



**С.М. Асадов**

*Институт катализа и неорганической химии  
Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан  
E-mail: salim7777@gmail.com*

## Кинетическое Монте-Карло моделирование роста нанокристаллов CdSe

**Аннотация.** Статья посвящена моделированию кинетики коллоидной кристаллизации наночастиц (NPs) селенида кадмия (CdSe). С учетом вкладов констант скорости реакции отдельных стадий модифицировано кинетическое уравнение, включающее константы скорости реакции, термодинамические и расчетные параметры и физические свойства. Использована модифицированная кинетическая модель на основе уравнения кристаллизации, где учтены вклады адсорбции, десорбции и миграции зародившихся частиц в разное время. Модифицированная модель предполагает, что при кристаллизации NPs CdSe мономерные звенья зависят от частоты переходов присоединения и отрыва комплекса мономер–CdSe. В этом случае превращения предшественника в мономер, формирование эффективного мономера и зародышеобразование переходят в стадию роста нанокристаллов (NC CdSe) с засеянной массой. В процессе полученный нанокластер будет и дальше расти за счет раннего созревания, старения и последующего роста в более крупный NC CdSe. Кинетическим методом Монте-Карло (КМС) аппроксимирована модель процесса зарождение–рост NC с учетом разных вкладов в константы скорости реакции. Модифицированная модель с использованием КМС позволяет описать зависимости кинетических констант скорости от среднего радиуса наночастиц как функцию времени, концентрации и распределения NC CdSe в заданное время. Описаны условия формирования NPs CdSe с эволюционной функцией распределения NC CdSe в пространстве размера. Результаты моделирования кинетики коллоидной кристаллизации CdSe могут быть использованы для управления скоростью зарождения и роста NPs CdSe, а также аналогичных систем при формировании качественных NC.

**Ключевые слова:** коллоидная кристаллизация, нанокристаллы селенида кадмия, кинетическое Монте-Карло моделирование, константы скорости реакции, эволюция функции распределения, влияние физико-химических факторов на кристаллизацию.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2021-134-1-7-23>

### Введение

Развитие технологии получения полупроводниковых нанокристаллов является важной задачей. В этом плане исследований перспективными являются полупроводниковые бинарные сульфиды (селениды) группы  $A^{IV}B^{VI}$  [1] и  $A^{III}B^{VI}$  [2]. Такие материалы, например, CdSe в виде нанокристаллов (NC) и квантовых точек имеют высокие оптоэлектронные свойства и перспективны для применения в нанoeлектронике, промышленности солнечных элементов, детекторах излучения, фотопроводниках [3]. В частности, из-за высоких светочувствительных свойств CdSe можно использовать в производстве тонкопленочных транзисторов, детекторов гамма-излучения и элементов памяти [4]. CdSe обычно имеет p-тип проводимости и прямую запрещенную зону ~1.72 эВ, что подходит для преобразования видимого света. С учетом указанного актуальным является также изучение кинетики кристаллизации и образования CdSe в виде NC и квантовых точек.

Существуют различные методы формирования CdSe в виде NC, например, коллоидная кристаллизация из растворов [5-7]. Нелинейная кристаллизация с формированием полупроводниковых NC из коллоидного раствора – сложный процесс и его физико-химические закономерности до конца не выяснены [8,9]. Кинетические закономерности процесса коллоидной кристаллизации требуют модифицирования и развития существующих моделей. Несмотря на множество экспериментальных данных по формированию NPs, эффективная теория кинетики кристаллизации NC из коллоидных растворов не существует. Вместе с тем экспериментальные результаты по кинетике коллоидной кристаллизации NC не всегда можно интерпретировать в рамках классической теории кристаллизации [10,11].

Процесс коллоидной кристаллизации происходит, как правило, в неоднородной среде-пространстве, т.е. концентрация зерен новой фазы распределяется неоднородно в пространстве. Такое распределение возможно, в частности, в приповерхностной зоне контакта между раствором и твердой фазой за счет тепло- и массопереноса. В связи с заметным влиянием диффузии, тепло- и массопереноса новой фазы в пространстве актуальным является изучение моделей и процессов коллоидной кристаллизации полупроводников с пространственно неоднородным распределением зерен NC [12,13]. Кроме того на кинетику роста кристаллитов нанокристаллических веществ могут влиять также другие факторы, в частности, фазовые переходы [14].

Для решения указанных задач, связанных со стохастической временной эволюцией нанокристаллических фаз с пространственно-неоднородным распределением частиц, эффективно используется моделирование кинетики процесса. При моделировании кинетики методом Монте-Карло (КМС) [15-19] пытаются проследить «временную зависимость» модели, для которой изменение свойств происходит не строго заранее заданным образом, а стохастически, когда они зависят от последовательности случайных чисел, генерируемых во время моделирования.

Настоящая работа посвящена результатам моделирования КМС коллоидной кристаллизации NC CdSe с учетом теории зародышеобразование-рост. Цель работы – определение закономерностей кинетики кристаллизации в NC CdSe с учетом влияния различных вкладов в константы скорости реакции формирования наночастиц.

### Методика эксперимента и кинетики моделирования

*Синтез наночастиц.* Для синтеза двумерных NPs был использован коллоидный метод. В качестве агента, способствующего образованию наночастиц, использовали ацетат кадмия. Синтез NPs системы на основе CdSe проводили по известным методикам [20-23]. Для синтеза NPs CdSe смесь, содержащую 0.13 г дигидрата ацетата кадмия, 0.08 мл олеиновой кислоты и 10 мл октадецена, нагревали до 230 °С в токе аргона. После этого вводили 100 мкл 1М раствора селена в триоктилфосфине, и рост NC продолжался в течение 1 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры. В процессе охлаждения вводили 1 мл олеиновой кислоты и NC CdSe осаждали ацетоном в виде нанопластинок. После 2–3 циклов осаждения и редиспергирования были получены растворы NPs в гексане с минимальным содержанием примесей. Результаты просвечивающего электронного микроскопического исследования полученных NPs показали, что их боковые размеры составляли 100–200 нм, а распределение по размерам было в среднем 10 нм (рис. 1). По данным рентгеновской дифракции все NPs имели кристаллическую кубическую структуру цинковой обманки.

Термодинамически стабильной модификацией объемного CdSe является структура вюрцита с гексагональной сингонией. Однако CdSe может существовать в метастабильной структуре цинковой обманки (сфалерита) с кубической сингонией. Нанопластинки CdSe в зависимости от условий приготовления могут быть получены как в модификациях цинковой обманки, так и вюрцита [24-26].

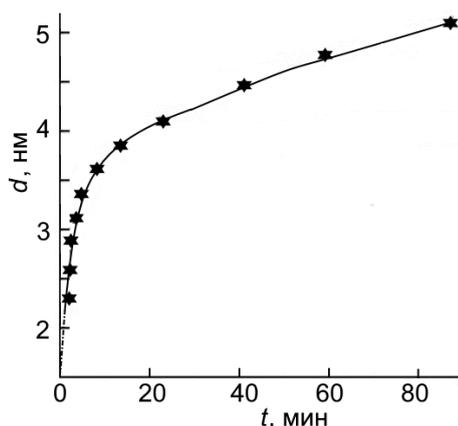


Рисунок 1. Зависимость размера нанокристалла CdSe от времени синтеза

*КМС-моделирование.* На практике временную эволюцию начальной конфигурации системы моделируют с использованием одного из двух методов: Монте-Карло или молекулярной динамики. Как указано нами выше, кинетику кристаллизации в системах с стохастическими процессами полезно рассматривать с применением КМС [16-19]. КМС-моделирование позволяет эффективно описать вероятностные нелинейные процессы, которые включают случайные факторы, т.е. содержат источник случайных чисел [27-32].

Случайные факторы и процессы в методе МС искусственно заменяются вероятностными моделями. Рассмотрим простой случай. Для случайного процесса примем, что создается марковская цепочка конфигураций, которая подчиняется какому-то распределению и поэтому оценки искомых величин являются вероятными.

В случайном процессе, например, в условиях термодинамического равновесия, зависимость концентрации молекул идеального газа от их потенциальной энергии при функции распределения Больцмана определяется в каноническом ансамбле:  $\langle U \rangle = \int U(\xi) \rho(\xi) d\xi$ ,  $\langle U \rangle$  – средняя потенциальная энергия,  $\xi$  – количество конфигураций частиц, встречающихся с вероятностью  $\rho(\xi)$ . Получение потенциальной энергии по всем возможным конфигурациям системы численными методами сложно. Поэтому для нахождения значений случайной величины, например,  $\xi$ , можно использовать способ разыгрывания случайными величинами. Т.е. значение  $\xi$  находят путем преобразования нескольких значений другой случайной величины  $\gamma$ , равномерно распределенной в интервале (0,1). Для случайной величины  $\xi$  разыгрывание проводится уравнением  $\int_a^b p(x) dx = \gamma$ .

В методе МС псевдослучайные числа генерируются вычислительными программами. Для изучения кинетики коллоидной кристаллизации NPs CdSe использовали способ получения случайно формируемого изображения расположения зародышей-частиц на выбранной координатной сетке. Для этого в вычислительную программу вводится двухмерный массив таким образом, чтобы элемент массива, равный единице, соответствовал, например, черной клетке, а равный нулю – белой клетке. Другими словами, при оценке вероятности  $p$  события результат исхода  $i$ -й реализации модели равен

$$x_i = \begin{cases} 1, & \text{событие свершилось, вероятность } p, \\ 0, & \text{событие не свершилось, вероятность } 1 - p. \end{cases}$$

В процессе коллоидной кристаллизации NPs CdSe проводили КМС-моделирование распределения данных (физических, физико-химических и т.д.), при котором исходную плотность вероятности событий заменяли ее дискретным аналогом, формируемым на основе весов случайных отсчетов.

Согласно теории переходного состояния скорость  $R_{i \rightarrow f}$  для перехода от начального состояния  $i$  к конечному состоянию  $f$  задается выражением:

$R_{i \rightarrow f} = \nu \exp\left[\frac{-\Delta E_a}{k_B T}\right]$ , где  $\nu_{0,i \rightarrow f} = \nu_0$  – префактор, который обычно имеет порядок  $10^{12}$ – $10^{13}$  с<sup>-1</sup>,  $\Delta E_a = E_{i \rightarrow f}$  – энергия активации,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура. Затем кинетический шаг МС состоит в выборе перехода, который должен произойти с вероятностью, пропорциональной его скорости. В то же время соответствующее приращение времени равно обратной величине полной скорости для всех возможных событий.

После выбора каждого события рассчитываются темпы для новых потенциальных событий, и список (каталог) КМС обновляется. Таким способом изучали динамическую эволюцию системы. За счет использования двоичного дерева можно составить алгоритм, масштабируемый как  $\log(N)$ , где  $N$  – количество возможных переходов на каждом временном шаге. Это позволяет эффективно выбрать действие с подходящей скоростью для систем, включающих много событий, как коллоидная кристаллизация. В этом процессе происходят, в частности, адсорбция, десорбция, диффузия, зарождение и рост нанокристалла. Если существует несколько возможных действий с одинаковой скоростью, то выбирается дополнительное случайное число (параметр) для выбора из возможных действий. Основная трудность в использовании КМС – это необходимость знания всех темпов событий заранее.

Неравновесные кинетические процессы изучали методом МС с использованием случайных чисел в состоянии равновесия, что позволяет обработать случайные реализации наблюдаемых величин. В неравновесную кинетическую модель включали отдельные стадии кристаллизации, которые трудно описать с помощью дифференциальных уравнений. Возможные кинетические события при КМС рассматривали в виде списка событий, а стохастическую последовательность событий выбирали случайным образом путем включения другого случайного числа для имитации реального времени. Общий алгоритм КМС состоял из следующих шагов:

- 1) Инициирование: вычисление темпа всех возможных событий  $r_i$  и их суммы  $\sum r_i$ ;
- 2) Выбор и выполнение события: генерирование случайного числа  $\xi_1 \in [0,1]$ , – где 1, событие свершилось, 0, событие не свершилось, и для продолжения выбирается  $q$ -й процесс, который равен  $\sum_{i=1}^q r_i \leq \xi_1 \sum_{i=1}^N r_i < \sum_{i=1}^{q+1} r_i$ ;
- 3) Опережение по времени: выбирается другое случайное число  $\xi_2 \in [0,1]$ , и реальное время увеличивается на  $\Delta t = -\frac{\ln \xi_2}{\sum r_i}$ ;
- 4) Обновление: пересчет скоростей всех возможных событий  $r_i$  и их суммы  $\sum r_i$  в новой конфигурации;
- 5) Сходимость: повторение шагов 2–4 до достижения кинетического устойчивого состояния;
- 6) Сбор данных: повторение шагов 2–4 и сбор данных.

КМС-моделированием случайных величин в виде наборов чисел находили наиболее точные значения параметров процессов. Метод МС позволяет исследовать сложные явления с низким коэффициентом погрешности. Найденные значения коэффициента диффузии ( $D$ ) контролировали с данными [1,33,34], а затем использовали для вычисления скорости протекания процесса кристаллизации, а также количества диффундирующих веществ.

Моделирование КМС коллоидной кристаллизации NPs CdSe проводили с учетом элементарных процессов (событий). Принимали, что каждый процесс в системе происходит с заданной вероятностью ( $W$ ). В таких случаях, как принято, величина, равная числу событий в единицу времени, принимается за темп данного процесса.

Если  $N$  – возможное число всех событий ( $a = 1 \dots N$ ) в данной конфигурации  $C$  системы в момент времени  $t$ , а темпы процессов  $R_a$ , то полный темп равен:  $Q = Q(C) = \sum_{a=1}^N R_a V^a(C \rightarrow C')$ , где  $V^a(C \rightarrow C')$  – стохастическая матрица. Такой матрицей определяется вероятность  $W$  перехода системы из состояния  $C \rightarrow C'$  путем реализации события  $a$ . При реализации события  $a$

вероятность изменения конфигурации системы равна  $R_a/Q(C)$ .

КМС-моделирование кристаллизации NPs CdSe реализовали программой, составленной на языке DELPHI. Использовали модельные квадратные ячейки с узлами  $N \times N$  базовой плоскости при периодических граничных условиях и  $N > 10$ . Здесь  $N$  – количество кубиков по горизонтали модельной решётки. Для параметра, например, температуры,  $N$  характеризовал количество полученных случайным образом значений  $T$ . Температура при расчетах изменялась от 200 до 300 К с шагом 5 К. При КМС использовали как одно-, так и двухпоточный алгоритм моделирования, включающий два этапа: начальная инициализация системы и шаг моделирования. На первом этапе устанавливали параметры системы (температура, концентрация компонентов, время, размер), составляли список событий, распределение событий по группам, подсчет суммарного темпа процессов. На втором этапе выбирали группы конкретных реализуемых процессов, проводили реализацию процесса, осуществляли пересчет вероятностей и сбор статистических данных о свойствах NPs CdSe.

Применение ускоренного алгоритма рассмотрим на примере перемещения частицы в кристаллической решетке. На каждом временном шаге для частицы случайным образом выбирается действие для выполнения, например, для перехода на другой узел решетки. В алгоритме вероятность принятия ( $P_{acc}$ ) новой конфигурации зависит от изменения энергии  $\Delta E$  и температуры  $T$  с использованием выражения:  $P_{acc} = \min(1, \exp[\frac{\Delta E}{k_B T}])$ . После расчета принятия вероятности выбирается случайное число от 0 до 1, и если  $P_{acc} < x$ , то действие разрешается, в противном случае частица остается на своем начальном узле решетки, и весь процесс повторяется.

Такая ускоренная сходимость расчета позволяет оценить степень релаксации соответствующих параметров и судить о вероятности достижения требуемого стационарного состояния. В рассматриваемом процессе стационарное состояние оценивали путем компьютерного моделирования равновесного состояния с учетом термодинамических параметров и теплоемкости CdSe. На основе этого, приняв стационарное состояние, выполняли КМС моделирование процессов адсорбции, десорбции и миграции частиц. При этом энергетический барьер определяли выражением:  $E_{i \rightarrow f} = E^0 + \frac{1}{2}(\epsilon_f - \epsilon_i)$ , где  $E^0$  – энергетический барьер для прыжков изолированного адатома,  $\epsilon_{i(f)}$  – сумма энергий парного взаимодействия в начальном (конечном) состоянии.

В полупроводниковых системах при кристаллизации коэффициент диффузии на поверхности относительно высокий. Значение  $D$  зависит от параметров системы, таких как температура, концентрация распределяемых частиц, формы и размера диффундирующих частиц, их способности к ассоциации и диссоциации, а также от свойств растворителя. В жидкостях обычно давление незначительно влияет на диффузию; при значениях  $\geq 15$ –20 МПа давление заметно понижает  $D$ .

Значение  $D$  частиц в процессе кристаллизации NPs CdSe оценили путем расчета среднеквадратического смещения ансамбля выбранных частиц с учетом опытных данных. В изотропном приближении для базовой плоскости  $D^* = \langle X^2 \rangle / 4N_t$ . Здесь  $\langle X^2 \rangle$  – сумма квадратов смещений всех частиц, отнесенная к их числу,  $N_t$  – число шагов процедуры моделирования КМС. Эффективную энергию активации рассчитывали путем аппроксимации зависимости экспоненциальной функцией  $D(T)$  типа Аррениуса вблизи выбранных значений температуры с учетом значений  $D$  CdSe. Коэффициент самодиффузии в CdSe рассчитывали с помощью соотношения  $D_0 = \mu_m k_B T / q$ , где  $\mu_m$  – подвижность диффундирующей частицы,  $q$  – заряд частицы. Вычисляемые величины коэффициентов диффузии зависят от числа шагов процедуры, сходясь в итоге к своим предельным значениям.

Сходимость вычисляемых величин и константы скорости реакций получали путем вычисления их значений каждые 5000 циклов МС. Продолжительность начального периода составляла 15000–20000 шагов процедуры. Таким способом повышали точность кинетических коэффициентов, которые не изменялись со временем.

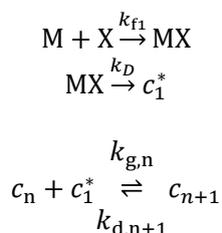
### Результаты и обсуждение

Эволюцию распределения NPs CdSe по размерам рассмотрим ниже, исходя из модели уравнения, включающего кинетические коэффициенты скорости при переменных температурах растворов. Отметим, что здесь не будут рассмотрены явления, связанные со вторичным зародышеобразованием, т.е. зародышеобразованием, которое происходит из-за предварительного присутствия кристаллов кристаллизующегося соединения, в т.ч. с другой полиморфной модификацией. Представим, что процессы образования NPs состоят из зародышеобразования, контролируемого частицей-предшественником мономером, стадией созревания Оствальда и роста. Т.е. допустим, что конденсация пересыщенной фазы вещества происходит за счёт более мелких зёрен новой фазы в условиях растворения дисперсных капель.

Предположим, что коллоидные NPs CdSe с узким распределением по размеру получены реакцией контролируемого осаждения. Т.е. рост более крупных NPs CdSe происходит за счет использования затравки из нескольких очень маленьких частиц. В этом случае происходит формирование NPs CdSe в виде квази-монодисперсных частиц в разбавленной суспензии. Стабильность образующихся NC обеспечивается динамическим равновесием:

$(\text{Cd}^{2+})_{\text{solvate}} + (\text{Se}^{2-})_{\text{solvate}} \leftrightarrow (\text{CdSe})_{\text{NP}}$ . По этой реакции происходит рекристаллизация ионов в более крупные и стабильные NC (Оствальдовское созревание). Используя различные растворители или добавляя в реакционную смесь сополимеры, можно получить стабильные частицы NPs с различным размером.

В соответствии с указанной реакцией запишем следующую схему процесса зародышеобразование-рост, которая состоит из трех этапов.



где M – ионы металла, X – ионы халькогена, MX – мономер NPs,  $k_{f1}$  – константа скорости реакции,  $c_1^*$  – эффективная концентрация созданных мономеров,  $k_D$  – коэффициент диффузии мономера,  $c_n$  – концентрация нанокластера, содержащего n+1 мономерных звеньев,  $k_{g,n}$  и  $k_{d,n+1}$  – кинетические коэффициенты модели, которые необходимы для оценки того, насколько быстро эффективный мономер связывается с другими частицами (молекулами g, d, n).

В экспериментальном плане существуют различные механизмы преобразования предшественника мономера, которые зависят от размера формируемых составов в CdSe [5-7, 20-26]. Т.е. в указанной схеме соотношение компонентов M и X оценивается по окончательному среднему размеру MX, которому соответствует константа скорости реакции  $k_{f1}$ .

Другими словами, для формирования эффективного мономера необходимо достичь эффективного расстояния между частицами, которое определяет границу, где мономер сможет присоединиться к другим частицам или отсоединиться от них. Этому расстоянию соответствует эффективная энергия взаимодействия между растворенной молекулой и другими молекулами, которая зависит также от коэффициента диффузии эффективного мономера. Таким образом, в

вышеуказанной модели предполагается, что мономерные звенья зависят от частоты переходов присоединения и отрыва комплекса мономер–МХ. В этом случае превращения предшественника в мономер формирование эффективного мономера и зародышеобразование переходят в стадию роста с засеянной массой. В процессе полученный нанокластер будет и дальше расти за счет раннего созревания, старения и последующего роста в более крупный НС.

В рамках вышеуказанной кинетической модели рассмотрим одновременные процессы, включающие частицы-предшественники, мономеры и нанокластеры. Тогда совместные кинетические уравнения константы скорости можем записать в следующем виде:

$$\begin{aligned}\frac{d[P]}{dt} &= -k_f P \\ \frac{dc_1}{dt} &= k_f P - k_D(c_1 - c_1^*) \\ \frac{dc_1^*}{dt} &= k_D(c_1 - c_1^*) - \sum_{n=1}^N (k_{g,n} c_1^* c_n - k_{d,n+1} c_{n+1}) \\ \frac{dc_n}{dt} &= k_{g,n-1} c_{n-1}^* c_{n-1} - k_{d,n} c_n - k_{g,n} c_1^* c_n + k_{d,n+1} c_{n+1}\end{aligned}$$

где  $P$  – концентрация предшественника мономера, константа скорости реакции  $k_f = xk_{f1} + yk_{f2}$ ,  $x$  и  $y$  – соотношение превращения частиц-предшественников,  $c_1$  – концентрация генерируемых мономеров.

Решение вышеперечисленных уравнений требует знания кинетических параметров, которые включают различные переменные, такие как физические и термодинамические свойства, физико-химические условия и предполагаемые параметры (коэффициент диффузии). Физические и термодинамические свойства CdSe брали из справочников. Условия формирования НС CdSe, соответствующие изотермическому и/или неизомермическому процессу, взяты из предыдущих работ по синтезу НС CdSe [20-26].

*Кинетические параметры.* Общая константа скорости  $k_f$  превращения частиц-предшественников вычисляется с учетом теории переходных состояний методом КМС.

$$k_f = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{TS}}{\prod_{i=1}^m Q_R} \exp\left[-\frac{\Delta E_a}{k_B T}\right]$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $m$  – количество компонентов в реакционной смеси. Энергию активации  $\Delta E_a$  изучаемой реакции и статистические суммы промежуточных продуктов  $Q_{TS}$  и реагентов  $Q_R$  оценили компьютерной программой численным способом с учетом значений постоянных  $k_B$ ,  $h$  и температуры реакции образования НС CdSe. Значение  $k_f$  контролировали путем определения времени полураспада ( $t_{1/2}$ ) превращения предшественника в мономер с достижением выхода 50 %. В течение этого времени концентрация реагентов снижается наполовину от начальной. Проведение серии опытов при различных начальных концентрациях каждого реагента указывает на соответствие  $k_f = \ln 2 / t_{1/2}$ .

В процессе кристаллизации на поверхности частиц может развиваться гетерогенный процесс, формальную скорость ( $W$ ) которого, согласно кинетике гетерогенных реакций, можно оценить уравнением

$$W = \frac{dx}{dt} = k_0 \cdot \exp\left[-\frac{\Delta E_a}{RT}\right] \cdot S \cdot \prod_{i=1}^m c_i^{n_i}$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $S$  – площадь поверхности твердой фазы,  $m^2$ ;  $c_i$  – концентрация  $i$ -того компонента, моль/ $m^3$ ;  $n_i$  – порядок реакции по  $i$ -тому компоненту;  $m$  – количество компонентов в реакционной смеси.

Однако значение площади  $S$  оценить трудно, поскольку  $S$  меняется с течением времени. Поэтому для гетерогенного образования нанокристаллов в условиях самопроизвольного процесса можно принять, что поверхность полусферического зародыша изменяется пропорционально объему в степени  $2/3$ .

Коэффициент диффузии  $k_D$  мономера характеризует взаимодействие между мономером и другими молекулами. Предположим, что в результате теплового движения молекул при градиенте концентрации диффузия мономера происходит как диффузия массы в слоях поверхностно-активного вещества, которое содержит слой растворителя и монослой адсорбированного мономера. Градиент концентрации мономера зависит от толщины слоя и изменяется во времени. Рассмотрим устойчивое состояние мономера в растворе. Примем, что мономер очень медленно перемещается (и/или вращается) в растворе и диффузия мономера конкурирует с седиментацией. В этом случае согласно уравнению Лаама диффузия растворенного вещества будет равна  $k_D = s\omega^2$ , где  $\omega$  – угловая скорость вращения,  $s$  – коэффициент седиментации мономера в растворе. Коэффициент  $s$  обычно включает в себя плотность и вязкость раствора, объем фракции мономера, молярную массу и молярный объем мономера с критическим радиусом.

Коэффициенты  $k_{g,n}$ ,  $k_{d,n+1}$ , характеризующие эффективность связывания мономера с другими частицами, также могут зависеть от влияния различных факторов. Поэтому кинетическое описание роста мономера предполагает также определение факторов, которые вносят вклад в коэффициенты  $k_{g,n}$ ,  $k_{d,n+1}$ . Сложно учесть все факторы (повторное связывание мономера с кластером, энтальпия и энтропия процессов связывания, зависящие от формы и размера мономера и т.д.), которые определяют кинетические константы  $k_{g,n}$ ,  $k_{d,n+1}$  скорости реакции между мономером и нанокластером.

Так как мы рассматриваем стадии зародышеобразования, Оствальдовское созревание за счет рекристаллизации ионов в термодинамически стабильные крупные нанокристаллы и роста нанокристаллов, то эффекты агломерации и разрушения здесь не рассмотрены.

Предположим, что реакционная система находится в изотермических условиях и пересыщение ее раствора задано в качестве начального условия. Для этого случая можно принять, что кинетические константы реакции мономера  $k_{g,n}$ ,  $k_{d,n+1}$ , в частности, не зависят от формы и размера мономера на поверхности формируемого нанокластера CdSe. Для описания процесса в неизотермических условиях необходимо модифицировать используемую нами модель и учесть вклад каждого типа факторов в коэффициенты  $k_{g,n}$ ,  $k_{d,n+1}$ .

Исходя из кинетических параметров, состоящих из различных переменных и эффектов температурных изменений, константы роста и диссоциации могут быть представлены выражениями [35]

$$k_{g,n} \propto k_a r^b$$

$$k_{d,n+1} \propto \alpha k_a r^b \cdot c_{1,\infty} \exp\left[-\frac{\alpha}{a\sqrt[3]{r}}\right]$$

где  $r$  – размер частицы,  $\alpha$  – длина капилляра кристалла,  $k_a$  – константа скорости прилипания, зависящая от типа материала,  $c_{1,\infty}$  – объемная растворимость,  $a$  и  $b$  – константы, зависящие от механизма роста;  $b = 1/3$ .

Связывание параметров кинетической модели проводили на основе улучшенного нами кинетического уравнения, включающего константы скорости реакции и экспериментальную информацию по формированию NC CdSe.

Превращение исходных реагентов в продукты, как правило, состоит из последовательности элементарных стадий. Предположим, что при кристаллизации переменные (концентрация, температура, время) кинетической модели во время каких-то стадий являются непрерывной функцией. Тогда эту непрерывную часть кинетической модели можно описать дифференциальными уравнениями типа Фоккера–Планка с переменными коэффициентами и решать численными методами, как для процесса нелинейной кристаллизации сульфида (селенида) галлия [36]. Если переменные состояния системы не меняются во времени и отсутствуют переходные процессы, то такое стационарное состояние можно решать также аналитически.

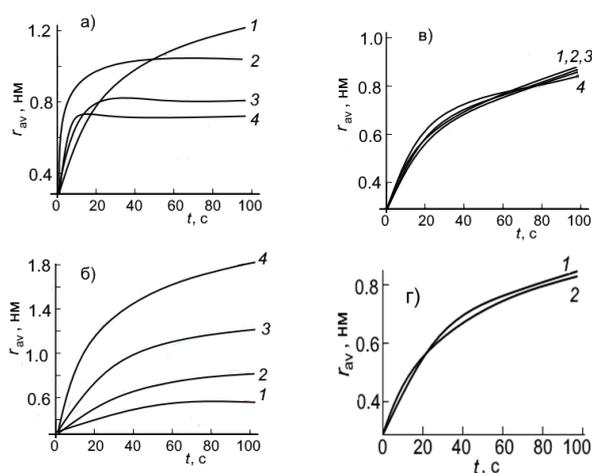
Однако при коллоидной кристаллизации число образующихся зародышей зависят от времени, пересыщения раствора, температуры, плотности, теплоемкости раствора, коэффициента теплопередачи, отношения объема к площади реакционного реактора и т.д. С учетом этого дифференциальные уравнения кинетики процесса зарождение-рост решали методом КМС.

Исходя из модели модифицированного кинетического уравнения скорости и опытных данных по формированию NC CdSe нами проведено компьютерное КМС-моделирование. Из полученных решений уравнений кинетики соответствующие величины вычислены как функции времени, включая средний радиус  $r_{av}$  и общую концентрацию NC CdSe.

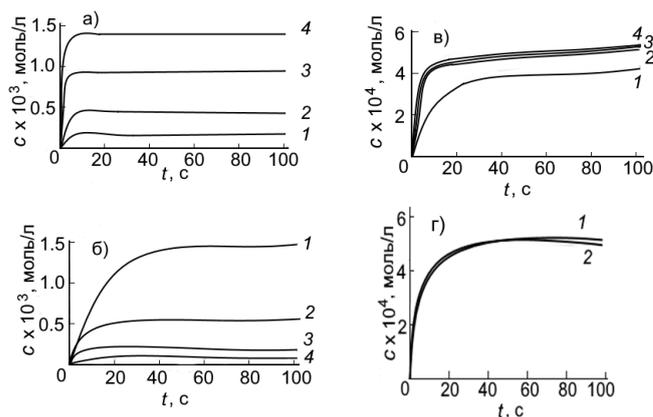
На рис. 2–4 показаны вычисленные зависимости параметров модели  $k_f$ ,  $k_D$ ,  $k_a$  и  $k_d$  от среднего размера и концентрации наночастиц при изотермическом формировании NC CdSe.

Отметим, что временная зависимость характеристик сформированного нанокристаллов CdSe сильно зависит от условий синтеза [37,38]. Вычисленные нами временные зависимости формирования нанокристаллов CdSe от средней длины согласуются с экспериментальными данными [39–41].

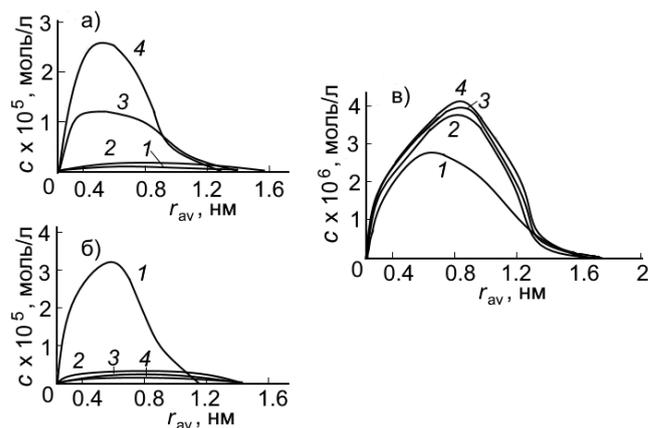
Увеличение скорости превращения предшественника  $k_f$  от  $10^{-2}$  до  $10$   $c^{-1}$  приводит к следующим эффектам: а) в начальное время средний радиус быстро увеличивается, а затем в более короткой фазе происходит насыщение; б) концентрация наночастиц селенида кадмия в зависимости от времени увеличивается; в) с увеличением времени распределения NC CdSe становятся более узкими.



**Рисунок 2.** Влияние кинетических констант скорости на средний радиус NPs CdSe как функция времени. Кинетические кривые рассчитаны на основе следующих данных:  $k_f = 10^{-2}$ – $10$   $c^{-1}$  (а);  $k_a = 10^2$ – $10^5$   $c^{-1}$  (б);  $k_D = 10^{-1}$ – $10^2$   $c^{-1}$  (в),  $k_d = 7 \times 10^{-8}$ – $7 \times 10^{-2}$   $c^{-1}$  (г). Указанные кинетические константы скорости модели увеличиваются в следующем порядке: 1–2–3–4



**Рисунок 3.** Влияние кинетических констант скорости на концентрацию NPs CdSe как функцию времени. Кинетические кривые рассчитаны на основе следующих данных:  $k_f = 10^{-2}-10^{-10} \text{ c}^{-1}$  (а);  $k_a = 10^2-10^5 \text{ c}^{-1}$  (б);  $k_D = 10^{-1}-10^2 \text{ c}^{-1}$  (в),  $k_d = 7 \times 10^{-8}-7 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$  (г). Указанные кинетические константы скорости модели увеличиваются в следующем порядке: 1–2–3–4.



**Рисунок 4.** Влияние кинетических констант скорости на концентрацию NPs CdSe как функцию распределения среднего радиуса через 90 с. Концентрационные кривые рассчитаны на основе следующих данных:  $k_f = 10^{-2}-10 \text{ c}^{-1}$  (а);  $k_a = 10^2-10^5 \text{ c}^{-1}$  (б);  $k_D = 10^{-1}-10^2 \text{ c}^{-1}$  (в). Указанные кинетические константы скорости модели увеличиваются в следующем порядке: 1–2–3–4.

Согласно вышеуказанной кинетической схеме если большее количество предшественников Р мономеров, т.е. NPs CdSe, превращается в мономеры с концентрацией  $c_1$ , то все константы скорости, связанные с концентрацией генерируемого мономера, увеличиваются. Таким образом, увеличиваются скорости роста и диссоциации, так же, как и концентрация наночастиц. В случае  $k_f = 10^{-1} \text{ c}^{-1}$  рост размера прекращается через 60 с, что означает, что в растворе больше нет свободных мономеров.

Увеличение коэффициента  $k_a$  от  $10^2$  до  $10^5 \text{ c}^{-1}$  приводит к быстрому росту наночастиц; их концентрация уменьшается и соответствующее концентрационное распределение сдвигается вправо. Когда процесс ускоряется, увеличение  $k_D$  приводит к быстрому росту наночастиц в раннее время реакции. Чем выше эффективная концентрация мономера, тем уже распределение и больше концентрация наночастиц. Более низкое значение  $k_D$  приводит к более полидисперсному распределению и смещению влево, чем более высокое значение  $k_D$ .

При увеличении коэффициента  $k_d$  путем повышения концентрации от  $2 \times 10^{-10}$  до  $2 \times 10^{-4}$  моль/л (объемная растворимость) соответствующие временные зависимости радиуса и концентрации NPs CdSe смещаются влево. Причина такого изменения заключается в том, что эффект растворения постепенно становится незаменным по мере увеличения  $k_d$ , и большее количество наночастиц растворяется и поглощается более крупными частицами.

### Заключение

С учетом вкладов коэффициентов скорости реакции отдельных стадий коллоидной кристаллизации нанокристаллов селенида кадмия (NC CdSe) упрощено и модифицировано общее кинетическое уравнение скорости, включающее константы скорости реакции, параметры, состоящие из рабочих условий, физические свойства и расчетные параметры. Адаптирование модели модифицированного кинетического уравнения скорости за счет согласования физических свойств и расчетных параметров при переменных температурах позволяет описать условия скорости реакции, зависящие от времени зародышеобразования и от размера наночастиц. Методом Монте-Карло, с учетом диффузионных процессов, показано, что модель позволяет описать зависимости кинетических констант скорости от среднего радиуса наночастиц как функцию времени, концентрации и распределения NC CdSe в заданное время и интерпретировать экспериментальные данные. Найденные параметры кинетической модели коллоидной кристаллизации нанокристаллов важны для ввода их в технологическую процедуру синтеза, в частности, важных NC CdSe и для количественного прогнозирования роста с более высоким выходом.

Работа выполнена при поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/05/1-M-13).

### Список литературы

1. Asadov S.M., Mamedov A.N., Kulieva S.A. Composition- and temperature-dependent thermodynamic properties of the Cd, GeSe, Te system, containing CdSe<sub>1-x</sub>Tex solid solutions // *Inorganic Materials*. -2016. -Vol. 52. -No 9. -P. 876-885. <https://doi:10.1134/s0020168516090016>
2. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Mammadov A.N. Thermodynamic assessment of phase diagram and concentration-temperature dependences of properties of solid solutions of the GaS-GaSe system // *J. Therm. Anal. Calorim.* -2018. -Vol. 133. -No 2. -P. 1135-1141. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-6967-7>
3. Subila K.B., Kumar G.K., Shivaprasad S.M., Thomas K.G. Luminescence Properties of CdSe Quantum Dots: Role of Crystal Structure and Surface Composition // *J. Phys. Chem. Lett.* -2013. -Vol. 4. -No 16. -P. 2774-2779. <https://doi:10.1021/jz401198e>
4. Koryakin A.A., Kukushkin S.A., Redkov A.V. Nucleation of CdSe thin films: the kinetic model // *Journal of Physics: Conf. Ser.* -Vol. 1124. -2018. -022044. -P. 1-6. <https://doi:10.1088/1742-6596/1124/2/022044>
5. van Embden J., Mulvaney P. Nucleation and Growth of CdSe Nanocrystals in a Binary Ligand System // *Langmuir*. -2005. -Vol. 21. -No 22. -P. 10226-10233. <https://doi:10.1021/la051081l>
6. Peng Z.A., Peng X. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor // *J. Am. Chem. Soc.* -2001. -Vol. 123. -No 1. -P. 183-184. <https://doi:10.1021/ja003633m>
7. Talapin D.V., Rogach A.L., Mekis I., Haubold S., Kornowski A., Haase M., Weller H. Synthesis and surface modification of aminostabilized CdSe, CdTe and InP nanocrystals // *Colloids Surf. A*. -2002. -Vol. 202. -No 2-3. -P. 145-154. PII: S0927-7757(01)01078-0

8. Rempel J.Y., Bawendi M.G., Jensen K.F. Insights into the Kinetics of Semiconductor Nanocrystal Nucleation and Growth. // *J. Am. Chem. Soc.* -2009. -Vol. 131. -No 12. -P. 4479–4489. <https://doi:10.1021/ja809156t>
9. Maceiczky R.M., Bezinge L., deMello A.J. Kinetics of nanocrystal synthesis in a microfluidic reactor: theory and experiment // *React. Chem. Eng.* -2016. -Vol. 1. -No 3. -P. 261–271. <https://doi:10.1039/C6RE00073H>
10. Wu S., Sun Y. An extreme-condition model for quantifying growth kinetics of colloidal metal nanoparticles // *Nano Res.* -2019. -Vol. 12. -P. 1339–1345. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2297-8>
11. Frenette L.C., Krauss T.D. Uncovering active precursors in colloidal quantum dot synthesis // *Nature Communications.* -2017. -Vol. 8. -No 1. P. 2082–2087. <https://doi:10.1038/s41467-017-01936-z>
12. Gasser U., Weeks E.R., Schopeld A., Pusey P.N. Real-Space Imaging of Nucleation and Growth in Colloidal Crystallization // *Science.* -2001. -Vol. 292. -No 5515. -P. 258-262. <https://doi:10.1126/science.1058457>
13. Gorshkov V., Privman V. Models of synthesis of uniform colloids and nanocrystals // *Physica E.* -2010. -Vol. 43. -No. 1. -P. 1–12. <https://doi:10.1016/j.physe.2010.07.006>
- 14 Hsiang H.-I., Lin, S.-C. Effects of aging on nanocrystalline anatase-to-rutile phase transformation kinetics // *Ceramics International.* -2008. -Vol. 34. -No 3. -P. 557–561. <https://doi:10.1016/j.ceramint.2006.12.004>
15. Landau D.P., Binder K. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics.* Third Edition. Cambridge University Press, New York. -2009. -471 p. ISBN: 13 978-0-511-65176-2
16. Huang Y., Pemberton J. E. Synthesis of uniform, spherical sub-100nm silica particles using a conceptual modification of the classic LaMer model // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* -2010. -Vol. 360. -No 1-3. P. 175-183. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.02.031>
17. Ageev O.A., Solodovnik M.S., Balakirev S.V., Mikhaylin I.A. Monte Carlo investigation of the influence of V/III flux ratio on GaAs/GaAs(001) submonolayer epitaxy. *Technical Physics.* -2016. -Vol. 61. -No 7. -P. 971–977. <https://doi:10.1134/S1063784216070021>
18. Nie Y., Liang C., Cha P.C., Luigi W., Robert M., Cho K. A kinetic Monte Carlo simulation method of van der Waals epitaxy for atomistic nucleation-growth processes of transition metal dichalcogenides // *Scientific Reports.* -2017. -Vol. 7. -No 2977. -P.1-13. <https://doi:10.1038/s41598-017-02919-2>
19. Wang D., Xing M., Wei Y., Wang L., Wang R., Shen Q. Modeling of Nucleation and Growth in the Synthesis of PbS Colloidal Quantum Dots Under Variable Temperatures // *ACS Omega.* -2021. -Vol. 6. -P. 3701–3710. <https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.0c05223>
20. Ithurria S., Bousquet G., Dubertret B. Continuous Transition from 3D to 1D Confinement Observed during the Formation of CdSe Nanoplatelets // *J. Am. Chem. Soc.* -2011. -Vol. 133. -No 9. -P. 3070–3077. <https://doi.org/10.1021/ja110046d>
21. Bouet C., Mahler B., Nadal B., Abecassis B., Tessier M.D., Ithurria S., Xu X., Dubertret B. Two-Dimensional Growth of CdSe Nanocrystals, from Nanoplatelets to Nanosheets // *Chemistry of Materials.* -2013. -Vol. 25. -No 4. -P. 639–645. <https://doi:10.1021/cm304080q>
22. Ithurria S., Talapin D.V. Colloidal Atomic Layer Deposition (c-ALD) using Self-Limiting Reactions at Nanocrystal Surface Coupled to Phase Transfer between Polar and Nonpolar Media // *J. Am. Chem. Soc.* -2012. -Vol. 134. -No 45. -P. 18585–18590. <https://doi:10.1021/ja308088d>
23. Peng X. An essay on synthetic chemistry of colloidal nanocrystals. -2009. -Vol. 2. -No 6. -P. 425–447. <https://doi:10.1007/s12274-009-9047-2>
24. Vasiliev R.B., Lebedev A.I., Lazareva E.P., Shlenskaya N.N., Zaytsev V.B., Vitukhnovsky A.G., Yao Y., Sakoda K. High-energy exciton transitions in quasi-two-dimensional cadmium chalcogenide nanoplatelets // *Physical Review B.* -2017. -Vol. 95. -No 16. -P. 165414–165421. <https://doi:10.1103/PhysRevB.95.165414>

25. Ithurria S., Dubertret B. Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level // *J. Am. Chem. Soc.* -2008. -Vol. 130. -No 49. -P. 16504–16505. <https://doi:10.1021/ja807724e>
26. Son J.S., Wen X.-D., Joo J., Chae J., Baek S.-i., Park K., Kim J.H., An K., Yu J.H., Kwon S.G., Choi S.-H., Wang Z., Kim Y.-W., Kuk Y., Hoffmann R., Hyeon T. Large-Scale Soft Colloidal Template Synthesis of 1.4 nm Thick CdSe Nanosheets // *Angew. Chem.* -2009. -Vol. 48. -No 37. -P. 6861–6864. <https://doi:10.1002/anie.200902791>
27. Chatterjee A., Vlachos D.G. An overview of spatial microscopic and accelerated kinetic Monte Carlo methods. // *J. Computer-Aided Mater. Des.* -2007. -Vol. 14. -No 2. -P. 253–308. <https://doi:10.1007/s10820-006-9042-9>
28. Ohno K., Esfarjani K., Kawazoe Y. Monte Carlo Methods. In: *Computational Materials Science*. Springer, Berlin, Heidelberg. Cha. 5. -2018. -P. 261–338. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-56542-1\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-662-56542-1_5)
29. Gillespie D.T. A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions // *Journal of Computational Physics*. -1976. -Vol. 22. -No 4. -P. 403–434. [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(76\)90041-3](https://doi.org/10.1016/0021-9991(76)90041-3)
30. Tzivion S., Reisin T.G., Levin Z. A New Formulation of the Spectral Multi-moment Method for Calculating the Kinetic Collection Equation: More Accuracy with Fewer Bins. // *J. Comp. Phys.* -2001. -Vol. 171. -No 1. -P. 418–422. <https://doi:10.1006/jcph.2001.6776>
31. Laurenzi I.J., Bartels J.D., Diamond S.L. A General Algorithm for Exact Simulation of Multicomponent Aggregation Processes // *Journal of Computational Physics*. -2002. -Vol. 177. -No 2. P. 418–449. <https://doi.org/10.1006/jcph.2002.7017>
32. Alfonso L., Raga G.B., Baumgardner D. Monte Carlo simulations of two-component drop growth by stochastic coalescence // *Atmos. Chem. Phys.* -2009. -Vol. 9. -P. 1241–1251. <https://doi.org/10.5194/acp-9-1241-2009>
33. Koryakin A.A., Kukushkin S.A., Redkov A.V. Nucleation of CdSe thin films: the kinetic model // *Journal of Physics: Conf. Ser.* -Vol. 1124. -2018. -022044. -P. 1–6. <https://doi:10.1088/1742-6596/1124/2/022044>
34. *Semiconductor Nanocrystals and Silicate Nanoparticles*. Edi. X. Peng, D.M.P. Mingos. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. -2005. -189 p. ISBN: 13 978-3-540-27805-4
35. Kashchiev D. *Nucleation. Basic Theory with Application*. 2nd Ed. Butterworth Heinemann: Oxford, -2003. -529 p. ISBN: 980750646829
36. Asadov S.M. Simulation of nucleation of multicomponent 2D Ga<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> using the evolutionary equation // *Russian Microelectronics*. -2021. -Vol. 50. -No. 3. -P. 1–15. <https://10.31857/S0544126921030029>
37. Manna L., Scher E.C., Alivisatos A.P. Synthesis of Soluble and Processable Rod-, Arrow-, Teardrop-, and Tetrapod-Shaped CdSe Nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* -2000. -Vol. 122. -P. 12700–12706. <https://doi:10.1021/ja003055>
38. Peng X., Manna L., Yang W., Wickham J., Scher E., Kadavanich A., Alivisatos A.P. Shape control of CdSe nanocrystals // *Nature*. -2000. -V.404. -P. 59–61. <https://doi:10.1038/35003535>
39. Peng X., Mingos D.M.P. Controlled Synthesis of High Quality Semiconductor Nanocrystals. In: *Structure and Bonding. Semiconductor Nanocrystals and Silicate Nanoparticles*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. -2005. -Vol. 118. -P. 79–119. <https://doi:10.1007/b137472>
40. Kwon S.Gu., Hyeon T. Colloidal Chemical Synthesis and Formation Kinetics of Uniformly Sized Nanocrystals of Metals, Oxides, and Chalcogenides // *Accounts of Chemical Researc.* -2008. -Vol. 41. -No 12. -P. 1696–1709. <https://doi:10.1021/ar8000537>
41. Kwon S.G., Hyeon T. Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods // *Small*. -2011. -Vol. 7. -No. 19. -P. 2685–2702. <https://doi:10.1002/smll.201002022>

С.М. Асадов

Әзірбайжан Ұлттық Ғылым академиясы, Катализ және бейорганикалық химия институты, Баку,  
Әзірбайжан

### CdSe нанокристалдардың өсуін кинетикалық Монте-Карло бойынша модельдеу

**Аңдатпа.** Мақала кадмий селениді (CdSe) нанобөлшектердің коллоидты кристалдану кинетикасын (NPs) модельдеуге арналған. Жеке сатылардың реакция жылдамдығы константаларының қосындыларын ескере отырып, реакция жылдамдығы константаларын, термодинамикалық және есептеу параметрлерін және физикалық қасиеттерді қамтитын кинетикалық теңдеу өзгертіледі. Кристалдану теңдеуі негізінде түрлендірілген кинетикалық модель қолданылды, онда әр уақытта пайда болған бөлшектердің адсорбциясы, десорбциясы және көші-қоны ескеріледі. Модификацияланған модель NPS CdSe кристалдану кезінде мономерлік сілтемелер мономер–CdSe кешенінің қосылу және бөліну жиілігіне байланысты болады деп болжанады. Бұл жағдайда алдыңғылардың мономерге айналуы, тиімді мономердің пайда болуы және нуклеация нанокристалдардың өсу сатысына (NC CdSe) ауысады. Процесс барысында алынған нанокласт ерте жетілу, қартаю және одан әрі үлкен NC CdSe-де өсу арқылы одан әрі өседі. Монте-Карло (СШК) кинетикалық әдісімен реакция жылдамдығының константаларына түрлі қосындыларды есепке ала отырып, NC нуклеация–өсу процесінің моделі жуықталды. CMS көмегімен модификацияланған модель жылдамдықтың кинетикалық тұрақтыларының нанобөлшектердің орташа радиусына тәуелділігін берілген уақытта NC CdSe уақыт, концентрация және бөлу функциясы ретінде сипаттауға мүмкіндік береді. Өлшем кеңістігінде NC CdSe эволюциялық бөлу функциясы бар NPS CdSe қалыптастыру шарттары сипатталған. CdSe коллоидтық кристалдану кинетикасын модельдеу нәтижелерін CdSe NPS нуклеация және өсу жылдамдығын, сондай-ақ сапалы NC қалыптастыру кезінде ұқсас жүйелерді басқару үшін пайдалануға болады.

**Түйін сөздер:** коллоидтық кристалдану, кадмий селенидінің нанокристалдары, кинетикалық Монте-Карло модельдеу, реакция жылдамдығының константалары, таралу функциясының эволюциясы, физика-химиялық факторлардың кристалдануға әсері.

S.M. Asadov

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan*

### Kinetic Monte Carlo simulation of the growth of CdSe nanocrystals

**Abstract.** This article is devoted to modeling the kinetics of colloidal crystallization of cadmium selenide (CdSe) nanoparticles (NPs). The kinetic equation is modified, considering the contributions of the reaction rate constants of individual stages. It includes the reaction rate constants, thermodynamic and calculated parameters, and physical properties. There is used modified kinetic model based on the crystallization equation. There are considered the contributions of adsorption, desorption, and migration of nucleated particles at different times. Modified model assumes that, upon crystallization of NPs CdSe, monomer units depend on the frequency of attachment and detachment transitions of the monomer–CdSe complex. In this case, the transformation of the precursor into a monomer, the formation of an effective monomer and nucleation pass into the growth stage of (NC CdSe) nanocrystals with a seeded mass. In the process, the resulting nanocluster will continue to grow due to early maturation, aging, and subsequent growth into larger NC CdSe. The Kinetic Monte Carlo method (KMC) is used to approximate the model of the nucleation–growth of NC considering different contributions to the reaction rate constants. The modified model with the use of KMC allows to describe

the dependences of the kinetic rate constants on the average radius of nanoparticles as a function of time, concentration, and distribution of NC CdSe at a given time. There are described conditions for the formation of NPs CdSe with an evolutionary distribution function of NC CdSe in size space. The results of modeling the kinetics of colloidal crystallization of CdSe can be used to control nucleation rate and growth of NPs CdSe, as well as similar systems in the formation of high-quality NC.

**Keywords:** colloidal crystallization, cadmium selenide nanocrystals, kinetic Monte Carlo simulation, reaction rate constants, evolution of the distribution function, influence of physico-chemical factors on crystallization.

### References

1. Asadov S.M., Mamedov A.N., Kulieva S.A. Composition- and temperature-dependent thermodynamic properties of the Cd, Ge||Se, Te system, containing CdSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> solid solutions, *Inorganic Materials*. 52 (9), 876-885 (2016). <https://doi:10.1134/s0020168516090016>
2. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Mammadov A.N. Thermodynamic assessment of phase diagram and concentration-temperature dependences of properties of solid solutions of the GaS-GaSe system, *J. Therm. Anal. Calorim.* 133 (2), 1135-1141 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10973-018-6967-7>
3. Subila K.B., Kumar G.K., Shivaprasad S.M., Thomas K.G. Luminescence Properties of CdSe Quantum Dots: Role of Crystal Structure and Surface Composition, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (16), 2774-2779 (2013). <https://doi:10.1021/jz401198e>
4. Koryakin A.A., Kukushkin S.A., Redkov A.V. Nucleation of CdSe thin films: the kinetic model, *Journal of Physics: Conf. Ser.* 1124 (022044), 1-6 (2018). <https://doi:10.1088/1742-6596/1124/2/022044>
5. van Embden J., Mulvaney P. Nucleation and Growth of CdSe Nanocrystals in a Binary Ligand System, *Langmuir*. 21 (22), 10226-10233 (2005). <https://doi:10.1021/la051081l>
6. Peng Z.A., Peng X. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (1), 183-184 (2001). <https://doi:10.1021/ja003633m>
7. Talapin D.V., Rogach A.L., Mekis I., Haubold S., Kornowski A., Haase M., Weller H. Synthesis and surface modification of aminostabilized CdSe, CdTe and InP nanocrystals, *Colloids Surf. A* 202 (2-3), 145-154 (2002). PII: S0927-7757(01)01078-0
8. Rempel J.Y., Bawendi M.G., Jensen K.F. Insights into the Kinetics of Semiconductor Nanocrystal Nucleation and Growth. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (12), (2009) 4479-4489. <https://doi:10.1021/ja809156t>
9. Maceiczky R.M., Bezing L., deMello A.J. Kinetics of nanocrystal synthesis in a microfluidic reactor: theory and experiment, *React. Chem. Eng.* 1 (3), (2016) 261-271. <https://doi:10.1039/C6RE00073H>
10. Wu S., Sun Y. An extreme-condition model for quantifying growth kinetics of colloidal metal nanoparticles, *Nano Res.* 12, 1339-1345 (2019). <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2297-8>
11. Frenette L.C., Krauss T.D. Uncovering active precursors in colloidal quantum dot synthesis, *Nature Communications*. 8 (1), 2082-2087 (2017). <https://doi:10.1038/s41467-017-01936-z>
12. Gasser U., Weeks E.R., Schopeld A., Pusey P.N. Real-Space Imaging of Nucleation and Growth in Colloidal Crystallization, *Science*. 292 (5515), 258-262 (2001). <https://doi:10.1126/science.1058457>
13. Gorshkov V., Privman V. Models of synthesis of uniform colloids and nanocrystals, *Physica E*. 43 (1), 1-12 (2010). <https://doi:10.1016/j.physe.2010.07.006>
14. Hsiang H.-I., Lin, S.-C. Effects of aging on nanocrystalline anatase-to-rutile phase transformation kinetics, *Ceramics International*. 34 (3), 557-561 (2008). <https://doi:10.1016/j.ceramint.2006.12.004>
15. Landau D.P., Binder K. A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics. Third Edition. Cambridge University Press, New York, 2009, 471 p. ISBN: 13 978-0-511-65176-2

16. Huang Y., Pemberton J. E. Synthesis of uniform, spherical sub-100nm silica particles using a conceptual modification of the classic LaMer model, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 360 (1-3), 175-183 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.02.031>
17. Ageev O.A., Solodovnik M.S., Balakirev S.V., Mikhaylin I.A. Monte Carlo investigation of the influence of V/III flux ratio on GaAs/GaAs(001) submonolayer epitaxy, *Technical Physics.* 61 (7), 971-977 (2016). <https://doi.org/10.1134/S1063784216070021>
18. Nie Y., Liang C., Cha P.C., Luigi W., Robert M., Cho K. A kinetic Monte Carlo simulation method of van der Waals epitaxy for atomistic nucleation-growth processes of transition metal dichalcogenides, *Scientific Reports.* 7 (2977), 1-13 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02919-2>
19. Wang D., Xing M., Wei Y., Wang L., Wang R., Shen Q. Modeling of Nucleation and Growth in the Synthesis of PbS Colloidal Quantum Dots Under Variable Temperatures, *ACS Omega.* 6, 3701-3710 (2021). <https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.0c05223>
20. Ithurria S., Bousquet G., Dubertret B. Continuous Transition from 3D to 1D Confinement Observed during the Formation of CdSe Nanoplatelets, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (9), 3070-3077 (2011). <https://doi.org/10.1021/ja110046d>
21. Bouet C., Mahler B., Nadal B., Abecassis B., Tessier M.D., Ithurria S., Xu X., Dubertret B. Two-Dimensional Growth of CdSe Nanocrystals, from Nanoplatelets to Nanosheets, *Chemistry of Materials.* 25 (4), 639-645 (2013). <https://doi.org/10.1021/cm304080q>
22. Ithurria S., Talapin D.V. Colloidal Atomic Layer Deposition (c-ALD) using Self-Limiting Reactions at Nanocrystal Surface Coupled to Phase Transfer between Polar and Nonpolar Media, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (45), 18585-18590 (2012). <https://doi.org/10.1021/ja308088d>
23. Peng X. An essay on synthetic chemistry of colloidal nanocrystals. 2 (6), 425-447 (2009). <https://doi.org/10.1007/s12274-009-9047-2>
24. Vasiliev R.B., Lebedev A.I., Lazareva E.P., Shlenskaya N.N., Zaytsev V.B., Vitukhnovsky A.G., Yao Y., Sakoda K. High-energy exciton transitions in quasi-two-dimensional cadmium chalcogenide nanoplatelets, *Physical Review B.* 95 (16), 165414-16521 (2017). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.165414>
25. Ithurria S., Dubertret B. Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (49), 16504-16505 (2008). <https://doi.org/10.1021/ja807724e>
26. Son J.S., Wen X.-D., Joo J., Chae J., Baek S.-i., Park K., Kim J.H., An K., Yu J.H., Kwon S.G., Choi S.-H., Wang Z., Kim Y.-W., Kuk Y., Hoffmann R., Hyeon T. Large-Scale Soft Colloidal Template Synthesis of 1.4 nm Thick CdSe Nanosheets, *Angew. Chem.* 48 (37), 6861-6864 (2009). <https://doi.org/10.1002/anie.200902791>
27. Chatterjee A., Vlachos D.G. An overview of spatial microscopic and accelerated kinetic Monte Carlo methods, *J. Computer-Aided Mater. Des.* 14 (2), 253-308 (2007). <https://doi.org/10.1007/s10820-006-9042-9>
28. Ohno K., Esfarjani K., Kawazoe Y. Monte Carlo Methods. In: *Computational Materials Science.* Springer, Berlin, Heidelberg. Cha. 5. 2018., P. 261-338. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-56542-1\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-662-56542-1_5)
29. Gillespie D.T. A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions, *Journal of Computational Physics.* 22 (4), 403-434 (1976). [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(76\)90041-3](https://doi.org/10.1016/0021-9991(76)90041-3)
30. Tzivion S., Reisin T.G., Levin Z. A New Formulation of the Spectral Multi-moment Method for Calculating the Kinetic Collection Equation: More Accuracy with Fewer Bins., *J. Comp. Phys.* 171 (1), 418-422 (2001). <https://doi.org/10.1006/jcph.2001.6776>
31. Laurenzi I.J., Bartels J.D., Diamond S.L. A General Algorithm for Exact Simulation of Multicomponent Aggregation Processes, *Journal of Computational Physics.* 177 (2), 418-449 (2002). <https://doi.org/10.1006/jcph.2002.7017>

32. Alfonso L., Raga G.B., Baumgardner D. Monte Carlo simulations of two-component drop growth by stochastic coalescence, *Atmos. Chem. Phys.* 9, 1241-1251 (2009). <https://doi.org/10.5194/acp-9-1241-2009>
33. Mullin J.W. *Crystallization*. 4th ed. Butterworth-Heinemann: Oxford, UK, 2001, 600 p. ISBN: 075-064-833-3.
34. *Semiconductor Nanocrystals and Silicate Nanoparticles*. Edi. X. Peng, D.M.P. Mingos. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005, 189 p. ISBN: 13 978-3-540-27805-4
35. Kashchiev D. *Nucleation. Basic Theory with Application*. 2nd Ed. Butterworth Heinemann, Oxford, 2003, 529 p. ISBN: 980750646829
36. Asadov S.M. Simulation of nucleation of multicomponent 2D  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  using the evolutionary equation, *Russian Microelectronics*, 50 (3), 1-15 (2021). <https://doi.org/10.31857/S0544126921030029>
37. Manna L., Scher E.C., Alivisatos A.P. Synthesis of Soluble and Processable Rod-, Arrow-, Teardrop-, and Tetrapod-Shaped CdSe Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 12700-12706 (2000). <https://doi.org/10.1021/ja003055>
38. Peng X., Manna L., Yang W., Wickham J., Scher E., Kadavanich A., Alivisatos A.P. Shape control of CdSe nanocrystals, *Nature*. 404, 59-61 (2000). <https://doi.org/10.1038/35003535>
39. Peng X., Mingos D.M.P. Controlled Synthesis of High Quality Semiconductor Nanocrystals. In: *Structure and Bonding. Semiconductor Nanocrystals and Silicate Nanoparticles*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 118, 79-119 (2005). <https://doi.org/10.1007/b137472>
40. Kwon S.G., Hyeon T. Colloidal Chemical Synthesis and Formation Kinetics of Uniformly Sized Nanocrystals of Metals, Oxides, and Chalcogenides, *Accounts of Chemical Research*. 41 (12), 1696-1709 (2008). <https://doi.org/10.1021/ar8000537>
41. Kwon S.G., Hyeon T. Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods, *Small*. 7 (19), 2685-2702 (2011). <https://doi.org/10.1002/smll.201002022>

#### **Сведения об авторе:**

Асадов С.М. - кандидат технических наук, доцент, Институт катализа и неорганической химии Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, AZ1143 Баку, Азербайджан.

Asadov S. M. – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Azerbaijan National Academy of Sciences, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, 113 G. Javid avenue, AZ1143 Baku, Azerbaijan.