

УДК 539.2

**IN SILICO ИССЛЕДОВАНИЕ АТОМНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ  
КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СЕМЕЙСТВА CdTe, ДОПИРОВАННЫХ АТОМАМИ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ****А.Н. Кравцова, С.А. Сучкова, М.Б. Файн, А.В. Солдатов***Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия*  
E-mail: akravtsova@sfedu.ru*Статья поступила 8 июня 2015 г.*

Проведено *in silico* исследование полупроводниковых квантовых точек семейства CdTe, допированных атомами редкоземельных элементов, на основе теории функционала электронной плотности. Выполнен *ab initio* компьютерный дизайн квантовых точек на основе наночастиц CdTe, допированных атомами Eu и Gd. Вычислены и проанализированы парциальные плотности электронных состояний квантовых точек CdTe:Eu и CdTe:Gd. Рассчитаны спектры рентгеновского поглощения в ближней к краю области за  $K$ ,  $L_1$  и  $L_3$ -краем европия и  $K$ ,  $L_1$  и  $L_3$ -краем гадолиния квантовых точек CdTe:Eu и CdTe:Gd. Показана чувствительность спектроскопии XANES для верификации параметров наноразмерной атомной структуры квантовых точек на основе частиц CdTe, допированных атомами редкоземельных элементов, и определения локальной атомной структуры вокруг атомов редкоземельных элементов в квантовых точках.

DOI: 10.15372/JSC20160310

**Ключевые слова:** квантовые точки, теллурид кадмия, допирование, редкоземельные элементы, атомная и электронная структура, компьютерное моделирование, XANES спектроскопия.

**ВВЕДЕНИЕ**

Полупроводниковые коллоидные квантовые точки в последнее время привлекают повышенное внимание исследователей вследствие широких возможностей их использования в высокотехнологичных секторах экономики [1]. Особый интерес вызывают квантовые точки на основе халькогенидов кадмия, в частности, на основе теллурида кадмия [2–4], благодаря наличию у них целого ряда уникальных свойств и возможности их применения в нанопотонике, фотовольтаике, нанобиологии и наномедицине. Существенно расширить возможности применения квантовых точек можно с помощью их допирования атомами различных типов. В последнее время внимание исследователей привлекли квантовые точки, допированные атомами переходных элементов, имеющие магнитные свойства [5–8]. Недавно была показана возможность синтеза квантовых точек, в том числе на основе CdTe, легированных атомами редкоземельных элементов [9–11].

Важным шагом на пути понимания фундаментальных характеристик квантовых точек является установление взаимосвязи особенностей их локальной атомной структуры и электронного строения. Для этой цели хорошо подходят методики функционала электронной плотности (DFT — density functional theory) — достаточно точные методики, позволяющие получать информацию об атомной и электронной структурах частиц небольшого размера. Теория функ-

ционала плотности была применена для изучения структур малых кластеров  $(\text{CdTe})_n$ ,  $n = 2-7$ , анализа их стабильности, оценки энергетического интервала НОМО—LUMO, ионизационного потенциала, сродства к электрону, энергий связи [12]. В [13] теорию функционала плотности, реализованную в программном комплексе WIEN2k, использовали для исследования электронных свойств, в частности, анализа энергетической щели квантовых точек различного размера на основе CdS и CdTe. DFT подход, реализованный в программном коде VASP, был применен для анализа интервала НОМО—LUMO в квантовых точках CdTe различного размера [14]. Атомная структура и электронные свойства чистых и покрытых лигандами  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SCH}_3$ ,  $\text{OPH}_3$  квантовых точек  $\text{Cd}_{33}\text{Se}_{33}$  и  $\text{Cd}_{33}\text{Te}_{33}$  были исследованы на основе теории функционала плотности с помощью кода Gaussian09 [15]. Структура, плотности электронных состояний, величины оптической щели полупроводниковых квантовых точек большего размера (0,3—2,2 нм) были изучены с использованием метода псевдопотенциала [16]. Эмпирическое приближение сильной связи было использовано для анализа электронной структуры квантовых точек на основе девяти полупроводниковых материалов, в том числе и CdTe [17]. Но во всех вышеперечисленных исследованиях [12—17] на основе теоретических методов изучались бездефектные квантовые точки на основе CdTe. Структуру и электронные свойства квантовых точек семейства CdS и CdTe, допированных атомами переходных металлов (Co, Mn), изучали в рамках DFT в [7, 8]. Однако, насколько нам известно, квантовые точки, допированные атомами редкоземельных элементов, методами теории функционала плотности ранее не исследовались.

Для верификации результатов компьютерного моделирования желательное привлечение экспериментальных методик. Эффективной экспериментальной методикой, позволяющей исследовать локальную атомную и электронную структуру соединений, является спектроскопия рентгеновского поглощения в ближней к краю области (XANES — X-ray absorption near-edge structure) [18, 19]. Особенно полезной XANES спектроскопия является при исследовании молекул и наноразмерных материалов, поскольку она, в отличие от многих других методов исследования структуры, не требует дальнего порядка в расположении атомов [20]. Недавно была показана перспективность применения протяженной тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (EXAFS — Extended X-ray absorption fine structure) для исследования примесей в полупроводниковых квантовых точках [21]. Однако EXAFS спектроскопия позволяет определять только лишь координационные числа и межатомные расстояния вокруг поглощающего типа атомов и является нечувствительной к изменениям углов связей и зарядовому состоянию исследуемого типа атомов в наночастице. В отличие от EXAFS спектроскопии, спектроскопия XANES позволяет получать полную трехмерную информацию (длины связей и углы связей) вокруг поглощающего типа атомов и зарядовое состояние исследуемых типов атомов в наночастице [22]. С использованием XANES спектроскопии межатомные расстояния могут быть определены с точностью до 0,001 нм, а углы связей с точностью до нескольких градусов. Однако XANES спектроскопия является непрямым методом, и для выделения структурной информации из экспериментальных XANES спектров необходимо проведение теоретических расчетов спектров XANES для возможных структурных моделей наночастицы (локального окружения исследуемого атома) [18, 19].

В представленной работе с помощью теории функционала плотности описано исследование атомной и электронной структуры квантовых точек на основе CdTe, допированных атомами редкоземельных элементов (Eu, Gd). Проведена оценка чувствительности спектроскопии рентгеновского поглощения в ближней к краю области для верификации параметров наноразмерной атомной структуры малых квантовых точек семейства CdTe, допированных атомами редкоземельных элементов. Представленные в работе расчеты по оптимизации атомной структуры квантовых точек CdTe:Eu, CdTe:Gd и спектров рентгеновского поглощения получены впервые. Для оценки применимости использования методики XANES для верификации результатов DFT моделирования в халькогенидах редкоземельных металлов было проведено исследование тестового объекта — GdS с известной структурой.

### ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для оптимизации атомной структуры коллоидных полупроводниковых квантовых точек на основе CdTe, допированных атомами редкоземельных элементов (CdTe:Eu и CdTe:Gd), использовали программу ADF2014 [ 23 ], в основе которой лежит теория функционала плотности.

В качестве стартовой модели структуры наночастицы CdTe использовали сферический фрагмент кристаллического теллурида кадмия [ 24 ], состоящий из 123 атомов. В качестве начальных структур при выполнении оптимизации атомной геометрии наночастиц CdTe:Eu и CdTe:Gd были взяты сферические фрагменты CdTe, включающие в себя 123 атома, в которых центральный атом кадмия был замещен атомом европия или гадолиния.

Важным параметром при оптимизации атомной структуры в рамках теории DFT является выбор обменно-корреляционного потенциала. В настоящей работе вычисления были проведены в обобщенном градиентном приближении (GGA) с использованием модели обменно-корреляционного потенциала BLYP с дисперсной поправкой D3-BJ Штефана Гримме [ 25 ]. Оптимизацию атомной структуры осуществляли с использованием базисного набора DZ. Ранее код ADF был успешно применен при исследовании атомного строения и электронной структуры целого ряда наноразмерных частиц типа халькогенидов кадмия [ 7, 8 ].

Для оптимизированных структур CdTe:Eu и CdTe:Gd были вычислены парциальные плотности электронных состояний (DOS — Density of states) вблизи вершины валентной зоны и дна зоны проводимости. Вычисления осуществляли с помощью программного кода FEFF9.6.4 [ 26, 27 ], в основе работы которого лежит теория полного многократного рассеяния в прямом пространстве. Для описания молекулярного потенциала использовали *маффин-тин* приближение [ 28 ]. Расчеты DOS проводились для основного состояния электронной системы.

Экспериментальные спектры рентгеновского поглощения за  $L_1$ - и  $L_3$ -краями гадолиния кристаллического GdS были зарегистрированы с использованием лабораторного спектрометра рентгеновского поглощения Rigaku R-XAS в режиме "на прохождение" [ 22 ]. В приборе используется оптическая схема фокусировки монохроматизированного излучения по методу Иогансона. Ток в рентгеновской трубке составлял 80 мА при напряжении 10 кВ при регистрации спектра Gd  $L_1$ -края GdS и 70 мА при 15 кВ при регистрации спектра Gd  $L_3$ -края GdS. В качестве кристалла-монохроматора использовали кристалл Ge(311). Регистрацию интенсивности падающего на образец излучения осуществляли с применением газового детектора Ag-300, а интенсивности излучения, прошедшего сквозь образец — с использованием сцинтилляционного детектора SC-70. Спектры рентгеновского поглощения усредняли по четырем проходам.

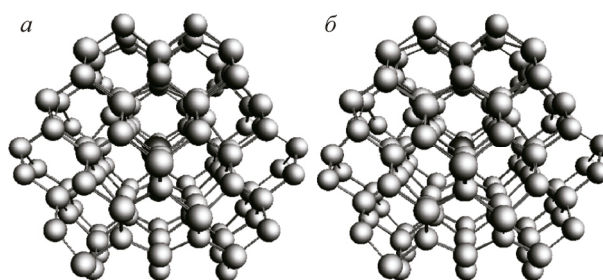
При вычислении спектров рентгеновского поглощения XANES за  $L_1$ - и  $L_3$ -краями гадолиния GdS использовали параметр расчета  $a = 5,56 \text{ \AA}$ . Gd  $L_1$ - и  $L_3$ -XANES спектры GdS рассчитывали в возбужденном состоянии электронной системы для атомного кластера, состоящего из 123 атомов.

Для начальных и оптимизированных структур исследуемых квантовых точек семейства CdTe проведены расчеты спектров рентгеновского поглощения в ближней к краю области. Рассчитаны XANES спектры за Eu  $K$ -,  $L_1$ - и  $L_3$ -краями квантовой точки на основе наночастицы CdTe:Eu, за Gd  $K$ -,  $L_1$ - и  $L_3$ -краями квантовой точки на основе наночастицы CdTe:Gd. XANES спектры были вычислены в рамках модели обменно-корреляционного потенциала типа Хедина—Ландквиста с учетом остовой вакансии, созданной электронным переходом. Расчеты XANES осуществлялись для кластеров частиц CdTe, допированных атомами Eu и Gd, состоящих из 123 атомов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

За исходную точку моделирования были взяты результаты оптимизации структуры квантовой точки на основе CdTe, полученные нами ранее [ 8 ]. Затем была проведена оптимизация структуры квантовых точек на основе CdTe, допированных атомами редкоземельных элементов, таких как Eu и Gd, в которых центральный атом кадмия был замещен атомами европия или гадолиния. На рис. 1 представлены структуры наночастиц CdTe, допированных атомами Eu и Gd, полученные в результате оптимизации.

Рис. 1. Схематическое изображение структур частиц CdTe:Eu (а) и CdTe:Gd (б), полученных в результате оптимизации с помощью программы ADF. Центральные атомы Eu и Gd показаны более темным цветом



Для оптимизированных структур квантовых точек CdTe:Eu и CdTe:Gd с использованием программы FEFF9.6.4 проведены расчеты парциальных плотностей электронных состояний вблизи вершины валентной зоны и дна зоны проводимости. На рис. 2 показаны рассчитанные парциальные ПЭС частицы CdTe:Eu.

В настоящем исследовании были проведены расчеты спектров XANES за Eu  $K$ -,  $L_1$ - и  $L_3$ -краями наночастиц CdTe:Eu, а также за Gd  $K$ -,  $L_1$ - и  $L_3$ -краями наночастиц CdTe:Gd. Расчеты выполнялись в возбужденном состоянии электронной системы. Вследствие большого значения ширины остовных Eu  $K$ - и Gd  $K$ -уровней, спектральные особенности Eu  $K$ -XANES и Gd  $K$ -XANES спектров оказались существенно уширенными, что не позволяет использовать их для верификации параметров атомной и электронной структуры исследуемых наночастиц, поэтому XANES спектры за  $K$ -краями европия и гадолиния в настоящей работе не приводятся.

Следует заметить, что зачастую одноэлектронное приближение не всегда применимо для рентгеновских переходов с участием локализованных уровней [29]. Поэтому в качестве отладки методики расчета Gd  $L_3$ - и Gd  $L_1$ -спектров XANES, а также с целью понять, насколько одноэлектронная теория полного многократного рассеяния (MP), реализованная в программном коде FEFF9.6.4, применима для вычисления XANES спектров за  $L_3$ - и  $L_1$ -краями рентгеновского поглощения соединений редкоземельных элементов, были рассчитаны Gd  $L_3$ - и  $L_1$ -XANES спектры сульфида гадолиния GdS. Вычисленные спектры были сопоставлены с соответствующими экспериментальными спектрами, зарегистрированными с использованием лабораторного спектрометра рентгеновского поглощения Rigaku R-XAS. На рис. 3 показано сопоставление экспериментального и теоретического Gd  $L_3$ -XANES спектра GdS. Можно видеть, что теоретический Gd  $L_3$ -XANES спектр GdS хорошо согласуется с экспериментальным спектром. Хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими Gd  $L_3$ -XANES спектрами легированных Gd пленок GaN, вычисленными на основе одноэлектронной теории MP с помощью кода FEFF8, было также получено ранее [30]. В работе [31] авторы показывают хорошее согласие между экспериментальными спектрами рентгеновского линейного дихроизма (XLD) за Gd  $L_3$ -краем образцов GaN:Gd и теоретическими спектрами XLD, рассчитанными на основе теории многократного рассеяния в рамках *маффин-тин* приближения для расчета потенциала с помощью программы FDMNES. Z. Wu и др. [32] показали хорошее согласие между экспериментальным Gd  $L_3$ -XANES спектром Gd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> и соответствующим теоретическим спектром, вычисленным в рамках одноэлектронной теории многократного рассеяния. Рассчитанный в на-

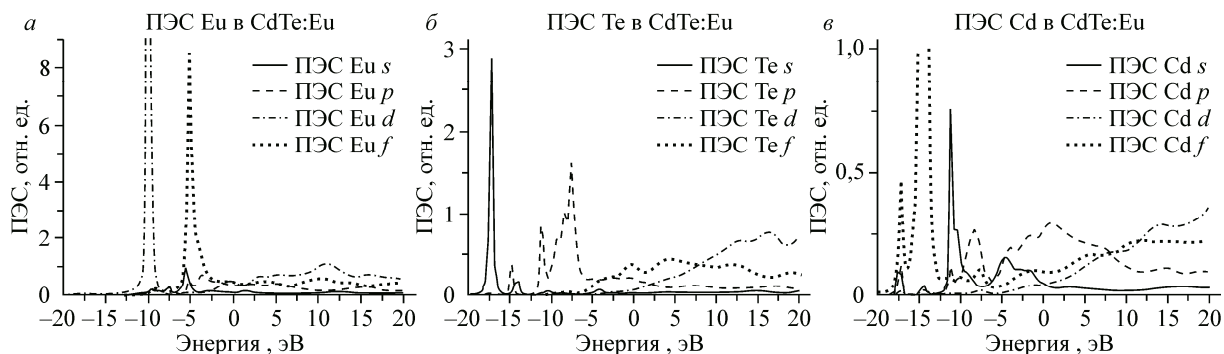


Рис. 2. Парциальные плотности электронных состояний европия (а), теллура (б) и кадмия (в) в наночастице CdTe:Eu.

Энергия уровня Ферми  $-5,687$  эВ

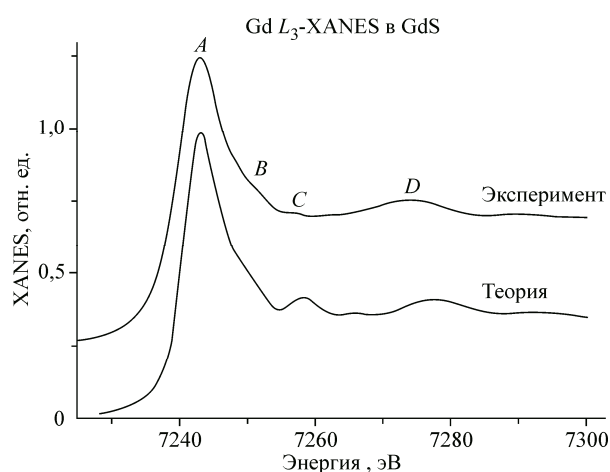


Рис. 3. Сопоставление нормализованного экспериментального XANES спектра за  $L_3$ -краем гадолиния GdS с теоретическим спектром, рассчитанным на основе одноэлектронной теории полного многократного рассеяния с использованием программы FEFF9.6.4.

Для удобства сопоставления теоретический спектр сдвинут по энергии на величину  $-1,5$  эВ

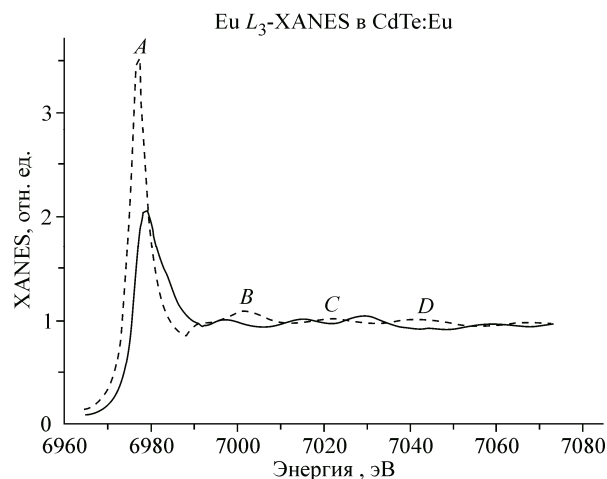


Рис. 4. Теоретические  $Eu L_3$ -XANES спектры квантовой точки CdTe, допированной Eu. Сплошной линией показан спектр XANES, вычисленный для начальной (неоптимизированной) структуры частицы CdTe:Eu, штриховой — спектр XANES, рассчитанный для структуры частицы CdTe:Eu, полученной в результате оптимизации с использованием кода ADF

стоящей работе Gd  $L_1$ -XANES спектр GdS также показал согласие с измеренным экспериментальным спектром.

В целом, результаты вычислений, представленные в [30—32] и полученные в настоящей работе, показали, что одноэлектронная теория многократного рассеяния позволяет достаточно точно предсказывать спектры рентгеновского поглощения XANES за  $L_3$ -краем и  $L_1$ -краем редкоземельных элементов (в частности, гадолиния), что позволило перейти к вычислению спектров рентгеновского поглощения за  $L_3$ - и  $L_1$ -краями гадолиния и европия квантовых точек на основе наночастиц CdTe:Eu и CdTe:Gd.

На рис. 4 приведены рассчитанные XANES спектры за  $L_3$ -краем европия для начальной и оптимизированной структур наночастицы CdTe:Eu, а на рис. 5 показаны теоретические XANES спектры за  $L_3$ -краем гадолиния для начальной и оптимизированной структур наночастицы CdTe:Gd. На рис. 6 представлены вычисленные XANES спектры за  $L_1$ -краем европия в CdTe:Eu.

Из рис. 4—6 можно видеть, что XANES спектры наночастиц CdTe, допированных атомами редкоземельных элементов (Eu, Gd), чувствительны к небольшим изменениям атомной структуры частиц, так как на спектрах, рассчитанных для неоптимизированной и оптимизированной геометрии, видны существенные различия как по энергетическому положению деталей спектров, так и по их относительной интенсивности. Поэтому можно заключить, что спектроскопия XANES может быть использована для верификации определенных методами компьютерного моделирования параметров наноразмерной атомной структуры малых квантовых точек семейства CdTe и для определения параметров локального окружения допирующих атомов редкоземельных элементов в квантовой точке с использованием методики многомерного фитинга спектров XANES по аналогии с выполненными ранее исследованиями [33, 34].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В работе с использованием теории функционала плотности выполнена оптимизация атомной структуры квантовых точек на основе наночастиц CdTe, допированных атомами редкоземельных элементов (Eu, Gd). Проанализированы параметры атомной структуры наночастиц CdTe, допированных атомами редкоземельных элементов, оценено влияние примесных атомов на атомную и электронную структуры этих наночастиц. Определены распределения парциаль-

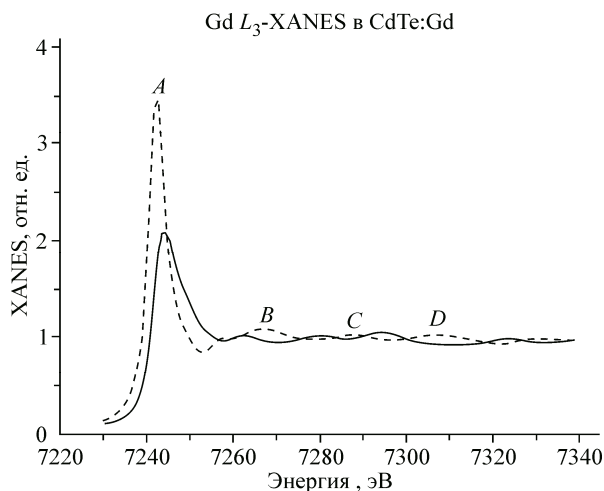


Рис. 5. Теоретические Gd  $L_3$ -XANES спектры наночастицы CdTe, допированной Gd. Спектр, рассчитанный для предшествующей оптимизации структуры частицы CdTe:Gd, показан сплошной линией; спектр, вычисленный для структуры частицы CdTe:Gd, полученной в результате оптимизации с помощью программы ADF — штриховой линией

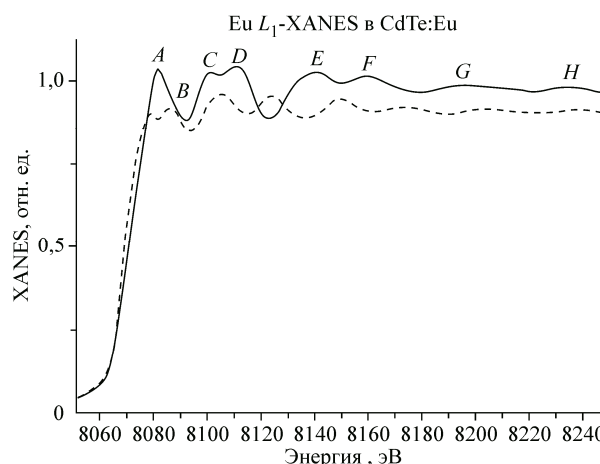


Рис. 6. Сопоставление теоретических Eu  $L_1$ -XANES спектров наночастицы CdTe:Eu, вычисленных для предшествующей оптимизации структуры частицы (сплошная линия), и структуры частицы CdTe:Eu, полученной в результате оптимизации с помощью программы ADF (штриховая линия)

ных плотностей электронных состояний вблизи вершины валентной зоны и дна зоны проводимости частиц CdTe:Eu и CdTe:Gd. Сопоставлены спектры XANES за Eu  $L_3$ -краем и Gd  $L_3$ -краем для начальной и оптимизированной структур наночастиц CdTe:Eu и CdTe:Gd. Обоснована чувствительность спектроскопии рентгеновского поглощения в ближней к краю области (XANES) для верификации определенных методами компьютерного моделирования параметров наноразмерной атомной структуры малых квантовых точек на основе CdTe, допированных атомами редкоземельных элементов, и для определения параметров локального окружения допирующих редкоземельных атомов в квантовой точке.

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

Авторы выражают благодарность А.А. Гуда за помощь в измерении спектров рентгеновского поглощения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bozyigit D., Wood V. // MRS Bulletin. – 2013. – **38**. – P. 731.
2. Cadmium Telluride Quantum Dots. Advances and Applications / Ed. J. Donegan, Y. Rakovich. – NW: Taylor & Francis Group, 2013.
3. Thuy U.T.D., Toan P.S., Chi T.T.K. et al. // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. – 2010. – **1**, 045009.
4. Ung T.D.T., Tran T.K.C., Pham T.N. et al. // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. – 2012. – **3**, 043001.
5. Turyanska L., Hill R.J.A, Makarovskiy O. et al. // Nanoscale. – 2014. – **6**. – P. 8919.
6. Moro F., Turyanska L., Granwehr J., Patane A. // Phys. Rev. B. – 2014. – **90**, 205428.
7. Кравцова А.Н., Солдатов М.А., Сучкова С.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 3. – С. 578.
8. Кравцова А.Н., Ломаченко К.А., Сучкова С.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. – 2015. – **79**, № 11. – С. 1612.
9. Chen H., Liu Y., Lu Y. et al. // NANO: Brief Reports and Reviews. – 2014. – **9**, N 4, 1450044.
10. Hong J., Pei D., Guo X. // Talanta. – 2012. – **99**. – P. 939.
11. Zhang F., Sun T.-T., Zhang Y. et al. // J. Mater. Chem. B. – 2014. – **2**. – P. 7201.
12. Sriram S., Chandiramouli R. // Res. Chem. Intermed. – 2013. – DOI 10.1007/s11164-013-1334-6.
13. Al-Douri Y., Baaziz H., Charifi Z. et al. // Renewable Energy. – 2012. – **45**. – P. 232.
14. Haram S.K., Kshirsagar A., Gujarathi Y.D. et al. // J. Phys. Chem. – 2011. – **115**. – P. 6243.
15. Kuznetsov A.E., Beratan D.E. // J. Phys. Chem. – 2014. – **118**. – P. 7094.

16. *Alnemrat S., Park Y.H., Vasiliev I.* // *Physica E.* – 2014. – **57**. – P. 96.
17. *Dhayal S.S., Ramaniah L.M., Ruda H.E., Nair S.V.* // *J. Chem. Phys.* – 2014. – **141**, 204702.
18. *Солдатов А.В.* // *Журн. структур. химии.* – 2008. – **49**. – С. S111.
19. *Солдатов А.В., Смоленцев Г.Ю., Кравцова А.Н. и др.* // *Завод. лаб. Диагностика материалов.* – 2008. – **74**, № 10. – С. 28.
20. *Мазалов Л.Н.* Рентгеновские спектры. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003.
21. *Amit Y., Eshet H., Faust A. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – **117**. – P. 13688.
22. *Bunker G.* Introduction to XAFS. A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. – Cambridge University Press, 2010.
23. *te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J. et al.* // *J. Comput. Chem.* – 2001. – **22**. – P. 931.
24. *Rabadanov M.Kh., Verin I.A., Ivanov Yu.M., Smirnov V.I.* // *Cryst. Rep.* – 2001. – **46**, N 4. – P. 636.
25. *Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L.* // *J. Comput. Chem.* – 2011. – **32**. – P. 1457.
26. *Rehr J.J., Kas J.J., Vila F.D. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – **12**. – P. 5503.
27. *Rehr J.J., Kas J.J., Prange M.P. et al.* // *Comptes Rendus Physique.* – 2009. – **10**, N 6. – P. 548.
28. *Rehr J.J., Albers R.C.* // *Rev. Mod. Phys.* – 2000. – **72**. – P. 621.
29. *de Groot F., Kotani A.* Core Level Spectroscopy of Solids. – Taylor & Francis Group, 2008.
30. *Martinez-Criado G., Sancho-Juan O., Garro N. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – **93**, 021916.
31. *Ney A., Kammermeier T., Manuel E. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – **90**, 252515.
32. *Wu Z., Benfatto M., Natoli C.R.* // *Phys. Rev. B.* – 1998. – **57**, N 17. – P. 10336.
33. *Smolentsev G.Yu., Soldatov A.V.* // *J. Synchrotron Radiat.* – 2006. – **13**. – P. 19.
34. *Smolentsev G.Yu., Soldatov A.V., Chen L.X.* // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – **112**. – P. 5363.