS, CdSe/CdS/ZnS и для наночастицы $(CdSe)_{80}$
[Energy band width calculated for the layered systems CdSe/CdS, CdSe/ZdS, CdSe/CdS/ZnS and for the $(CdSe)_{80}$ nanoparticle]

Наносистема [Nanosystem]	**$(CdSe)_{80}$**	**$(CdSe)_{48}/(CdS)_{32}$**	**$(CdSe)_{48}/(ZnS)_{32}$**	**$(CdSe)_{48}/(CdS)_{16}/(ZnS)_{16}$**
E_{gap}, эВ	1,98	2,28	2,70	3,15

3.6. ИНТЕНСИВНОСТЬ СВЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Интенсивность люминесцентного излучения как результат перехода электронов между состояниями проводимости и валентными состояниями может быть качественно описана суммой кривых Лоренца:

$$I(E) = \sum_{i,j} P_{i,j} \frac{A_{i,j}}{\left(E - \Delta E_{i,j}\right)^2 + \gamma_{i,j}^2}; \qquad P_{i,j} = \exp\left(\frac{\Delta E_{i,j}}{kT}\right), \tag{1}$$

где $\Delta E_{i,j}$ – энергетическое расстояние между состоянием проводимости с номером i и валентным состоянием с номером j; $P_{i,j}$ – вероятность того, что состояние i занято, а состояние j свободно; $A_{i,j}$ и $\gamma_{i,j}$ – параметры, характерные для перехода из состояния I в состояние j-state; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Очевидно, что наибольший вклад в величину интенсивности излучения дают состояния, расположенные вблизи энергетической щели. В табл. 3 мы приводим величины энергии таких состояний для изученных систем.

Главное отличие системы $(CdSe)_{48}/(CdS)_{16}/(ZnS)_{16}$ от других изученных систем заключается в том, что этом случае ближайшие к энергетической щели состояния расположены очень близко друг к другу, а именно: расстояние между уровнями около 0,01 эВ. Другими словами, там имеется высокая плотность электронных состояний. В других случаях соответствующие расстояния лежат в диапазоне 0,03–0,30 эВ. Мы вычислили интенсивности излучения $I(E)$ по формулам (1) для всех изученных систем и привели результаты на рис. 8. Для расчетов мы использовали $A_{i,j}$ = 1,0 и $\gamma_{i,j}$ = 0,1 эВ для всех переходов, и взяли T = 300 K.

Таблица 3

Энергетические состояния (эВ) возле краев запрещенной зоны [Energy states (eV) near band gap edges]

Наносистемы [Nanosystems]	Валентные состояния [Valence states]	Состояния проводимости [Conductance states]	Энергия Ферми [Fermi energy]
$(CdSe)_{80}$	–3,657489	–1,680350	–2,704856
	–3,746774	–1,650346	
$(CdSe)_{48}/(CdS)_{32}$	–4,430455	–2,151148	–3,290308
	–4,848937	–1,826030	
$(CdSe)_{48}/(ZnS)_{32}$	–4,528118	–1,827852	–3,190234
	–4,843152	–1,752432	
$(CdSe)_{48}/(CdS)_{16}/(ZnS)_{16}$	–4,864369	–1,713941	–3,283394
	–4,871955	–1,700673	

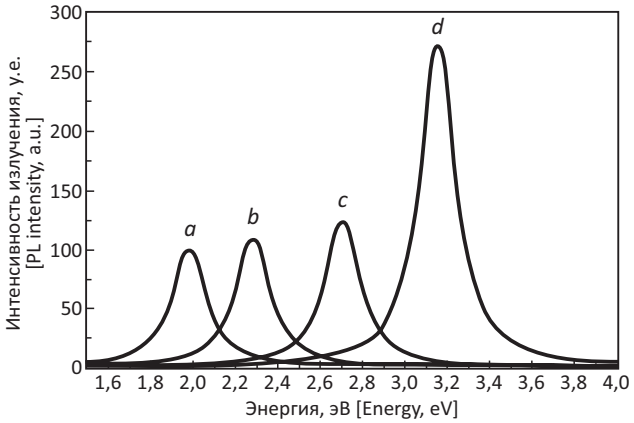

Рис. 8. Расчетные интенсивности фотолюминесценции (PL) как функции энергии излучения для изученных систем:
a – $(CdSe)_{48}$; *b* – $(CdSe)_{48}/(CdS)_{32}$; *c* – $(CdSe)_{48}/(ZnS)_{32}$; *d* – $(CdSe)_{48}/(CdS)_{16}/(ZnS)_{16}$

Fig. 8. Calculated photoluminescence (PL) intensities as energy functions for studied systems:
a – $(CdSe)_{48}$; *b* – $(CdSe)_{48}/(CdS)_{32}$; *c* – $(CdSe)_{48}/(ZnS)_{32}$; *d* – $(CdSe)_{48}/(CdS)_{16}/(ZnS)_{16}$

Из рис. 8 видно, что в случае системы $(CdSe)_{48}/(CdS)_{16}/(ZnS)_{16}$ максимум интенсивности излучения примерно в два раза превышает интенсивности излучения остальных систем. Разумеется, наши вычисления носят лишь качественный характер, так как мы не знаем реальных значений величин $A_{i,j}$ и $\gamma_{i,j}$, однако несомненно, что при прочих равных условиях, высокие значения плотности состояний на границах валентных и проводящих состояний ведут к повышению интенсивности фотолюминесценции квантовых точек.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наши расчеты, выполненные в рамках теории функционала плотности, показывают, что при малых размерах наночастиц CdSe энергетически выгодно формирование у них структуры типа NaCl с электронным спектром, имеющим энергетическую щель, ширина которой линейно растет с ростом размера частицы. Частицы со структурой вюрцит также обладают энергетической щелью, ширина которой убывает с ростом

размера частицы: от 3,3 эВ до 2,2 эВ при увеличении размера частицы от 0,5 до 1,2 нм. Экстраполяция величин энергии, приходящейся на пару атомов Cd–Se, показывает, что при количестве пар более 130 (что соответствует размеру около 2 нм) частицы со структурой типа вюрцит становятся более выгодны энергетически, чем частицы со структурой NaCl.

Ширина энергетической щели E_{gap} для частиц w–CdS и w–ZnS уменьшается с ростом размера частиц в согласии с экспериментальными данными. Электронная структура системы $(CdSe)_{48}/(CdS)_{16}/(ZnS)_{16}$ имеет высокую плотность состояний на краях запрещенной зоны. Этот факт может являться одной из причин, приводящих к возрастанию интенсивности люминесцентного излучения в квантовых точках типа CdSe/CdS/ZnS, где CdSe ядро, а CdS и ZnS – последовательные оболочки.

Литература/References

1. *Rani S., Thanka Rajan S., Shanthi J.* et al. Review on the materials properties and photoelctrochemical (PEC) solar cells of CdSe, Cd 1 × Zn × Se, Cd 1 × In × Se, thin films. *Materials Science Forum*. 2015. No. 832. Pp. 1–27. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.832.1.
2. *Talapin D.V., Nelson J.H., Shevchenko E.V.* et al. Seeded growth of highly luminescent CdSe/CdS nanoheterostructures with rod and tetrapod morphologies. *Nanoletters*. 2007. Vol. 7. No. 10. Pp. 2951–2959.
3. *Ying Luo, Lin-Wang Wang*. Electronic Structures of the CdSe/CdS Core-Shell Nanorods. *ACS Nano*. 2010. Vol. 4. No. 1. Pp. 91–98.
4. *Romanova K.A., Galyametdinov Y.G.* Quantum-chemical study of CdSe/CdS core/shell and CdSe/CdS/ZnS core/shell/shell quantum dots with different layers ratio. *AIP Conference Proceedings*. 2021. No. 2380. P. 060001. DOI: https://doi.org/10.1063/5.0058295.
5. *Rosmani C.H., Zainurul A.Z., Rusop M., Abdullah S.* The optical and electrical properties of CdSe nanoparticles. *Advanced Materials Research*. 2014. No. 832. Pp 557–561.
6. *Abbassi A., Zarhri Z., Azahaf Ch.* et al. Boltzmann equations and ab initio calculations: Comparative study of cubic and wurtzite CdSe. *Springer Plus*. 2015. No. 4. P. 543. DOI: 10.1186/s40064-015-1321-z.
7. *Xiongbin Wang, Jiahao Yu, Rui Chen*. Optical characteristics of ZnS passivated CdSe/CdS quantum dots for high photostability and lasing. *Nature Scientific Reports*. 2018. No. 8. P. 17323. DOI: 10.1038/s41598-018-35768-8.
8. *Su-Huai Wei, Zhang S.B., Zunger A.* First-principles calculation of band offsets, optical bowings, and defects in CdS, CdSe, CdTe, and their alloys. *J. Appl. Phys*. 2000. Vol. 87. No. 3.
9. *Wulei Zhou, Tuo Cai, Yun Chen* et al. Synthesis of CdS-capped CdSe nanocrystals without any poisonous materials. *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 981. Pp. 806–809.
10. *Jiangtao Hu, Lin-wang Wang, Liang-shi Li* et al. Semiempirical pseudopotential calculation of electronic states of CdSe quantum rods. *J. Phys. Chem. B*. 2002. No. 106. Pp. 2447–2452.
11. *Kolomijtseva Yu.A., Kokomijtsev Yu.C., Skujbin B.G., Ambrozevich C.A.* Investigation of luminescence of CdSe/CdS quantum dots. *Vestnik nauki i obrazovaniia*. 2018. Vol. 2. No. 7 (43). Pp. 32–36. (In Rus.)
12. *Vitukhnovsky A.G., Vaschtnko A.A., Bychkovsky D.N.* et al. Photo- and electroluminescence of semiconductor colloid quantum dots inside organic matrices: QD-OLED. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2013. Vol. 47. No. 12. Pp. 1591–1594. (In Rus.)
13. *Kuritsin D.O., Muradova A.G., Yurtov E.V.* et al. Synthesis and study of photoluminescence properties of CdSe quantum dots. *Uspekhi v khimii i khimicheskoj tekhnologii*. 2019. Vol. XXXIII. No. 10. Pp. 26–28. (In Rus.)
14. *Stepanova U.A., Al-Majakhi H., Muradova A.G.* et al. Preparation of an epoxypolymer nanocomposite containing CdSe quantum dots. *Uspekhi v khimii i khimicheskoj tekhnologii*. 2019. Vol. XXXIII. No. 10. Pp. 53–55. (In Rus.)
15. *Jones M., Lo Sh.S., Scholes G.D.* Quantitative modeling of the role of surface traps in CdSe/CdS/ZnS nanocrystal photoluminescence decay dynamics. *PNAS*. 2009. Vol. 106. No. 9. Pp. 3011–3016. DOI: 10.1073/pnas.0809316106.
16. *Jianmin Xu, Xiaojun Ji, Kerim M. Gattás-Asfura* et al. Langmuir and Langmuir–Blodgett films of quantum dots. *Colloids and Surfaces A: Physicochem*. 2006. Eng. Aspects 284–285. Pp. 35–42.
17. *Ratnesh R.K., Mehata M.S.* Synthesis and optical properties of core-multi-shell CdSe/CdS/ZnS quantum dots: Surface modifications. *Optical Materials*. 2017. No. 64. Pp. 250–256.
18. *Proshchenko V., Dahnovsky Y.* Spectroscopic and electronic structure properties of CdSe nanocrystals: Spheres and cubes. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2014. No. 16. Pp. 7555–7561.
19. *Neeleshwar S., Chen C.L., Tsai C.B.* et al. Size-dependent properties of CdSe quantum dots. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys*. 2005. Vol. 71. No. 201307 (1-4).
20. *Beckstedte M., Kley A., Neugebauer J., Scheffler M.* Density functional theory calculations for poly-atomic systems: Electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamic. *Comput. Phys. Commun*. 1997. No. 107. Pp. 187–205.
21. *Kohn W., Sham J.L.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev*. 1965. No. 140. Pp. A1133–A1138.
22. *Fuchs M., Scheffler M.* Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density functional theory. *Comput. Phys. Commun*. 1999. No. 119. Pp. 67–165.
23. *Perdew J.P., Wang Y.* Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy. *Phys. Rev. B*. 1986. No. 33. Pp. 8800–8802.
24. *Ceperly D.M., Alder B.J.* Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett*. 1980. No. 45. Pp. 566–569.
25. *Perdew J.P., Burke K., Wang Y.* Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many electron system. *Phys. Rev. B*. 1996. No. 54. Pp. 16533–16539.
26. *Hamman D.R.* Generalized norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. B*. 1989. No. 40. Pp. 8503–8513.
27. *Troullier N., Martins J.I.* Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*. 1991. No. 43. Pp. 1993–2006.
28. *Soltani N., Gharibshahi E., Saion E.* Band gap of cubic and hexagonal CdS quantum dots. Experimental and theoretical studies. *Chalcogenide Letters*. 2012. Vol. 9. No. 7. Pp. 321–328.
29. *Tran T.K., Park W., Tong W.* et al. Photoluminescence properties of ZnS epilayers. *Journal of Applied Physics*. 1997. No. 81 (6). Pp. 2803. DOI: 10.1063/1.363937.
30. *Ong H.C., Chang R.P.H.* Optical constants of wurtzite ZnS thin films determined by spectroscopic ellipsometry.

Applied Physics Letters. 2001. No. 79 (22). P. 3612. DOI: 10.1063/1.1419229.

31. *Qadri S.B.*, *Skelton E.F.*, *Hsu D.* et al. Size-induced transition-temperature reduction in nanoparticles of ZnS. *Physical Review B*. 1999. No. 60. Pp. 9191–9193.
32. *de Queiroz A.A.A.*, *Mayler M.*, *Soares D.A.W.*, *Franca É.J.J.* Modeling of ZnS quantum dots synthesis by DFT techniques. *Journal of Molecular Structure*. 2008. No. 873. Pp. 121–129.
33. *Nazerdeylami Somayeh*, *Saievar Iranizad Esmaiel*, *Molaei*, *Mehdi*. Optical properties of synthesized nanoparticles ZnS using methacrylic acid as the capping agent. *International Journal of Modern Physics*: *Conference Series*. 2012. Vol. 5. Pp. 127–133. DOI: 10.1142/S2010194512001936
34. *Borah J.P.*, *Barman J.*, *Sarma K.C.* Structural and properties of ZnS nanoparticles. *Chalcogenide Letters*. 2008. Vol. 5. No. 9. Pp. 201–208.
35. *Pathak C.S.*, *Mishra D.D.*, *Agarawala V.*, *Mandal M.K.* Mechanochemical synthesis, characterization and optical properties of zinc sulphide nanoparticles. *Indian J. Phys*. 2012. No. 86 (9). Pp. 777–781. DOI: 10.1007/s12648-012-0133-z.

Статья проверена программой Антиплагиат

Статья поступила в редакцию 10.02.2023, принята к публикации 15.03.2023
The article was received on 10.02.2023, accepted for publication 15.03.2023

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Заводинский Виктор Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор; ведущий научный сотрудник Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН. Хабаровск, Российская Федерация. E-mail: vzavod@mail.ru

Горкуша Ольга Александровна, кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник Хабаровского отделения Института прикладной математики ДВО РАН. Хабаровск, Россия. E-mail: o_garok@rambler.ru

ABOUT THE AUTHORS

Victor G. Zavodinsky, Doctor of Physics and Mathematics, Professor; leader-researcher at the Khabarovsk Department of the Institute of Applied Mathematicks of the Russian Academy of Sciences. Khabarovsk, Russian Federation. E-mail: vzavod@mail.ru

Olga A. Gorkusha, Candidate of Physics and Mathematics; senior researcher at the Khabarovsk Department of Institute of Applied Mathematics of the Russian Academy of Sciences. Khabarovsk, Russian Federation. E-mail: o_garok@rambler.ru