

МРНТИ 29.29.39, 29.29.49

<https://doi.org/10.26577/RCPH.2021.v78.i3.06>**А.М. Асылбекова^{1*}**, **А.А. Алдонгаров¹**, **И.С. Иргобаева^{1,2}**¹Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Казахстан, г. Нур-Султан²ТОО «Центр исследования люминесцентных материалов», Казахстан, г. Нур-Султан

*e-mail: asylaliya@yandex.kz

РАССМОТРЕНИЕ ВЛИЯНИЯ САМОАГРЕГИРОВАНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ КЛАСТЕРАХ CDS

Квантовые точки, такие как сульфида кадмия (CdS), являются полупроводниковыми нанокристаллами, которые обладают уникальными оптическими свойствами, включая возбуждение в широком диапазоне, перестраиваемые по размеру узкие спектры излучения и высокую фотостабильность. Размер и состав квантовых точек можно варьировать, чтобы получить желаемые свойства излучения и сделать их пригодными в различных оптических и биомедицинских приложениях. В данной статье методами компьютерного моделирования на основе теории функционала плотности с сильной связью (DFTB) рассмотрено влияние самоагрегирования на электронные спектры поглощения и на дипольный момент в наночастицах CdS. Объектом исследования являются четыре структуры CdS и две модели агрегированного димера для каждого кластера. Построение димеров кластеров сульфида кадмия показало, что можно добиться более высокого уровня пассивирования в сравнении с исходными мономерами. При этом построение димеров должно происходить вдоль направления дипольного момента мономера с целью его минимизации. Поэтому можно предположить, что дипольный момент играет ключевую роль в формировании локализованных состояний в наноразмерных кластерах сульфида кадмия и задача пассивирования сводится к минимизации дипольного момента.

Ключевые слова: кластеры CdS, метод DFTB, самоагрегирования, пассивирования, дипольный момент.

A.M. Assilbekova^{1*}, A.A. Aldongarov¹, I.S. Irgibaeva^{1,2}¹L.N. Gumilyov Eurasian National University, Kazakhstan, Nur-Sultan²LLP «Center for research of luminescent materials», Kazakhstan, Nur-Sultan

*e-mail: asylaliya@yandex.kz

Consideration of the effect of self-aggregation in nanoscale CdS clusters

Quantum dots, such as cadmium sulfide (CdS), are semiconductor nanocrystals that possess unique optical properties, including wide-range excitation, size-tunable narrow emission spectra and high photostability. The size and composition of quantum dots can be varied to obtain the desired emission properties and make them suitable for various optical and biomedical applications. In this article, the effect of self-aggregation on the electronic absorption spectra and on the dipole moment in CdS nanoparticles is considered using computer modeling methods based on the density functional tight-binding (DFTB). The object of the study is four CdS structures and two models of an aggregated dimer for each cluster. The construction of dimers of cadmium sulfide clusters showed that a higher level of passivation can be achieved in comparison with the initial monomers. In this case, the construction of dimers should occur along the direction of the dipole moment of the monomer in order to minimize it. Therefore, it can be assumed that the dipole moment plays a key role in the formation of trap states in nanosized clusters of cadmium sulfide, and the problem of passivation is reduced to minimizing the dipole moment.

Key words: CdS clusters, DFTB method, self-aggregation, passivation, dipole moment.

А.М. Асылбекова^{1*}, А.А. Алдонгаров¹, И.С. Иргобаева^{1,2}¹Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қазақстан, Нұр-Сұлтан қ.²«Люминесцентті материалдарды зерттеу орталығы» ЖШС, Қазақстан, Нұр-Сұлтан қ.

*e-mail: asylaliya@yandex.kz

CdS наноөлшемді кластерлерінде өзіндік агрегациялаудың әсерін қарастыру

Кадмий сульфиді (CdS) сияқты кванттық нүктелер – бұл ерекше оптикалық қасиеттерге ие, оның ішінде кең диапазондағы қозу, өлшемі реттелетін тар эмиссиялық спектрлер және жоғары фотостабильділік секілді қасиеттері бар жартылай өткізгіш нано кристалдар. Сәулеленудің қажетті қасиеттерін алу үшін және оларды әртүрлі оптикалық және биомедициналық

косымшаларда қолдануға жарамды ету үшін кванттық нүктелердің мөлшері мен құрамын өзгертуге болады. Бұл мақалада күшті байланысы бар тығыздық функционалы (DFTB) теориясына негізделген компьютерлік модельдеу әдістерін қолдана отырып, өзіндік агрегациялаудың CdS нанобөлшектеріндегі электрондық жұту спектріне және диполь моментіне әсері қарастырылды. Зерттеу нысаны төрт CdS құрылымы және әр кластер үшін біріктірілген димердің екі моделі болып табылады. Кадмий сульфидінің кластерлік димерлерінің құрылысы бастапқы мономерлермен салыстырғанда пассивациялаудың жоғары деңгейіне қол жеткізуге болатындығын көрсетті. Бұл жағдайда димерлердің құрылысы мономердің диполь моментінің мәнін азайту үшін оның бағыты бойынша жүруі керек. Сондықтан диполь моменті кадмий сульфидінің нано өлшемді кластерлерінде локализацияланған күйлердің қалыптасуында шешуші рөл атқарады деп болжауға болады және пассивация міндеті диполь моментін төмендетуге бағытталады.

Түйін сөздер: CdS кластерлері, DFTB әдісі, өзіндік агрегациялау, пассивация, диполь моменті.

Введение

В последние два десятилетия полупроводниковые наноразмерные кристаллы стали одними из широко исследуемых объектов с большим потенциалом применений в современных технологиях за счет своих оптических свойств. Среди многих коллоидных полупроводников нанокристаллов CdS привлек значительный интерес из-за широкого спектра применений, таких как фотоэлектрические сенсоры [1-4], светодиоды [5-8], лазеры [9-11], биомаркеры [11-15]. Примечательно, что CdS является одним из наиболее эффективных фотопроводящих сенсibilизаторов из-за соответствующей оптической запрещенной зоны 2,42–2,45 эВ. Кроме того, сульфид кадмия наиболее существенно изученный нанокристаллический полупроводник не только из-за его подходящей энергии запрещенной зоны, но и из-за уникальных оптических свойств, замечательной стабильности и простого процесса получения. Однако в реальных нанокристаллах могут возникать некоторые локализованные состояния в области запрещенной зоны, приводящей к захвату носителей заряда, которые понижают квантовый выход свечения полупроводникового нанокристалла. Считается, что причина формирования локализованных состояний – поверхностные дефекты [16,17], такие как оборванные связи поверхностных атомов или примесные атомы.

Однако наши предыдущие результаты [18,19] с применением приближения DFT для небольших кластеров CdS показали, что дипольный момент наноразмерных кристаллов скорее играет важную роль в образовании локализованных состояний, чем сами поверхностные дефекты. В данной работе мы рассмотрели влияние дипольного момента на формирование локализованных состояний в относительно больших

квантовых точках CdS с помощью метода DFTB. Как один из методов изменения дипольного момента мы выбрали метод самоагрегирования. Для этого мы рассмотрели четыре структуры CdS $[Cd_4S_1SH_6]^0$, $[Cd_4S_1(SH)_{12}]^{6-}$, $[Cd_{22}S_{10}(SH)_{21}]^{3+}$, $[Cd_{28}S_{13}(SH)_{36}]^{6-}$ и две модели агрегированного димера для каждого кластера, которые были построены по направлению дипольного момента основных структур.

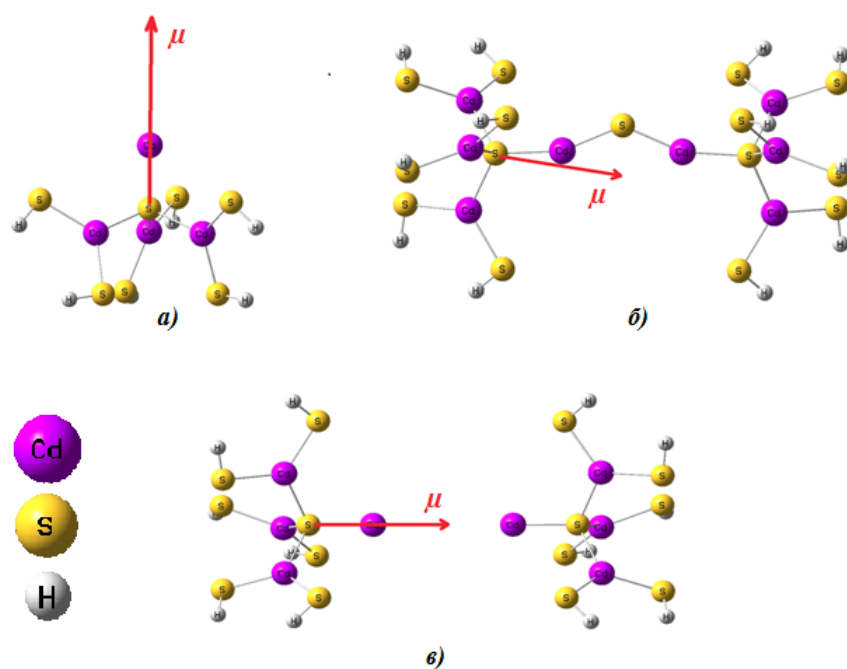
Методика расчетов

Для расчетов использовался метод функционала плотности с сильной связью (DFTB) [20-23], который особенно хорошо подходит для расчета электронных структур больших систем (до несколько тысяч атомов) или для симулирования динамики на большом временном промежутке. DFTB расчет производился в программном пакете *demon*, на высокопроизводительном вычислительном ресурсе в Техническом университете Дрездена.

Для каждого кластера рассчитывалось малликовское распределение зарядов, на основе которого проводился расчет дипольного момента [24]. Заряд кластеров во всех расчетах определялся по следующей формуле $q = 2 \times (g-j) - k$ для кластера с общей формулой $[Cd_gS_j(SH)_k]^q$ [25]. Во всех рассмотренных структурах использовалась вюрцитовая кристаллическая решетка CdS, построенная по экспериментальным данным.

Результаты и обсуждения

Для рассмотрения влияния самоагрегирования на электронные переходы в наноразмерных кластерах CdS был проведен расчеты оптимизированной структуры и электронного спектра поглощения кластера $[Cd_4S_1SH_6]$ (рисунок 1).



а) – структура $[Cd_4S_1SH_6]$; б) – структура $[Cd_8S_3SH_{12}]^{2-}$; в) – структура $[Cd_8S_2SH_{12}]$

Рисунок 1 – Оптимизированные структуры и их дипольные моменты

После определения направления и величины дипольного момента строилась модель агрегированного димера кластера по направлению дипольного момента с целью минимизации дипольного момента димера. Таким образом, были получены два варианта димера $[Cd_8S_3SH_{12}]^{2-}$ и $[Cd_8S_2SH_{12}]$, структуры которых оптимизировались (рисунок 1). В первом вари-

анте дополнительный атом серы использовался как мостик для образования связи вдоль направления вектора дипольного момента. Для обоих вариантов димеров рассчитывались энергии первых электронных переходов и дипольные моменты. Данные расчетов электронных спектров и дипольных моментов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Рассчитанные для кластеров $[Cd_4S_1SH_6]$, $[Cd_8S_3SH_{12}]^{2-}$ и $[Cd_8S_2SH_{12}]$ энергии первых переходов E_1 и их сила осциллятора f , а так же дипольные моменты μ

Кластер	E_1 (эВ)	f	μ (Кл м)
$[Cd_4S_1SH_6]$	2,827	0,0049724	$8,12 \times 10^{-29}$
$[Cd_8S_3SH_{12}]^{2-}$	4,609	0,0303504	$0,85 \times 10^{-29}$
$[Cd_8S_2SH_{12}]$	2,699	0,0018141	$0,20 \times 10^{-29}$

Как видно из таблицы 1, агрегирование приводило к понижению дипольного момента. При формировании димера $[Cd_8S_3(SH)_{12}]^{2-}$ через дополнительный атом серы помимо понижения дипольного момента происходило повышение энергии первого перехода с увеличением его силы осциллятора. Это указывает на то, что данный вариант димера лучше пассив-

ирован, чем исходный кластер $[Cd_4S_1(SH)_6]$. С другой стороны, формирование агрегированного димера $[Cd_8S_2(SH)_{12}]$ сопровождалось небольшим понижением энергии первого перехода в сравнении с исходным мономером $[Cd_4S_1(SH)_6]$, что указывает на большую вероятность формирования локализованных состояний в данном димере. Однако, учитывая

квантоворазмерный эффект можно предположить, что при вдвое большем размере димера $[\text{Cd}_8\text{S}_2(\text{SH})_{12}]^0$ в сравнении с исходным кластером $[\text{Cd}_4\text{S}_1(\text{SH})_6]^0$ их разница в энергии E_1 может считаться незначительной. Таким образом, образование димера в направлении понижения дипольного момента может приводить к значительному понижению формирования локализованных состояний.

Для сравнения качества пассивирования димеров и исходного кластера для всех структур нами была рассчитана величина $E_1 \times n_f$, где n_f количество интенсивных переходов (большая

сила осциллятора) среди первых 10 электронных переходов. Локализованные состояния характеризуются малой вероятностью перехода в электронных переходах и малой энергией. Поэтому чем больше величина $E_1 \times n_f$, тем лучше пассивирование и меньше вероятность формирования локализованных состояний. И наоборот, чем меньше $E_1 \times n_f$ тем больше вероятность образования глубоко лежащих локализованных состояний. На рисунке 2 представлен график зависимости $E_1 \times n_f$ от дипольного момента для $[\text{Cd}_4\text{S}_1(\text{SH})_6]^0$ и его агрегированных структур $[\text{Cd}_8\text{S}_3(\text{SH})_{12}]^{2-}$, $[\text{Cd}_8\text{S}_2(\text{SH})_{12}]^0$.

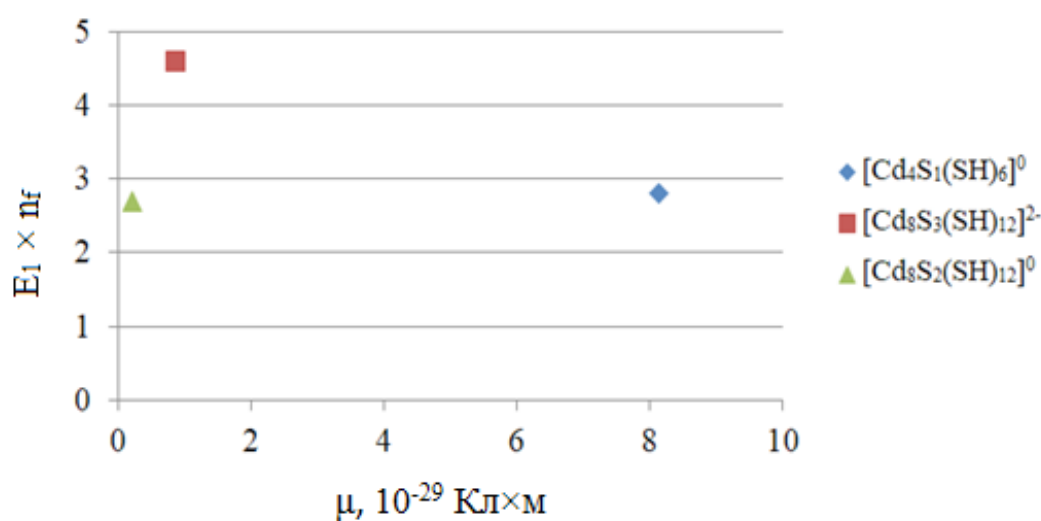
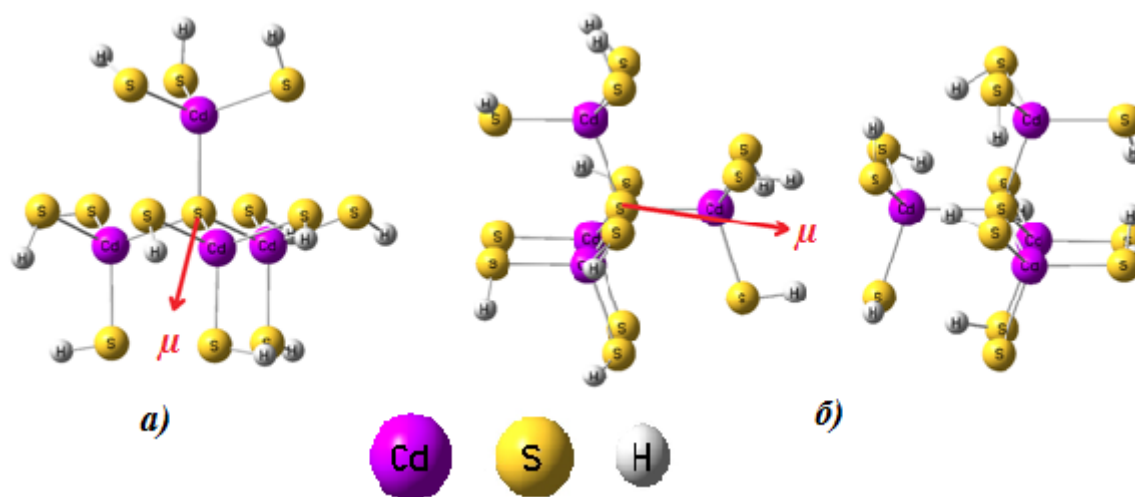


Рисунок 2 – Зависимость $E_1 \times n_f$ от дипольного момента в кластере $[\text{Cd}_4\text{S}_1(\text{SH})_6]^0$ и его агрегированных структур $[\text{Cd}_8\text{S}_3(\text{SH})_{12}]^{2-}$, $[\text{Cd}_8\text{S}_2(\text{SH})_{12}]^0$

Как видно из рисунка 2 кластер $[\text{Cd}_8\text{S}_3(\text{SH})_{12}]^{2-}$ демонстрирует наилучшую степень пассивирования при малом значении дипольного момента. Кластеры $[\text{Cd}_4\text{S}_1(\text{SH})_6]^0$ и $[\text{Cd}_8\text{S}_2(\text{SH})_{12}]^0$ демонстрируют примерно одинаковое значение $E_1 \times n_f$. Однако, учитывая квантоворазмерный эффект и вдвое больший размер димера $[\text{Cd}_8\text{S}_2(\text{SH})_{12}]^0$, можно утверждать, что этот димер проявляет более высокую степень пассивирования при значительно меньшем дипольном моменте в сравнении с исходным мономером $[\text{Cd}_4\text{S}_1(\text{SH})_6]^0$. Таким образом, можно сделать вывод, что понижение дипольного момента за счет формирования димера можно использовать как метод пассивирования наноразмерных кластеров сульфида кадмия.

Далее для рассмотрения влияния самоагрегирования на электронные переходы в наноразмерных кластерах CdS был проведен расчеты оптимизированной структуры и электронного спектра поглощения кластера $[\text{Cd}_4\text{S}_1(\text{SH})_{12}]^{6-}$.

Определив направление и величину дипольного момента оптимизированной структуры (рисунок 3) строилась модель агрегированного димера кластера по направлению дипольного момента с целью минимизации дипольного момента. Таким образом, был получен один вариант димера $[\text{Cd}_8\text{S}_2(\text{SH})_{24}]^{12-}$. В этом варианте димера два одинаковых кластера $[\text{Cd}_4\text{S}_1(\text{SH})_{12}]^{6-}$ были расположены так, что вектора дипольных моментов были направлены друг на друга. Данные расчетов электронных спектров и дипольных моментов представлены в таблице 2.



а) – структура $[Cd_4S_1(SH)_{12}]^{6-}$; б) – структура $[Cd_8S_2(SH)_{24}]^{12-}$

Рисунок 3 – Оптимизированные структуры $[Cd_4S_1(SH)_{12}]^{6-}$ и $[Cd_8S_2(SH)_{24}]^{12-}$ и их дипольные моменты

Таблица 2 – Рассчитанные для кластеров $[Cd_4S_1(SH)_{12}]^{6-}$ и $[Cd_8S_2(SH)_{24}]^{12-}$ энергии первых переходов E_1 и их сила осциллятора f , а так же дипольные моменты μ

Кластер	E_1 (эВ)	f	μ (Кл м)
$[Cd_4S_1(SH)_{12}]^{6-}$	0,153	0,0000179	$2,645997 \times 10^{-29}$
$[Cd_8S_2(SH)_{24}]^{12-}$	5,164	0,0963374	$0,970712 \times 10^{-29}$

Как видно из таблицы 2, агрегирование приводило к понижению дипольного момента. При формировании димера $[Cd_8S_2(SH)_{24}]^{12-}$ через противоположное направление дипольных моментов мономеров помимо понижения общего дипольного момента происходило значительное повышение энергии первого перехода. Это указывает на то, что данный вариант димера значительно лучше пассивирован, чем исходный кластер $[Cd_4S_1(SH)_{12}]^{6-}$. К тому же, учитывая квантоворазмерный эффект можно предположить, что при вдвое большем размере димера $[Cd_8S_2(SH)_{24}]^{12-}$ в сравнении с исходным кластером $[Cd_4S_1(SH)_{12}]^{6-}$ значительно лучшая пассивация достигается, чем это указывает только разница величин E_1 , хотя и эта разница велика. Также видно, что в случае димера величина f также значительно больше, чем в случае исходного мономера с большим дипольным моментом. Таким образом, образование димера с понижением дипольного момента может приводить к значительному понижению вероятности формирования локализованных состояний.

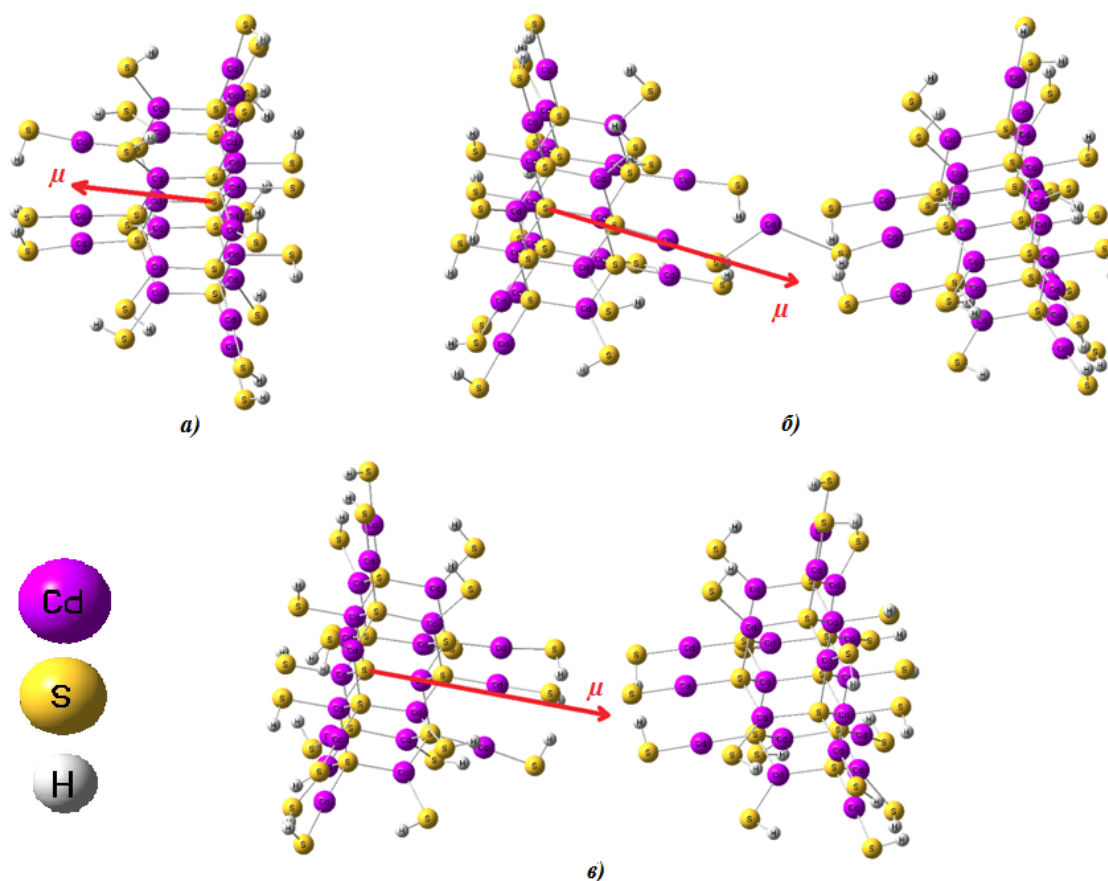
Для кластера $[Cd_{22}S_{10}(SH)_{21}]^{3+}$ была рассчитана оптимизированная геометрия (рисунок

18), определена величина дипольного момента и энергии первых 10 электронных переходов. Вдоль направления вектора дипольного момента было произведено построение второго аналогичного комплекса с целью понижения дипольного момента в агрегированном димере кластера $[Cd_{22}S_{10}(SH)_{21}]^{3+}$. В результате был получен димер $[Cd_{44}S_{20}(SH)_{42}]^{6+}$. Также был получен другой димер $[Cd_{45}S_{20}(SH)_{42}]^{8+}$ образованный через добавление связывающего атома кадмия вдоль линии соединения 2-х кластеров $[Cd_{22}S_{10}(SH)_{21}]^{3+}$ (по направлению дипольного момента). Для двух вариантов димера были рассчитаны оптимизированные структуры (рисунок 4), дипольные моменты и энергии электронных переходов. Полученные данные для энергий первых электронных переходов E_1 их силы осциллятора f и дипольных моментов представлены в таблице 12.

Результаты представленные в таблице 12 показывают, что в случае димера $[Cd_{44}S_{20}(SH)_{42}]^{6+}$ величина E_1 немного понижается в сравнении с исходным мономером $[Cd_{22}S_{10}(SH)_{21}]^{3+}$, но при этом увеличивается f . Принимая во внимание квантоворазмерный эффект, можно утверждать,

что димер $[\text{Cd}_{44}\text{S}_{20}(\text{SH})_{42}]^{6+}$ лучше пассивирован, чем мономер $[\text{Cd}_{22}\text{S}_{10}(\text{SH})_{21}]^{3+}$. Для кластера димера $[\text{Cd}_{45}\text{S}_{20}(\text{SH})_{42}]^{8+}$ E_1 и f значительно пони-

жаются в сравнении с исходным мономером $[\text{Cd}_{22}\text{S}_{10}(\text{SH})_{21}]^{3+}$, что указывает на плохую пассивацию.



а) – структура $[\text{Cd}_{22}\text{S}_{10}(\text{SH})_{21}]^{3+}$; б) – структура $[\text{Cd}_{45}\text{S}_{20}(\text{SH})_{42}]^{8+}$; в) – структура $[\text{Cd}_{44}\text{S}_{20}(\text{SH})_{42}]^{6+}$

Рисунок 4 – Оптимизированные структуры и их дипольные моменты

Таблица 3 – Рассчитанные для кластеров $[\text{Cd}_{22}\text{S}_{10}(\text{SH})_{21}]^{3+}$ и $[\text{Cd}_{45}\text{S}_{20}(\text{SH})_{42}]^{8+}$, $[\text{Cd}_{44}\text{S}_{20}(\text{SH})_{42}]^{6+}$ энергии первых переходов E_1 и их сила осциллятора f , а так же дипольные моменты μ

Кластер	E_1 (эВ)	f	μ (Кл м)
$[\text{Cd}_{22}\text{S}_{10}(\text{SH})_{21}]^{3+}$	3,803	0,0833809	$5,21 \times 10^{-29}$
$[\text{Cd}_{45}\text{S}_{20}(\text{SH})_{42}]^{8+}$	2,284	0,0259480	$3,44 \times 10^{-29}$
$[\text{Cd}_{44}\text{S}_{20}(\text{SH})_{42}]^{6+}$	3,670	0,1014945	$1,89 \times 10^{-29}$

Для более детальной оценки качества пассивирования был построен график зависимости величины $E_1 \times n_f$ от дипольного момента для мономера и двух димеров, который представлен на рисунке 5.

Данные представленные на рисунке 5 показывают, что предположение о гораздо более высоком уровне пассивирования при значительном уменьшении дипольного момента в случае димера $[\text{Cd}_{44}\text{S}_{20}(\text{SH})_{42}]^{6+}$ верно. Также под-

тверждается низкий уровень пассивирования для димера $[\text{Cd}_{45}\text{S}_{20}(\text{SH})_{42}]^{8+}$ при незначительном понижении дипольного момента. Таким образом на примере кластера $[\text{Cd}_{22}\text{S}_{10}(\text{SH})_{21}]^{3+}$ и его агрегированных структур $[\text{Cd}_{45}\text{S}_{20}(\text{SH})_{42}]^{8+}$ и

$[\text{Cd}_{44}\text{S}_{20}(\text{SH})_{42}]^{6+}$ показано, что агрегирование по направлению дипольного момента с целью его понижения может значительно улучшать качество пассивирования наноразмерных кластеров сульфида кадмия.

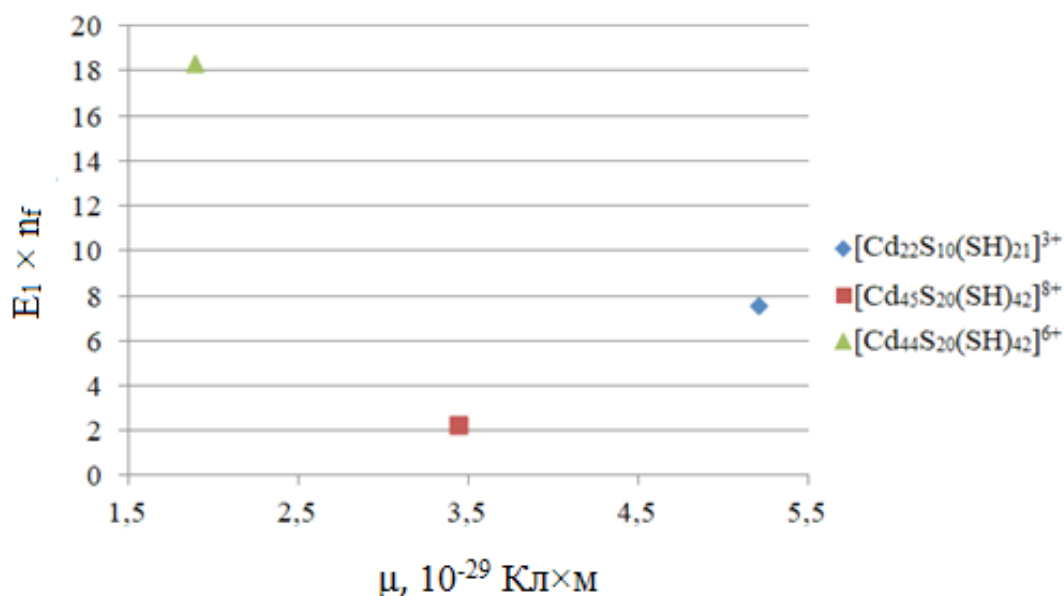


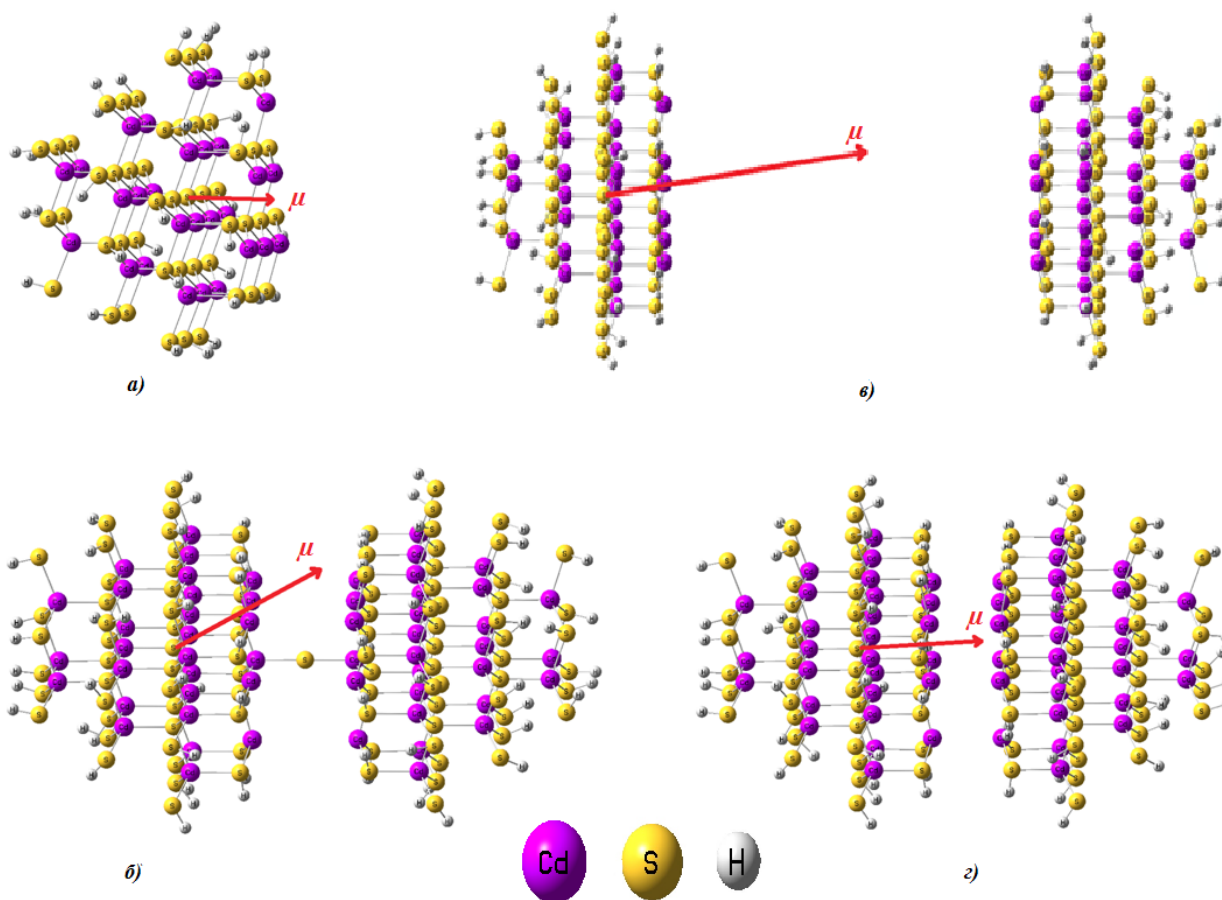
Рисунок 5 – Зависимость $E_1 \times n_f$ от дипольного момента в кластере $[\text{Cd}_{22}\text{S}_{10}(\text{SH})_{21}]^{3+}$ и его агрегированных структур $[\text{Cd}_{45}\text{S}_{20}(\text{SH})_{42}]^{8+}$, $[\text{Cd}_{44}\text{S}_{20}(\text{SH})_{42}]^{6+}$

Далее был рассмотрен кластер $[\text{Cd}_{28}\text{S}_{13}(\text{SH})_{36}]^{6-}$. Для кластера $[\text{Cd}_{28}\text{S}_{13}(\text{SH})_{36}]^{6-}$ была рассчитана оптимизированная геометрия (рисунок 6), определена величина дипольного момента и энергии первых 10 электронных переходов. Вдоль направления вектора дипольного момента было произведено построение второго аналогичного комплекса с добавлением связывающего атома серы с целью понижения дипольного момента в агрегированном димере кластера $[\text{Cd}_{28}\text{S}_{13}(\text{SH})_{36}]^{6-}$. В результате был получен димер $[\text{Cd}_{56}\text{S}_{27}(\text{SH})_{72}]^{14-}$. Также были построены еще два других димера $[\text{Cd}_{56}\text{S}_{26}(\text{SH})_{72}]^{12-}$ с расстоянием между мономерами 32 Å и 11,1 Å. Построение этих двух димеров происходило вдоль направления дипольного момента с целью его понижения. Для трех вариантов димера были рассчитаны оптимизированные структуры (рисунок 6), дипольные моменты и энергии электронных переходов. Полученные данные для энергий первых

электронных переходов E_1 их силы осциллятора f и дипольных моментов представлены в таблице 4.

В соответствии с данными таблицы 4 для всех трех димеров было получено меньшее значение дипольного момента при понижении энергии первого перехода вместе с уменьшением значения f . На первый взгляд это может указывать на ухудшение качества пассивирования кластеров в случае димеров по сравнению с исходным мономером. Однако, с одной стороны надо принимать во внимание квантово-размерный эффект, и с другой стороны понижение энергии E_1 для димеров $[\text{Cd}_{56}\text{S}_{27}(\text{SH})_{72}]^{14-}$ и $[\text{Cd}_{56}\text{S}_{26}(\text{SH})_{72}]^{12-}$ (32 Å) довольно незначительное в сравнении с исходным мономером.

Для более детальной оценки качества пассивирования был построен график зависимости величины $E_1 \times n_f$ от дипольного момента для мономера и трех димеров, который представлен на рисунке 7.



а) – структура $[\text{Cd}_{28}\text{S}_{13}(\text{SH})_{36}]^{6-}$; б) – структура $[\text{Cd}_{56}\text{S}_{27}(\text{SH})_{72}]^{14-}$; в) и г) – структура $[\text{Cd}_{56}\text{S}_{26}(\text{SH})_{72}]^{12-}$ (расстояние между мономерами 32 Å и 11,1 Å)

Рисунок 6 – Оптимизированные структуры и их дипольные моменты

Таблица 4 – Рассчитанные для кластеров $[\text{Cd}_{28}\text{S}_{13}(\text{SH})_{36}]^{6-}$, $[\text{Cd}_{56}\text{S}_{27}(\text{SH})_{72}]^{14-}$, $[\text{Cd}_{56}\text{S}_{26}(\text{SH})_{72}]^{12-}$ (расстояние между мономерами 32 Å и 11,1 Å) энергии первых переходов E_1 и их сила осциллятора f , а так же дипольные моменты μ

Кластер	E_1 (эВ)	f	μ (Кл м)
$[\text{Cd}_{28}\text{S}_{13}(\text{SH})_{36}]^{6-}$	3,818	0,1100189	$47,07 \times 10^{-29}$
$[\text{Cd}_{56}\text{S}_{27}(\text{SH})_{72}]^{14-}$	3,754	0,0725840	$9,80 \times 10^{-29}$
$[\text{Cd}_{56}\text{S}_{26}(\text{SH})_{72}]^{12-}$ 32 Å	3,755	0,0000000	$2,68 \times 10^{-29}$
$[\text{Cd}_{56}\text{S}_{26}(\text{SH})_{72}]^{12-}$ 11,1 Å	2,189	0,0000043	$2,61 \times 10^{-29}$

Данные, представленные на рисунке 7 указывают на то, что димер $[\text{Cd}_{56}\text{S}_{26}(\text{SH})_{72}]^{12-}$ (32 Å) показывает наилучшее качество пассивирования, даже несмотря на нулевую силу осциллятора первого перехода. Это связано с тем, что для этого димера имеется 4 интенсивных

перехода в первых 10 электронных переходах. Для всех остальных кластеров их меньше. При этом следует учитывать, что данные по сравнению величин $E_1 \times n_f$ представленные на рисунке 7 не включают учет квантоворазмерного эффекта.

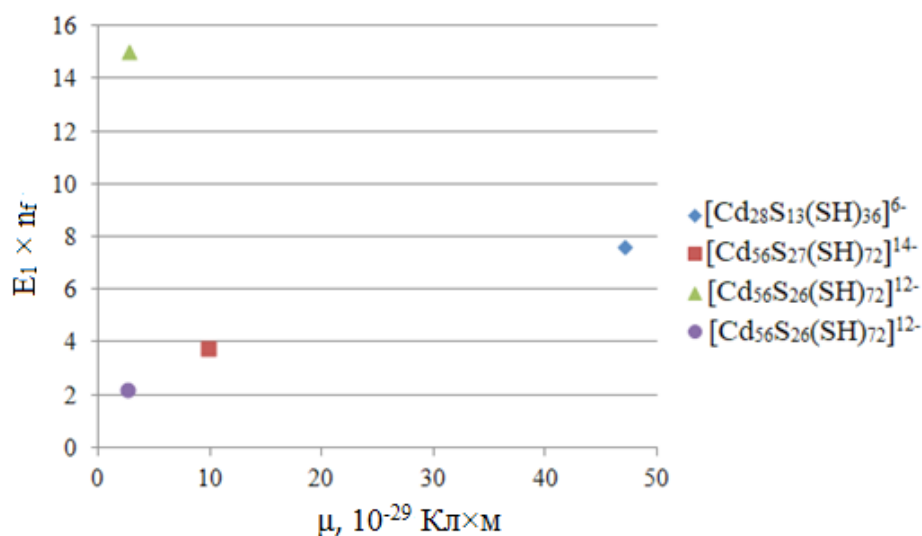


Рисунок 7 – Зависимость $E_1 \times n_f$ от дипольного момента в кластерах $[\text{Cd}_{28}\text{S}_{13}(\text{SH})_{36}]^{6-}$, $[\text{Cd}_{56}\text{S}_{27}(\text{SH})_{72}]^{14-}$, $[\text{Cd}_{56}\text{S}_{26}(\text{SH})_{72}]^{12-}$ (32 Å и 11,1 Å)

Заключение

Таким образом, можно предположить, что агрегирование наноразмерных кластеров с целью понижения дипольных моментов может приводить к понижению вероятности формирования локализованных состояний в запре-

щенной зоне. Поэтому можно считать, что формирование локализованных состояний в полупроводниковых кластерах связано с наличием значительного дипольного момента, который способствует локализации носителей зарядов в определенных частях объема кластеров.

Литература

- 1 Ibrahim I., Lim H.N., Mohd Zawawi R., Ahmad Tajudin A., Ng Y.H., Guo H., Huang N.M. A review on visible-light induced photoelectrochemical sensors based on CdS nanoparticles // *J. Mater. Chem. B.* – 2018. – Vol. 6, Is. 28. – P. 4551–4568.
- 2 Song J.H., Jeong S. Colloidal quantum dot based solar cells: from materials to devices // *Nano Converg.* – 2017. – Vol.4, Is. 1.
- 3 Kirmani A.R., Luther J.M., Abolhasani M., Amassian A. Colloidal Quantum Dot Photovoltaics: Current Progress and Path to GW-Scale Enabled by Smart Manufacturing // *ACS Energy Lett.* – 2020. – Vol. 5, Is. 9. – P. 3069–3100.
- 4 Kershaw S.V., Jing L., Huang X., Gao M., Rogach A.L. Materials aspects of semiconductor nanocrystals for optoelectronic applications // *Mater. Horiz.* – 2017. – Vol.4, Is. 2. – P. 155–205.
- 5 Jia H.R., Wang F.Z., Tan Z.A. Material and device engineering for high-performance blue quantum dot light-emitting diodes // *Nanoscale.* – 2020. – Vol. 12, Is. 25. – P. 13186–13224.
- 6 Kagan C.R., Lifshitz E., Sargent E.H., Talapin D.V. Building devices from colloidal quantum dots // *Science.* – 2016. – Vol. 353, Is. 6302. – P. aac5523–aac5523.
- 7 Krishnan C., Brossard M., Lee K.-Y., Huang J.-K., Lin C.-H., Kuo H.-C., Charlton M.D.B., Lagoudakis P.G. Hybrid photonic crystal light-emitting diode renders 123% color conversion effective quantum yield // *Optica.* – 2016. – Vol. 3, Is. 5. – P. 503–509.
- 8 Bozyigit D., Yarema O., Wood V. Origins of Low Quantum Efficiencies in Quantum Dot LEDs // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – Vol. 23, Is. 24. – P. 3024–3029.
- 9 Le Feber B., Prins F., De Leo E., Rabouw F.T., Norris D.J. Colloidal-Quantum-Dot Ring Lasers with Active Color Control // *Nano Lett.* – 2018. – Vol. 18, Is. 2. – P.1028–1034.
- 10 Rong K., Sun C., Shi K., Gong Q., Chen J. Room-Temperature Planar Lasers Based on Water-Dripping Microplates of Colloidal Quantum Dots // *ACS Photonics.* – 2017. – Vol. 4, Is. 7. – P. 1776–1784.
- 11 Zhang S., Zhukovskiy M., Jankó B., Kuno M. Progress in laser cooling semiconductor nanocrystals and nanostructures // *NPG Asia Materials.* – 2019. – Vol. 11, Is. 1. – 54.
- 12 Martynenko I.V., Litvin A.P., Purcell-Milton F., Baranov A.V., Fedorov A.V., Gun'ko Y.K. Application of semiconductor quantum dots in bioimaging and biosensing // *J. Mater. Chem. B.* – 2017. – Vol. 5, Is. 33. – P. 6701–6727.
- 13 Du D., Shu J., Guo M., Haghghatbin M.A., Yang D., Bian Z., Cu, H. Potential-Resolved Differential Electrochemiluminescence Immunosensor for Cardiac Troponin I Based on MOF-5 Wrapped CdS Quantum Dots Nanoluminophores // *Anal. Chem.* – 2020. – Vol. 92, Is. 20. – P. 14113–14121.

- 14 Shivaji K., Mani S., Ponmurugan P., De Castro C.S., Lloyd Davies M., Balasubramanian M.G., Pitchaimuthu S. Green-Synthesis-Derived CdS Quantum Dots Using Tea Leaf Extract: Antimicrobial, Bioimaging, and Therapeutic Applications in Lung Cancer Cells // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2018. – Vol. 1, Is. 4. – P. 1683–1693.
- 15 Stavitskaya A.V., Novikov A.A., Kotelev M.S., Kopitsyn D.S., Rozhina E.V., Ishmukhametov I.R., ... Vinokurov V.A. Fluorescence and Cytotoxicity of Cadmium Sulfide Quantum Dots Stabilized on Clay Nanotubes // *Nanomaterials.* – 2018. – Vol. 8, Is. 6. – P. 391.
- 16 Giansante C., Infante I. Surface Traps in Colloidal Quantum Dots: A Combined Experimental and Theoretical Perspective // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2017. – Vol. 8, Is. 20. – P. 5209–5215.
- 17 Kilina S., Ivanov S., Tretiak S. Effect of Surface Ligands on Optical and Electronic Spectra of Semiconductor Nanoclusters // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131, Is. 22. – P. 7717–7726.
- 18 Aldongarov A.A., Assilbekova A.M., Irgibaeva I.S., Barashkov N.N. Modeling electronic excitations/formation of trap states in semiconducting nanocrystals // *Chemical Modelling.* – 2020. – Vol. 15. – P. 173–188.
- 19 Aldongarov A., Irgibaeva I., Hermansson H., Agren H. Theoretical study on passivation of small CdS clusters // *Molecular Physics.* – 2014. – Vol. 112, Is. 5-6. – P. 674–682.
- 20 Foulkes W.M.C., Haydock R. Tight-binding models and density-functional theory // *Phys. Rev. B.* – 1989. – Vol. 39, Is. 17. – P. 12520–12536.
- 21 Seifert G. Tight-Binding Density Functional Theory: An Approximate Kohn–Sham DFT Scheme // *J. Phys. Chem. A.* – 2007. – Vol. 111, Is. 26. – P. 5609–5613.
- 22 Koskinen P., Mäkinen V. Density-functional tight-binding for beginners // *Comput. Mater. Sci.* – 2009. – Vol. 47, Is. 1. – P. 237–253.
- 23 Seifert G., Joswig J.-O. Density-functional tight binding-an approximate density-functional theory method // *WIREs Comput. Mol. Sci.* – 2012. – Vol. 2, Is. 3. – P. 456–465.
- 24 Aldongarov A.A., Assilbekova A.M., Irgibaeva I.S., Mantel A.I. Comparison of calculated by DFTB electronic excitation energies of CdS nanosized clusters with DFT results // *Eurasian J. Phys. Funct. Mater.* – 2020. – Vol. 4, Is. 3. – P. 255–260.
- 25 Frenzel J., Joswig J.O., Seifert G. Optical Excitations in Cadmium Sulfide Nanoparticles // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111, Is. 29. – P. 10761–10770.

References

- 1 Ibrahim, I., Lim, H.N., Mohd Zawawi, R., Ahmad Tajudin, A., Ng Y.H., Guo H. and Huang N.M., *J. Mater. Chem. B* **6**(28), 4551–4568 (2018).
- 2 Song, J.H., and Jeong, S., *Nano Converg.* **4**(1) (2017).
- 3 Kirmani, A.R., Luther, J.M., Abolhasani, M., and Amassian, A., *ACS Energy Lett.* **5**(9), 3069–3100 (2020).
- 4 Kershaw, S.V., Jing, L., Huang, X., Gao, M., and Rogach, A.L., *Mater. Horiz.*, **4**(2), 155–205 (2017).
- 5 Jia, H.R., Wang, F.Z., and Tan, Z.A., *Nanoscale*, **12**(25), 13186–13224 (2020).
- 6 Kagan, C. R., Lifshitz, E., Sargent, E.H., and Talapin, D.V., *Science*, **353**(6302), aac5523–aac5523 (2016).
- 7 Krishnan, C., Brossard, M., Lee, K.-Y., Huang, J.-K., Lin, C.-H., Kuo, H.-C., Charlton, M.D.B., and Lagoudakis, P.G., *Optica*, **3**(5), 503–509 (2016).
- 8 Bozyigit, D., Yarema, O., and Wood, V., *Adv. Funct. Mater.*, **23**(24), 3024–3029 (2013).
- 9 Le Feber, B., Prins, F., De Leo, E., Rabouw, F.T., and Norris, D.J., *Nano Lett.*, **18**(2), 1028–1034 (2018).
- 10 Rong, K., Sun, C., Shi, K., Gong, Q., and Chen, J., *ACS Photonics*, **4**(7), 1776–1784 (2017).
- 11 Zhang, S., Zhukovskiy, M., Jankó, B., and Kuno, M., *NPG Asia Materials*, **11**(1), 54 (2019).
- 12 Martynenko, I.V., Litvin, A.P., Purcell-Milton, F., Baranov, A.V., Fedorov, A.V., and Gun'ko, Y.K., *J. Mater. Chem. B*, **5**(33), 6701–6727 (2017).
- 13 Du, D., Shu, J., Guo, M., Haghghatbin, M.A., Yang, D., Bian, Z., and Cui, H., *Anal. Chem.*, **92**(20), 14113–14121 (2020).
- 14 Shivaji, K., Mani, S., Ponmurugan, P., De Castro, C.S., Lloyd Davies, M., Balasubramanian, M.G., and Pitchaimuthu, S., *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**(4), 1683–1693 (2018).
- 15 Stavitskaya, A.V., Novikov, A.A., Kotelev, M.S., Kopitsyn, D.S., Rozhina, E.V., Ishmukhametov, I.R., ... and Vinokurov, V.A., *Nanomaterials*, **8**(6), 391 (2018).
- 16 Giansante, C., and Infante, I., *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**(20), 5209–5215 (2017).
- 17 Kilina, S., Ivanov, S., and Tretiak, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **131**(22), 7717–7726 (2009).
- 18 Aldongarov, A.A., Assilbekova, A.M., Irgibaeva, I.S., and Barashkov, N.N., *Chemical Modelling*, **15**, 173–188 (2020).
- 19 Aldongarov, A., Irgibaeva, I., Hermansson, H., and Agren, H., *Mol. Phys.*, **112**(5-6), 674–682 (2014).
- 20 Foulkes, W.M.C., and Haydock, R., *Phys. Rev. B*, **39**(17), 12520–12536 (1989).
- 21 Seifert, G., *J. Phys. Chem. A*, **111**(26), 5609–5613 (2007).
- 22 Koskinen, P., and Mäkinen, V., *Comput. Mater. Sci.*, **47**(1), 237–253 (2009).
- 23 Seifert, G., and Joswig, J.-O., *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2**(3), 456–465 (2012).
- 24 Aldongarov, A.A., Assilbekova, A.M., Irgibaeva, I.S., and Mantel, A.I., *Eurasian J. Phys. Funct. Mater.*, **4**(3), 255–260 (2020).
- 25 Frenzel, J., Joswig, J.O., and Seifert, G., *J. Phys. Chem. C*, **111**(29), 10761–10770 (2007)