

УДК 539.2

АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НА ОСНОВЕ CdS

А.Н. Кравцова, М.А. Солдатов, С.А. Сучкова, В.В. Бутова, А.Л. Бугаев,
М.Б. Файн, А.В. Солдатов

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: akravtsova@sfedu.ru

Статья поступила 10 декабря 2014 г.

Проведен *ab initio* компьютерный дизайн квантовых точек на основе CdS и допированных атомами кобальта квантовых точек CdS. Изучены особенности атомной и электронной структуры полупроводниковых коллоидных квантовых точек на основе CdS различного размера и оценено влияние примесного атома кобальта. Обоснована чувствительность спектроскопии рентгеновского поглощения в ближней к краю области (XANES) для верификации параметров наноразмерной атомной структуры, определенных методами компьютерного моделирования для малых квантовых точек семейства CdS, и для определения параметров локального окружения атомов кобальта в квантовой точке.

DOI: 10.15372/JSC20150319

Ключевые слова: квантовые точки, сульфид кадмия, допирование, атомная и электронная структура, компьютерное моделирование, XANES спектроскопия, разбавленные магнитные полупроводники.

ВВЕДЕНИЕ

Квантовые наноструктуры в последние годы начинают играть все более важную роль в высокотехнологичных секторах экономики, в частности, полупроводниковые коллоидные квантовые точки могут использоваться для LED дисплеев нового поколения [1], как элементы сенсоров для охраны окружающей среды и в качестве элементов для биомедицинской диагностики [2]. Весьма перспективны квантовые точки и для фотовольтаики нового поколения [3, 4]. Все более широким фронтом продвигаются исследования в области применения полупроводниковых квантовых точек, обладающих магнитными свойствами [5, 6]. Допирование полупроводниковых квантовых точек "магнитными" атомами позволят сформировать наночастицы разбавленных магнитных полупроводников, сочетающих уникальные оптические и магнитные характеристики. Значительная часть уникальных физико-химических характеристик новых квантовых наноструктур определяется их локальным атомным упорядочением и электронным строением. Однако, в настоящее время в мире отсутствует универсальная неразрушающая методика для прецизионного определения параметров наноразмерной атомной и электронной структур коллоидных квантовых наноструктур. Поэтому сейчас проблема разработки комбинированной неразрушающей методики для прецизионной нанодиагностики параметров 3D атомной и электронной структур коллоидных полупроводниковых квантовых точек является весьма актуальной.

Недавно была показана перспективность применения спектроскопии рентгеновского поглощения в дальней к краю области (EXAFS) для исследования примесей в полупроводнико-

вых квантовых точках [7]. Однако метод EXAFS практически не чувствителен к угловому распределению атомов вокруг исследуемого центрального атома. Были сделаны попытки проведения исследований квантовых размерных эффектов в квантовых точках с использованием и методов спектроскопии рентгеновского поглощения в ближней к краю области (спектроскопии XANES) [8], но отсутствие соответствующего теоретического анализа спектров XANES не позволило выделить содержащуюся в нем информацию о параметрах 3D атомной структуры квантовых точек. Не менее актуальным представляется и компьютерный нанодизайн наноразмерной атомной и электронной структур объектов типа коллоидных полупроводниковых квантовых точек, проводимый на основе многомасштабного компьютерного моделирования [9]. *In silico* эксперименты с использованием суперкомпьютерных технологий представляют собой одну из новых тенденций развития современных инструментов науки о материалах [10—12]. Однако для верификации результатов компьютерного моделирования желательным привлечение прецизионных экспериментальных методик [13—15]. Особенно это важно в случае гетероструктур на основе квантовых точек [16, 17] или при необходимости учета влияния различных типов лигандов [18].

Поэтому в настоящей работе было предпринято комбинированное исследование, включающее два различных теоретических метода компьютерного моделирования атомной и электронной структуры полупроводниковых квантовых точек на основе CdS, включая квантовые точки, допированные "магнитными" атомами типа кобальта. Поскольку спектроскопия рентгеновского поглощения в ближней к краю области в последнее время становится важным инструментом для исследования тонких деталей наноразмерной атомной структуры малых квантовых наночастиц [19, 20], в работе проведено моделирование спектров XANES квантовых точек на основе CdS.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Оптимизацию атомной структуры квантовых точек на основе наночастиц CdS проводили на основе теории функционала плотности, реализованной в программных кодах ADF 2014 и VASP5.3.

Атомную структуру наночастиц CdS меньшего размера оптимизировали с использованием программного кода ADF [21], в основе работы которого лежит теория функционала плотности (DFT) Кона—Шэма. В качестве начальных структур, предшествующих оптимизации, использовали сферические фрагменты кубической фазы кристаллического CdS [22]. Комплекс ADF, по выбору пользователя, позволяет проводить расчеты в рамках различных приближений для обменно-корреляционного потенциала. В настоящей работе вычисления были проведены в обобщенном градиентном приближении (GGA) с использованием модели обменно-корреляционного потенциала BP. Геометрическая оптимизация выполнялась с использованием базисного набора DZ. Оптимизировали атомную структуру частиц CdS, состоящих из 29 атомов ($Cd_{13}S_{16}$) и 123 ($Cd_{55}S_{68}$) атомов. Ранее программный код ADF уже с успехом использовали для анализа атомной структуры и электронных свойств ряда неорганических соединений (см., например, работы [23, 24]).

Оптимизацию атомной геометрии кластеров большего размера осуществляли с использованием программного кода VASP5.3 [25—29] в рамках теории функционала плотности с учетом периодических граничных условий. Использование псевдопотенциалов [30] в программном коде VASP5.3 позволяет значительно уменьшить ресурсоемкость вычислительных задач, благодаря чему стало возможным проведение расчетов для наночастицы CdS большего размера — 174 атома. В качестве начальной структуры для оптимизации брался сферический фрагмент гексагональной кристаллической фазы CdS типа вюрцита [31]. Частицу CdS диаметром ~2 нм (174 атома) помещали в гексагональную ячейку с параметрами $a = b = 3,2$ нм, $c = 3,9$ нм таким образом, чтобы исключить влияние наночастиц, относящихся к соседним ячейкам. Для оптимизации был выбран обменно-корреляционный потенциал PBE (Perdew—Burke—Ernzerhof) и базис плоских волн с верхней границей по энергии, равной 340 эВ.

Для начальных и оптимизированных структур исследуемых квантовых точек на основе CdS были проведены расчеты спектров рентгеновского поглощения в ближней к краю области (XANES). XANES спектры за *K*-краем кадмия в частицах CdS вычислены на основе метода полного многократного рассеяния в прямом пространстве, реализованного в программном коде FEFF9.6.4 [32, 33], и метода конечных разностей, реализованного в программе FDMNES [34]. В программе FEFF используется *muffin-tin* приближение [35] для формы потенциала. К преимуществам программного кода FDMNES можно отнести возможность проведения расчетов в полном потенциале (за пределами *muffin-tin* приближения для формы потенциала). Спектры были рассчитаны с использованием модели обменно-корреляционного потенциала типа Хедина—Ландквиста и с учетом остовой вакансии, созданной в ходе фотопоглощения рентгеновского кванта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

В представляемой работе на основе компьютерного моделирования изучена атомная и электронная структура квантовых точек на основе наночастиц CdS различного размера, включая квантовые точки, допированные атомами кобальта.

На первом этапе были исследованы частицы CdS малого размера. Были проведены расчеты электронной структуры и выполнена оптимизация атомной геометрии частиц CdS, состоящих из 29 атомов ($\text{Cd}_{13}\text{S}_{16}$) и 123 атомов ($\text{Cd}_{55}\text{S}_{68}$) на основе теории функционала плотности, реализованной в программном коде ADF (см. раздел "Методика расчета"). На рис. 1 показано изображение начальной и оптимизированной структур частицы CdS (29 атомов). Оптимизация атомной структуры $\text{Cd}_{13}\text{S}_{16}$ продемонстрировала увеличение межатомных расстояний Cd—S на 0,15 Å (с 2,52 до 2,67 Å) и S—S на 0,25 Å (с 4,11 до 4,36 Å) и уменьшение расстояний Cd—Cd на 0,08 Å (с 4,11 до 4,03 Å).

На рис. 2 приведена схема энергетических уровней наночастицы CdS, состоящей из 29 атомов ($\text{Cd}_{13}\text{S}_{16}$). Энергетическое расстояние между наивысшей заполненной и наинизшей свободной молекулярной орбиталью (интервал HOMO—LUMO) для кластера $\text{Cd}_{13}\text{S}_{16}$ составило 1,49 эВ, однако следует иметь в виду, что DFT подход, как правило, недооценивает величину HOMO—LUMO интервала [36].

На рис. 3 приведены изображения начальной структуры частицы CdS, состоящей из 123 атомов ($\text{Cd}_{55}\text{S}_{68}$), и структуры, полученной в результате оптимизации атомной геометрии.

На следующем этапе были изучены наночастицы CdS большего размера. Были выполнены расчеты электронной структуры и оптимизация атомной геометрии наночастицы CdS, состоящей из 174 атомов, с помощью кода VASP5.3 в рамках теории функционала плотности с использованием периодических граничных условий.

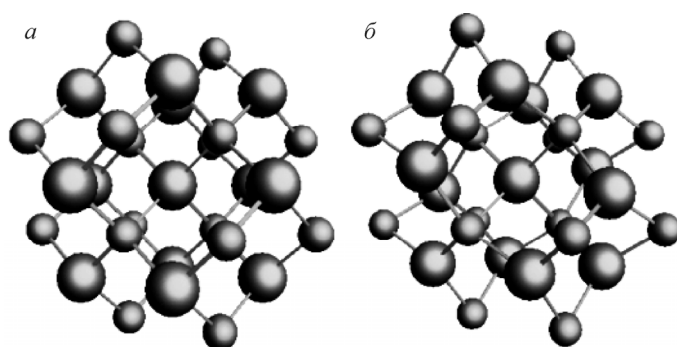


Рис. 1. Схематическое изображение структуры наночастицы CdS (29 атомов) до оптимизации атомной структуры (а) и после оптимизации атомной структуры с помощью программы ADF (б).

Атомы Cd показаны большими кружками, атомы S — меньшими кружками

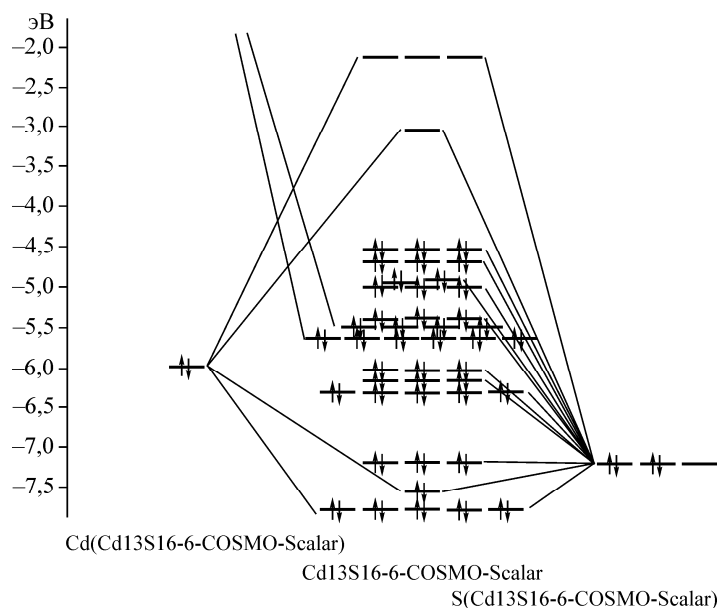


Рис. 2. Схема энергетических уровней наночастицы CdS, состоящей из 29 атомов ($\text{Cd}_{13}\text{S}_{16}$), и пространственное распределение электронных состояний на HOMO и LUMO орбиталях

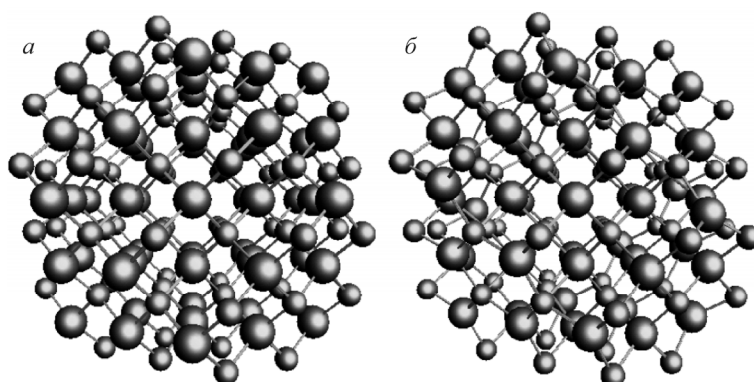


Рис. 3. Схематическое изображение атомной структуры наночастицы CdS (123 атома) до оптимизации атомной структуры (а) и после оптимизации атомной структуры с помощью программы ADF (б). Атомы Cd показаны большими кружками, атомы S — меньшими кружками

На рис. 4 приведено изображение начальной структуры наночастицы CdS до оптимизации атомной геометрии (а) и структуры наночастицы CdS, полученной в результате оптимизации (б).

Эффективным современным методом, позволяющим с высокой точностью получать информацию об электронной подсистеме и локальной атомной структуре (длины связей и углы связей) вокруг исследуемого типа атомов в материалах в конденсированном состоянии, в том числе и без дальнего порядка в расположении атомов, является спектроскопия рентгеновского поглощения в ближней к краю области — XANES спектроскопия [37]. Так, длины связей между атомами на основе XANES спектроскопии могут быть определены с точностью до $0,01 \text{ \AA}$, а углы связей — с точностью до нескольких градусов [38]. Одним из главных преимуществ методов рентгеновской спектроскопии является возможность изучения параметров окружения различных типов атомов. Метод спектроскопии XANES можно применить к любому виду материала — кристаллическому, аморфному твердому телу, жидкости, наноструктурам. Несмотря

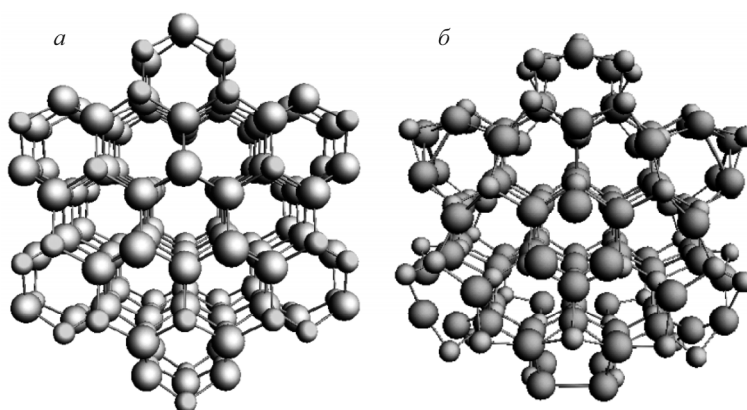


Рис. 4. Схематическое изображение структуры наночастицы CdS, состоящей из 174 атомов, до оптимизации атомной структуры (а) и после оптимизации атомной структуры с помощью программы VASP5.3 (б). Атомы Cd показаны большими кружками, атомы S — меньшими кружками

на то, что метод выделения структурной информации из спектров XANES является непрямым и требует проведения сложных теоретических расчетов, недавно XANES спектроскопия была успешно применена для исследования атомной структуры и электронного строения ряда наноразмерных объектов [39, 40].

В настоящей работе расчеты спектров XANES за *K*-краем кадмия в частицах CdS различного размера были проведены на основе метода полного многократного рассеяния в прямом пространстве с использованием кода FEFF 9.6.4. Теоретические CdK—XANES спектры структур частицы CdS до оптимизации атомной геометрии и после оптимизации сопоставлены на рис. 5, а на рис. 6 приведены CoK—XANES спектры, вычисленные для начальной и оптимизированной структур частицы CdS, в которой один из центральных атомов кадмия замещен атомом кобальта. Из сопоставления рис. 5 и 6 можно видеть, что XANES спектры наночастиц CdS

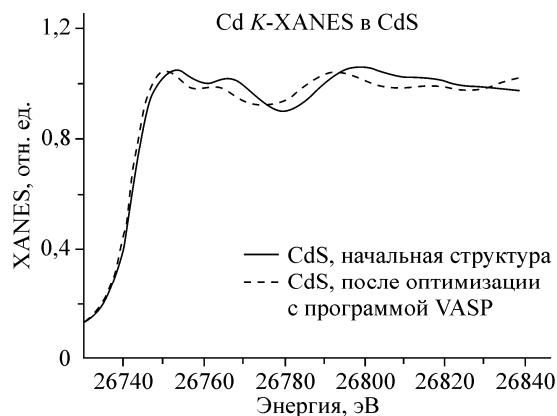


Рис. 5. Теоретические спектры CdK—XANES наночастицы CdS (174 атома), рассчитанные на основе метода полного многократного рассеяния с помощью программы FEFF 9.6.4. Сплошная линия соответствует спектру XANES, рассчитанному для начальной структуры, пунктирная линия показывает спектр XANES, вычисленный для структуры CdS, полученной в результате оптимизации с использованием программы VASP5.3

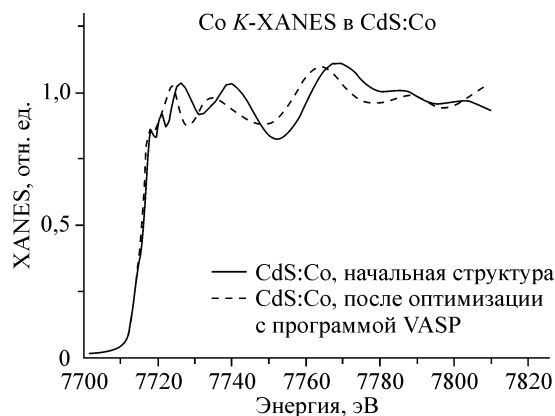


Рис. 6. Теоретические CoK—XANES спектры квантовой точки CdS, допированной атомами кобальта (174 атома). Спектры вычислены на основе метода полного многократного рассеяния с помощью программы FEFF 9.6.4. Сплошная линия соответствует спектру XANES, рассчитанному для начальной структуры CdS, в которой центральный поглощающий атом кадмия замещен на атом кобальта. Пунктирная линия — спектр XANES, вычисленный для оптимизированной (VASP 5.3) структуры

и CdS, допированных атомами Co, чувствительны к небольшим изменениям атомной структуры наночастиц, наблюдаемым вблизи атомов металлов. Это показывает целесообразность применения спектров XANES квантовых нанобъектов типа коллоидных полупроводниковых квантовых точек для верификации данных о параметрах атомной и электронной структуры, полученных методами компьютерного моделирования.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе с использованием двух подходов проведен *ab initio* компьютерный дизайн квантовых точек на основе CdS и допированных атомами кобальта квантовых точек CdS. Изучены особенности атомной и электронной структуры полупроводниковых коллоидных квантовых точек на основе CdS различного размера и оценено влияние внедрения примесного атома кобальта на наноразмерную атомную и электронную структуры этих объектов. Показана чувствительность спектроскопии рентгеновского поглощения в ближней к краю области (XANES) для верификации параметров наноразмерной атомной структуры, определенных методами компьютерного моделирования для малых квантовых точек семейства CdS, и для определения параметров локального окружения атома кобальта в допированных атомами кобальта квантовых точках.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки "Компьютерный нанодизайн, синтез и диагностика квантовых наноструктур", проектная часть госзадания № 16.148.2014/К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bozyigit D., Wood V.* // MRS Bulletin. – 2013. – **38**. – P. 731.
2. *Drummen G.P.C.* // Internat. J. Mol. Sci. – 2010. – **11**. – P. 154.
3. *Lee J.-W., Son D.-Y., Ahn T.K., Shin H.-W., Kim I.Y., Hwang S.-J., Ko M.J., Sul S., Han H., Park N.-G.* // Scient. Rep. – 2013. – **3**. – P. 1.
4. *Engel J.H., Alivisatos A.P.* // Chem. Mater. – 2014. – **26**. – P. 153.
5. *Turyanska L., Hill R.J.A., Makarovskiy O., Moro F., Knott A.N., Larkin O.J., Patane A., Meaney A., Christianen P.C.M., Fay M.W., Curry R.J.* // Nanoscale. – 2014. – **6**. – P. 8919.
6. *Moro F., Turyanska L., Granwehr J., Patane A.* // Phys. Rev. – 2014. – **B90**. – P. 205428-1.
7. *Amit Y., Eshet H., Faust A., Patlola A., Rabani E., Banin U., Frenkel A. I* // J. Phys. Chem. C. – 2013. – **117**. – P. 13688.
8. *Demchenko I.N., Chernyshova M., He X., Minikayev R., Syryanny Y., Derkachova A., Derkachov G., Stolte W.C., Piskorska-Hommel E., Reszka A., Liang H.* // J. Phys.: Conference Series. – 2013. – **430**. – P. 1.
9. *Tarafder K., Surendranath Y., Olshansky J.H., Alivisatos A.P., Lin-Wang W.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2014. – **136**. – P. 5121.
10. *Kilina S., Ivanov S., Tretiak S.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2009. – **131**. – P. 7717.
11. *Aldongarov A., Irgibaeva I., Hermansson K., Ahren H.* // Mol. Phys. – 2014. – **112**, 5-6. – P. 674.
12. *Datta S., Kabir M., Saha-Dasgupta T., Sarma D.D.* // J. Phys. Chem. C. – 2008. – **112**. – P. 8206.
13. *Nayereh S., Elham G., Saion E.* // Chalcogen. Lett. – 2012. – **9**, N 7. – P. 321.
14. *Voznyy O., Thon S.M., Ip A.H., Sargent E.H.* // J. Phys. Chem. Lett. – 2013. – **4**. – P. 987.
15. *Voznyy O., Zhitomirsky D., Stadler P., Ning Z., Hoogland S., Sargent E.H.* // ACS Nano. – 2012. – **6**, N 9. – P. 8448.
16. *Woo J.Y., Ko J.-H., Song J.H., Kim K., Choi H., Kim Y.-H., Lee D.C., Jeong S.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2014. – **136**. – P. 8883.
17. *Sandeep C.S.S., Azpiroz J.M., Evers W.H., Boehme S.C., Moreels I., Sachin K., Siebbeles L.D.A., Infante I., Houtepen A.J.* // ACS Nano. – 2014. – **8**, N 11. – P. 11499.
18. *Gurin V.S.* // <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0912/0912.2177.pdf>
19. *Mino L., Agostini G., Borfecchia E., Gianolio D., Piovano A., Gallo E., Lamberti C.* // J. Phys. – 2013. – **46**. – P. 72.
20. *Guda A.A., Smolentsev N., Verbeeck J., Kaidashev E.M., Zubavichus Y., Kravtsova A.N., Polozhentsev O.E., Soldatov A.V.* // Solid State Commun. – 2011. – **151**. – P. 1314.
21. *Velde G.Te., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J., Guerra C. Fonseca, Gisbergen S.J.A. van, Snijders J.G., Ziegler T.* // J. Comput. Chemistry. – 2001. – **22**. – P. 931.

22. *Wyckoff R.W.G.* Crystal structures. – New York: Interscience Publishers, 1965.
23. *Брылёва М.А., Кравцова А.Н., Щербаков И.Н., Левченко С.И., Попов Л.Д., Коган В.А., Туполова Ю.П., Зубавичус Я.В., Тригуб А.Л., Солдатов А.В.* // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 2. – С. 310.
24. *Брылёва М.А., Кравцова А.Н., Щербаков И.Н., Левченко С.И., Попов Л.Д., Коган В.А., Туполова Ю.П., Зубавичус Я.В., Тригуб А.Л., Солдатов А.В.* // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**. – С. 1114.
25. *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. – 1993. – **47**, N 1. – P. 558.
26. *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. – 1994. – **49**, N 20. – P. 14251.
27. *Kresse G., Hafner J.* // J. Phys.: Condens. Matter. – 1994. – **6**, N 40. – P. 8245.
28. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. – 1996. – **54**, N 16. – P. 11169.
29. *Kresse G., Furthmüller J.* // Computat. Mater. Sci. – 1996. – **6**, N 1. – P. 15.
30. *Vanderbilt D.* // Phys. Rev. B. – 1990. – **41**, N 11. – P. 7892.
31. *Ulrich F., Zachariasen W.* // Z. Kristallographie—Crystalline Materials. – 1925. – **62**, N 1. – P. 260.
32. *Rehr J.J., Kas J.J., Vila F.D., Prange M.P., Jorissen K.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – **12**. – P. 5503.
33. *Rehr J.J., Kas J.J., Prange M.P., Sorini A.P., Takimoto Y., Vila F.D.* // Comptes Rendus Physique. – 2009. – **10**, N 6. – P. 548.
34. *Joly Y.* // Phys. Rev. B. – 2001. – **63**. – P. 125120.
35. *Rehr J.J., Albers R.C.* // Rev. Mod. Phys. – 2000. – **72**. – P. 621.
36. *Giustino F.* Materials Modelling using Density Functional Theory. – Oxford University Press, 2014.
37. *Солдатов А.В.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**. – С. S111.
38. *Солдатов А.В., Смоленцев Г.Ю., Кравцова А.Н., Мазалова В.Л., Штехин И.Е., Беликова Т.С.* // Завод. лаб. Диагностика материалов. – 2008. – **74**, № 10. – С. 28.
39. *Kravtsova A.N., Lomachenko K.A., Soldatov A.V., Meyer J., Niedner-Shatteburg G., Peredkov S., Eberhardt W., Neeb M.* // J. Electron Spectr. Relatad Phenomena. – 2014. – **195**. – P. 189.
40. *Smolentsev G., Guda A., Haldrup K., Andreiadis E., Chavarot-Kerlidou M.* // J. Phys. Chem. C. – 2013. – **117**. – P. 17367.