

OPTICAL AND OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

PACS 61.46.Hk, 68.65.Hb, 71.15.Mb, 78.55.Et; УДК 544.774, 546.48/22

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2020.2.202478>

ВЛАСНІ ДЕФЕКТИ В КВАНТОВИХ ТОЧКАХ CdZnS

I. M. Kupchak¹, D. V. Korbutyak¹, N. F. Serpak²

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, 41, пр. Науки, Київ, 03028, kupchak@isp.kiev.ua

²Вінницький національний медичний університет ім. М.І. Пирогова, 56, вул. Пирогова, Вінниця, Україна, 21018, snatusia@gmail.com

ВЛАСНІ ДЕФЕКТИ В КВАНТОВИХ ТОЧКАХ CdZnS

I. M. Kupchak, D. V. Korbutyak, N. F. Serpak

Анотація. Дефекти у квантових точках можуть впливати на їх оптичні характеристики, створюючи додаткові канали випромінювальної та безвипромінювальної рекомбінації. Методом функціоналу густини проведено розрахунки структурних та електронних характеристик вакансій металу (кадмій, цинк) та міжвузлової сірки, як найбільш імовірних типів дефектів у нанокристалах $Cd_{1-x}Zn_xS$. Розраховано повну та парціальну густину електронних станів, проведено аналіз структурної релаксації. Виходячи з отриманих теоретичних результатів та наявних експериментальних даних зроблено висновок, що з усіх розглянутих типів дефектів лише вакансії кадмію можуть бути центрами випромінювальної рекомбінації у квантових точках $Cd_{1-x}Zn_xS$.

Ключові слова: квантові точки, дефекти, вакансія, CdZnS, метод функціоналу густини

NATIVE DEFECTS IN CdZnS QUANTUM DOTS

I. M. Kupchak, D. V. Korbutyak, N. F. Serpak

Abstract. Defects in quantum (QDs) not only can affect their optical properties, but also create additional channels of radiative and non-radiative recombination. We studied the structural and electronic characteristics of metal (cadmium, zinc) vacancies and interstitial sulfur as the most probable types of defects in $Cd_{1-x}Zn_xS$ nanocrystals by means the density functional theory (DFT). The total

and partial density of electronic states were calculated, the analysis of structural relaxation was carried out. Based on the obtained theoretical results and available experimental data, we concluded that among the all types of defects considered here, only cadmium vacancies can be the centers of radiative recombination in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ quantum dots.

Keywords: quantum dots, defects, vacancy, CdZnS, density functional method

СОБСТВЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ В КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ CdZnS

И. М. Купчак, Д. В. Корбутяк, Н. Ф. Серпак

Аннотация. Дефекты в квантовых точках могут влиять на их оптические характеристики, создавая дополнительные каналы излучательной и безызлучательной рекомбинации. Методом функционала плотности проведены расчёты структурных и электронных характеристик вакансий металла (кадмий, цинк) и межузельной серы, как наиболее вероятных типов дефектов в нанокристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$. Рассчитано полную и парциальную плотность электронных состояний, проведён анализ структурной релаксации. Исходя из полученных теоретических результатов и имеющихся экспериментальных данных, сделан вывод, что из всех рассмотренных типов дефектов только вакансии кадмия могут быть центрами излучательной рекомбинации в квантовых точках $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$.

Ключевые слова: квантовые точки, дефекты, вакансия, CdZnS, метод функционала плотности

Вступ

Квантові точки (КТ) напівпровідників АІВІ в останні десятиліття є одними з найбільш досліджуваних об'єктів. Значна увага приділяється як розвитку технологій виготовлення, так і експериментальним і теоретичним дослідженням їх властивостей. Такий інтерес викликаний в першу чергу завдяки квантово-розмірному ефекту, внаслідок якого люмінесцентні характеристики КТ залежать не лише від компонентного складу, а і від їх розміру. Зокрема, КТ CdS, вирощені методами колоїдної хімії, мають одноmodalний розподіл, що дає досить вузьку смугу фотолюмінесценції та високий квантовий вихід [1]. Такі особливості КТ дозволяють використовувати їх як джерела світла зі стабільним випромінюванням вузького спектру, в світлодіодах, лазерах, датчиках, фотоелектричних пристроях, фотоелектричних перетворювачах, сонячних елементах, елементах пам'яті і т.д. [2-6]. При великих розмірах КТ форма спектральних смуг фотолюмінесценції визначається лише міжзонними чи екситонними переходами, добре вивченими і широко описаними в літературі [7-

9]. Однак при розмірах 2-5 нм і менше зростає співвідношення поверхня/об'єм, що призводить до збільшення інтенсивності поверхневої люмінесценції. Крім того, при малих розмірах стає важко контролювати стехіометричність КТ, що призводить до появи дефектів — вакансій, міжвузлових атомів та ін., що утворюють локальні енергетичні рівні у забороненій зоні на які захоплюються носії. Це створює додатковий канал як випромінювальної, так і безвипромінювальної рекомбінації, що суттєво "глушить" екситонну люмінесценцію. Навіть більше, дефекти впливають не лише на люмінесцентні характеристики, а й на інші властивості, наприклад, магнітні [10]. При великих розмірах КТ така дефектна люмінесценція створює конкуренцію екситонній, що суттєво впливає на оптичні характеристики нанокристалів в цілому і робить проблематичним їх застосування у світловипромінюючих приладах.

Дослідженню дефектної природи люмінесценції і встановленню типів дефектів, відповідальних за випромінювальну люмінесценцію, присвячено велика кількість робіт [11-13]. В багатьох роботах висувалось припущення, що дефектна люмінесценція в КТ CdS відбуваєть-

ся через центри $V_{Cd}-V_S$ [14,15], через акцепторні центри V_{Cd} [16-19]. Крім того, тип дефектів, відповідальних за люмінесценцію, залежить не лише від матеріалу КТ, а і від матеріалу її оточення [12], і для деяких матеріалів оточення актуальними стають також міжвузлові включення сірки S_I . Однак, незважаючи на велику кількість типів можливих дефектів як у самих КТ, так і в матеріалі їх оточення, більшість дослідників схиляються до думки, що дефектами, відповідальними за випромінювальну рекомбінацію у КТ CdS, є вакансії кадмію V_{Cd} і міжвузлова сірка S_I .

Враховуючи труднощі у технологіях з отриманням стехіометричних нанокристалів, останнім часом значну увагу дослідників привертають КТ на основі твердих сплавів напівпровідників $A_{1-x}B_xC$. У цьому випадку керувати оптичними характеристиками КТ можна не лише змінюючи їх розмір, а і шляхом зміни їх компонентного складу [20-22], контролювати який з технологічного боку значно простіше ніж для бінарних сполук. Введенням домішки цинку до КТ CdS, в залежності від концентрації можна отримати ширину забороненої зони у діапазоні від 2.42 до 3.91 еВ, що дозволяє розширити застосування такого матеріалу. Так, потрібні сполуки CdZnS широко використовуються як широкозонний матеріал для вікон гетероперехідних сонячних елементів і фотопровідних пристроїв. У системах сонячних батарей, заміна плівок CdS на потрібний матеріал з більшою шириною забороненої зони, яким є CdZnS, призводить до зменшення втрат вікон на поглинання світла, причому значно перспективнішим виглядає застосування при цьому саме КТ [23]. Крім того, при легуванні КТ CdS цинком збільшується густина електронних станів поблизу дна забороненої зони і вдосконалюється кристалічна структура [22,24], що збільшує інтенсивність їх люмінесценції. Природа люмінесценції у таких КТ тісно пов'язана з дефектною структурою окремих сполук CdS та ZnS, оскільки такі технології виготовлення КТ $Cd_{1-x}Zn_xS$ як метод хімічного співосадження передбачають отримання наноматеріалу у вигляді композиту $(CdS)_{1-x}(ZnS)_x$. Крім цього, експериментальні спектри ФЛ КТ $Cd_{1-x}Zn_xS$ містять смуги, форма і енергетичне

положення яких залежать від концентрації x , і зберігаються навіть при екстремальних значеннях $x=0$ та $x=1$ [22]. Виходячи з цього, в даній роботі ми досліджуємо електронну та атомну структуру НК CdS, ZnS та їхнього твердого розчину що містить вакансії металу V_{Cd} , V_{Zn} та міжвузлову домішку сірки S_I . Такі дефекти як вакансія сірки чи комплекси за їх участю є малоімовірними, оскільки описані технології виготовлення передбачають наявність надлишку сірки у розчині, і тому тут не розглядаються, хоча, в цілому, для інших матеріалів вони можуть мати місце.

Методика розрахунку

Розрахунки атомної структури КТ проводилися методом функціоналу густини (DFT) в наближенні узагальненого градієнта (GGA), реалізованого у програмному пакеті Quantum-Espresso [25]. Кластер $Cd_{33}S_{33}$ помістили у просту кубічну елементарну комірку зі сталою ґратки 25 Å, завдяки чому, при періодичному розміщенні таких елементарних комірок, відстань між сусідніми КТ становить близько 12 ангстрем. Цієї відстані цілком достатньо для того щоб вважати КТ ізольованими і не враховувати кулонівську взаємодію між ними. Крім того, враховано поправку Мартіні-Туркермана [26] в повну енергію, що дозволяє коректно описати далекодійну кулонівську взаємодію для таких ізольованих систем. Використовувалися ультра-м'які псевдопотенціали Пердю-Берка-Ернцгергофа [27] з врахуванням $4d^{10}5s^2$ валентних електронів для кадмію та $3s^23p^4$ для сірки. Інтегрування зони Бріллюена проводилося з використанням однієї Г-точки k-простору, та схеми Метфеселя-Пакстона [28] з параметром розмиття 0.05 еВ. При розкладі хвильової функції за плоскими хвилями використовувалося максимальне значення величини кінетичної енергії 400 еВ. Серія тестових розрахунків з іншими значеннями показала, що такої величини кінетичної енергії достатньо для отримання задовільної точності розрахунків, що гарантує аналогічну точність і для розрахунків всіх інших подібних систем.

Результати і обговорення

Для моделювання нанокристалу, що містить

дефекти, вибрано 66-атомний кластер $\text{Cd}_{33}\text{S}_{33}$, отриманий “вирізанням” сферичної області об’ємного матеріалу гексагонального CdS , із центром в середині елементарної комірки. Така система є стехіометричною і містить “магічне число” атомів, а тому володіє мінімумом обірваних зв’язків на поверхні. Для моделювання ZnS використовувався цей самий кластер, у якому кадмій замінено на цинк. У свою чергу, в якості твердого сплаву вибрано систему $\text{Cd}_{16}\text{Zn}_{17}\text{S}_{33}$, у якому сорт атома металу кластера $\text{Cd}_{33}\text{S}_{33}$ розподілявся випадковим чином. Така система зберігає умову мінімуму поверхневих зв’язків і має компонентний склад близький до $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$. Всі системи геометрично оптимізувалися за всіма внутрішніми змінними до досягнення величини сил Гельмана — Фейнмана 10^{-3} а.о., після чого проводилися розрахунки енергетичного спектру. Оскільки геометрична оптимізація потребує значну кількість обчислювальних ресурсів, ми моделювали кожен дефект лише одним способом, за виключенням вакансії кадмію у кластері CdS , для якого розглядалися дві системи з різними видаленими атомами.

У правій частині рис. 1а показано початкову атомну структуру бездефектного кластера CdS , положення атомів в якому відповідають положенням у об’ємному кристалі. Жовтим кольором позначено атоми сірки, сірим — атоми кадмію. Зеленим кольором показано розподіл квадрату хвильової функції рівня НОМО. Видно, що хвильова функція розподілена по кластеру з певною симетрією, і локалізована на атомах сірки. Геометрична оптимізація призводить до суттєвих змін у положеннях атомів, однак, як видно з рис. 1b, певний близький порядок зберігається. При цьому у розрахованій повній густині електронних станів (DOS), показаній на лівій панелі рис. 1b, з’являється чітко виділена заборонена зона шириною 1.66 eV, яку позначено пунктирними лініями. Для зручності, ми вирівняли всі спектри за рівнем LUMO, а нульова енергія відповідає вершині валентної зони оптимізованого бездефектного кластера. У порівнянні, для початкового кластера заборонена зона практично відсутня: як видно з рис. 1a, вона містить велику кількість локалізованих станів. Крім того, у числах за-

повнення енергетичних рівнів присутні нецілі значення, що свідчить про “металізованість” поверхні кластера. Значна частина хвильової функції рівня НОМО зосереджена на частині поверхні кластера і, як і в початковому кластері, включає в основному стани сірки. Енергія зв’язку кластера при оптимізації збільшується від 2.42 eV/атом до 2.72 eV/атом. Таким чином, релаксація кластера призводить до спотворення його кристалічної структури, однак покращує електронні характеристики. Це відбувається через “самовідновлення” поверхні [29], при якій sp^3 гібридні зв’язки поверхневого атома металу трансформуються у sp^2 зв’язки з трьома найближчими атомами неметалу. У свою чергу, така реконструкція призводить до зсуву поверхневих станів у валентну зону, збільшуючи густину станів у її вершині.

Червоним кружечком позначено атом кадмію, який в подальшому видаляється для моделювання вакансії V_{Cd} . У лівій частині червоною лінією показано парціальну густину електронних станів (PDOS) лише тих трьох атомів сірки, що утворюють хімічні зв’язки з цим відміченим атомом кадмію. Як видно, у бездефектному кластері ці атоми сірки в околі майбутнього дефекту формують енергетичні рівні у глибині валентної зони. При видаленні атома кадмію без відповідної релаксації, хвильова функція НОМО змінює свою локалізацію і тепер включає стани найближчих до вакансії атомів сірки, як видно з відповідної PDOS на рис. 1c. Заборонена зона при цьому збільшується до 1.81 eV, однак такий стан є нестабільним, оскільки енергія зв’язку кластера зменшується на 50 меВ/атом. Після геометричної оптимізації, енергія зв’язку повертається до значень 2.73 eV/атом, що близьке до значення енергії зв’язку бездефектного кластера. Хвильова функція рівня НОМО при цьому залишається локалізованою на атомах сірки в околі вакансії, які і далі роблять значний внесок у формування цього стану, як видно з PDOS рис. 1d. Для іншого кластера, у якому вакансія кадмію утворена в іншому місці, результати принципово не відрізняються, однак дефектний рівень лежить дещо глибше у забороненій зоні, а відповідна хвильова функція локалізована на атомах сірки в околі вакансії.

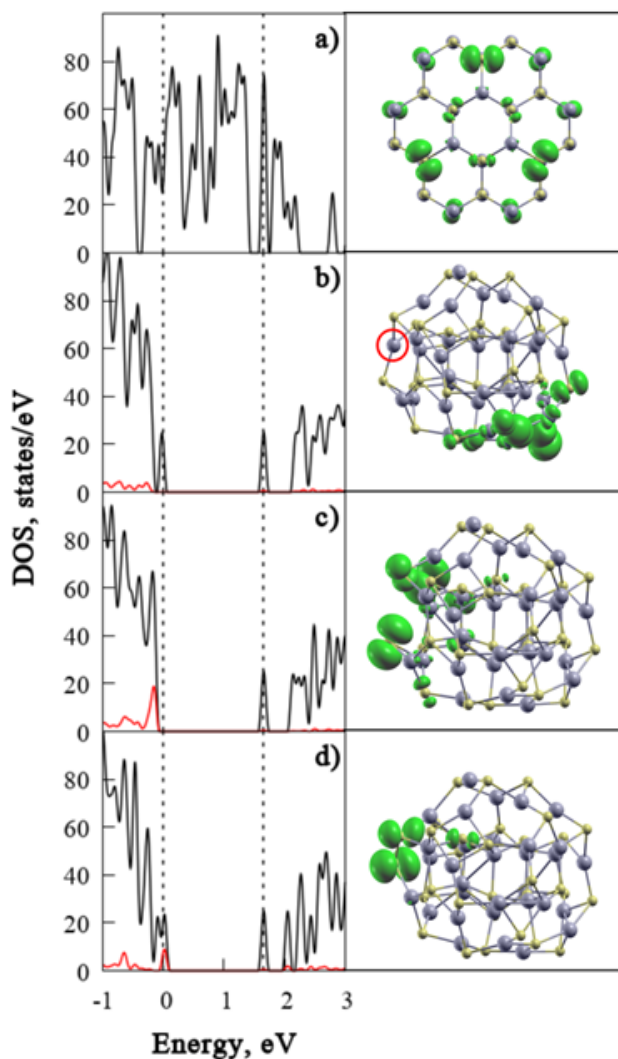


Рис.1. Атомна структура та густина електронних станів кластера CdS (позначення — див. текст)

Такі ж розрахунки ми провели і для решти типів дефектів. На рис. 2 (колонка 1) показано густина електронних станів (DOS) розраховану для кластерів CdS (рядок (a)), CdZnS (рядок (b)) і ZnS (рядок (c)). Чорні криві відповідають бездефектним структурам, червона — структура з вакансією кадмію, синя — з вакансією цинку. Пунктирні вертикальні лінії відділяють заборонену зону відповідних бездефектних систем. Всі криві вирівняні за рівнем LUMO (дном зони провідності) відповідних бездефектних систем. Видно, що у всіх випадках тут спостерігаються окремі смуги в області забороненої зони: для CdS ця смуга розташована поблизу стелі валентної зони в околі 0.11 eV,

яка для CdZnS зсувається ближче до валентної зони так що її положення стає 60 meV. У кластері ZnS також спостерігається додаткова смуга в області 0.82 eV, яка для CdZnS також зсувається ближче до валентної зони у положення 0.66 eV. Очевидно, для малих кластерів, якими є $Cd_{33}S_{33}$, різниця в один атом може суттєво перенормувати енергетичний спектр і, зокрема, змінити ширину забороненої зони. Тому, щоб в'ясувати чи можна вважати ці смуги пов'язаними з дефектними станами, ми розрахували парціальну густина станів (PDOS) лише тих атомів сірки що раніше утворювали зв'язки з видаленими атомами кадмію та цинку. Результат показаний у колонці 2 рисунку 2: тут нульова енергія відповідає рівню HOMO-1 (позначено чорною пунктирною лінією), червоні і сині пунктирні лінії показують рівень LUMO кластерів з вакансією кадмію і цинку, відповідно. Як видно з рисунків, PDOS для кластерів CdS і ZnS мають добре локалізовані у забороненій зоні смуги, що відповідають енергетичним положенням рівнів HOMO повної DOS показаним у колонці 1 рисунку 2. Теж саме стосується і PDOS CdZnS: для вакансії цинку рівень HOMO є добре локалізований у забороненій зоні і, очевидно, має дефектну природу, тоді як рівень HOMO-1 PDOS має значно меншу інтенсивність на відміну від повної DOS, де їхня інтенсивність приблизно однакова. PDOS кластера CdZnS з вакансією кадмію також демонструє окремий пік поблизу нульової енергії, положення максимум цього піку відповідає енергії 60 meV рівня HOMO повної DOS, тоді як рівень HOMO-1 PDOS має значно меншу інтенсивність у порівнянні з його інтенсивністю у повній DOS. Таким чином, рівень HOMO можна вважати дефектним у всіх кластерах з вакансією металу.

Важливо відмітити, що інтенсивність смуг PDOS, що відповідають рівню HOMO, мають меншу інтенсивність ніж відповідні рівні повної DOS. Це пов'язано з тим, що крім атомів сірки, що знаходяться в околі вакансії, інші поверхневі атоми сірки в тій чи іншій мірі також приймають участь у формуванні цих дефектних рівнів. Наприклад, у бездефектному CdS рівень HOMO формується 3p станами трьох поверхневих атомів сірки, що зв'язані у лан-

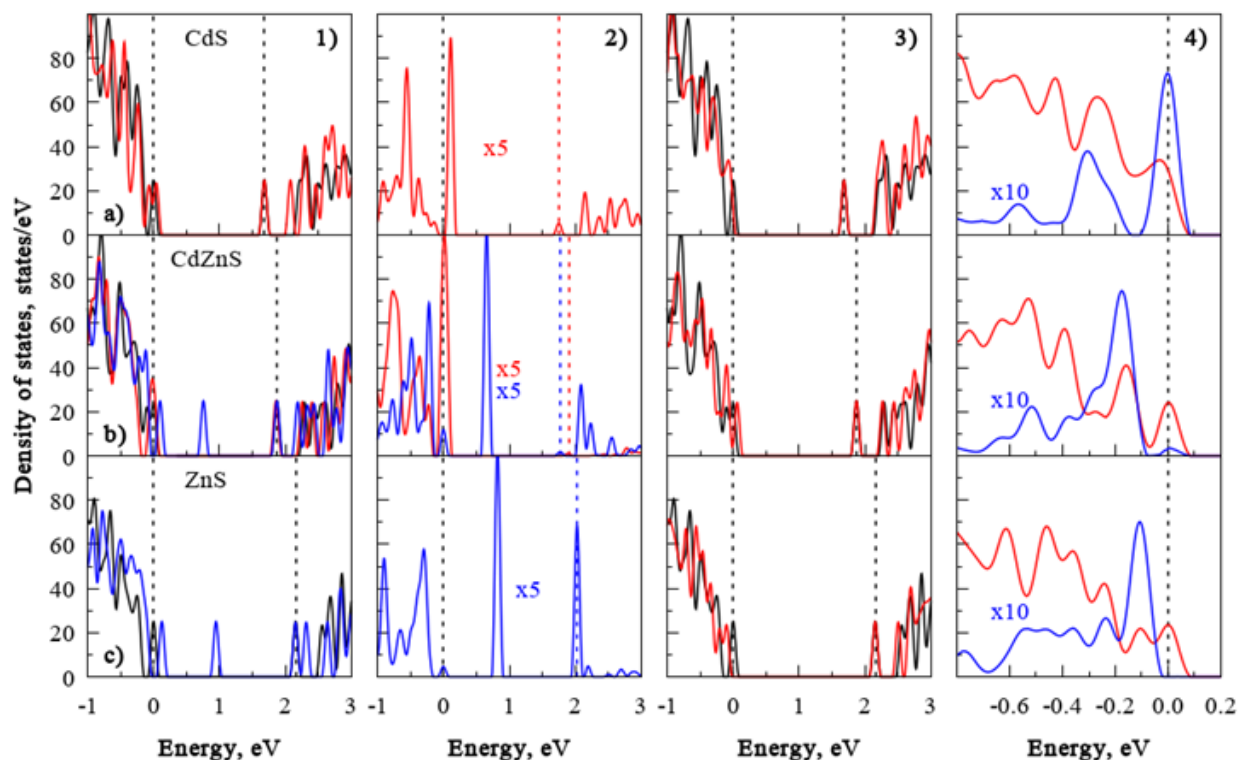


Рис.2. Повна (колонка 1 і 3) та парціальна (колонка 2 і 4) густина електронних станів кластерів CdS (а), CdZnS (б) та ZnS (в), що містять дефекти: вакансія металу (колонка 1 і 2) і міжвузлова сірка (колонка 3 і 4). Див. опис у тексті

цюжок S-Cd-S-Cd-S. При утворенні вакансії відбувається структурна релаксація, що призводить до перерозподілу густини електронного заряду. В результаті, зростає внесок у рівень НОМО станів атомів сірки, що знаходяться в околі вакансії, тоді як внесок інших атомів сірки зменшується. Подібні процеси спостерігаються також і у кластерах CdZnS та ZnS при утворенні вакансії металу.

При введенні домішкового атома сірки у міжвузля кластера, ситуація не така однозначна як з вакансіями. Розрахована повна густина станів кластерів CdS, CdZnS та ZnS з міжвузловою сіркою показана у колонці 3 рисунка 2. Аналогічно до рисунків у колонці 1, чорна крива позначає DOS бездефектних кластерів, червона — DOS відповідних кластерів з міжвузловою домішкою сірки. Всі спектри вирівняні за рівнем LUMO, а рівень НОМО бездефектного кластера встановлено як початок відліку енергії, пунктирні чорні лінії позначають заборонену зону бездефектних кластерів. Як видно, на відміну від DOS кластерів з вакансією, у забороненій зоні кластерів з міжвуз-

ловою сіркою відсутні будь-які локальні піки, а певні зміни спостерігаються в околі стелі валентної зони. У цілому, ширина забороненої зони тут змінюється, у першу чергу, за рахунок більшої кількості атомів. Щоб детально дослідити енергетичні рівні поблизу вершини валентної зони, ми розрахували PDOS лише станів міжвузлової сірки, показану у колонці 4 рисунка 2. Тут червона крива позначає повну DOS, а синя — PDOS кластерів з дефектом. Спектри вирівняно за рівнями НОМО, значення якого встановлено рівним нулю. Як видно, у кластері CdS при утворенні дефекту рівень НОМО значною мірою формується станами міжвузлової сірки, однак цей рівень не є локальним і його інтенсивність у близько 5 разів менша ніж інтенсивність відповідного піку повної DOS, а, отже, роль цього дефекту тут не є визначальною. У кластері CdZnS ці стани також присутні у рівні НОМО, однак їх внесок ще менший. І, зрештою, у кластері ZnS міжвузлова сірка утворює енергетичні рівні у глибині валентної зони.

Висновки

Ми провели розрахунки атомної та електронної структури квантових точок CdS, ZnS та $Cd_{1-x}Zn_xS$, що містять власні дефекти, шляхом моделювання відповідних кластерів. Зі всіх розглянутих типів дефектів, лише вакансія кадмію дає стани у забороненій зоні поблизу її дна і чітко проявляється в спектрах ФЛ КТ CdS у вигляді окремої смуги [19]. Вакансія цинку також дає стани у забороненій зоні, однак ці рівні є глибокими і переходи за їхньою участю дадуть смуги люмінесценції у довгохвильовій області, чого у відомих нам експериментальних роботах не зустрічалося. Міжвузлова сірка дає стани в околі дна забороненої зони, збільшуючи тим самим густину станів для кластера CdS. При додаванні цинку, ці стани зсовуються у глибину валентної зони, і не можуть приймати участь у рекомбінації носіїв. Таким чином, серед всіх розглянутих типів дефектів, лише вакансія кадмію є кандидатом у центри випромінювальної рекомбінації. Так як для двох різних моделей вакансії кадмію, що досліджувалися у роботі, отримано дещо різні значення енергій дефектних рівнів, то у спектрах фотолюмінесценції ансамблю квантових точок, що характеризуються певною дисперсією розмірів, будуть спостерігатися розмиті смуги, котрі будуть включати свічення як дефектних рівнів, так і екситонне випромінювання від бездефектних кристалів відповідних розмірів. З іншого боку, оскільки міжвузлова сірка збільшує густину станів у вершині валентної зони, стабілізація КТ сірковмісними сполуками, такими як тіол-гліколева кислота (TGA), приведе до збільшення інтенсивності міжзонної (екситонної) рекомбінації не лише за рахунок пасивації поверхні і, як наслідок, зменшення конкурентної поверхневої (дефектної) люмінесценції, а також за рахунок можливих утворень дефектів S_i .

Список використаної літератури

- [1]. D. V. Korbutyak, O. V. Kovalenko, S. I. Budzulyak, S. M. Kalytchuk, I. M Kupchak. Light-emitting properties of A2B6 semiconductor quantum dots // *Ukr. J. Phys. Rev.*, 7, pp. 48-95 (2012).
- [2]. С. В. Сорокин, С. В. Гронин, И. В. Седова, et al. . Молекулярно-пучковая эпитаксия гетероструктур широкозонных соединений A2B6 для низкопороговых лазеров с оптической и электронной накачкой // *ФТП.*, 49(3), ст. 342-34 (2015).
- [3]. A. Mukherjee, B. Satpati, S. R. Bhattacharyya, R. Ghosh, P. Mitra. Synthesis of nanocrystalline CdS thin film by SILAR and their characterization. // *Phys. E.*, 65, pp. 51-55 (2015).
- [4]. S. Wang, W. Dong, X. Fang, et al. CdS and CdSe quantum dot co-sensitized nanocrystalline TiO2 electrode: Quantum dot distribution, thickness optimization, and the enhanced photovoltaic performance. // *J. Power. Sources.*, 273, pp. 645-653 (2015).
- [5]. M. Tomakin, M. Altunbaş, E. Bacaksiz, S. Çelik. Current transport mechanism in CdS thin films prepared by vacuum evaporation method at substrate temperatures below room temperature. // *Thin Solid Films*, 520(7), pp. 2532-2536 (2012).
- [6]. Y. Li, S. Q. Yuan, X. J. Li. White light emission from CdS/Si nanoheterostructure array. // *Mater. Lett.*, 136, pp. 67-70 (2014).
- [7]. T. Inoshita, H. Sakaki. Electron-phonon interaction and the so-called phonon bottleneck effect in semiconductor quantum dots // *Phys. B.*, 227(1-4), pp. 373-377 (1996).
- [8]. U. Bockelmann, T. Egeler. Electron relaxation in quantum dots by means of Auger processes // *Phys. Rev. B.*, 46(23), pp. 15574-15577 (1992).
- [9]. A. V. Fedorov, A. V. Baranov, I. D. Rukhlenko, T. S. Perova, K. Berwick. Quantum dot energy relaxation mediated by plasmon emission in doped covalent semiconductor heterostructures // *Phys. Rev. B.*, 76(4), pp. 045332 (2007).
- [10]. M. P. Lima, L. Cabral, E. Margapoti, et al. Defect-induced magnetism in II-VI quantum dots // *Phys. Rev. B.*, 99(1), pp. 014424 (2019).
- [11]. V. A. Smyntyna, V. M. Skobeeva, K. A. Verheles, N. V. Malushin. Influence of technology on the formation of luminescence centers in CdS quantum dots // *Journal of Nano- and Electronic Physics.*, 11(3), pp. 05031 (2019).
- [12]. S. V. Rempel, Y. V. Kuznetsova, I. D. Popov, A. A. Rempel. Impact of the matrix on optical properties of nanocomposites with CdS

QDs // *J. Alloys. Compd.*, 823, pp. 153811 (2020).

[13]. T. Lee, K. Shimura, D. Kim. Surface modification effects on defect-related photoluminescence in colloidal CdS quantum dots // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20(17), pp. 11954-11958 (2018).

[14]. V. M. Skobeeva, V. A. Smyntyna, O. I. Sviridova, D. A. Struc, A. V. Tyurin. Opticheskie svojstva nanokristallov sul'fida kadmiya, poluchennyh zol'-gel' metodom v zhelatine // *Zhurnal prikladnoj spektroskopii*. b 75(4), pp. 556-562 (2008).

[15]. V. Smyntyna, B. Semenenko, V. Skobjeva, M. Malushyn. Vplyv poverkhni nanokystaliv CdS na jikhni ljuminescentni vlastyivosti // *Elektronika ta informacijni tekhnologhiji*; 2, pp. 45-50 (2012).

[16]. P. Mandal, S. S. Talwar, S. S. Major, R. S. Srinivasa. Orange-red luminescence from Cu doped CdS nanophosphor prepared using mixed Langmuir–Blodgett multilayers // *J. Chem. Phys.*, 128(11), pp. 114703 (2008).

[17]. H. Lee, H. Yang, P. H. Holloway. Functionalized CdS nanospheres and nanorods // *Phys B.*, 404(22), pp. 4364-4369 (2009).

[18]. S. Q. Yuan, P. F. Ji, Y. Li, Y. L. Song, F. Q. Zhou. Unusual blueshifting of optical band gap of CdS nanocrystals through a chemical bath deposition method // *Adv. Optoelectron.*, 2015, pp. 1-5 (2015).

[19]. I. M. Kupchak, N. F. Serpak, O. A. Kapush, D. V. Korbutjak. Elektronni kharakterystyky poverkhnevykh vakansij u nanokystalakh CdS // *Fizyka i khimija tverdogho tila.*, 19(1), pp. 34-39 (2018).

[20]. L. Kumari, A. K. Kar. Compositional variation dependent colour tuning and observation of Förster resonant energy transfer in Cd_{1-x}Zn_xS nanomaterials // *New J. Chem.*, 44(3), pp. 870-883 (2020).

[21]. A. G. Milekhin, N. A. Yeryukov, L. L. Sveshnikova, et al. CdZnS quantum dots formed by the Langmuir-Blodgett technique // *J. Vac. Sci. Technol. B*, 31(4), pp. 04D109 (2013).

[22]. D. V. Korbutyak, V. P. Kladko, N. V. Safiryuk, et al. Synthesis, Luminescent and structural properties of the Cd_{1-x}Cu_xS and Cd_{1-x}Zn_xS nanocrystals // *J. Nano- Electron. Phys.*, 9(5), pp. 05024 (2017)

[23]. K. Wu, H. Li, V. I. Klimov. Tandem luminescent solar concentrators based on engineered quantum dots // *Nat Photonics.*, 12(2), pp. 105-110 (2018).

[24]. S. Muruganandam, G. Anbalagan, G. Murugadoss. Synthesis and structural, optical and thermal properties of CdS:Zn²⁺ nanoparticles // *Appl Nanosci.* 4(8), pp. 1013-1019 (2014).

[25]. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // *J. Phys. Condens. Matter.*, 21(39), pp. 395502 (2009).

[26]. G. L. Martyna, M. E. Tuckerman. A reciprocal space based method for treating long range interactions in ab initio and force-field-based calculations in clusters // *J. Chem. Phys.*, 110(6), pp. :2810 (1999).

[27]. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys Rev Lett.*, 77(18), pp. 3865-3868 (1996).

[28]. M. Methfessel, A. T. Paxton. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals // *Phys Rev B.*, 40(6), pp. 3616-3621 (1989).

[29]. A. Puzder, A. J. Williamson, F. Gygi, G. Galli. Self-healing of CdSe nanocrystals: First-principles calculations // *Phys Rev Lett.*, 92(21), pp. 1-4 (2004).

Стаття надійшла до редакції 12.05.2020 р.

NATIVE DEFECTS IN CdZnS QUANTUM DOTS

I. M. Kupchak¹, D. V. Korbutyak¹, N. F. Serpak²

¹ V. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics, NAS Ukraine, 45, Prospect Nauky, Kyiv 03680, Ukraine kupchak@isp.kiev.ua

² Vinnytsia National Pirogov Medical University, Pyrohova St, 56, Vinnytsia, 21018, Ukraine, snatusia@gmail.com

Summary

Defects in quantum dots not only affect their electron and optical characteristics, but also create additional channels of radiative and nonradiative recombination. Depending on the manufacturing technology, they can be of a different nature and formed both in the nanocrystal and in the material of its surrounding, what makes their study a non-trivial task. The goal of this work is to establish the type of intrinsic defects responsible for radiative recombination in CdS, ZnS and Cd_{1-x}Zn_xS quantum dots.

The calculations were performed using the density functional theory in the generalized gradient approximation. As a quantum dot model we used the atomic “magic” clusters Cd₃₃S₃₃, Zn₃₃S₃₃ and Cd₁₆Zn₁₇S₃₃, where the sort of metal atom was distributed randomly. We modeled a metal vacancy (V_{Cd}, V_{Zn}) by removing one atom of the corresponding sort from the cluster surface, and interstitial sulfur S_i, inserting an additional sulfur atom between the nearest metal atoms. All systems were geometrically optimized, after that the total and partial densities of electronic states were calculated and the atomic structure was analyzed.

All the systems showed significant structural relaxation during the geometric optimization. The calculated density of electronic states of clusters with a cadmium vacancy contains a localized band near the top of the valence band, while that with a zinc vacancy such a band is in the depth of the gap. The calculated partial density of electronic states shows that these bands are formed by the states of sulfur atoms in the vicinity of the metal vacancy. The densities of states of the clusters with the interstitial sulfur do not contain local bands in the gap. Based on the obtained theoretical results and available experimental data, we concluded that among the all the considered types of defects, only cadmium vacancies can be centers of radiative recombination at Cd_{1-x}Zn_xS quantum dots.

Keywords: quantum dots, defects, vacancy, CdZnS, density functional method

PACS 61.46.Hk, 68.65.Hb, 71.15.Mb, 78.55.Et; UDC 544.774, 546.48/22

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2020.2.202478>**ВЛАСНІ ДЕФЕКТИ В КВАНТОВИХ ТОЧКАХ CdZnS***І. М. Купчак¹, Д. В. Корбутяк¹, Н. Ф. Серпак²*¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, 41, пр. Науки, Київ, 03028, kupchak@isp.kiev.ua²Вінницький національний медичний університет ім. М.І. Пирогова, 56, вул. Пирогова, Вінниця, Україна, 21018, snatusia@gmail.com**Реферат**

Дефекти у квантових точках можуть впливати на їх електронні та оптичні характеристики, створюючи додаткові канали випромінювальної та безвипромінювальної рекомбінації. В залежності від технології виготовлення, вони можуть мати різну природу і утворюватися як у самому нанокристалі, так і в матеріалі його оточення, що робить їх дослідження нетривіальною задачею. Метою даної роботи є встановлення типу власних дефектів, відповідальних за випромінювальну рекомбінацію у квантових точках CdS, ZnS та $Cd_{1-x}Zn_xS$.

Розрахунки проведено методом функціоналу густини в наближенні узагальненого градієнта. У якості моделі квантової точки використовувався “магічний” кластер $Cd_{33}S_{33}$, $Zn_{33}S_{33}$ та $Cd_{16}Zn_{17}S_{33}$, у якому сорт атома металу розподілявся випадковим чином. Ми моделювали вакансію металу (V_{Cd} , V_{Zn}) видаляючи один поверхневий атом відповідного сорту, та міжвузлову сірку S_p , розміщуючи додатковий атом сірки між найближчими атомами металу. Всі системи були геометрично оптимізовані, після чого було розраховано повну і парціальну густину електронних станів та проведено аналіз атомної структури.

Всі системи показали значну структурну релаксацію під час геометричної оптимізації. Розрахована густина електронних станів кластерів з вакансією кадмію містить локалізовану смугу поблизу вершини валентної зони, тоді як з вакансією цинку — у глибині забороненої зони. Розрахована парціальна густина електронних станів показує, що ці смуги формуються станами атомів сірки в околі вакансії металу. Густина станів кластерів з міжвузловою сіркою не містять локальних смуг в забороненій зоні. Виходячи з отриманих теоретичних результатів та наявних експериментальних даних в роботі зроблено висновок, що з усіх розглянутих типів дефектів лише вакансії кадмію можуть бути центрами випромінювальної рекомбінації у квантових точках $Cd_{1-x}Zn_xS$.

Ключові слова: квантові точки, дефекти, вакансія, CdZnS, метод функціоналу густини