

К. ф.-м. н. І. М. КУПЧАК¹, д. ф.-м. н. Д. В. КОРБУТЯК¹, к. ф.-м. н. Н. Ф. СЕРПАК²

Україна, м. Київ, ¹Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України;

²Вінницький національний медичний університет ім. М. І. Пирогова

E-mail: kupchak@isp.kiev.ua

ЕЛЕКТРОННІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАНТОВИХ ТОЧОК CdS, ЩО МІСТЯТЬ ДЕФЕКТИ

Методом функціоналу густини з використанням базису плоских хвиль розраховано атомну структуру, густину електронних станів та спектри поглинання квантових точок CdS, що містять власні дефекти та домішки заміщення. Показано, що локальні стани у забороненій зоні таких нанокристалів формуються вакансіями кадмію і можуть бути центрами випромінювальної рекомбінації, тоді як інші утворюють енергетичні рівні або у глибині валентної зони, або поблизу її верхини.

Ключові слова: квантові точки, дефекти, вакансія, CdS, метод функціоналу густини.

Напівпровідникові квантові точки (КТ) сполук A_2B_6 зазвичай виготовляють методами колоїдної хімії, що забезпечує вузьку смугу фотолюмінесценції та високий квантовий вихід [1] завдяки унімодальному розподілу і вузькій дисперсії розмірів. Це дозволяє використовувати їх як світловипромінюючий матеріал у джерелах світла чи фотоперетворювачах, як біологічні маркери та в інших різноманітних важливих технологічних застосуваннях [2]. На відміну від об'ємних напівпровідників, властивості яких визначаються лише компонентним складом, особливістю КТ є можливість керувати спектрами фотолюмінесценції (ФЛ) шляхом контролю їхнього розміру при використанні квантово-розмірного ефекту. Цей ефект давно відомий, добре описаний в літературі і чітко спостерігається в експериментальних спектрах ФЛ. Зазвичай його пов'язують з екситонною природою люмінесценції, яка має місце при розмірах КТ більших ніж екситонний борівський радіус. Однак при малих розмірах збільшується співвідношення поверхня/об'єм, що призводить до зростання поверхневої люмінесценції і “приглушує” квантово-розмірний ефект: при зменшенні просторових розмірів напівпровідника зменшується локалізація носіїв у області КТ, при цьому зменшується вклад власного поглинання та зростає вклад в поглинання та фотолюмінесценцію локальних станів. Внаслідок великої кількості можливих типів дефектів як самої КТ, так і її оточення, встановити природу таких локальних станів дуже важко, хоча дослідження у цьому напрямку ведуться. Зокрема, дослідженню фотолюмінесцентних властивостей та встановленню механізмів випромінювальної рекомбінації нанокристалів CdS присвячена ціла серія робіт [3–9], де найбільш імовірними каналами люмінесценції визнано вакансії кадмію.

Іншим способом контролю випромінювання є зміна компонентного складу КТ шляхом легування. Наприклад, введенням до КТ CdS домішки цинку можна отримати ширину забороненої зони у діапазоні від 2,42 до 3,91 eV залежно від концентрації. Крім того, при цьому збільшується густина електронних станів поблизу дна забороненої зони і вдосконалюється кристалічна структура [10, 11], що призводить до появи нових центрів випромінювальної рекомбінації і, як наслідок, до суттєвого зростання інтенсивності ФЛ. Легування КТ іонами міді призводить до пасивації поверхневих станів і, відповідно, до збільшення інтенсивності власної ФЛ [10]. Про збільшення інтенсивності ФЛ при легуванні міддю з концентрацією до 10% повідомляють також автори [12]. Разом з тим, у спектрах люмінесценції КТ халькогенідів кадмію також спостерігається люмінесценція за участі енергетичних рівнів, пов'язаних з дефектами [13].

Як зазначено вище, встановлення типу дефектів та механізмів випромінювальної рекомбінації нанокристалів, зокрема КТ CdS, є нетривіальною задачею, яка на сьогоднішній час до кінця не вирішена, хоча роботи ведуться у багатьох наукових групах [3–8]. Зокрема, невстановленою залишається природа центрів випромінювальної рекомбінації в КТ CdS. В одних роботах висувалось припущення, що люмінесценція відбувається через поверхневі дефекти невідомої природи, в інших — що через центри $V_{Cd}-V_S$ [4, 8], ще одні приписують люмінесценцію акцепторним центрам V_{Cd} [5–7].

Дана робота присвячена моделюванню власних дефектів — вакансії металу та міжвузлової сірки, а також домішки заміщення Zn_{Cd} та Cu_{Cd} .

Методика розрахунку

Розрахунки атомної структури КТ проводилися методом функціоналу густини (DFT) в наближенні узагальненого градієнта GGA, реалізованого у програмному пакеті Quantum-Espresso [14]. Кластер помістили у просту кубічну елементарну комірку зі сталою ґратки 2,5 нм таким чином, що відстань між сусідніми кластерами становила близько 1,2 нм, за якої кулонівська взаємодія між ними нехтовно мала. Використовувалися ультрам'які псевдопотенціали Пердю — Берка — Ернцгергофа [15] з врахуванням $4d^{10}5s^2$ -валентних електронів для кадмію та $3s^23p^4$ для сірки. Інтегрування зони Бріллюена проводилося з використанням однієї Γ -точки k -простору та схеми Метфеселя — Пакстона [16] з параметром розміття 0,065 еВ. Тестові розрахунки показали, що при розкладанні хвильової функції по плоских хвилях для отримання задовільної точності розрахунків цілком достатньо максимального значення величини кінетичної енергії 400 еВ. Початкові системи геометрично оптимізувалися за всіма внутрішніми змінними за допомогою алгоритму Бройдена — Флетчера — Гольдфарба — Шанно [17], доки сили Гельмана — Фейнмана не ставали менше 10^{-4} а. о. Після цього проводилися розрахунки повної енергії, густини електронних станів та розподілу густини заряду.

Результати розрахунків і обговорення

Вибір модельного кластера потребує пошуку компромісного рішення, оскільки, з одного боку, більша кількість атомів дозволяє враховувати відповідно більшу кількість електронних станів і таким чином отримати вищу їхню густину, а з іншого — зростання числа атомів потребує більших обчислювальних ресурсів і призводить до різкого підвищення часу розрахунків. Виходячи з цього, моделлю для досліджень було обрано стехіометричний кластер $\text{Cd}_{33}\text{S}_{33}$, “вірізаний” з об’ємного гексагонального CdS зі збереженням лише тих атомів, що мають не менше двох найближчих сусідів. Форма кластера близька до сферичної з центром посередині Cd–S-зв’язку, діаметр 1,3 нм. Такий кластер має мінімальну кількість обірваних зв’язків на поверхні, і, крім того, наночастинки такого розміру є “магічними” (надзвичайно стійкими) і найчастіше зустрічаються у колоїдних розчинах [18].

На відміну від напівпровідників A_3B_5 , у нанокристалах групи A_2B_6 залежність ширини забороненої зони від розміру менш чутлива до хімічного складу поверхні. Так, у стехіометричних нанокристалах можна отримати високий квантовий вихід навіть без пасивації поверхні завдяки так званому ефекту самовідновлення поверхні [19]: реструктуризації поверхні, при якій гібридні sp^3 -зв’язки поверхневого атома металу трансформуються у sp^2 -зв’язки з трьома найближчими атомами неметалу, що призводить до зсуву “поверхневих станів” у валентну зону, збільшуючи густину станів у її вершині.

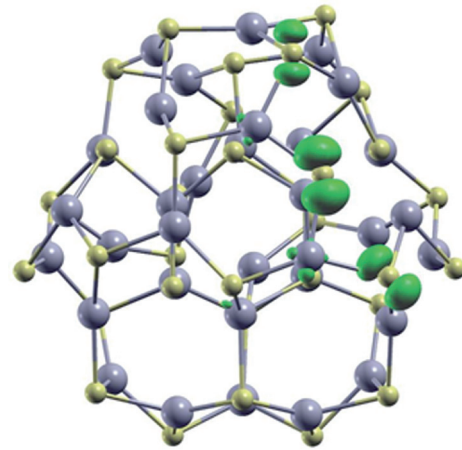


Рис. 1. Геометрична структура оптимізованого бездефектного кластера CdS

(див. с. 4 обкладинки, де жовтим кольором позначено атоми сірки, сірим — кадмію, зеленим — квадрат хвильової функції стану НОМО)

Як видно з **рис. 1**, геометрично оптимізований кластер зберігає певний кристалічний порядок у внутрішній частині, а внаслідок реструктуризації поверхні рівень НОМО (найвищої заповненої молекулярної орбіталі, відповідає вершині валентної зони об’ємного кристала) формується атомними функціями лише кількох поверхневих атомів сірки на відміну від об’ємного CdS, де свій вклад вносять всі атоми сірки. Довжина Cd–S-зв’язків змінюється від 0,258 нм для внутрішніх атомів кадмію до 0,246 нм для поверхневих, що, очевидно, відповідає конфігураціям sp^3 - та sp^2 -зв’язків відповідно. Ці величини добре узгоджуються з отриманим експериментально значенням 0,252 нм у об’ємному CdS.

Як видно з **рис. 2**, у цілому геометрична структура систем з утворенням дефектів змінюється мало. У випадку вакансії металу (V_{Cd}) найбільші зміни спостерігаються у положеннях атомів сірки, що утворювали зв’язки з видаленим атомом (обведено пунктирною лінією), та найближчого атому кадмію. При цьому рівень НОМО формується станами атомів сірки в околі вакансії та найближчого атома кадмію.

Міжвузлова сірка S_1 (обведено) після геометричної оптимізації утворює ланцюжок Cd– S_1 –S–Cd, при цьому структурна релаксація тут обмежується лише зміщенням атомів цього ланцюжка, тоді як положення інших атомів змінюються на порядок менше. Довжина зв’язку S_1 –S становить 0,215 нм, інший зв’язок ланцюжка S–Cd має довжину 0,251 нм, тоді як зв’язки між S_1 та найближчими атомами кадмію дещо довші — від 0,27 до 0,29 нм. Розподіл густини електронного заряду свідчить про те, що стани домішкового атома S_1 та інших прилеглих атомів сірки приймають участь у формуванні рівня НОМО CdS. Тобто очевидно, що рівень НОМО можна описувати дефектним рівнем як у випадку вакансії кадмію, так і у випадку міжвузлової сірки.

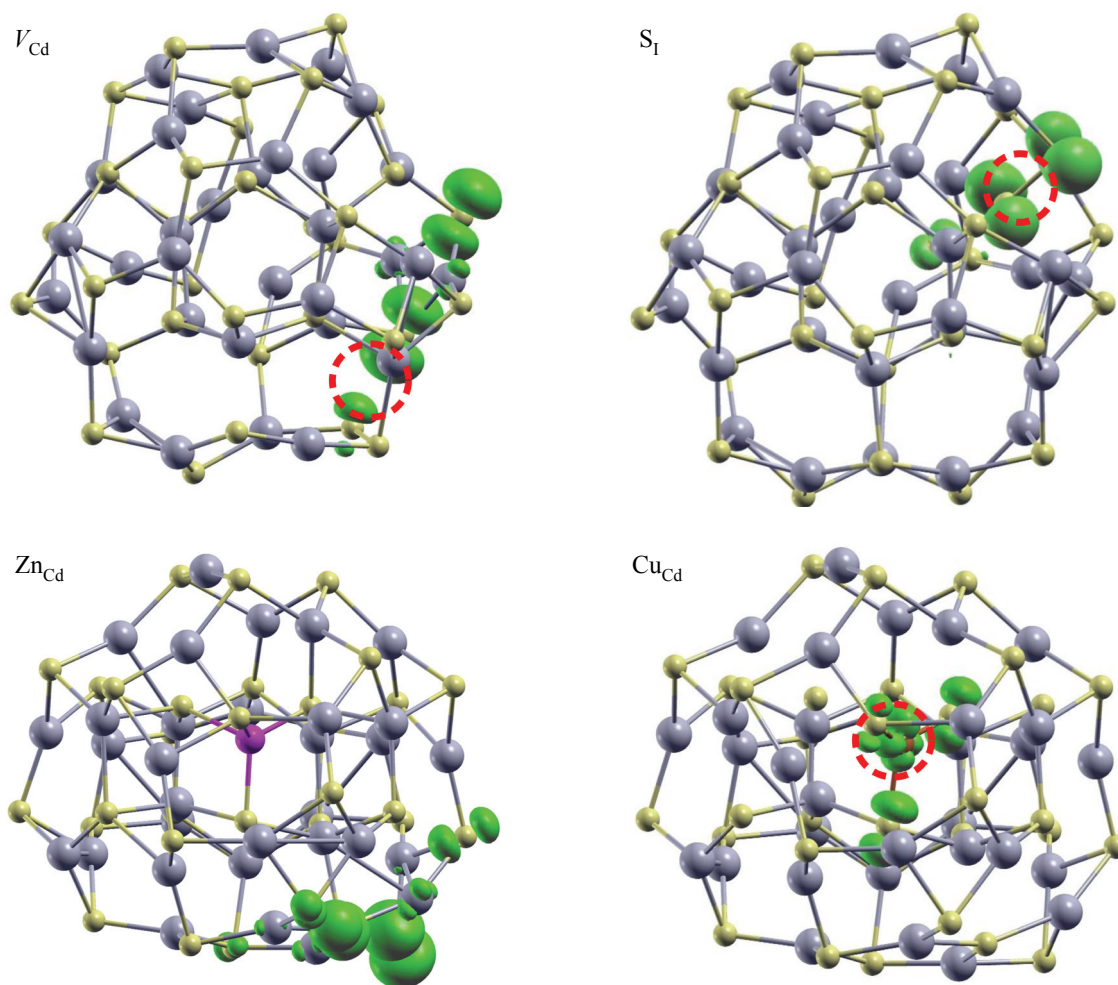


Рис. 2. Геометрична структура оптимізованих кластерів з різного роду дефектами: V_{Cd} — вакансією кадмію; S_I — міжвузловою сіркою; Zn_{Cd} , Cu_{Cd} — домішками заміщення цинку та міді (див. с. 4 обкладинки; позначення ті ж самі, що й на рис. 1)

При введенні домішки заміщення Zn_{Cd} (позначено фіолетовим кольором) та Cu_{Cd} (позначено коричневим, обведено пунктиром) структурні зміни не такі помітні, як у випадку власних дефектів, і стосуються вони лише довжини зв'язків з найближчими атомами сірки. Домішка заміщення Zn_{Cd} після геометричної оптимізації зберігає всі чотири $Zn-S$ -зв'язки, довжина яких становить від 0,231 до 0,252 нм. Мідь при оптимізації втрачає один зв'язок, утворюючи з сіркою три $Cu-S$ -зв'язки довжиною 0,223 нм. Судячи з розподілу густини заряду на рис. 2, домішка цинку не приймає участі у формуванні рівня НОМО, тоді як вклад міді, очевидно, разом з атомами сірки тут суттєвий.

Для підтвердження припущень, зроблених на основі вигляду хвильової функції рівня НОМО, було розраховано густину електронних станів бездефектного CdS і з дефектами залежно від енергії, яку представлено на рис. 3, а. Тут всі залежності вирівняно за рівнем LUMO (найнижча вакантна молекулярна орбіталь)

для всіх систем, а початок відліку встановлений рівнем енергії НОМО бездефектного кластера CdS . Як видно з рисунка, лише вакансія кадмію V_{Cd} формує дефектний рівень, значно відокремлений від валентної зони — його енергія становить 0,16 еВ. Міжвузлова сірка та домішка заміщення Cu_{Cd} , хоч і вносять значний вклад у формування рівня НОМО, проте цей рівень практично і є вершиною валентної зони або, принаймні, знаходиться дуже близько до неї і не може вважатися локалізованим дефектним станом.

Судячи з рис. 3, а, домішка заміщення цинку Zn_{Cd} покращує енергетичну структуру квантових точок CdS , що добре помітно у порівнянні з чорною лінією в області вершини валентної зони. Аналогічне покращення енергетичної структури для системи з міжвузловою сіркою зумовлене, швидше за все, більшою кількістю атомів і, відповідно, більшою густиною енергетичних станів.

Зрештою, на рис. 3, б показано розраховані спектри поглинання ($Im(\epsilon_M)$) — уявна частина комплексної

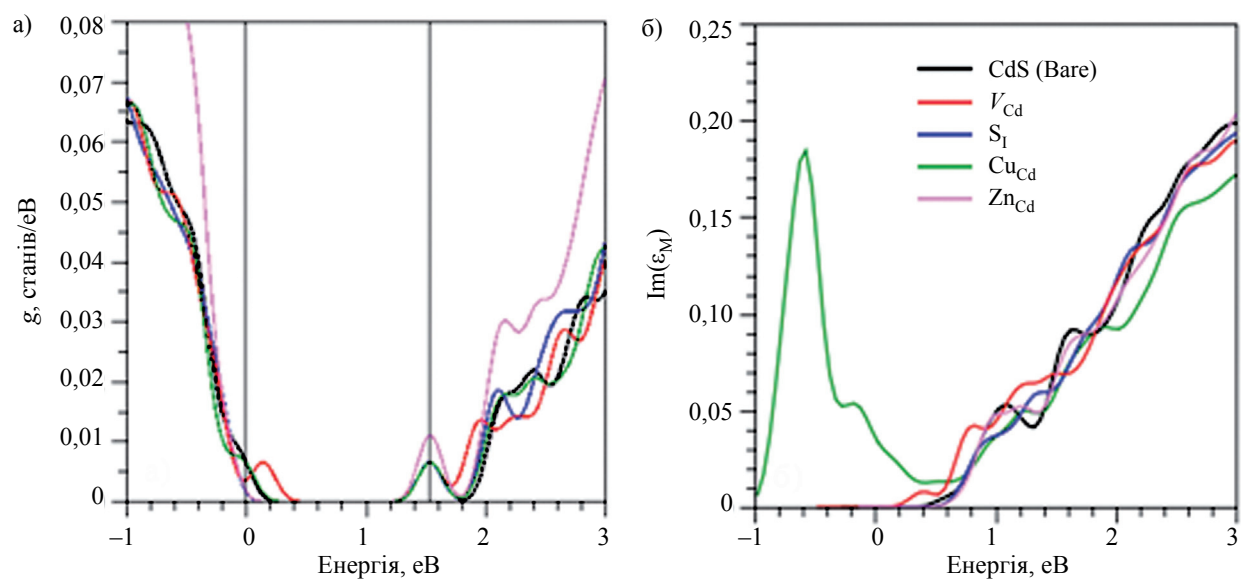


Рис. 3. Густина електронних станів g як функція енергії (а) та спектр оптичного поглинання (б) для бездефектного кластера CdS (Bare) і для таких, що містять різного роду дефекти: вакансію кадмію V_{Cd} , міжвузлову сірку S_I , домішки заміщення цинку Zn_{Cd} та міді Cu_{Cd} (див. с. 4 обкладинки)

макроскопічної діелектричної функції). Особливість цих результатів полягає у поведінці домішки заміщення міді, яка, як видно, утворює високий пік в області фундаментального поглинання КТ CdS. Поряд зі зменшенням кількості хімічних зв'язків з чотирьох до трьох при заміщенні кадмію це пов'язано із неоднорідністю кристалічної структури сульфід міді Cu_xS : для різної стехіометрії ця сполука може мати як напівпровідникові властивості (Cu_2S), так і властивості металу (CuS). Загалом, ширина забороненої зони для напівпровідникового Cu_xS лежить у діапазоні від 0,6 до 2,35 eV [20], що суттєво ускладнює порівняння розрахованих енергій дефектних рівнів з відповідними енергіями у інших системах. Навіть більше: як показано у [21], взаємодія домішки міді з носіями заряду призводить до появи двох типів дефектів, що утворюють локальні стани у забороненій зоні.

Як зазначалося вище, розрахунки методом функціоналу густини потребують значних обчислювальних ресурсів, що обмежує розмір досліджуваних систем до порядку сотень атомів. Однак вибір кластера $Cd_{33}S_{33}$, що відповідає «магічному» числу атомів, є адекватним з тієї точки зору, що КТ такого розміру — приблизно 1,3 нм — дійсно зустрічаються у колоїдних розчинах, а отже, таке наближення цілком відображає реальну картину. З іншого боку, проведені нами розрахунки демонструють значну чутливість результатів до зміни кількості атомів у системі, що супроводжується зміною густини станів на краях валентної зони та зони провідності. Подібного роду розрахунки проводилися у [22], де досліджувалися всі можливі типи власних дефектів для кластера $Cd_{14}S_{14}$. За їхніми результатами, формування будь-якого власного дефекту в ціло-

му призводить до звуження забороненої зони КТ, а вакансія кадмію і міжвузлова сірка утворюють донорні рівні поблизу валентної зони, що якісно узгоджується з результатами наших розрахунків. При цьому слід зауважити, що кількісне порівняння розрахованих значень енергій дефектних рівнів з експериментальними даними чи розрахованих іншими методами на практиці часто виявляється неможливим внаслідок суттєвої розбіжності цих даних: проблематичним є не лише визначення енергії залягання дефектного рівня, а й природи цього рівня взагалі [23].

Висновки

Методом функціоналу густини з використанням базису плоских хвиль розраховано атомну структуру, енергетичний спектр та хвильові функції квантових точок CdS, легованих атомами міді та цинку, та таких, що містять власні дефекти — вакансію кадмію та міжвузлову сірку. Показано, що введення домішкової сірки чи домішки цинку покращує енергетичну (і, очевидно, кристалічну) структуру КТ. Встановлено, що домішка заміщення Zn_{Cd} утворює енергетичні рівні у глибині валентної зони, тоді як домішка Cu_{Cd} — поблизу дна забороненої зони. Міжвузлова сірка також утворює рівень поблизу дна забороненої зони, однак, як і у випадку домішки Cu_{Cd} , цей рівень недостатньо відщеплений від валентної зони і не може трактуватися як локалізований дефектний рівень. Зі всіх типів дефектів, що досліджувалися у роботі, лише вакансія кадмію утворює рівні, відщеплені від валентної зони на 0,16 eV, які, таким чином, можуть вважатися добре локалізованими дефектними рівнями і проявлятися у спектрах фотолюмінесценції.

ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

1. Корбутяк Д.В., Коваленко О.В., Будзуляк С.І. та ін. Світловипромінюючі властивості квантових точок напівпровідникових сполук A_2B_6 . *Український фізичний журнал. Огляди*, 2012, т. 7, № 2, с. 48–95. <http://archive.ujp.bitp.kiev.ua/index.php?lang=uk&item=r&id=12>
2. Klimov V.I. *Nanocrystal Quantum Dots.*, USA, Boca Raton, CRC Press, 2010, 485 p.
3. Rudko G.Y., Vorona I.P., Fediv V.I. et al. Luminescent and optically detected magnetic resonance studies of CdS/PVA nanocomposite. *Nanoscale Research Letters*, 2017, vol. 12, iss. 1, pp. 130–137. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1892-4>
4. Скобеєва В.М., Смынтына В.А., Свиридова О.И. и др. Оптические свойства нанокристаллов сульфида кадмия, полученных золь-гель методом в желатине. *Журнал прикладной спектроскопии*, 2008, т. 75, № 4, с. 556–562. <https://doi.org/10.1007/s10812-008-9074-x>
5. Mandal P., Talwar S.S., Major S.S., Srinivasa R.S. Orange-red luminescence from Cu doped CdS nanophosphor prepared using mixed Langmuir–Blodgett multilayers. *Journal of Chemical Physics*, 2008, vol. 128, iss. 11, pp. 114703–114710. <https://doi.org/10.1063/1.2888930>
6. Lee H., Yang H., Holloway P.H. Functionalized CdS nanospheres and nanorods. *Physica B: Condensed Matter*, 2009, vol. 404, iss. 22, p. 4364–4369. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2009.09.020>
7. Yuan S.Q., Ji P.F., Li Y., Song Y.L., Zhou F.Q. Unusual blueshifting of optical band gap of CdS nanocrystals through a chemical bath deposition method. *Advances in Optoelectronics*, 2015, vol. 2015, 5 p. <https://doi.org/10.1155/2015/317108>
8. Сминтына В., Семененко Б., Скобеєва В., Малушин М. Вплив поверхні нанокристалів CdS на їхні люмінесцентні властивості. *Електроніка та інформаційні технології*, 2012, № 2, с. 45–50. http://elit.lnu.edu.ua/pdf/2_4.pdf
9. Купчак І.М., Серпак Н.Ф., Капуш О.А., Корбутяк Д.В. Електронні характеристики поверхневих вакансій у нанокристалах CdS. *Фізика і хімія твердого тіла*, 2018, т. 19, № 1, с. 34–39. <https://doi.org/10.15330/pcss.19.1.34-39>
10. Korbutyak D.V., Kladko V.P., Safryuk N.V. et al. Synthesis, luminescent and structural properties of the $Cd_{1-x}Cu_xS$ and $Cd_{1-x}Zn_xS$ nanocrystals, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2017, vol. 9, iss. 5, p. 05024. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05024](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05024)
11. Muruganandam S., Anbalagan G., Murugadoss G. Synthesis and structural, optical and thermal properties of CdS:Zn²⁺ nanoparticles. *Applied Nanoscience*, 2014, vol. 4, iss. 8, pp. 1013–1019. <https://doi.org/10.1007/s13204-013-0284-z>
12. Unni C., Philip D., Smitha S.L. et al. Aqueous synthesis and characterization of CdS, CdS:Zn⁽²⁺⁾ and CdS:Cu⁽²⁺⁾ quantum dots. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, vol. 72, iss. 4, pp. 827–832. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.11.027>
13. Orii T., Kaito S., Matsuishi K. et al. Photoluminescence of CdS nanoparticles suspended in vacuum and its temperature increase by laser irradiation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, vol. 14, iss. 41, pp. 9743–9752. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/41/329>
14. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, vol. 21, iss. 39, pp. 395502–395541. <http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=39/a=395502>
15. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, iss. 18, pp. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
16. Methfessel M., Paxton A.T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, 1989, vol. 40, iss. 6, pp. 3616–3621. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.3616>
17. Fletcher R. Newton-like methods. In book: *Practical Methods of Optimization*. USA, NJ, John Wiley & Sons, Ltd, 2010, 436 p. <https://doi.org/10.1002/9781118723203.ch3>
18. Kasuya A., Sivamohan R., Barnakov Y.A. et al. Ultra-stable nanoparticles of CdSe revealed from mass spectrometry. *Nature Materials*, 2004, vol. 3, pp. 99–102. <https://doi.org/10.1038/nmat1056>
19. Puzder A., Williamson A.J., Gygi F., Galli G. Self-healing of CdSe nanocrystals: first-principles calculations. *Physical Review Letters*, 2004, vol. 92, iss. 21, 4 p. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.217401>
20. Pathan H.M., Desai J.D., Lokhande C.D. Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper sulphide (Cu₂S) thin films. *Applied Surface Science*, 2002, vol. 202, iss. 1-2, pp. 47–56. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00843-7)
21. Hassan A., Zhang X., Liu X., et al. *ACS Nano*, 2017, vol. 11, iss. 10, pp. 10070–10076. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04414>
22. Zhang N., Liu X., Wei Z. et al. Cell imaging using two-photon excited CdS fluorescent quantum dots working within the biological window. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, iss. 3, p. 369. <https://doi.org/10.3390/nano9030369>
23. Xu X., Zhao Ya., Sie E.J. et al. Dynamics of bound exciton complexes in CdS nanobelts. *ACS Nano*, 2011, vol. 5, iss. 5, pp. 3660–3669. <https://doi.org/10.1021/nn2008832>

Дата надходження рукопису
до редакції 14.04 2020 р.

DOI: 10.15222/ТКЕА2020.3-4.28
УДК 544.774 : 546.48/22

И. М. КУПЧАК¹, Д. В. КОРБУТЯК¹, Н. Ф. СЕРПАК²

Украина, г. Киев, ¹Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва НАН Украины;

²Винницкий национальный медицинский университет им. М. И. Пирогова

E-mail: kupchak@isp.kiev.ua

ЕЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS, СОДЕРЖАЩИХ ДЕФЕКТЫ

Методом функционала плотности в приближении обобщенного градиента с использованием базиса плоских волн рассчитаны атомная структура, плотность электронных состояний и спектры оптического поглощения квантовых точек CdS, содержащих собственные дефекты — вакансию кадмия V_{Cd} и межузельный атом серы S_f , и примеси замещения — цинк и медь на месте атома кадмия — Zn_{Cd} и Cu_{Cd} соответственно.

Расчеты произведены для кластера $Cd_{33}S_{33}$, соответствующего так называемому магическому размеру квантовой точки. Такой размер имеет минимум оборванных связей на поверхности и позволяет обходиться без пассивации.

Детально проанализированы структурные релаксации при формировании указанных дефектов и распределение волновой функции состояния, соответствующего вершине валентной зоны. Показано, что вакансии кадмия формируют локальные состояния в запрещенной зоне нанокристаллов CdS, которые могут служить центрами излучательной рекомбинации. Другие дефекты образуют энергетические уровни в глубине валентной зоны или вблизи ее вершины, положение которых не соответствует максимумам полос на экспериментальных спектрах фотолюминесценции квантовых точек CdS, как нелегированных, так и легированных цинком.

Расчитанные спектры оптического поглощения демонстрируют высокий пик в области фундаментального поглощения CdS для кластера, содержащего примесь замещения Cu_{Cd} в отличие от других систем, где подобных пиков не наблюдается. Кроме того, показано, что замена атома кадмия на атом меди приводит к уменьшению количества химических связей до трех и, соответственно, к наибольшей среди исследованных систем релаксации. Такая особенность обусловлена неоднородностью кристаллической структуры сульфида меди Cu_xS , которая в зависимости от стехиометрии может быть как полупроводником, так и металлом.

Ключевые слова: квантовые точки, дефекты, вакансии, CdS, метод функционала плотности.

DOI: 10.15222/TKEA2020.3-4.28
UDC 544.774 : 546.48/22

I. M. KUPCHAK¹, D. V. KORBUTYAK¹, N. F. SERPAK²

Ukraine, Kyiv, ¹V. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics, NAS Ukraine;
²Vinnitsia National Pirogov Medical University

E-mail: kupchak@isp.kiev.ua

ELECTRONIC CHARACTERISTICS OF CdS QUANTUM DOTS WITH DEFECTS

Using the density functional theory and the generalized gradient approximation, we calculated the atomic structure, the density of electronic states, and the optical absorption spectra of CdS quantum dots containing intrinsic defects — a cadmium vacancy V_{Cd} and an interstitial sulfur atom S_i , and substitutional impurities — zinc and copper in place of the atom cadmium — Zn_{Cd} and Cu_{Cd} , respectively. The calculations were performed for the $Cd_{33}S_{33}$ cluster corresponding to the so-called “magic” size of the quantum dot. This size has a minimum of dangling bonds at the surface and allows the using of such a cluster without the passivation. The structural relaxation during the formation of such defects and the distribution of the wave function of the state corresponding to the top of the valence band are analyzed in details. It has been shown that the cadmium vacancy forms local states in the band gap of CdS nanocrystals, and can serve as centers of radiative recombination. Other defects form energy levels in the depths of the valence band or near its top, but whose energy positions do not correspond to the band maxima in the experimental photoluminescence spectra of CdS quantum dots, both undoped and doped with zinc. The calculated optical absorption spectra demonstrate a strong peak in the region of fundamental absorption of CdS for a cluster containing a substitutional impurity of Cu_{Cd} in contrast to other systems where no such peaks are observed. In addition, the replacement of the cadmium atom with copper leads to a decrease in the number of chemical bonds to three and, accordingly, to the largest relaxation among the systems studied. This feature is caused by the crystal structure inhomogeneity of copper sulfide Cu_xS , which, depending on stoichiometry, can be either a semiconductor or a metal.

Keywords: quantum dots, defects, vacancy, CdS, density functional method.

REFERENCES

1. Korbutyak D.V., Kovalenko O.V., Budzulyak S.I. et al. Light-emitting properties of A_2B_6 semiconductor quantum dots. *Ukrainian Journal of Physics. Reviews*, 2012, vol. 7, iss. 1, pp. 48–95. <http://archive.ujp.bitp.kiev.ua/index.php?lang=uk&item=r&id=12> (Ukr)
2. Klimov V.I. *Nanocrystal Quantum Dots.*, USA, Boca Raton, CRC Press, 2010, 485 p.
3. Rudko G.Y., Vorona I.P., Fediv V.I. et al. Luminescent and optically detected magnetic resonance studies of CdS/PVA nanocomposite. *Nanoscale Research Letters*, 2017, vol. 12, iss. 1, pp. 130–137. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1892-4>
4. Skobeeva V.M., Smyntyna V.A., Sviridova O.I. et al. Optical properties of cadmium sulfide nanocrystals obtained by the sol-gel method in gelatin. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2008, vol. 75, iss. 4, pp. 576–582. <https://doi.org/10.1007/s10812-008-9074-x>
5. Mandal P., Talwar S.S., Major S.S., Srinivasa R.S. Orange-red luminescence from Cu doped CdS nanophosphor prepared using mixed Langmuir–Blodgett multilayers. *Journal of Chemical Physics*, 2008, vol.128, iss. 11, pp. 114703–114710. <https://doi.org/10.1063/1.2888930>
6. Lee H., Yang H., Holloway P.H. Functionalized CdS nanospheres and nanorods. *Physica B: Condensed Matter*, 2009, vol. 404, iss. 22, p. 4364–4369. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2009.09.020>
7. Yuan S.Q., Ji P.F., Li Y., Song Y.L., Zhou F.Q. Unusual blueshifting of optical band gap of CdS nanocrystals through a chemical bath deposition method. *Advances in Optoelectronics*, 2015, vol. 2015, 5 p. <https://doi.org/10.1155/2015/317108>
8. Smyntyna V., Semenenko B., Skobyeyeva V., Malushyn M. Effect of surface on the luminescence properties of CdS nanocrystals. *Electronics and information technologies*, 2012, iss. 2, pp. 45–50. http://elit.lnu.edu.ua/pdf/2_4.pdf (Ukr)
9. Kupchak, I., Serpak, N., Kapush, O., Korbutyak, D. Electronic Properties of Surface Vacancies in CdS Nanocrystals. *Physics and Chemistry of Solid State*, 2018, vol. 19, iss. 1, pp. 34–39. <https://doi.org/10.15330/pcss.19.1.34-39>

10. Korbutyak D.V., Kladko V.P., Safryuk N.V. et al. Synthesis, luminescent and structural properties of the $Cd_{1-x}Cu_xS$ and $Cd_{1-x}Zn_xS$ nanocrystals, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2017, vol. 9, iss. 5, p. 05024. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05024](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05024)
11. Muruganandam S., Anbalagan G., Murugadoss G. Synthesis and structural, optical and thermal properties of $CdS:Zn^{2+}$ nanoparticles. *Applied Nanoscience*, 2014, vol. 4, iss. 8, pp. 1013–1019. <https://doi.org/10.1007/s13204-013-0284-z>
12. Unni C., Philip D., Smitha S.L. et al. Aqueous synthesis and characterization of CdS , $CdS:Zn^{2+}$ and $CdS:Cu^{2+}$ quantum dots. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, vol. 72, iss. 4, pp. 827–832. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.11.027>
13. Orii T., Kaito S., Matsuishi K. et al. Photoluminescence of CdS nanoparticles suspended in vacuum and its temperature increase by laser irradiation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, vol. 14, iss. 41, pp. 9743–9752. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/41/329>
14. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, vol. 21, iss. 39, pp. 395502–395541. <http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=39/a=395502>
15. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, iss. 18, pp. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
16. Methfessel M., Paxton A.T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, 1989, vol. 40, iss. 6, pp. 3616–3621. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.3616>
17. Fletcher R. Newton-like methods. In book: *Practical Methods of Optimization*. USA, NJ, John Wiley & Sons, Ltd, 2010, 436 p. <https://doi.org/10.1002/9781118723203.ch3>
18. Kasuya A., Sivamohan R., Barnakov Y.A. et al. Ultra-stable nanoparticles of $CdSe$ revealed from mass spectrometry. *Nature Materials*, 2004, vol. 3, pp. 99–102. <https://doi.org/10.1038/nmat1056>
19. Puzder A., Williamson A.J., Gygi F., Galli G. Self-healing of $CdSe$ nanocrystals: first-principles calculations. *Physical Review Letters*, 2004, vol. 92, iss. 21, 4 p. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.217401>
20. Pathan H.M., Desai J.D., Lokhande C.D. Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper sulphide (Cu_2S) thin films. *Applied Surface Science*, 2002, vol. 202, iss. 1-2, pp. 47–56. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00843-7)
21. Hassan A., Zhang X., Liu X., et al. *ACS Nano*, 2017, vol. 11, iss. 10, pp. 10070–10076. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04414>
22. Zhang N., Liu X., Wei Z. et al. Cell imaging using two-photon excited CdS fluorescent quantum dots working within the biological window. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, iss. 3, p. 369. <https://doi.org/10.3390/nano9030369>
23. Xu X., Zhao Ya., Sie E.J. et al. Dynamics of bound exciton complexes in CdS nanobelts. *ACS Nano*, 2011, vol. 5, iss. 5, pp. 3660–3669. <https://doi.org/10.1021/nn2008832>

Опис статті для цитування:

Купчак І. М., Корбутяк Д. В., Серпак Н. Ф. Електронні характеристики квантових точок CdS , що містять дефекти. Технологія і конструювання в електронній апаратурі, 2020, № 3–4, с. 28–34. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2020.3-4.28>

Cite the article as:

Kupchak I. M., Korbutyak D. V., Serpak N. F. Electronic characteristics of CdS quantum dots with defects. *Tekhnologiya i Konstruirovaniye v Elektronnoy Apparature*, 2020 no. 3–4, pp. 28–34. <http://dx.doi.org/10.15222/TKEA2020.3-4.28>