

Д.В. Корбутяк, І.М. Купчак

ПОВЕРХНЕВА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ КВАНТОВИХ ТОЧОК A_2B_6 (ОГЛЯД)

Напівпровідникові нуль-мірні нанокристали – квантові точки (КТ) – в останні десятиліття знаходять все ширше застосування в різних областях опто- і наноелектроніки. Квантовим точкам притаманна екситонна природа люмінесценції, керувати якою можна завдяки відомому квантово-розмірному ефекту. У той же час, при малих розмірах КТ, значно зростає вплив поверхні на оптичні та структурні властивості нанокристалів. Наявність обірваних зв'язків поверхневих атомів та точкових дефектів – вакансій і міжвузлових атомів – можуть як послабити екситонну люмінесценцію, так і створити нові ефективні канали випромінювальної люмінесценції. Цей огляд присвячений дослідженню поверхневих (дефектних) станів та пов'язаної з ними люмінесценції, а також аналізу можливих дефектів у нанокристалах напівпровідникових сполук A_2B_6 (CdS, CdZnS, ZnS), відповідальних за процеси люмінесценції. В огляді приведені результати робіт авторів та літературних джерел, присвячених дослідженню люмінесцентних характеристик КТ ультрамалих (<2 нм) розмірів.

Ключові слова: квантові точки, дефекти, вакансія, CdS, поверхнева люмінесценція.

1. ВСТУП

Відомо, що у процесі росту напівпровідників практично неможливо отримати ідеальний кристал. У реальних кристалах завжди присутні дефекти – як власні, такі як вакансії, міжвузлові атоми, так і невластні – домішкові атоми та їхні комплекси. Домішкові атоми можуть потрапляти у кристал випадково, внаслідок недосконалості технології росту, а можуть бути спеціально введені шляхом легування напівпровідника з метою отримати ту чи іншу провідність. При цьому система переходить у нерівноважний стан і її енергія Гіббса зростає. Оскільки при ненульовій температурі кристалічній структурі відповідає таке атомне впорядкування, при якому ця енергія мінімальна, то щоб мінімізувати енергію Гіббса, у кристалі виникає неупорядкованість, що призводить до утворення власних дефектів – т.з. самокомпенсації. Таким чином, у будь-якому разі, працюючи з напівпровідником, ми завжди маємо справу з дефектами, і навіть більше: часто саме присутність певних типів дефектів якраз і визначає його оптичні та електрофізичні властивості.

При переході до нанорозмірів роль дефектів суттєво зростає. Так, якщо у об'ємних напівпровідниках можна говорити про певну концентрацію дефектів, при якій змінюються оптичні характеристики матеріалу, то у випадку нанокристалів для цього достатньо навіть одного домішкового атома чи навпаки, відсутність одного власного атома (вакансії). Зважаючи на те, що при зменшенні розмірів нанокристала зростає відношення кількості поверхневих атомів до кількості атомів у об'ємі, зростає також імовірність утворення поверхневих дефектів. А оскільки оптичні властивості нанокристалів є чутливими до їхнього розміру, атомної структури та хімічного складу внаслідок просторово-розмірного ефекту, то дослідження дефектів у низькорозмірних структурах стає важливою і актуальною задачею.

Експериментально властивості дефектів досліджуються шляхом вимірювання високотемпературних характеристик напівпровідника, таких як електропровідність, ефект Холла, коефіцієнт хімічної дифузії тощо. Однак при цьому слід розуміти, що при збільшенні температури рівноважний дефектний склад порушується, тому щоб отримати максимально повну картину, доцільно також проводити і низькотемпературні дослідження, і в першу чергу, це стосується фотолюмінесценції (ФЛ). Дійсно, досліджуючи спектри ФЛ, що отримані при різних температурах, можна встановити енергії активації дефектів, а при дослідженнях з часовою розгорткою – їхню кінетику, і таким чином, відокремити різні типи дефектів.

Окремою важливою проблемою є експериментальні дослідження композитних (багат шарових) наноструктур, зокрема, які знаходяться безпосередньо у полімерах. Оскільки структури є неоднорідними, то такі методи як XRD не можуть дати чіткої відповіді про розміри, форму та дисперсію нанокристалів, а мікроскопія (сканувальна електронна, атомно-силова) обмежується лише невеликою ділянкою поверхні, тоді як внутрішні шари залишаються недоступними. Оптичні ж методи досліджень, такі як ФЛ чи КРС, дають лише інтегральні характеристики у вигляді спектрів, часто суттєво розмитих, і навіть за допомогою конфокального мікроскопа не завжди вдається зробити висновки про структуру нанокompозиту.

Зрештою, яким експериментальним методом не досліджувалися би дефекти, всі можливі інтерпретації результатів вимірювань можна отримати лише в рамках якоїсь теоретичної моделі. А отже, уявлення про природу дефектів та їхніх комплексів, за великим рахунком, залежать від стану теорії, яка здатна ці комплекси описати. У свою чергу, теоретичні дослідження також набули розвитку, і цей розвиток продовжується і до тепер. Загалом, мова йде про дві принципові методики розрахунку: метод ефективної маси та квантово-хімічні методи (зокрема, відомі як методи *ab initio*). У першому випадку використовується так звана модель воднеподібного дефекту, тобто коли повністю нехтується хімічною природою домішки і вона розглядається як точковий заряд. Хоча це і призводить до “знеособлення” домішки, великою перевагою такого підходу є можливість розраховувати великі системи (великі нанокристали чи об’ємні матеріали), і крім того, враховувати класичні ефекти, зокрема, ефект діелектричного підсилення. Другий метод – навпаки, дозволяє точно врахувати тип домішки та атомну структуру в цілому, однак в силу складності числових розрахунків обмежується лише невеликими розмірами системи. Тому теоретичні розрахунки та моделювання методами *ab initio* (при малих розмірах) та ефективної маси (при великих розмірах) наноструктур із послідовним порівнянням отриманих результатів з наявними експериментальними даними можуть дати максимально повну інформацію про них. В даній роботі автори приділяють увагу саме “атомістичному” підходу теоретичних розрахунків оптичних та структурних властивостей НК.

НАНОКРИСТАЛИ A_2B_6 ТА ДЕФЕКТИ У НИХ

Якісні нанокристали A_2B_6 , вирощені методами колоїдної хімії, зазвичай мають одноmodalний розподіл, що дає досить вузьку смугу фотолюмінесценції та високий квантовий вихід [1]. У залежності від технології, цей розподіл нанокристалів за розмірами може бути як вузький, так і досить широкий, що не завжди погано: широкий спектр може виявитися квазібілим, що часто є бажаним результатом. Зазвичай, говорячи про теоретичні розрахунки квантового виходу, вважається, що люмінесценція має екситонну (чи електрон-діркову) природу. Про це свідчать прояви квантово-розмірного ефекту: положення смуги фотолюмінесценції змінюється при зміні домінуючого розміру у ансамблі квантових точок. Саме можливість керувати шириною забороненої зони напівпровідникової КТ, підбираючи їхній розмір, якраз і є основною перевагою таких матеріалів для застосування у фотоактивних приладах. Але зі зменшенням розміру КТ зростає роль поверхні та її межі з оточенням, що призводить як до виникнення нових каналів люмінесценції, так і до посилення безвипромінювальної рекомбінації. Саме затухання екситонної люмінесценції на пастках та на поверхні є одними з найважливіших каналів безвипромінювальної рекомбінації. Очевидно, для того щоб послабити такі паразитні явища і покращити квантовий вихід люмінесценції, необхідно зменшувати кількість дефектів як у об’ємі, так і, що важливіше, на поверхні. Для цього, у першу чергу, необхідно розуміти природу таких дефектів, їхнє розташування у НК та хімічний склад.

З точки зору експериментальної фізики, мабуть, найважливішим методом дослідження є фотолюмінесценція: навіть із інтегрального спектра можна робити певні висновки про

розподіл НК за розмірами та природу випромінювання НК. Як показали Jones and Scholes у своїх роботах [2,3], електронна структура КТ містить в собі внутрішні екситонні, делокалізовані та пасткові стани. Для унімодального розподілу НК з невеликою дисперсією розмірів, екситонна смуга зазвичай досить вузька, і маючи спектр ФЛ, можна досить точно визначити середні характеристичні розміри [1,4,5]. Додаткову інформацію про систему можна отримати, якщо відомий також спектр поглинання: порівнюючи максимуми смуг люмінесценції і поглинання, визначається величина зсуву Стокса, з якого можна вирахувати також тонку структуру екситону і енергію фононів [6]. Разом з тим, часто трапляється, що виміряні спектри ФЛ мають занадто складну форму, і порівняння їх з теоретично розрахованими не дозволяє зробити однозначні висновки.

Більш детальну інформацію щодо центрів випромінювальної рекомбінації можна отримати зі спектрів ФЛ з часовим розділенням (TRPL). Відповідні спектри зазвичай є мультиекспоненційними і вимірюються на часових інтервалах порядку десятків чи сотень наносекунд, що значно перевищують час життя оптично активних (“яскравих”) екситонів. Так, у роботі [7] проводилися теоретичні та експериментальні дослідження TRPL для нанокристалів германію, які продемонстрували застосовність методу ефективних мас для аналізу кінетики затухання люмінесценції. Експериментальні дослідження TRPL колоїдних розчинів НК CdS у різного роду розчинниках проводилися у роботах [8–10], які показали, що люмінесценція за участю поверхневих дефектів може бути навіть сильнішою від “внутрішньої”, міжзонної чи екситонної люмінесценції, хоча вони також можуть бути і центрами безвипромінювальної рекомбінації, які, проте, характеризуються значно довшими часами життя аж до мілісекунд.

У нелегованих нанокристалах поверхневими дефектами можуть бути вакансії чи міжвузлові атоми металу та неметалу. Крім того, важливу роль тут також може відігравати і навколишнє оточення – молекули пасиватора (стабілізатора), які зв’язуються з поверхневими атомами, утворюючи зарядові пастки. Останні відіграють важливу роль у водних розчинах НК: як показано у роботах [10–12], фотостабільність колоїдних розчинів КТ CdS, стабілізованих тіогліцеролом чи меркаптоацетатом, залежить від рівня рН. Автори роблять висновок, що на процеси захоплення дірок поверхневими станами НК CdS впливає саме наявність негативного заряду молекул стабілізатора. Схожий висновок зроблено і для НК CdTe [13], де в результаті експериментальних і теоретичних досліджень запропонована модель випромінювальних і безвипромінювальних переходів у колоїдних розчинах НК CdTe з врахуванням впливу пасивації поверхні сірковмісними сполуками в околі фазового переходу вода – лід. Згідно з моделлю, при поглинанні квантів світла в об’ємі НК CdTe фотозбуджені електрони та дірки захоплюються поверхневими станами на гранях {111}Cd та {111}Te, відповідно їх заряджаючи. Зменшення поверхневого негативного заряду може відбуватись двома шляхами. У першому випадку можливе захоплення електронів з поверхні нанокристалів молекулами кисню, розчиненими у воді, оскільки редокс-потенціал кисню знаходиться нижче електронних станів у НК CdTe. У другому випадку можливим процесом є захоплення електрона на зв’язок Cd–S, що відповідає переходу атома сірки в збуджений стан з утворенням збудженого зв’язку Cd–S. З іншого боку, захоплення дірок на грані {111}Te змінює конфігурацію молекул води, які знаходяться поблизу цих граней, а саме – атом водню наближається до атома сірки, що відповідає його переходу у вищий локальний мінімум.

Потенціальними центрами люмінесценції можуть виступати і вакансії та їхні комплекси. Експериментально встановити тип дефекту є нетривіальною задачею, оскільки оптичні властивості системи залежать не лише від матеріалу самої НК, а й від матеріалу оточення – розчинника, стабілізатора чи полімерної матриці. Наприклад, у роботі [14] досліджувалися нанокристали CdS, отримані з надлишком кадмію чи з надлишком сірки. Фотолюмінесценція цих систем показує дві смуги – червону та зелену, котрі автори за аналогією з об’ємним матеріалом пов’язують з міжвузловим кадмієм Cd_i та комплексом

вакансій ($V_{cd}-V_S$) відповідно, причому впливу хімічної структури матриці на випромінювання цих центрів не спостерігається. Інтенсивні експериментальні дослідження вакансій у НК CdS проводилися у роботі [15] методами рентгенівської дифракції, мікроспектроскопії та фотолюмінесценції. Автори роблять висновок, що у їхньому випадку за дефектну люмінесценцію відповідають вакансії кадмію та міжвузлова сірка, однак зауважують, що чітко пов'язати смуги фотолюмінесценції з конкретним типом дефектів практично неможливо. Теоретичні розрахунки вакансій у НК проводилися переважно методами квантової хімії. Наприклад, у роботах [16,17] досліджувалися різні зарядові стани вакансії кадмію у CdS, а у роботах [18–20] методом функціоналу густини проводилися розрахунки більш загального спектра дефектів у НК A_2B_6 .

Домішки можуть виникати також і вимушено, у процесі легування нанокристалів. Зокрема, цікавим є легування НК CdS атомами міді та цинку як можливий спосіб керування їх люмінесцентними властивостями для практичного використання НК в якості світловипромінюючих приладів [21–30]. Так, у роботах [29,31] досліджувалися люмінесцентні та структурні властивості нанокристалів $Cd_{1-x}Cu_xS$ і $Cd_{1-x}Zn_xS$, тобто розглядалися різні ступені легування аж до утворення твердих розчинів. При цьому спектри фотолюмінесценції демонструють смуги, котрі присутні у обох типах структур, що свідчить про участь власних дефектів у випромінюванні. У зв'язку зі складністю експериментального визначення типу дефекту, відповідального за ту чи іншу смугу люмінесценції, важливими є теоретичні дослідження. Для цього переважно застосовують модель воднеподібної домішки. Наприклад, у роботах [32–35] проводилися дослідження електронного і діркового спектрів та сили осцилятора переходу квантової точки в залежності від положення домішки у ній. Така сама задача вирішувалася методом функціоналу густини у роботах [18–20,36–42], де досліджувався вплив точкових дефектів у НК на їхні структурні та оптичні характеристики. Важливу частину досліджень у цих роботах також присвячено впливу матеріалу оточення (пасиватора). Особливо хотілося би відмітити роботу [43], у якій проводилося моделювання різної форми НК CdS при різних температурах методом першопринципної молекулярної динаміки. Досліджувалися стабільності різної кристалічної структури таких нанокристалів, а саме: вюрцитної, структури графіту та NaCl на прикладі кластера $Cd_{48}S_{48}$, причому остання виявилася найбільш стійкою – будучи початково заданою, вона зберігається протягом найдовшого часу динаміки. Автори зазначають, що в інтервалі температур 300–450 К CdS не може самостійно змінити кристалічну структуру, але може існувати у згаданих формах протягом тривалого часу, за умови, що така форма була задана з початку динаміки.

Як зазначено вище, оптичні властивості НК змінюються зі зміною розмірів системи внаслідок квантово-розмірного ефекту: при зменшенні розмірів спостерігається зсув положення смуги випромінювання у бік вищих енергій. Разом з тим, при цьому ширина смуги випромінювання залежить переважно від розподілу НК за розміром. Однак при подальшому зменшенні розмірів до 1.7–1.9 нм спостерігаються зміни у оптичних властивостях, які вже не пов'язані з явищем просторового обмеження. Зокрема, для унімодального і дуже вузького розподілу НК CdS спостерігається квазібілий спектр люмінесценції, який, безумовно, походить від структури самої КТ і не пов'язаний з розподілом за розмірами [44,45]. Це є прямим наслідком того, що як уже згадувалося вище, для CdSe, CdS та деяких інших сполук A_2B_6 найчастіше зустрічаються нанокристали, що складаються з “магічних чисел” 32–34 молекулярних одиниць, що якраз і відповідає діаметрам 1.7–1.9 нм [46,47]. У таких системах кількість поверхневих атомів співмірна з кількістю внутрішніх атомів, що мають “об’ємні” координаційні числа, тому будь-який дефект на поверхні може мати визначальне значення у оптичних властивостях НК. Дійсно, властивості поверхні кристала часом кардинально відрізняються від властивостей об’ємного матеріалу: атоми, що розташовуються на поверхні, мають інше кристалічне оточення, внаслідок чого обривається частина хімічних зв’язків. Це, щонайменше, призводить до

перерозподілу густини електронних станів – до появи так званих “поверхневих станів” в забороненій зоні напівпровідника, а загалом може відбуватися і більш суттєва реконструкція поверхні. Зрозуміло, що для нанокристалів, у яких високе значення співвідношення поверхня/об’єм, проблема обірваних зв’язків є надзвичайно важливою. Крім того, надзвичайно важливим стає вплив зовнішнього оточення – молекул пасиватора, розчинника та ін. [48–50]. Зокрема, наявність обірваних зв’язків може знизити квантовий вихід екситонної люмінесценції КТ шляхом захоплення носіїв заряду поверхневими пастками [1]. Таким чином, пасивація поверхні з метою зменшення кількості обірваних зв’язків стала необхідним технологічним етапом процесу виготовлення нанокристалів. Для цього зазвичай використовують органічні розчинники, такі як тіолгліколева кислота, 2-меркаптоетанол, L-цистеїн, аміноетанетіол тощо [1]. При введенні до колоїдного розчину молекули пасиватора утворюють зв’язки з поверхневими атомами металу, оскільки саме поверхнева вакансія неметалу (халькогеніду) є найбільш імовірним дефектом, що призводить до появи обірваного Cd-X зв’язку.

На відміну від напівпровідників A_3B_5 , у нанокристалах групи A_2B_6 залежність ширини забороненої зони від розміру слабше залежить від типу завершення поверхні, хоча причини такої нечутливості до кінця не встановлені. Так, у стехіометричних нанокристалах навіть без пасивації поверхні можна отримати високий квантовий вихід. Це відбувається через “самовідновлення” поверхні [51]: при переміщенні електрона від катіона до аніона відбувається реструктуризація поверхні, 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.

У теоретичних моделюваннях у якості пасиватора зазвичай використовують атоми водню або т.з. псевдководень [52] – атоми водню з нецілим зарядом, та фрагменти органічних молекул. Застосування водню часто виявляється проблематичним: в процесі геометричної оптимізації атоми водню наближаються один до одного і зв’язуються у молекулу H_2 , втрачаючи при цьому роль пасиватора. Те ж саме відбувається з фрагментами молекул поліетиленгліколя та тіолглікової кислоти: перші зв’язуються у ланцюги на ранніх етапах оптимізації, тоді як другі зв’язуються при кімнатній температурі у моделюванні методами молекулярної динаміки. Це зумовлено тим, що, як зазначено вище, властивості нанокристалів A_2B_6 нечутливі до завершеності поверхні. Більш того, стехіометричні структури, що містять “магічне” число атомів, володіють мінімумом (чи не містять зовсім, як, наприклад, у молекулі фулерену) обірваних зв’язків на поверхні, а тому слабо зв’язуються з атомами/молекулами пасиватора.

РОЗРАХУНКИ ВЛАСНИХ ДЕФЕКТІВ У НАНОКРИСТАЛАХ CDS ТА CDZNS

Як вже було зазначено вище, при малих розмірах збільшується співвідношення поверхня/об’єм. Це 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 [22,53–58], де найбільш імовірними каналами люмінесценції визнано вакансії кадмію.

Іншим способом контролю випромінювання є зміна компонентного складу КТ шляхом легування. Наприклад, введенням домішки цинку до КТ CdS, в залежності від концентрації

можна отримати ширину забороненої зони у діапазоні від 2.42 еВ до 3.91 еВ. Крім того, при цьому збільшується густина електронних станів поблизу дна забороненої зони і вдосконалюється кристалічна структура [31,59]. Це 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 [31]. Про збільшення інтенсивності ФЛ при легуванні міддю з концентраціями до 10% повідомляють також автори [30]. Разом з тим, у спектрах люмінесценції КТ халькогенідів кадмію також спостерігається люмінесценція за участю енергетичних рівнів, пов'язаних з дефектами [60]. 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 [22,53–57]. Зокрема, невстановленою залишається природа центрів випромінювальної рекомбінації в НК CdS. В одних роботах висувалось припущення, що люмінесценція відбувається через поверхневі дефекти невідомої природи, в інших – через центри $V_{Cd}-V_S$ [54,57], ще одні приписують люмінесценцію акцепторним центрам V_{Cd} [22,55,56].

Враховуючи труднощі у технологіях з отриманням стехіометричних нанокристалів, останнім часом значну увагу дослідників привертають КТ на основі твердих сплавів напівпровідників $A_{1-x}B_xC$, для яких з технологічного боку значно простіше контролювати компонентний склад, ніж для бінарних сполук, що, у свою чергу, дозволяє керувати оптичними характеристиками КТ [31,61,62]. 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 розширює 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 на поглинання вікон, причому значно перспективнішим виглядає застосування при цьому саме КТ [63]. Крім того, при легуванні КТ CdS цинком збільшується густина електронних станів поблизу дна забороненої зони і вдосконалюється кристалічна структура [31,59], що збільшує інтенсивність їхньої 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 $x=1$ [31].

На рис. 1 показано густини станів, розраховані *ab initio* для модельних “магічних” кластерів $Cd_{33}S_{33}$, $Zn_{33}S_{33}$ та $Cd_{16}Zn_{17}S_{33}$, що містять нейтральну вакансію металу [64]. Тут чорні лінії – бездефектний кластер (bare), червоні та синя – структури з відповідною вакансією. Видно, що у всіх кластерах вакансія металу призводить до появи додаткового рівня у забороненій зоні. Більше того, у випадку CdS цей рівень знаходиться поблизу валентної зони, тоді як для ZnS він суттєво відокремлений в області 0.9 еВ. Схожа ситуація і у твердому розчині $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$: вакансія кадмію створює рівень близько до вершини валентної зони бездефектного матеріалу, а вакансія цинку – у середині забороненої зони близько 0.8 еВ. Виходячи з того, що експериментальні спектри ФЛ CdS та CdS:Zn демонструють смуги у області 2.1–2.3 еВ, автори підтверджують той факт, що можливим каналом випромінювальної рекомбінації у таких НК є вакансії кадмію. Заряджені вакансії металу та неметалу у кластері $Cd_{33}S_{33}$ досліджувалися у роботі [58]. Особливу увагу приділено розрахункам енергії формування та енергії термодинамічних (оптичних та Франк-Кондонівських) переходів вакансій. На рис.2 показано повну та парціальну густину станів нейтральних та заряджених вакансій кадмію і сірки. Парціальна густина станів сформована

лише станами найближчих атомів, що приймають участь у формуванні відповідної вакансії. Лінії для всіх систем отримані з використанням Гаусової згортки з параметром розмиття 0.25 eV і вирівняні за рівнем НОМО, енергія якого встановлена рівною нулю. Виявлено, що для однозарядної вакансії кадмію акцепторного типу з'являється чітко визначений пік густини електронних станів на енергетичній відстані $\approx 0,4$ eV від вершини валентної зони. Саме наявність чітко вираженого піку густини станів при утворенні однозарядної вакансії кадмію означає, що через ці центри може відбуватись випромінювальна рекомбінація в НК CdS. Цей результат є теоретичним підтвердженням припущень, висловлених в деяких роботах про те, що поверхневі однозарядні акцепторні вакансії кадмію є центрами люмінесценції.

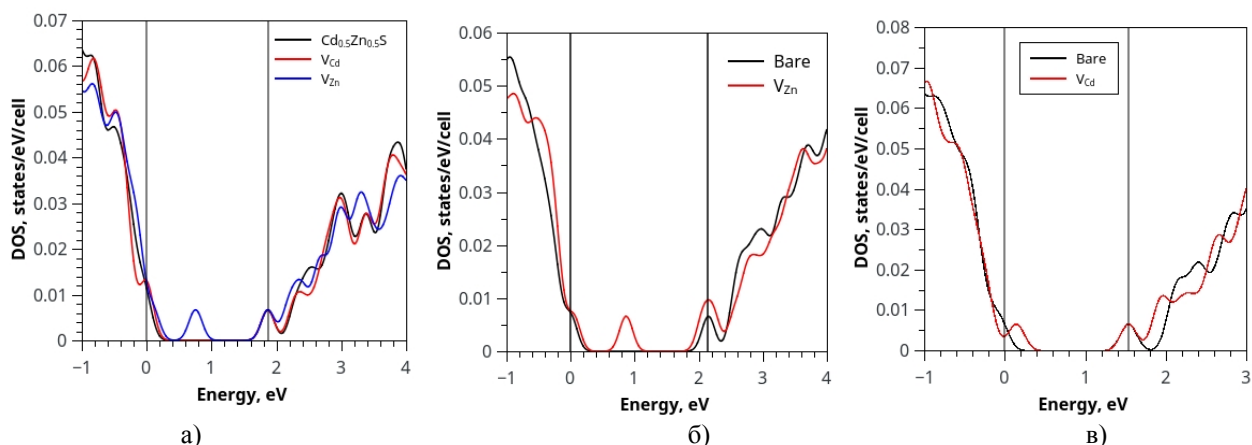


Рис. 1. Густина електронних станів кластерів CdS (а), $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ (б) та ZnS (в), що містять вакансії металу.

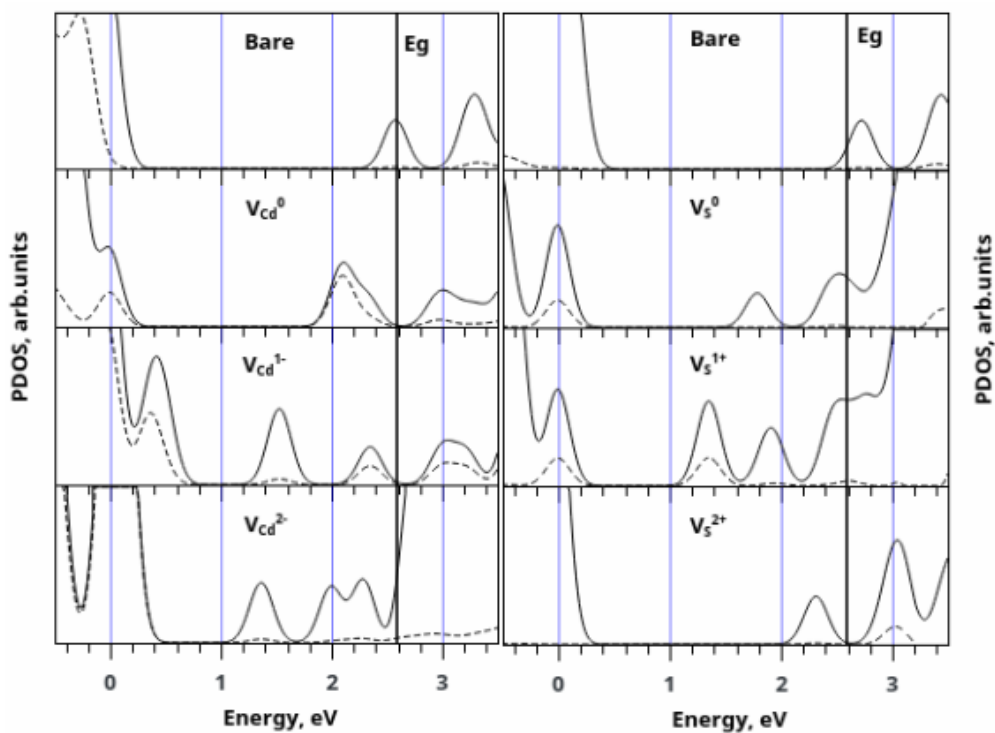


Рис. 2. Густина станів нейтральних та заряджених вакансій кадмію і сірки: повна (суцільна лінія) та парціальна (пунктирна лінія).

У роботі [65], поряд з вакансіями металу і неметалу в НК CdS, досліджено також і випадок міжвузлової сірки. У правій частині рис. 3а показано початкову атомну структуру бездефектного кластера $Cd_{33}S_{33}$, положення атомів в якому відповідають положенням у об'ємному кристалі. Жовтим кольором позначено атоми сірки, сірим – атоми кадмію. Зеленим кольором показано розподіл квадрата 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. 3б, певний близький порядок зберігається. При цьому у розрахованій повній густині електронних станів, показаній на лівій панелі рис. 3б, з'являється чітко виділена заборонена зона шириною 1.66 eV, яку позначено пунктирними лініями. У порівнянні, для початкового кластера заборонена зона практично відсутня: як видно з рис.3а, вона містить велику кількість локалізованих станів. Крім того, у числах заповнення 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 [51], 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.

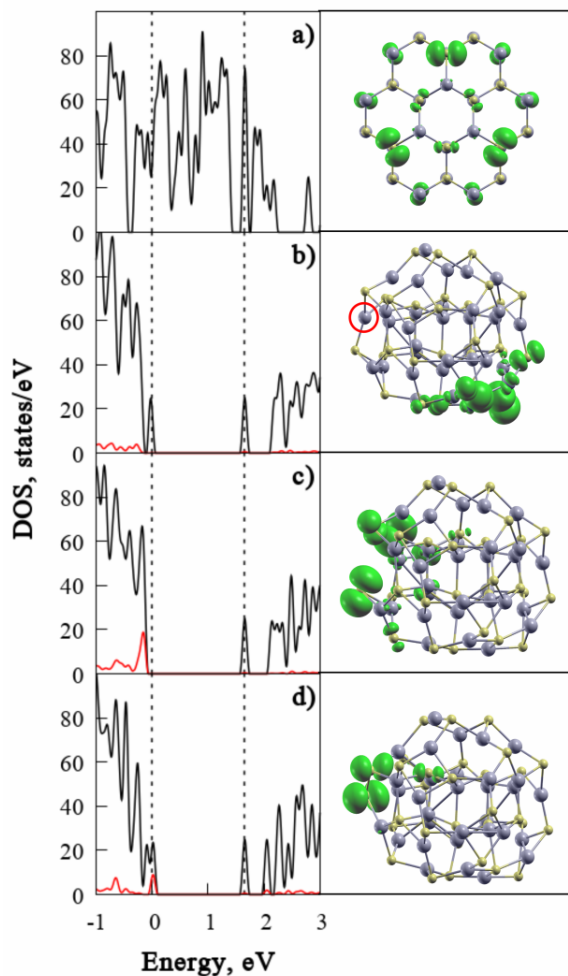


Рис. 3. Атомна структура та густина електронних станів кластера CdS.

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. 2с. 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 eВ/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.3d. 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.

ВИСНОВКИ

Отже, зі всіх розглянутих типів дефектів, лише вакансія кадмію дає стани у забороненій зоні поблизу вершини валентної зони і чітко проявляється в спектрах ФЛ КТ CdS у вигляді окремої смуги ФЛ [58]. 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 зустрічалось. 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 згаданих роботах, 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 тіолгліколева кислота (TGA), призведе 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 .

D.V. Korbutyak, I.M. Kupchak

SURFACE LUMINESCENCE OF A_2B_6 SEMICONDUCTOR QUANTUM DOTS (REVIEW)

Semiconductor zero-dimensional nanocrystals – quantum dots (QDs) – have been increasingly used in various fields of opto- and nanoelectronics in recent decades. This is because of the exciton nature of their luminescence, which can be controlled via the well known quantum-dimensional effect. At the same time, at small nanocrystal sizes, the influence of the surface on the optical and structural properties of nanocrystals increases significantly. The presence of broken bonds of surface atoms and point defects – vacancies and interstitial atoms – can both weaken the exciton luminescence and create new effective channels of radiant luminescence. In some cases, these surface luminescence becomes dominant, leading to optical spectra broadening up to the quasi-white light. The nature of such localized states often remains unestablished due to the large number of the possible sorts of defects in both of

QD and its surrounding. In contrast to exciton luminescence, which can be properly described within effective-mass approximations, the optical properties of defects rely on chemical nature of both defect itself and its surrounding, what cannot be provided by “hydrogen-type coulomb defect” approximation. Moreover, charge state and related to this lattice relaxation must be taken into account, what requires an application of atomistic approach, such as Density functional theory (DFT). Therefore, this review is devoted to the study of surface (defect) states and related luminescence, as well as the analysis of possible defects in nanocrystals of semiconductor compounds A_2B_6 (CdS, CdZnS, ZnS), responsible for luminescence processes, within *ab initio* approach. The review presents the results of the authors' and literature sources devoted to the study of the luminescent characteristics of ultra-small (<2 nm) QDs.

Keywords: quantum dots, defects, CdS, surface luminescence.

1. Korbutyak D. V., Kovalenko O. V., Budzulyak S. I., Kalytchuk S. M., Kupchak I. M. Light-emitting properties of A_2B_6 semiconductor quantum dots. *Ukr. J. Phys. Rev.* 2012. **7**.P. 48–95.
2. Jones M., Lo, S. S., Scholes G. D. Quantitative modeling of the role of surface traps in CdSe/CdS/ZnS nanocrystal photoluminescence decay dynamics. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2009.**106**. P.3011–6.
3. Jones M. *et al.* On the use of time-resolved photoluminescence as a probe of nanocrystal photoexcitation dynamics. *J. Mater. Chem.* 2010.**20**.P. 3533– 3541.
4. Kupchak I. M. *et al.* Exciton characteristics and exciton luminescence of silicon quantum dot structures. *Semiconductors.* 2006.**40**, 94.P.103.
5. Kupchak I. M. *et al.* Exciton states and photoluminescence of silicon and germanium nanocrystals in an Al_2O_3 matrix. *Semiconductors.* 2008.**42**.P. 1194–1199.
6. Kupchak I. M., Korbutyak D. V., Kalytchuk S. M., Kryuchenko Y. V., Chkrebtiy A. Stokes shift in CdTe quantum dots. *J. Phys. Stud.* 2010.**14**. P.2701.
7. Kaganovich E. B. *et al.* Exciton states and photoluminescence in Ge quantum dots. *Nanotechnology.* 2007.**18**. P.295401.
8. Ozel T. *et al.* Selective enhancement of surface-state emission and simultaneous quenching of interband transition in white-luminophor CdS nanocrystals using localized plasmon coupling. *New J. Phys.* 2008.**10**. P.083035.
9. Bel Haj Mohamed N. *et al.* Time resolved and temperature dependence of the radiative properties of thiol-capped CdS nanoparticles films. *J. Nanoparticle Res.* 2014. **16**(2).P.2242.
10. Lü W., Tokuhiko Y., Umezū I., Sugimura A., Nagasaki Y. Trap state emission of water-soluble CdS nanocrystals. *Phys. status solidi.* 2009. **6**. P.346–349.
11. Uchihara T., Maedomari S., Komesu T., Tanaka K. Influences of proton-dissociation equilibrium of capping agents on the photo-chemical events of the colloidal solutions containing the thiol-capped cadmium sulfide particles. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2004.**161**.P. 227–232.
12. Ремпель С. В., Левин А. Д., Садагов А. Ю., Ремпель А. А. Оптические свойства квантовых точек сульфида кадмия в водных растворах. *ФТТ.* 2015.**57**.С. 1087–1091.
13. Korbutyak D. V., Kalytchuk S., Khalavka Y. B., Shcherbak L. Temperature dependence of photoluminescence of CdTe quantum dots in a polymer matrix. *Ukr. J. Phys.* 2010.**55**.P. 822–826.
14. Smyntyna V., Skobeeva V., Malushin N. The nature of emission centers in CdS nanocrystals. *Radiat. Meas.* 2007.**42**.P. 693–696.
15. Roshima N. S., Saravana Kumar S., Uma Maheswari A., Sivakumar M. Study on Vacancy Related Defects of CdS Nanoparticles by Heat Treatment. *J. Nano Res.* 2012. **18–19**.P. 53–61.
16. Shepidchenko A., Sanyal B., Klintonberg M., Mirbt S. Small hole polaron in CdTe: Cd-vacancy revisited. *Sci. Rep.* 2015. **5**.P. 1–6.
17. Спосіб синтезу високочистих колоїдних розчинів нанокристалів кадмію телуриду: пат. 116463 Україна: МПК С30 29/46(2006.01). №u201611524;заявл.14.11.16;опубл.25.05.17,Бюл.№10.7 с.
18. Li W. F., Fang C. M., Dijkstra M., Van Huis M. A. The role of point defects in PbS, PbSe and PbTe: A first principles study. *J. Phys. Condens. Matter.* 2015.**27**.P. 355801.
19. Brawand N. P., Goldey M. B., Vörös M., Galli G. Defect States and Charge Transport in Quantum Dot Solids. *Chem. Mater.* 2017.**29**. P.1255–1262.
20. Wei S.-H., Zhang S. B., Zunger A. First-principles calculation of band offsets, optical bowings, and defects in CdS, CdSe, CdTe, and their alloys. *J. Appl. Phys.* 2000.**87**.P. 1304–1311.
21. Muruganandam S., Anbalagan G., Murugadoss G. Synthesis and structural, optical and thermal properties of CdS:Zn²⁺ nanoparticles. *Appl. Nanosci.* 2014. **4**.P. 1013–1019.
22. 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. *J. Chem. Phys.* 2008.**128**. P.114703.
23. Liu Y. *et al.* The effect of defects on Cu-doped CdS: A first-principles study. 2017.*EPL* **117**. P.57007.

24. Mohapatra J. Defect-related blue emission from ultra-fine Zn_{1-x}Cd_xS quantum dots synthesized by simple beaker chemistry. *Int. Nano Lett.* 2013. **3**.P. 31.
25. Stouwdam J. W., Janssen R. A. J. Electroluminescent Cu-doped CdS Quantum Dots. *Adv. Mater.* 2009.**21**.P. 2916–2920.
26. Choi D., Pyo J.-Y., Jang D.-J. Impurity Location-Dependent Relaxation Dynamics of Cu:CdS Quantum Dots. *Nanoscale Res. Lett.* 2017.**12**.P. 49.
27. Mishra M. K., Kundu S., De, G. Stable fluorescent CdS:Cu QDs and their hybridization with carbon polymer dots for white light emission. *J. Mater. Chem. C.* 2016. **4**.P. 1665–1674.
28. Xuan T.-T., Liu J.-Q., Xie R.-J., Li H.-L., Sun Z. Microwave-Assisted Synthesis of CdS/ZnS:Cu Quantum Dots for White Light-Emitting Diodes with High Color Rendition. *Chem. Mater.* 2015.**27**.P. 1187–1193.
29. Корбутяк Д. В. *et al.* Оптичні та структурно-дефектні характеристики нанокристалів CdS:Cu і CdS:Zn, синтезованих в полімерних матрицях. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2013.**14**.С. 222–227.
30. Unni C., Philip D., Smitha S. L., Nissamudeen K. M., Gopchandran K. G. Aqueous synthesis and characterization of CdS, CdS:Zn(2+) and CdS:Cu(2+) quantum dots. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 2009.**72**. P.827–32.
31. Корбутяк Д. В. *et al.* Синтез, люмінесцентні та структурні властивості нанокристалів Cd_{1-x}Cu_xS і Cd_{1-x}Zn_xS. *Ж. наноелектрон. фіз.* 2017. **9**. P.05024.
32. Tkach M. V., Holovatsky V. A., Berezovsky Y. M. Spectrum and wave functions of the hydrogenlike impurity in the spherical quantum dot embedded into the medium. *Phys. Chem. Solid State.* 2003.**4**.P. 213–220.
33. Holovatsky V. A., Frankiv I. B. Oscillator strength of quantum transition in multi-shell quantum dots with impurity. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2013.**15**.P. 88–93.
34. Yang C.-C., Liu L.-C., Chang S.-H. Eigenstates and fine structure of a hydrogenic impurity in a spherical quantum dot. *Phys. Rev. B.* 1998. **58**.P. 1954–1961.
35. Zhu J.-L., Xiong J.-J., Gu B.-L. Confined electron and hydrogenic donor states in a spherical quantum dot of GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs. *Phys. Rev. B.* 1990.**41**. P.6001–6007.
36. Montes A., Duque C. A., Porrás-Montenegro N. Density of States of a Donor Impurity in a GaAs Quantum Box under the Action of an Applied Electric Field. *Phys. status solidi.* 2000.**220**.P. 181–185.
37. Chena L.-Y. *et al.* Surface Modification of CdSe and CdS Quantum Dots-Experimental and Density Function Theory Investigation. in *Nanocrystals - Synthesis, Characterization and Applications* (ed. Neralla, S.) (InTech, 2012).
38. de Queiroz A. A. A., Martins M., Soares D. A. W., França É. J. Modeling of ZnS quantum dots synthesis by DFT techniques. *J. Mol. Struct.* 2008. **873**.P. 121–129.
39. Swenson N. K., Ratner M. A., Weiss E. A. Computational Study of the Influence of the Binding Geometries of Organic Ligands on the Photoluminescence Quantum Yield of CdSe Clusters. *J. Phys. Chem. C.* 2016.**120**. P. 6859–6868.
40. Voznyy O., Morkath J. H., Jain A., Sargent E. H., Schwingenschlögl, U. Computational study of magic-size CdSe clusters with complementary passivation by carboxylic and amine ligands. *J. Phys. Chem. C.* 2016. **120**. P. 10015–10019.
41. Chou H.-L., Tseng C.-H., Pillai K. C., Hwang B.-J., Chen L.-Y. Surface Related Emission in CdS Quantum Dots. DFT Simulation Studies. *J. Phys. Chem. C.* 2011.**115**. P.20856–20863.
42. Xu S. *et al.* Theoretical and experimental investigation of doping M in ZnSe (M = Cd, Mn, Ag, Cu) clusters: optical and bonding characteristics. *Luminescence.* 2016.**31**. P.312–6.
43. Wen B., Melnik R. V. N. First principles molecular dynamics study of CdS nanostructure temperature-dependent phase stability. *Appl. Phys. Lett.* 2008.**92**.P. 43–46.
44. Rayevska O. E. *et al.* Synthesis and Characterization of White-Emitting CdS Quantum Dots Stabilized with Polyethylenimine. *J. Phys. Chem. C.* 2010.**114**. P.22478–22486.
45. Dzhagan V. M. *et al.* Raman and infrared phonon spectra of ultrasmall colloidal CdS nanoparticles. *J. Phys. Chem. C.* 2014.**118**. P.19492–19497.
46. Chen H. S., Kumar R. V. Discontinuous Growth of Colloidal CdSe Nanocrystals in the Magic Structure. *J. Phys. Chem. C.* 2009.**113**.P. 31–36.
47. Park Y.-S. *et al.* Aqueous Phase Synthesized CdSe Nanoparticles with Well-Defined Numbers of Constituent Atoms. *J. Phys. Chem. C.* 2010.**114**.P. 18834–18840.
48. Fischer S. A., Crotty A. M., Kilina S. V., Ivanov S. A., Tretiak S. Passivating ligand and solvent contributions to the electronic properties of semiconductor nanocrystals. *Nanoscale.* 2012.**4**.P. 904–914.
49. Kuznetsov A. E., Beratan D. N. Structural and Electronic Properties of Bare and Capped Cd₃₃Se₃₃ and Cd₃₃Te₃₃ Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C.* 2014.**118**. P.7094–7109.
50. Kilina S., Ivanov S., Tretiak S. Effect of surface ligands on optical and electronic spectra of semiconductor nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* 2009.P.7717–7726.
51. Puzder A., Williamson A. J., Gygi F., Galli G. Self-healing of CdSe nanocrystals: First-principles calculations. *Phys. Rev. Lett.* 2004.**92**.P. 1–4.

52. Li J., Wang L.-W. Band-structure-corrected local density approximation study of semiconductor quantum dots and wires. *Phys. Rev. B*. 2005.**72**. P.125325.
53. Rudko G. Y. *et al.* Luminescent and Optically Detected Magnetic Resonance Studies of CdS/PVA Nanocomposite. *Nanoscale Res. Lett.* 2017.**12**.P. 130.
54. Скобеева В. М., Смынтына В. А., Свиридова О. И., Струц Д. А., Тюрин А. В. Оптические свойства нанокристаллов сульфида кадмия, полученных золь-гель методом в желатине. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2008. **75**.С. 556–562.
55. Lee H., Yang H., Holloway P. H. Functionalized CdS nanospheres and nanorods. *Phys. B*. 2009.**404**. P.4364–4369.
56. 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. *Adv. Optoelectron.* **2015**. P.1–5.
57. Сминтина В., Семененко Б., Скобеева В., Малущин, М. Вплив поверхні нанокристалів CdS на їхні люмінесцентні властивості. *Електроніка та інформаційні технології*. 2012.С.45–50.
58. 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.**19**.С. 34–39.
59. Muruganandam S., Anbalagan G., Murugadoss G. Synthesis and structural, optical and thermal properties of CdS:Zn²⁺ nanoparticles. *Appl. Nanosci.* 2014. **4**. P.1013–1019.
60. Orii T., Kaito S., Matsuishi K., Onari S., Arai T. Photoluminescence of CdS nanoparticles suspended in vacuum and its temperature increase by laser irradiation. *J. Phys.* 2002.**14**. P.9743–9752.
61. Kumari L., Kar A. K. Compositional variation dependent colour tuning and observation of Förster resonant energy transfer in Cd(1-X)Zn_xS nanomaterials. *New J. Chem.* 2020. **44**. P. 870–883.
62. Milekhin A. G. *et al.* CdZnS quantum dots formed by the Langmuir-Blodgett technique. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 2013.**31**.
63. Wu K., Li H., Klimov V. I. Tandem luminescent solar concentrators based on engineered quantum dots. *Nat. Photonics*. 2018.**12**.С. 105–110.
64. Купчак І. М., Корбутяк Д. В., Серпак Н. Ф., Шкребтій А. Metal vacancies in Cd_{1-x}Zn_xS quantum dots. *Semicond. Physics, Quantum Electron. Optoelectron.* 2020.**23**.P. 66–70.
65. Купчак І. М., Корбутяк Д. В., Серпак Н. Ф. Власні дефекти у квантових точках CdZnS. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2020. **17**. С. 50–59.

Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
41, проспект Науки,
03680 Київ, Україна
E-mail: kupchak@isp.kiev.ua

Отримано 20.10.2021