

УДК 539.2

**АНАЛИЗ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК  
СЕМЕЙСТВА CdSe: РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНАЯ ДИАГНОСТИКА  
И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ****И.А. Панкин<sup>1</sup>, А.Н. Кравцова<sup>1</sup>, О.Е. Положенцев<sup>1</sup>, А.Л. Тригуб<sup>2</sup>,  
М.А. Солдатов<sup>1</sup>, А.В. Солдатов<sup>1</sup>**<sup>1</sup>МИЦ "Интеллектуальные материалы", Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия  
E-mail: akravtsova@sfedu.ru<sup>2</sup>НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия

Статья поступила 30 декабря 2015 г.

С доработки — 29 марта 2016 г.

Коллоидные квантовые точки семейства CdSe изучены методами спектроскопии рентгеновского поглощения в ближней к краю области (XANES) и компьютерного моделирования. Зарегистрированы XANES спектры за *K*-краем кадмия коллоидных квантовых точек на основе наночастиц CdSe различного размера. Проведено моделирование атомной структуры частиц CdSe, а также CdSe, допированных атомами переходных металлов Mn и Co, на основе теории функционала плотности. Показано, что внедрение допирующих атомов приводит к значительным изменениям в локальной атомной структуре частиц CdSe. Выполнены расчеты спектров XANES за Cd*K*-краем в частицах CdSe, за Mn*K*-краем в частицах CdSe:Mn, за Co*K*-краем в частицах CdSe:Co. Продемонстрирована чувствительность спектроскопии XANES к малым изменениям параметров структуры наночастиц семейства CdSe, что показывает возможность ее применения для верификации параметров атомной структуры вокруг позиций кадмия и допирующих атомов переходных металлов в квантовых точках на основе CdSe.

DOI: 10.15372/JSC20160718

**Ключевые слова:** квантовые точки, селенид кадмия, допирование, локальная атомная структура, спектроскопия XANES, компьютерное моделирование, теория функционала плотности.

**ВВЕДЕНИЕ**

Квантовые точки (КТ) привлекают большое внимание исследователей благодаря их уникальным оптическим и электронным свойствам [1—5]. Уникальные свойства КТ делают их привлекательными для различных применений в оптических [1, 2] и электронных устройствах [3, 4], включая транзисторы, материалы для солнечных батарей, элементы сверхбыстрых переключателей, логических цепей и квантовых компьютеров. КТ также могут быть использованы для различных биомедицинских применений: визуализации [6, 7], терапии онкологических заболеваний [6, 7] и в качестве биосенсоров [8, 9].

КТ представляют собой наночастицы полупроводника, электронные свойства которых занимают промежуточное положение между свойствами объемных материалов и дискретных молекул, что связано с проявлением квантового эффекта [10]. Ширина запрещенной зоны КТ зависит от их размера и химического состава. Одним из способов влияния на свойства КТ является допирование [11, 12]. В работах [12, 13] показано, что замещение катионов полупроводни-

ка атомами  $3d$ -переходных металлов и редкоземельных элементов приводит к появлению магнитных свойств, что значительно расширяет область применений КТ.

Ранее были исследованы КТ на основе CdSe, допированные атомами  $3d$ -переходных металлов, таких как Cr [12], Mn [11, 13, 14], Co [11], Fe [11, 15]. Квак и др. [16] показали, что ширина запрещенной энергетической зоны и длина волны флуоресценции нанокристаллов CdSe со структурой цинковой обманки может регулироваться с помощью допирования атомами Mg (< 9,8 ат.%). Оптические свойства КТ могут быть изменены в зависимости от концентрации допирующих элементов [17] и позиций примесных атомов [18]. Важными остаются вопросы положения допирующих атомов в структуре CdSe, определения параметров локальной атомной и электронной структуры, влияния примесных атомов на ширину запрещенной зоны и магнитные характеристики КТ. Одним из методов, позволяющих исследовать локальную атомную и электронную структуру материалов, является спектроскопия рентгеновского поглощения в ближней к краю области (XANES — X-ray Absorption Near Edge Structure) [19], которая чувствительна к зарядовому состоянию поглощающего элемента и локальной атомной структуре вокруг выбранного типа атомов. Анализ спектров поглощения и компьютерное моделирование позволяют изучать электронную структуру исследуемого материала. Ранее в работах [20, 21] продемонстрирована возможность применения спектроскопии XANES для исследования КТ семейств CdS и CdTe.

В представляемой работе атомная и электронная структура КТ семейства CdSe изучена методами спектроскопии XANES и компьютерного моделирования на основе теории функционала плотности (DFT — Density Functional Theory). Зарегистрированы XANES спектры за CdK-краем коллоидных КТ на основе наночастиц CdSe различного размера. Представлены результаты оптимизации атомной структуры кластеров CdSe, а также CdSe, допированных атомами переходных металлов Mn и Co. Показана чувствительность спектроскопии XANES для верификации параметров локальной атомной структуры КТ семейства CdSe, полученных на основе компьютерного моделирования.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовались коммерческие образцы коллоидных КТ на основе CdSe производства Sigma Aldrich. Образцы представляли собой коллоидные растворы наночастиц селенида кадмия CdSe в толуоле. Концентрация коллоидного раствора КТ CdSe составляла 5 мг/мл. Согласно паспорту образцов, размер исследованных частиц принадлежал интервалу 2,1—2,3, 2,6—2,8 и 6,2—7,7 нм, с соответствующей длиной волны линии флуоресценции в оптическом диапазоне  $\lambda = 480, 520$  и 640 нм.

Спектры XANES за K-краем Cd ( $E_{1s} = 26711$  эВ) коллоидных КТ на основе CdSe были зарегистрированы на станции структурного материаловедения функциональных материалов (СТМ) Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения НИЦ "Курчатовский институт". Оптическая схема станции (система моноблочных монохроматоров и коллимационных щелей) позволяет варьировать энергию падающего излучения в диапазоне от 4,9 до 35 кэВ. Энергетическое разрешение ( $\Delta E/E$ ) станции СТМ —  $2 \cdot 10^{-4}$ , плотность потока фотонов на образце составляла  $5 \cdot 10^7$  фотонов/(с·мм<sup>2</sup>) при токе накопительного кольца в 100 мА. Измерения проводили в режиме на прохождение. С целью улучшения отношения сигнал/шум были учтены особенности техники измерения спектров рентгеновского поглощения для жидких разбавленных образцов. Путем использования специальных цилиндрических капилляров оптическая длина пути рентгеновского излучения в образце составляла ~15 мм. В качестве детекторов интенсивности падающего на образец излучения и излучения, прошедшего через образец, использовали газонаполненные аргоновые камеры, оснащенные пикоамперметрами. Полученные в результате усреднения по нескольким проходам спектры XANES за CdK-краем КТ CdSe были откалиброваны по энергетической шкале и нормированы на единицу.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Оптимизация атомной структуры полупроводниковых КТ на основе наночастиц селенида кадмия выполнена с использованием программного кода VASP5.3 (Vienna *Ab initio* Simulation Package) [22]. Вычисления в программном комплексе VASP5.3 реализуются на основе DFT с использованием периодических граничных условий и приближения псевдопотенциалов, что позволяет значительно уменьшить ресурсоемкость вычислительных задач.

Для моделирования структуры квантовых точек использовали псевдопотенциалы типа PAW—PBE (projector augmented-wave Perdew—Burke—Ernzerhof) [23]. Самосогласованные (SCF — Self-Consistent Field) циклы электронной плотности были рассчитаны с помощью блочной схемы Дэвидсона. Энергетический критерий сходимости циклов ионной релаксации составлял  $1,5 \cdot 10^{-4}$  эВ. Расчеты электронной структуры кластеров CdSe, CdSe:Mn, CdSe:Co проведены с учетом наличия нескомпенсированного магнитного момента у атомов переходных металлов Mn, Co, Cd. Базисный набор плоских волн ограничивался энергией 400 эВ для кластера CdSe и 450 эВ для кластеров с примесными атомами CdSe:Mn и CdSe:Co.

В качестве начальной, предшествующей оптимизации, структуры КТ на основе CdSe использовали сферические фрагменты кристаллического твердотельного CdSe [24]. В качестве начальных структур для оптимизации КТ на основе CdSe, допированных атомами переходных металлов Co и Mn, использовали сферические фрагменты CdSe, в которых центральный атом кадмия был замещен атомами Co и Mn соответственно. Моделирование структуры КТ CdSe проводили для кластеров радиусом 7 Å, состоящих из 48 атомов. Поскольку расчеты в программном коде VASP5.3 реализуются с использованием периодических граничных условий, частицы CdSe и CdSe, допированные атомами Mn и Co, помещали в ячейку с параметром  $a = 22$  Å, чтобы исключить взаимодействие наночастиц, относящихся к соседним ячейкам.

Расчеты спектров рентгеновского поглощения в ближней к краю области проведены на основе метода конечных разностей в полном потенциале, реализованного в программном коде FDMNES [25]. Метод конечных разностей — широко известный метод для численного решения дифференциальных уравнений, в котором решение уравнения Шредингера ищется на дискретной сетке точек. Использовали недавно обновленную версию программы FDMNES [26], позволяющую существенно сократить вычислительную емкость расчетов спектров поглощения в полном потенциале путем использования Sparse Solvers для диагонализации матрицы конечных разностей. Расчеты XANES спектров осуществляли с использованием модели обменно-корреляционного потенциала типа Хедина—Ландквиста.

Расчеты парциальных DOS вблизи дна зоны проводимости и вершины валентной зоны кластеров CdSe, CdSe:Mn, CdSe:Co проводили на основе метода полного многократного рассеяния в прямом пространстве, реализованного в программе FEFF8.4 [27].

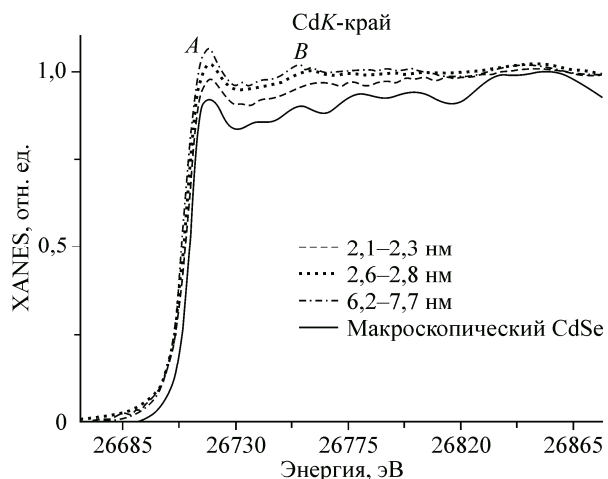
Расчеты по оптимизации структуры квантовых точек на основе CdSe, а также спектров рентгеновского поглощения проводили с использованием суперкомпьютера "Блохин" МИЦ "Интеллектуальные материалы" Южного федерального университета.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зарегистрированы спектры рентгеновского поглощения XANES за *K*-краем Cd для коммерческих образцов КТ CdSe производства Sigma Aldrich (см. раздел "Экспериментальная часть"). Измерения проводились в режиме на прохождение. Для улучшения отношения сигнал/шум жидкий образец помещали в узкий капилляр цилиндрической формы. Капилляр цилиндрической формы был смонтирован в образцедержатель таким образом, чтобы рентгеновский пучок падал на образец аксиально, что позволило увеличить длину оптического пути в образце до 15 мм.

Экспериментальные XANES спектры за *K*-краем Cd коллоидных КТ CdSe различного размера в сравнении с теоретически рассчитанным спектром для макроскопического CdSe представлены на рис. 1. Экспериментальные XANES спектры за *K*-краем кадмия, измеренные для частиц различного размера, имеют подобную тонкую структуру, что свидетельствует о сход-

Рис. 1. Экспериментальные спектры XANES за К-краем кадмия коллоидных КТ CdSe различного размера (2,2—2,3, 2,6—2,8 и 6,2—7,7 нм). Также представлен теоретический CdK-XANES спектр макроскопического CdSe



ном локальном атомном окружении вокруг позиций кадмия в исследуемых КТ. С уменьшением размера частиц наблюдается увеличение энергетического расстояния между спектральными особенностями, обозначенными как *A* и *B*, что по правилу Натоли может свидетельствовать об уменьшении межатомных расстояний в исследуемых образцах КТ с уменьшением их размера. Можно видеть, что теоретический спектр для макроскопического образца хорошо согласуется по энергетическому положению максимумов с экспериментальным спектром для КТ наибольшего размера (6,2—7,7 нм).

На следующем этапе была проведена оптимизация геометрической атомной структуры частицы селенида кадмия. В качестве начальной структуры использовали сферический фрагмент кристаллического CdSe фазы вюрцита [24] радиусом 7 Å, включающий в себя 19 атомов Cd и 29 атомов Se (рис. 2, *a*). В кристаллической структуре CdSe атомы Cd координированы четырьмя атомами Se. Расстояния Cd—Se составляют 2,630—2,632 Å. По результатам геометрической оптимизации (см. рис. 2, *б*) структура кластера меняется несущественным образом. В первой координационной сфере центрального атома Cd расположены четыре атома Se. Межатомные расстояния Cd—Se лежат в интервале 2,630—2,704 Å. Таким образом, показано, что для атомных кластеров малого размера (до 1 нм) CdSe сохраняет структуру и межатомные расстояния, соответствующие значениям длин связей в макроскопическом твердотельном селениде кадмия.

Для начальной и оптимизированной структур кластеров CdSe проведены расчеты XANES спектров за CdK-краем на основе полнопотенциального метода конечных разностей (рис. 3). Можно видеть, что спектры XANES чувствительны к изменению межатомных расстояний в малых частицах CdSe.

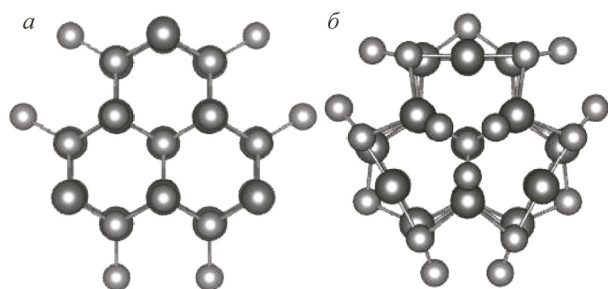


Рис. 2. Структура частицы CdSe радиусом 7 Å до (*a*) и после оптимизации атомной геометрии (*б*)

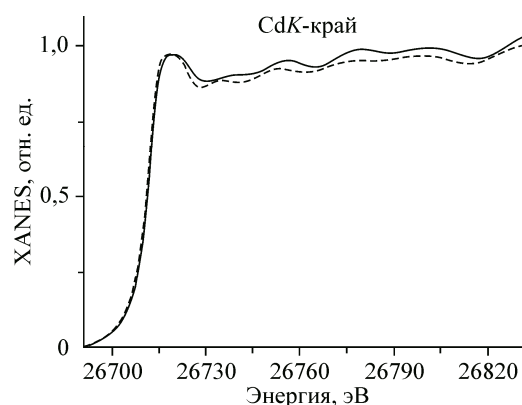


Рис. 3. Теоретические XANES спектры за К-краем Cd наночастицы CdSe радиусом 7 Å. Спектр, вычисленный для начальной структуры частицы, показан сплошной линией, а для структуры, полученной в результате оптимизации атомной геометрии, — штриховой

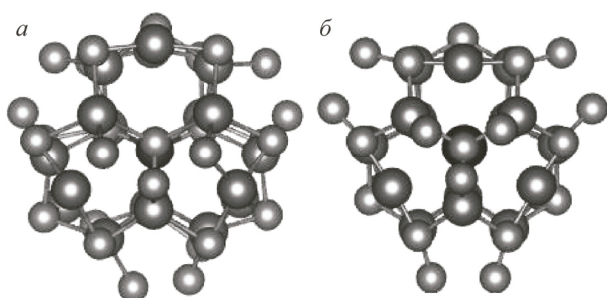


Рис. 4. Изображение структур наночастиц CdSe, допированных Mn (а) и Co (б), полученных в результате оптимизации

На следующем этапе была выполнена оптимизация структуры частиц CdSe, допированных атомами переходных элементов — Mn и Co. В качестве начальных структур, предшествующих оптимизации, использовали сферические фрагменты твердотельного CdSe [24], в которых центральный атом Cd был заменен атомом Mn или Co. Для моделирования структуры допированных частиц CdSe были рассмотрены сферические кластеры радиусом 7 Å, включающие в себя 18 атомов Cd, один примесный атом (Mn или Co) и 29 атомов Se. На рис. 4 представлены изображения структур атомных кластеров CdSe:Mn (а) и CdSe:Co (б), полученные в результате оптимизации.

В результате внедрения примесных атомов и последующей оптимизации геометрии атомных кластеров наблюдаются структурные изменения в локальном окружении примесных атомов и в структуре кластера в целом. Изменения межатомных расстояний для ближайшей координации центрального атома кластера в результате оптимизации атомной структуры представлены в таблице.

Для начальных и оптимизированных структур частиц CdSe:Mn и CdSe:Co проведены вычисления спектров XANES за K-краем Mn и Co соответственно. Теоретические спектры XANES представлены на рис. 5 и 6. Из рис. 5, 6 можно видеть, что XANES спектры за K-краями Mn

*Параметры структуры частиц на основе CdSe, полученные в результате геометрической оптимизации в рамках расчетов DFT с использованием программного комплекса VASP 5.3*

Параметр	Кристалл CdSe		Кластер $R = 7 \text{ \AA}$ CdSe		Кластер $R = 7 \text{ \AA}$ CdSe:Mn		Кластер $R = 7 \text{ \AA}$ CdSe:Co	
	Cd—Se	Cd—Cd	Cd—Se	Cd—Cd	Mn—Se	Mn—Cd	Co—Se	Co—Cd
Усредненное межатомное расстояние, Å	2,6317	4,2976	2,6495	4,4263	2,3506	4,1880	2,2763	3,9284
Среднеквадратичное отклонение, Å	0,0006	0,0009	0,0195	0,1391	0,1637	0,1243	0,0314	0,0323

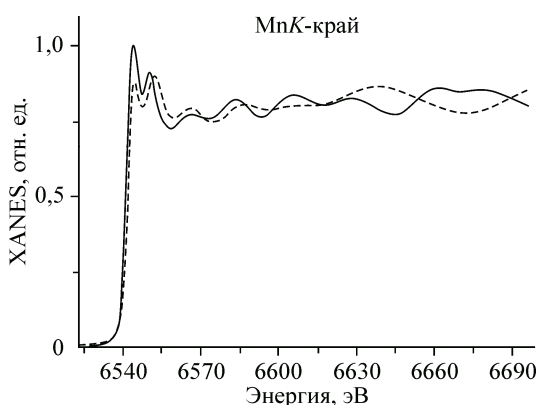


Рис. 5. Теоретические спектры XANES за K-краем Mn, вычисленные для начальной структуры частицы CdSe:Mn радиусом 7 Å (сплошная линия) и структуры, полученной в результате оптимизации (штриховая линия)

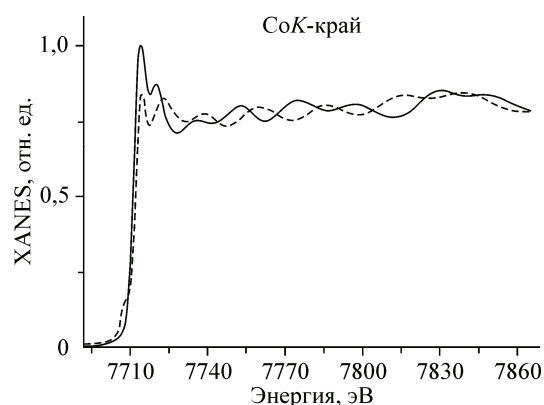


Рис. 6. Теоретические спектры XANES за K-краем Co, рассчитанные для начальной структуры частицы CdSe:Co радиусом 7 Å (сплошная линия) и структуры, полученной в результате оптимизации (штриховая линия)

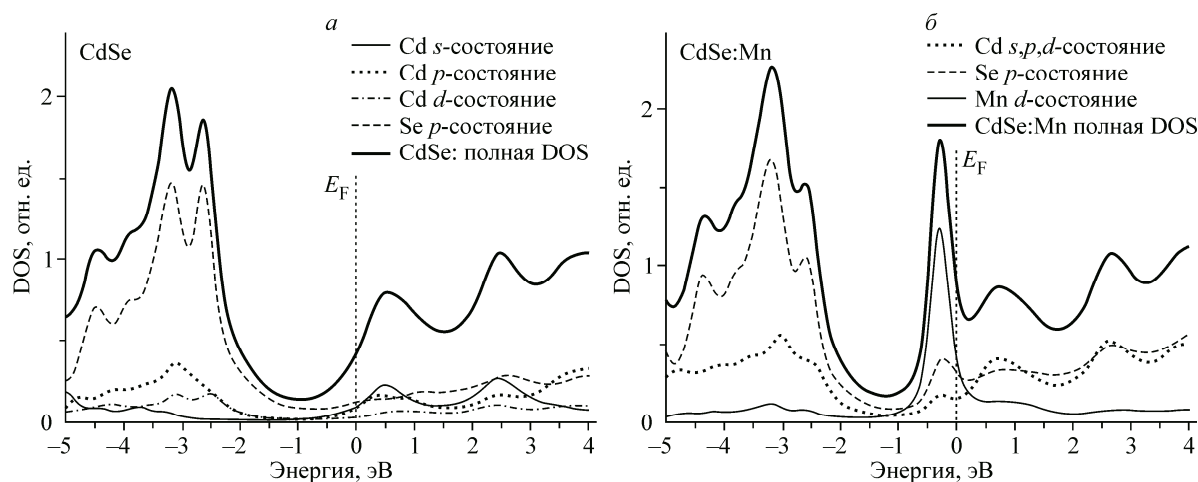


Рис. 7. Полные и парциальные плотности состояний у вершины валентной зоны и у дна зоны проводимости CdSe (а) и допированного марганцем CdSe (б)

и Co частиц CdSe:Mn и CdSe:Co чувствительны к изменениям атомной структуры частиц, так как на спектрах, рассчитанных для неоптимизированной и оптимизированной геометрий, видны существенные различия по энергетическому положению деталей спектров и их относительной интенсивности. Следовательно, спектроскопия XANES может быть использована для верификации параметров локальной атомной структуры вокруг позиций допирующих атомов переходных металлов в КТ семейства CdSe, полученных в результате компьютерного моделирования.

С целью исследования электронной структуры КТ на основе CdSe проведены расчеты парциальных DOS вблизи вершины валентной зоны и дна зоны проводимости для модели одноатомного дефекта замещения атомами Mn, Co атома Cd в кристаллической фазе CdSe [24]. Расчеты выполнены в основном состоянии электронной системы с использованием программного кода FEFF8.4. Вершина валентной полосы полупроводникового CdSe формируется за счет гибридных Se *p*- и Cd *p*-,*d*-состояний (рис. 7). Дно зоны проводимости полупроводникового CdSe формируется за счет гибридных состояний Se(*s,p*) и Cd(*s,p,d*).

При допировании атомами Mn полупроводника CdSe в запрещенной зоне появляются примесные уровни, соответствующие гибридным Mn *d*- и Se *p*-состояниям. Таким образом, вершина валентной зоны допированного полупроводника CdSe:Mn формируется за счет Mn *d*- и Se *p*-состояний. При допировании Co вершина валентной зоны допированного CdSe:Co формируется за счет гибридации Co *d*- и Se *p*-состояний соответственно. На рис. 8 представлены полные плотности состояний у вершины валентной зоны и у дна зоны проводимости CdSe и допированных марганцем и кобальтом CdSe: (Mn, Co). Дно зоны проводимости допированных CdSe:(Mn, Co) формируется за счет гибридных Se(*s,p*), Mn(*d*) и Cd(*s,p,d*)-состояний. Прослеживается тенденция смещения электронных уровней соответствующих гибридным *d*-состояниям допирующих металлов переходных элементов и Se *p*-состояний в сторону меньших энергий для допирующих атомов с большим номером *Z*, что обуславли-

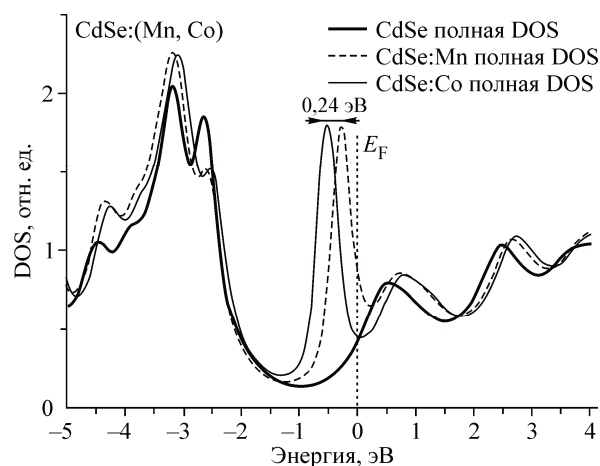


Рис. 8. Полные плотности состояний у вершины валентной зоны и у дна зоны проводимости CdSe и допированных CdSe:Mn, CdSe:Co

вает увеличение ширины запрещенной зоны. Таким образом, допирование атомами переходных металлов может значительно влиять на электронную структуру КТ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

КТ, допированные атомами переходных элементов, сочетают в себе уникальные магнитные и оптические свойства и существенно расширяют возможности их применения. В работе атомная и электронная структура коллоидных КТ семейства CdSe изучены методами компьютерного моделирования в рамках подхода DFT и спектроскопии рентгеновского поглощения в ближней к краю области. Спектры XANES за K-краем Cd коллоидных КТ CdSe различного размера зарегистрированы в НИЦ "Курчатовский институт". Выполнена оптимизация атомной структуры наночастиц CdSe, а также CdSe, допированных атомами переходных металлов (Mn, Co), на основе DFT с использованием программного кода VASP5.3. По результатам оптимизации показано, что допирование частиц CdSe марганцем и кобальтом приводит к значительным изменениям в атомном строении частиц. Рассчитаны спектры XANES за CdK-краем в частицах CdSe, за MnK-краем в частицах CdSe:Mn и за CoK-краем в частицах CdSe:Co. Моделирование спектров XANES показало отличие в тонкой структуре спектров рентгеновского поглощения, рассчитанных для моделей структур частиц CdSe, CdSe:Mn и CdSe:Co с учетом и без учета оптимизации их атомной геометрии. Чувствительность спектроскопии XANES к малым изменениям параметров структуры частиц на основе CdSe показывает возможность ее применения в качестве одного из основных методов диагностики локальной атомной структуры коллоидных КТ семейства CdSe, в том числе и допированных атомами переходных элементов.

Работа проведена при поддержке грантом Минобрнауки "Компьютерный нанодизайн, синтез и диагностика квантовых наноструктур", проектная часть госзадания No. 16.148.2014/К, номер государственной регистрации 114072270020.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Konstantatos G., Howard I., Fischer A. et al. // *Nature*. – 2006. – **442**. – P. 180.
2. Huang L., Tu C.-C., Lin L.Y. // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – **98**. – 113110.
3. Li L., Pandey A., Werder D.J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – **133**. – P. 1176.
4. Qian L., Zheng Y., Xue J., Holloway P.H. // *Nat. Photonics*. – 2011. – **5**. – P. 543.
5. Klostranec J.M., Chan W.C. // *Adv. Mater.* – 2006. – **18**. – P. 1953.
6. Shao L., Gao Y., Yan F. // *Sensors*. – 2011. – **11**. – P. 11736.
7. Liu L., Miao Q., Liang G. // *Materials*. – 2013. – **6**. – P. 483.
8. Haes A.J., Hall W.P., Chang L. et al. // *Nano Letters*. – 2004. – **4**, N 6. – P. 1029.
9. Medintz L.L., Uyeda H.T., Goldman E.R., Mattoussi H. // *Nature Materials*. – 2005. – **4**. – P. 435.
10. Yoffe A.D. // *Adv. Phys.* – 2001. – **50**. – P. 1 – 208.
11. Alsaad A. // *Physica B*. – 2014. – **440**. – P. 1.
12. Zheng Y.-H., Zhao J.-H., Bi J.-F. et al. // *Chin. Phys. Lett.* – 2007. – **24**. – P. 2118.
13. Gutsev L.G., Dalal N.S., Gutsev G.L. // *Comput. Mater. Sci.* – 2014. – **83**. – P. 261 – 268.
14. Shinde S.K., Dubal D.P., Ghodake G.S., Fulari V.J. // *J. Electroanal. Chem.* – 2014. – **727**. – P. 179.
15. Arif S., Amin B., Ahmad I. et al. // *Current Appl. Phys.* – 2012. – **12**. – P. 184.
16. Kwak W.-C., Kim T.G., Chae W.-S., Sung Y.-M. // *Nanotechnology*. – 2007. – **18**. – 205702.
17. Yang H.S., Santra S., Holloway P.H. // *J. Nanosci. Nanotechnology*. – 2005. – **5**. – P. 1364.
18. Yang Y.A., Chen O., Angerhofer A., Cao Y.C. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – **128**. – P. 12428.
19. Bunker G. *Introduction to XAFS. A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. – UK, Cambridge: University Press, 2010.
20. Кравцова А.Н., Солдатов А.В., Сучкова С.А. и др. // *Журн. структур. химии*. – 2015. – **56**. – С. 578.
21. Кравцова А.Н., Ломаченко К.А., Сучкова С.А. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* – 2015. – **79**. – С. 1615.
22. Kresse G., Furthmüller J. // *Comput. Mater. Sci.* – 1996. – **6**. – P. 15.
23. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – **77**. – P. 3865.
24. Xu Y.-N., Ching W.Y. // *Phys. Rev. B*. – 1993. – **48**. – P. 4335.
25. Joly Y. // *Phys. Rev. B*. – 2001. – **63**. – 125120.
26. Guda S.A., Guda A.A., Soldatov M.A. et al. // *J. Chem. Theory and Comput.* – 2015. – **11**. – P. 4512.
27. Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., Conradson S.D. // *Phys. Rev. B*. – 1998. – **58**. – P. 7565.