

І.М. КУПЧАК, Д.В. КОРБУТЯК

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України  
(Просп. Науки, 41, Київ 03028; e-mail: kupchak@isp.kiev.ua)

## СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАСИВОВАНИХ КВАНТОВИХ ТОЧОК CdTe З КООРДИНАТНО-ЗАЛЕЖНИМИ ПАРАМЕТРАМИ

УДК 544.774 : 546.48/22

---

*Теоретичні дослідження енергетичного спектра квантових точок часто проводяться методом ефективної маси, у якому відповідні параметри розрахунку задаються об'ємними значеннями для матеріалу як самої точки, так і її оточення. В даній роботі ефективна маса є координатно-залежною функцією, а її залежність від координати визначено виходячи з атомної структури квантової точки, яка, у свою чергу, розрахована методом функціонала густини. Розглянуто як пасивовані, так і квантові точки, пасивовані тіол-гліколевою кислотою.*

*Ключові слова:* квантові точки, координатно-залежна ефективна маса, телурид кадмію.

### 1. Вступ

Квантові точки (КТ) напівпровідників  $A_2B_6$  є важливим матеріалом для використання у світло-випромінювальних пристроях, у медичних цілях для “контрастування” в магніторезонансній томографії та як матеріал для адресної доставки ліків до хворих клітин [1]. Іншою важливою областю застосування квантових точок є фотовольтаїка, де їх використовують як матеріал для сонячної комірки – QDSCs [2], та в ролі концентратора сонячного світла (LSCs) [3]. Переваги цього матеріалу забезпечуються ефектом просторового обмеження, що в повній мірі проявляється в нульвимірних напівпровідникових КТ і дає унікальну можливість змінювати ширину забороненої зони, і, відповідно, отримати широкий діапазон (від синього до черво-

ного) спектрів люмінесценції з високим квантовим виходом. Завдяки цьому в цілому спостерігається тенденція щодо підвищення ефективності застосування КТ в різноманітних фотоелектричних системах [4].

Зазвичай КТ  $A_2B_6$  виготовляють методами колоїдної хімії, так званими “мокрими технологіями”. Отримані такими методами нанокристали мають обірвані зв'язки, оскільки на поверхні порушується кристалічний порядок і зовнішні атоми не мають правильного оточення. Внаслідок цього, колоїдний розчин швидко коагулює, випадає в осад і більше не проявляє характерних для нанокристалів властивостей. Щоб цьому запобігти, нанокристали пасивують певними стабілізаторами, які покривають поверхню КТ і таким чином не допускають утворення хімічних зв'язків між нанокристалами. У зв'язку з цим, крім проблеми дослідження характеристик самих нанокристалів, з'являється інша задача про дослідження впливу пасиватора на властивості нанокристалала. Разом з цим виникає невизначеність у порівняннях результатів теоретичних розрахунків з експериментальними даними: незрозуміло, як визначати розмір нанокристалала і як теоретичну модель (кластер) ставити у

---

Цитування: Купчак І.М., Корбутяк Д.В. Спектральні характеристики пасивованих квантових точок CdTe з координатно-залежними параметрами. *Укр. фіз. журн.* **68**, № 1, 38 (2023).

Citation: Kupchak I.M., Korbutyak D.V. Spectral characteristics of passivated CdTe quantum dots with coordinate-dependent parameters. *Ukr. J. Phys.* **68**, No. 1, 38 (2023). <https://doi.org/10.15407/ujpe68.1.38>.

відповідність реальній квантовій точці. Тому багато робіт присвячено дослідженню як самих КТ, так і особливостей застосування пасиваторів (див. огляд [5] і перелік посилань там же).

В останні роки зросла зацікавленість до ультрамалих (менше від 2 нм) квантових точок [6–12]. Ця підмножина КТ включає кластери магічних розмірів, що відповідають певній, чітко визначеній кількості атомів. Ультрамалі КТ характеризуються унікальними властивостями – різким поглинанням світла та практично повністю поверхневою люмінесценцією. Вони перспективні для різноманітних застосувань, починаючи від чутливих до барвників сонячних елементів, світлодіодів білого світла і до біологічних зондувань, завдяки своїй керованій електронній структурі та забороненій зоні, а також великій питомій площі поверхні. Так, структури КТ ZnSe мають великий потенціал для забезпечення нових оптико-електричних властивостей за рахунок передачі енергії від малих КТ до великих [7]. Високий квантовий вихід ультрамалих КТ CdS робить їх привабливими для виготовлення високочутливих біосенсорів [8]. Детальне вивчення та перспективи практичних застосувань ультрамалих КТ вимагають постійного удосконалення технології їх синтезу [9–11].

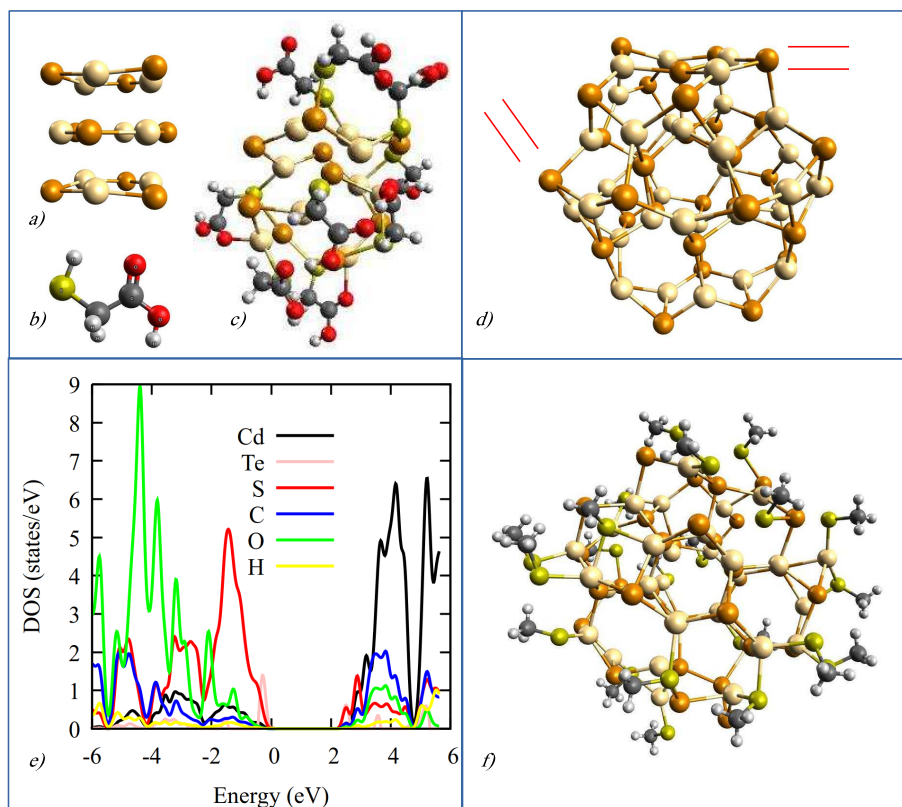
З точки зору теоретичних досліджень є два підходи, що найчастіше застосовуються до квантових точок: це атомістичні методи, такі як метод функціонала густини, і феноменологічна модель –  $k \cdot p$ -метод чи метод ефективної маси. Перші дозволяють досліджувати не лише енергетичні спектри, а й отримувати структурні характеристики, однак обмежуються лише невеликими системами до кількох атомів. Тим не менше, такі моделі адекватні і здатні описувати реальні квантові точки ультрамалих розмірів [8, 13]. Другі вводять поняття квазічастинки і дозволяють описувати не лише квантово-розмірний ефект, а також і ефект діелектричного підсилення [14, 15], взаємодію між різними нанокристаллами [16] та ін.

Метод ефективної маси зводиться до розв'язання задачі про частку в потенціальній ямі, яка формується розривами енергетичних зон матеріалів нанокристала і оточення. Ефективні маси і діелектричні сталі є функціями координат, і змінюються стрибкоподібно – приймають фіксовані значення у кожному матеріалі системи. При цьому вважається, що ці матеріали зберігають “об’ємні”

значення для своїх характеристик, таких як ефективні маси електрона і дірки. Однак щодо цього твердження немає гарантій, оскільки кристалічна структура нанокристалів сама є предметом для багатьох як експериментальних, так і теоретичних досліджень. Крім того, об’ємні характеристики не завжди наперед відомі, тому їх доводиться визначати теоретично іншими доступними методами виходячи з структурних характеристик матеріалу [17], які, у свою чергу, часто встановлюють атомістичними методами.

Зокрема, структурні характеристики нестехіометричних КТ CdTe досліджувалися в роботі [18], де, для невеликих кластерів  $\sim 25$  атомів розраховувалася геометрична структура, причому значної уваги було приділено встановленню впливу на неї взаємодії окремих орбіталей атомів: внаслідок відштовхування між  $p$ -орбіталами телуру спочатку формується ядро кадмію, а тоді вже оточення з телуру. Більш ширший діапазон розмірів (до 120 атомів) як стехіометричних, так і не стехіометричних, досліджувався авторами [19], де показано, що нестехіометричні кластери мають меншу енергію НОМО-LUMO переходу, ніж стехіометричні. В усіх випадках атомна структура відрізнялася від структури об’ємного матеріалу. Для деяких розмірів проводилися розрахунки кількох ізомерів, які показали, що енергія зв’язку на атом для всіх ізомерів є практично однаковою, але енергія НОМО-LUMO переходу – різна. Очевидно, це пов’язано з невеликою кількістю атомів, тому геометричне положення кожного атома суттєво впливає на формування хвильової функції (молекулярної орбіталі), а отже і на енергію відповідного енергетичного рівня, тоді як міжатомна взаємодія (енергія зв’язку) є відносно короткодійною і обмежується атомами ближнього оточення, а тому менш чутливою до геометричної структури в цілому (звичайно, за умови, що атоми знаходяться у положеннях рівноваги).

Тому метою цієї роботи є дослідити вплив атомної структури на спектральні характеристики квазічастинки (електронів і дірок) у квантових точках. Для цього ми а) розглянемо модель квантової точки на прикладі атомного кластера телуриду кадмію та детально дослідимо його атомну структуру, б) встановимо залежність ефективної маси від координати і в) дослідимо вплив координатної залежності ефективної маси на енергетичний



**Рис. 1.** (Колір онлайн) Схематичне зображення оптимізованої атомної структури кластера  $Cd_9Te_9$  (a), молекули тіол-гліколової кислоти (b), кластера  $Cd_9Te_9:(SCH_2CO_2H)_9$  (c), кластера  $Cd_{33}Te_{33}$  (d), кластера  $Cd_{33}Te_{33}:(SCH_3)_{21}$  (f) та парціальна густина електронних станів окремих сортів атомів (e). Жовтим кольором позначено сульфур, світло-жовтим – кадмій, коричневим – телур, червоним – кисень, сірим – вуглець, світло-сірим – водень

спектр. При цьому ми обмежимося дослідженням впливу лише ефективної маси, хоча інші важливі параметри – такі як потенціальні бар'єри та діелектричні сталі також можуть виявитися залежними від локальної структури матеріалу і мати нетривіальну залежність від координат.

## 2. Методика розрахунків

Розрахунки атомної та електронної структури кластерів проведено методом функціонала густини з використанням гібридного обмінно-кореляційного функціонала B3LYP [20] та базису локалізованих орбіталей LANL2DZ [21] у програмному пакеті GAMESS-US [22]. Геометрична оптимізація проводилася за всіма внутрішніми змінними без врахування симетрії до тих пір, поки у коливному спектрі були присутні уявні частоти. Розрахунки характеристик об'ємного телуриду кадмію проведено у базисі плоских хвиль у на-

ближенні локальної густини (LDA) за допомогою програмного пакета QUANTUM-ESPRESSO [23]. Використовувалися ультра-м'які псевдопотенціали, що відповідають конфігурації валентних електронів  $4d^{9.5}5s^25p^{0.5}$  для кадмію та  $5s^25p^4$  для телуру. Інтегрування зони Брілюена проводилося з використанням  $12 \times 12 \times 12$  сітки  $k$ -точок, згенерованих за схемою Монгорста–Пака [24], та схеми Метфеселя–Пакстона [25]. Розклад хвильової функції обмежувався доданками, що відповідають кінетичній енергії 60 Ry та 1200 Ry в області псевдопотенціалу.

## 3. Кластери $Cd_9Te_9$ та $Cd_{33}Te_{33}$ , пасивовані молекулами тіол-гліколової кислоти та фрагментами $-SCH_3$

Початковий кластер  $Cd_9Te_9$  вибрано у вигляді трьох гексагональних кілець, як показано на рис. 1, a. Така система має симетрію  $C_{3h}$ , і всі

атоми кадмію містять обірвані зв'язки. Ці обірвані зв'язки пасивувалися молекулами тиол-гліколевої кислоти (ТГК)  $\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , атомна структура яких показана на рис. 1, *b*, а також фрагментами  $\text{SCH}_3$  таким чином, щоб замість зв'язку S–H утворився зв'язок S–Cd. Геометрична оптимізація кластерів проводилася без врахування симетрії, і кінцева атомна структура виявилася суттєво деформованою у обидвох випадках: як видно з рис. 1, *c*, в процесі оптимізації відбулася суттєва перебудова хімічних зв'язків. Довжина хімічних зв'язків Cd–Te знаходиться у діапазоні 2,87–3,15 Å, зв'язки Cd–S дещо коротші: 2,65–2,76 Å. Електронний заряд виявився локалізований на атомах металу, карбону, та у меншій мірі на атомах сульфуру. Аналіз заселеності Малікена показує, що рівень НОМО формується головним чином станами зовнішніх атомів телуру та частково атомів сульфуру. Рівень LUMO формується переважно станами сульфуру і в меншій мірі телуру. Інші атоми пасиватора (гідроген, кисень, карбон) практично не роблять внеску у формування рівнів НОМО-LUMO. Це добре видно з розрахованої парціальної густини електронних станів на рис. 1, *e*: рівні НОМО-LUMO формуються станами атомів телуру і сульфуру, хоча рівень LUMO також включає в себе стани атомів карбону. Кисень та гідроген формують стани далеко від цих рівнів, тому в подальшому в ролі моделі пасиватора доцільно використовувати фрагменти молекули ТГК  $\text{SCH}_3$ , тобто саме тих атомів, стани яких “важливі” для оптичного переходу.

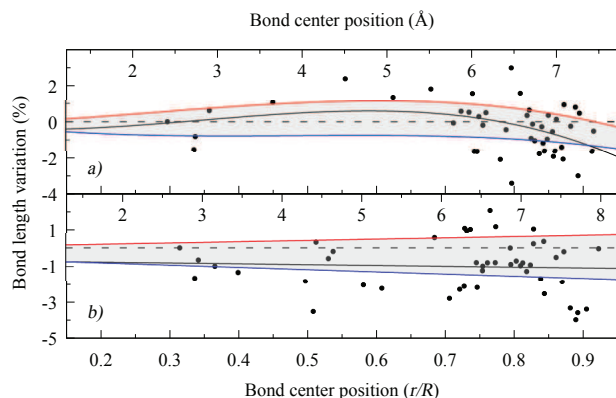
Важливо відмітити, що енергетична відстань між НОМО-LUMO рівнями, що є аналогом забороненої зони у об'ємних напівпровідниках, становить 2,52 еВ. У непасивованому оптимізованому кластері (не показано) також спостерігається чиста “заборонена зона” шириною 2,76 еВ. Такий результат є типовим для стехіометричних систем [19], коли в процесі геометричної оптимізації відбувається перебудова поверхневих зв'язків таким чином, щоб мінімізувати кількість обірваних зв'язків (т.з. “самозцілення”). Саме тому пасивація не обов'язково призводить до покращення енергетичної структури кластера, але є важливою для запобігання коагуляції і для стабілізації всього колоїдного розчину.

Кластер  $\text{Cd}_{33}\text{Te}_{33}$  отримано шляхом “вирізання” сферичної області об'ємного телуриду кадмію

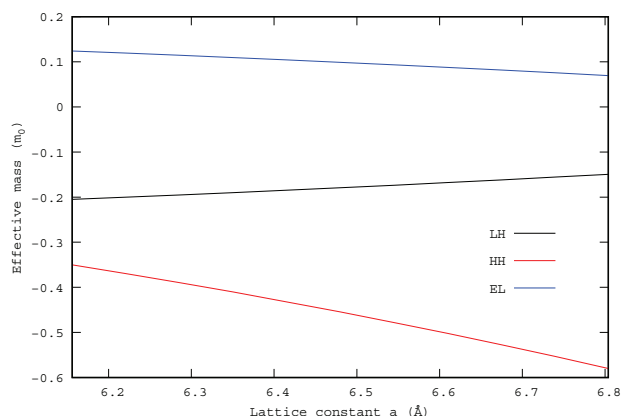
з кристалічною структурою в'юрциту, залишивши лише ті атоми, що мають не менше двох хімічних зв'язків. Центр кластера вибрано посередині хімічного зв'язку Cd–Te, що дозволяє зберегти стехіометричність. Зовнішні атоми кадмію, що мають обірвані зв'язки, пасивувалися фрагментами молекули ТГК  $\text{SCH}_3$  таким же способом, як і при пасивації кластера  $\text{Cd}_9\text{Te}_9$  молекулами ТГК. Атомна структура оптимізованих кластерів  $\text{Cd}_{33}\text{Te}_{33}$  та  $\text{Cd}_{33}\text{Te}_{33}:(\text{SCH}_3)_{21}$  показана на рис. 1, *d* та *f*, відповідно.

Як видно з рисунка, обидва оптимізовані кластери мають кристалічну структуру, близьку до структури цинкової обманки. У непасивованому кластері на поверхні формуються певні грані, позначені червоними рисками, на яких атоми “вирівнюються” і формують квазідвовимірний шар: хімічні зв'язки у напрямку центра кластера видовжуються до значень  $\sim 3,6$  Å і більше, що суттєво перевищує середню довжину зв'язку  $\sim 2,8$  Å у внутрішній частині. У пасивованому кластері таких граней не спостерігається. Для непасивованого кластера  $\text{Cd}_{33}\text{Te}_{33}$  радіус (найбільша відстань від геометричного центра кластера його зовнішнього атома) становить 8,128 Å, а пасивованого (без врахування пасиватора) – 8,643 Å. Така різниця у розмірах зумовлена “укороченням” довжини хімічних зв'язків на поверхні непасивованого кластера, тоді як для пасивованого кластера на поверхні “додаткові” Cd–S зв'язки запобігають такій реконструкції геометричної структури.

На рис. 2 показано залежність довжини хімічних Cd–Te зв'язків від відносного положення центра цього зв'язку у кластері. Видно, що довжина зв'язку може як збільшуватися, так і зменшуватися. Червоні лінії показують усереднення додатних відхилень, а сині – від'ємних. Для непасивованого кластера (рис. 2, *a*) довжина хімічних зв'язків змінюється нерівномірно: з віддаленнями від центра вона спочатку зростає, а на поверхні стрімко зменшується. Це чітко прослідковується по додатних відхиленнях: червона лінія тут спочатку йде вгору, а у приповерхневій області повертає в область менших довжин. Синя лінія при цьому змінюється слабо, оскільки геометричні центри більшості зв'язків знаходяться на поверхні кластера. В результаті загальне усереднення довжини зв'язків (чорна лінія) практично відтворює поведінку червоної лінії. Це відповідає картині формування гра-



**Рис. 2.** (Колір онлайн) Залежність зміни довжини хімічних зв'язків Cd-Te по відношенню до довжини центрального зв'язку (точки) від їх відносного положення у кластері (a) – непасивованого, (b) – пасивованого кластерів. Чорні суцільні лінії – усереднення відхилень, червоні (пунктирні) лінії – усереднення лише додатних відхилень, сині (штрихпунктирні) – лише від'ємних. Штрихові лінії позначають нульове відхилення



**Рис. 3.** (Колір онлайн) Залежність ефективної маси електрона (EL), легкої (LH) та важкої (HH) дірок від величини сталої ґратки об'ємного телуриду кадмію

ней: частина хімічних зв'язків рветься, а частина перебудовується з  $sp^3$  на двовимірні  $sp^2$  гібриди. Для пасивованого кластера (рис. 2, b) довжина зв'язків розподілена значно рівномірніше у кластері, хоча також зменшується з наближенням до поверхні. Тут червона лінія слабо зростає, а синя спадає дещо сильніше. В результаті загальне усереднення (чорна лінія) є дуже близьким до синьої лінії. Цей розподіл описується лінійною апроксимацією, тоді як у непасивованому кластері розподіл можна описати поліномом не нижче 3-го порядку чи більш складною функцією. Хоча максимальне

від'ємне відхилення тут більше, ніж у непасивованому кластері, в цілому відхилення не перевищують 5% від довжини центрального зв'язку. Деякі автори [26] показують, що для НК CdSe величина релаксації/реконструкції на поверхні може сягати 25% для довжини зв'язку та  $25^\circ$  для величини кута. На нашу думку, такі відхилення можливі, якщо мова йде про міжатомну відстань, але тоді виникає питання чи зберігається при цьому хімічний зв'язок? Відповідь на таке питання не однозначне, оскільки сама оцінка “сили” хімічного зв'язку не є однозначною з точки зору квантової хімії.

#### 4. Спектри квазічастинок у квантових точках

Для квантових точок, у яких припускається, що ефективна маса є константою, математичний апарат добре розвинений, і у більшості випадків дозволяє отримати розв'язки відповідного рівняння Шредінґера у аналітичному вигляді. Також, аналітичні розв'язки можна отримати для систем, у яких ефективна маса змінюється стрибкоподібно, наприклад, у багатошарових квантових точках (системах ядро–оболонка). Це, у свою чергу, дозволяє якісно описувати велику кількість ефектів, що мають місце у квантово-розмірних системах. Якщо ж квазічастинка має координатно-залежну масу, задача значно ускладнюється, хоча у деяких випадках її вдається розв'язати [27, 28] і отримати аналітичні розв'язки.

За відсутності спин-орбітальної взаємодії, зони електронів та дірок в околі точки  $\Gamma$  телуриду кадмію мають квадратичну залежність від квазівектора  $\mathbf{k}$ . Ми розраховували ефективну масу шляхом апроксимації квадратичним законом дисперсії  $E(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m^*$  21-ї точки  $\mathbf{k}$  відповідної зони електронів, важких та легких дірок в інтервалі значень модуля хвильового вектора  $(-0,005-0,005)(2\pi/a)$ , розрахованих для кожного значення сталої ґратки  $a$ . Розрахунки зонної структури проводилися в наближенні LDA у базисі плоских хвиль, як описано в розділі 2. Для розрахунків ми використали кубічну елементарну комірку, що містить 4 атоми кадмію і 4 атоми телуру. Для кожного значення сталої ґратки проводилася геометрична оптимізація атомної структури доки сили Гельмана–Фейнмана не стануть меншими  $10^{-4}$  а.о. Результат наведено на рис. 3 для діапазону змін

сталої ґратки  $\pm 5\%$  від експериментального значення  $a = 6,48 \text{ \AA}$ . Діркові маси показано з від'ємним знаком, що відповідає від'ємним енергіям відносно стелі валентної зони, однак в подальшому мається на увазі їх абсолютні значення. Як видно з рисунка, ефективні маси електрона  $m_e^*$  і легкої дірки  $m_{lh}^*$  є монотонно спадними функціями сталої ґратки, тоді як ефективна маса важкої дірки  $m_{hh}^*$  – монотонно зростаючою. Для експериментального значення сталої ґратки отримано величини ефективних мас  $m_e^* = 0,099 m_0$  та  $m_{hh}^* = 0,455 m_0$  для електрона та важкої дірки, відповідно.

Рівняння Шредінґера для руху частки з масою, що залежить від її положення у просторі, у потенціальній ямі, можна записати у вигляді [29]:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \left[ \nabla \frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \nabla \right] + V(\mathbf{r}) \right\} \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Тут ефективна маса  $m^*(\mathbf{r})$  та зовнішній потенціал  $V(\mathbf{r})$  є функціями просторових координат, і у випадку сферичної симетрії залежать від радіальної змінної. Тоді, записавши рівняння (1) у сферичній системі координат, можна розділити радіальну і кутові координати і шукати розв'язок у вигляді  $\Psi(\mathbf{r}) = \psi(r) Y_{lm}(\Theta, \phi)$ . Ввівши позначення  $\psi(r) = \phi(r)/r$ ,  $m^*(r) = dm^*(r)/dr$  і провівши нескладні математичні перетворення (помножити на  $r^2$  та розділити на  $m^*(r)$ ), можна отримати радіальне рівняння Шредінґера у такому вигляді:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{m^*(r)}{m^*(r)} \left( \frac{1}{r} - \frac{d}{dr} \right) - \frac{2m^*(r)}{\hbar^2} [V(r) - E] \right\} \phi(r) = 0. \quad (2)$$

Залежність величини ефективної маси електрона  $m_e^*(r)$  та важкої дірки  $m_{hh}^*(r)$  матеріалу кластера від радіальної змінної у сферичній системі координат можна отримати за допомогою даних, представлених на рис. 2 та 3: маючи залежність довжини хімічного зв'язку Cd–Te від радіальної координати  $a_{\text{bond}}(r)$ , кожному значенню довжини зв'язку можна покласти у відповідність певне значення сталої ґратки і отримати залежність  $a(r)$ . У свою чергу, кожному значенню сталої ґратки відповідає певне значення ефективної маси  $m^*(a)$ . Якщо досить точно апроксимувати обидві залежності аналітичними функціями (ми використовували поліномами першого, другого та третього порядків), то,

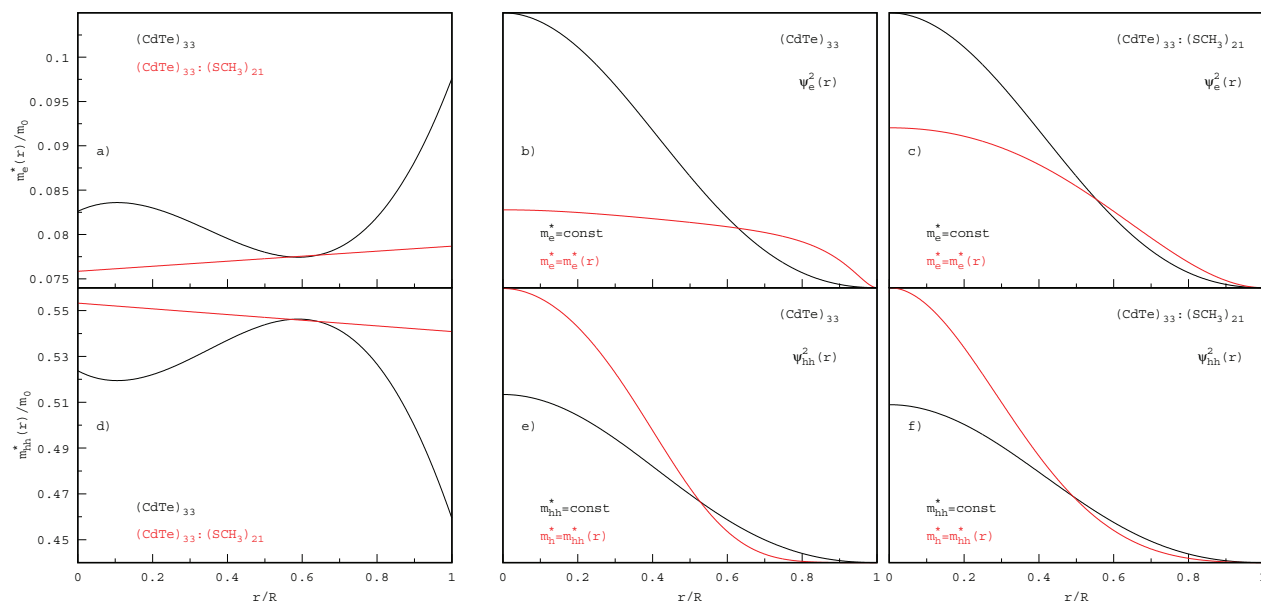
підставляючи одну функцію в іншу, можна отримати аналітичний вираз для залежності  $m^*(r)$ . Ми визначали сталу ґратки виходячи з того, що оптимізовані кластери мають кристалічну структуру цинкової обманки:  $a(r) = 4a_{\text{bond}}(r)/\sqrt{3}$ . Отримані залежності ефективної маси електрона і важкої дірки показані на рис. 4,  $a$  і  $4$ ,  $d$ , відповідно. Чорні лінії відповідають непасивованому кластеру  $\text{Cd}_{33}\text{Te}_{33}$ , червоні (штрихові) – кластеру  $\text{Cd}_{33}\text{Te}_{33} : (\text{SCH}_3)_{21}$ . Як видно, для пасивованого кластера залежність ефективної маси електрона і дірки є близькими до лінійної, тоді як для непасивованого ці залежності значно складніші.

Рівняння (2) може бути вирішене аналітично лише в окремих випадках для конкретного аналітичного вигляду  $m^*(r)$  [27, 28, 30]. Враховуючи складність залежності ефективної маси та її похідної від радіальної координати, доцільно розв'язувати рівняння (2) чисельно. У найпростішому наближенні безмежно високих потенціальних бар'єрів, для приведеної хвильової функції  $\phi(r)$  граничні умови тривіальні:  $\phi(0) = 0$ ,  $\phi(R) = 0$ , де  $R$  – радіус квантової точки. Це дозволяє застосувати різноманітні числові методи, зокрема “метод пристрілки”, і знаходити невідомі енергії  $E$  та приведені хвильові функції  $\phi(r)$ , а отже і  $\psi(r)$ , у табульованому вигляді.

На рис. 4 показано розраховані квадрати нормалізованих радіальних хвильових функцій  $\psi(r)$  основного стану ( $n = 0$ ,  $l = 0$ ) електрона та дірки у кластерах  $\text{Cd}_{33}\text{Te}_{33}$  як непасивованих, так і пасивованих фрагментами тіол-гліколевої кислоти  $\text{SCH}_3$ . Чорні суцільні лінії відповідають нормалізованим функціям  $\psi^{\text{const}}(r) = J_0(\sqrt{2m^*/\hbar^2 E} r)$ , де  $J_0(r)$  – сферична функція Бесселя, що є аналітичним розв'язком рівняння (2) для випадку постійної ефективної маси та безмежно високих потенціальних бар'єрів:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m^*}{\hbar^2} E \right\} R(r) = 0. \quad (3)$$

Тут ефективна маса електрона чи дірки визначається як ефективна маса, що відповідає усередненій довжині хімічних зв'язків (сталої ґратки): для непасивованого кластера усереднена довжина хімічного зв'язку становить  $a = 2,885 \text{ \AA}$ , що дає значення ефективних мас  $m_e^* = 0,083 m_0$  та  $m_{hh}^* = 0,523 m_0$ . Для пасивованого кластера отримуються значення  $a = 2,91 \text{ \AA}$ ,  $m_e^* = 0,078 m_0$  та



**Рис. 4.** (Колір онлайн) Залежність величини ефективної маси електрона *a* та важкої дірки *d* матеріалу ділянки кластера від відносного положення цієї ділянки у кластері. *b, c, e, f* – квадрат нормалізованої радіальної хвильової функції основного стану електрона та важкої дірки у кластері (див. текст)

$m_{hh}^* = 0,546 m_0$ , відповідно. Оскільки обидва кластери мають різний радіус  $R$ , то навіть за умови однакового значення ефективної маси (скажімо, її об’ємного експериментального значення) отримуються різні значення енергій, як розв’язків рівняння (3):  $E_{e,hh}^{const} = \hbar^2 \pi^2 / (2R^2 m_{e,hh}^*)$ .

Розраховані енергії основного стану електрона і дірки показано в таблиці. Дійсно, енергії і електрона, і дірки з постійною ефективною масою для різних кластерів дещо відрізняються, хоча ця різниця невелика, оскільки невеликою є різниця радіуса кластерів –  $\sim 0,5 \text{ \AA}$ . Близькими також є і значення усередненої ефективної маси для обидвох кластерів. Тому, як видно з рис. 4, *b* і *4, c*, хвильова функція електрона з постійною масою має дуже схожу форму для обидвох кластерів. Ефективна маса тут невелика, тому електрон має велику енергію і сла-

бо локалізується в області кластера (потенціальній ямі). З врахуванням залежності ефективної маси від положення в кластері енергія електрона зменшується втричі для пасивованого та в чотири рази для непасивованого кластерів. Однак хвильова функція, замість того, щоб ставати більш локалізованою, навпаки, стає більш розмитою у області потенціальної ями, причому це більш виражено для непасивованого кластера. Очевидно, що зі зменшенням радіальної координати зменшується ефективна маса електрона (рис. 3, *a*, а отже – збільшується енергія електрона, що призводить до зменшення локалізації хвильової функції). З дірковими станами ситуація протилежна: тут при наближенні до центра кластера ефективна маса дірки збільшується (рис. 3, *d*, що призводить до зменшення енергії і, відповідно, збільшення локалізації хвильової функції). Дійсно, як видно з рис. 4, *e* та *4, f*, хвильова функція дірки з залежною від положення ефективною масою для обидвох кластерів є більш локалізованою, ніж хвильова функція дірки з фіксованою ефективною масою. Енергія дірки при цьому зростає, однак змінюється значно слабше, ніж для електронів: як видно з таблиці, для пасивованого кластера енергія відрізняється удвічі, тоді як для непасивованого зміни значно менші.

**Енергії основного стану електрона і дірки (eV)**

Енергія	Cd <sub>33</sub> Te <sub>33</sub>		Cd <sub>33</sub> Te <sub>33</sub> : (SCH <sub>3</sub> ) <sub>21</sub>	
	$m^* = const$	$m^* = m^*(r)$	$m^* = const$	$m^* = m^*(r)$
$E_e$	6,870	1,814	6,488	2,134
$E_{hh}$	1,089	1,231	0,923	1,948

## 5. Висновки

Розрахунки методом функціонала густини демонструють наявність залежності довжини хімічних зв'язків від їх положення у кластері. Для пасивованих кластерів на поверхні формуються грані, що відображається у розрахованому розподілі зв'язків, тоді як для пасивованих кластерів такі грані відсутні. Оскільки феноменологічні моделі (метод ефективної маси) застосовуються з припущенням, що матеріал кластера (квантової точки) зберігає свої об'ємні характеристики, то врахування розподілу хімічних зв'язків дозволяє встановити відповідний розподіл сталої ґратки, а, отже, і ефективної маси у кластері, та провести розрахунки електронних і діркових станів з ефективними масами, що залежать від положення у кластері. Показано, що врахування залежності ефективної маси від положення у кластері призводить до значного зменшення енергії електрона (у кілька разів) по відношенню до енергії з фіксованою ефективною масою, а також до зменшення локалізації хвильової функції. Для діркових станів при врахуванні залежності ефективної маси від положення енергії дещо зростають, а їх локалізації – збільшується.

*Автори вдячні Збройним Силам України за можливість проводити наукові дослідження у Києві.*

1. D. Korbutiak, O. Kovalenko, S. Budzuliak, O. Melnychuk. *Nanostructures of  $A_2B_6$  semiconductors: Monograph* (Nizhyn Mykola Gogol State University, 2020) [ISBN: 978-617-527-223-7].
2. Z. Pan, H. Rao, I. Mora-Seró, J. Bisquert, X. Zhong. Quantum dot-sensitized solar cells. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 7659 (2018).
3. Y. Zhou, H. Zhao, D. Ma, F. Rosei. Harnessing the properties of colloidal quantum dots in luminescent solar concentrators. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 5866 (2018).
4. H. Zhao, F. Rosei. Colloidal Quantum dots for solar technologies. *Chem.* **3**, 229 (2017).
5. D. Korbutyak, O. Kovalenko, S. Budzulyak, S. Kalytchuk, I. Kupchak. Light-emitting properties of  $A_2B_6$  semiconductor quantum dots. *Ukr. J. Phys. Reviews* **7**, 48 (2012).
6. A. Dmytruk, I. Dmitruk, Y. Shynkarenko, R. Belosludov, A. Kasuya. ZnO nested shell magic clusters as tetrapod nuclei. *RSC Adv.* **7**, 21933 (2017).
7. N.V. Bondar, M.S. Brodyn, N.A. Matveevskaya, T.G. Beynik. Efficient and sub-nanosecond resonance energy trans-

- sfer in close-packed films of ZnSe quantum dots by steady-state and time-resolved spectroscopy. *Superlattices and Microstructures* **138**, 106382 (2020).
8. A.E. Raevskaya, O.L. Stroyuk, D.I. Solonenko, V.M. Dzhanagan, D. Lehmann, S.Y. Kuchmiy, V.F. Plyusnin, D.R.T. Zahn. Synthesis and luminescent properties of ultrasmall colloidal CdS nanoparticles stabilized by Cd(II) complexes with ammonia and mercaptoacetate. *J. Nanopart. Res.* **16**, 2650 (2014).
  9. N. Reilly, M. Wehrung, R.A. O'Dell, L. Sun. Ultrasmall colloidal PbS quantum dots. *Mater. Chem. Phys.* **147**, 1 (2014).
  10. F. Cheng, M. Yu, L. Jia, Q. Tian, J. Zhang, B. Kim, X. Zhao. Ultra-small PbSe quantum dots synthesis by chemical nucleation controlling. *J. Wuhan University of Technology–Mater. Sci. Ed.* **36**, 478 (2021).
  11. B. Talluri, E. Prasad, T. Thomas. Ultra-small ( $r < 2$  nm), stable (>1 year) copper oxide quantum dots with wide band gap. *Superlattices and Microstructures* **113**, 600 (2018).
  12. M. Valakh, V. Dzhanagan, A. Raevskaya, S. Kuchmiy. Optical investigations of ultra-small colloidal nanoparticles and heteronanoparticles based on II–VI semiconductors. *Ukr. J. Phys.* **56**, 1080 (2022).
  13. A.L. Rogach, A. Kornowski, M. Gao, A. Eychmüller, H. Weller. Synthesis and characterization of a size series of extremely small thiol-stabilized CdSe nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **103**, 3065 (1999).
  14. T. Takagahara. Effects of dielectric confinement and electron-hole exchange interaction on excitonic states in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B* **47**, 4569 (1993).
  15. I.M. Kupchak, Y.V. Kryuchenko, D.V. Korbutyak, A.V. Sachenko, E.B. Kaganovich, E.G. Manoilov, E.V. Begun. Exciton states and photoluminescence of silicon and germanium nanocrystals in an  $Al_2O_3$  matrix. *Semiconductors* **42**, 1194 (2008).
  16. R. Arraoui, A. Sali, A. Ed-Dahmouny, M. Jaouane, A. Fakkahi. Polaronic mass and non-parabolicity effects on the photoionization cross section of an impurity in a double quantum dot. *Superlattices and Microstructures* **159**, 107049 (2021).
  17. F. Long, W.E. Hagston, P. Harrison, T. Stirner. The structural dependence of the effective mass and Luttinger parameters in semiconductor quantum wells. *J. Appl. Phys.* **82**, 3414 (1997).
  18. S.K. Bhattacharya, A. Kshirsagar. Ab initio calculations of structural and electronic properties of CdTe clusters. *Phys. Rev. B* **75**, 035402 (2007).
  19. M.M. Sigalas, E.N. Koukaras, A.D. Zdzetsis. Size dependence of the structural, electronic, and optical properties of (CdSe)  $n$ ,  $n = 6–60$ , nanocrystals. *RSC Advances* **4**, 14613 (2014).
  20. P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.* **98**, 11623 (1994).



21. W.R. Wadt, P.J. Hay. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985).
22. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su *et al.* General atomic and molecular electronic structure system. *J. Computational Chem.* **14**, 1347 (1993).
23. P. Giannozzi, O. Barone, P. Bonfà, D. Brunato, R. Car, I. Carnimeo, C. Cavazzoni, S. de Gironcoli, P. Delugas, F. Ferrari Ruffino *et al.* Quantum ESPRESSO toward the exascale. *J. Chem. Phys.* **152**, 154105 (2020).
24. J.D. Pack, H.J. Monkhorst. "Special points for Brillouin-zone integrations" – a reply. *Phys. Rev. B* **16**, 1748 (1977).
25. M. Methfessel, A.T. Paxton. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B* **40**, 3616 (1989).
26. A. Puzder, A. J. Williamson, F. Gygi, G. Galli. Self-healing of CdSe nanocrystals: first-principles calculations. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 1 (2004).
27. A. Keshavarz, N. Zamani. Optical properties of spherical quantum dot with position-dependent effective mass. *Superlattices and Microstructures* **58**, 191 (2013).
28. H. Sari, E. Kasapoglu, S. Sakiroglu, I. Sökmen, C.A. Duke. Effect of position-dependent effective mass on donor impurity- and exciton-related electronic and optical properties of 2D Gaussian quantum dots. *Europ. Phys. J. Plus* **137**, 341 (2022).
29. J.-M. Lévy-Leblond. Position-dependent effective mass and Galilean invariance. *Phys. Rev. A* **52**, 1845 (1995).
30. M. Sebawe Abdalla, H. Eleuch. Exact solutions of the position-dependent-effective mass Schrödinger equation. *AIP Advances* **6**, 055011 (2016). Одержано 07.11.22

*I.M. Kupchak, D.V. Korbutyak*

SPECTRAL CHARACTERISTICS  
OF PASSIVATED CdTe QUANTUM DOTS  
WITH COORDINATE-DEPENDENT PARAMETERS

Theoretical studies of the energy spectrum of quantum dots are often carried out using the effective mass approximation with the parameters of the calculation set by the corresponding values of the bulk material of both the dot itself and its surroundings. In this study, the effective mass is a coordinate-dependent function, and its dependence on the coordinate is determined by the atomic structure of the quantum dot, which, in turn, is calculated by the density functional method. Both an unpassivated quantum dot and one passivated with thioglycolic acid are considered.

*Keywords:* quantum dots, coordinate-dependent effective mass, cadmium telluride.