

І.М. Купчак, Н.Ф. Серпак, О.А. Капуш, Д.В. Корбутяк

Електронні характеристики поверхневих вакансій у нанокристалах CdS

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

Структурні та електронні характеристики нейтральних і заряджених вакансій кадмію та сірки у нанокристалах CdS досліджено методом функціоналу густини з використанням гібридного обмінно-кореляційного функціоналу. Розраховано повну та парціальну густину електронних станів, енергії формування та енергії термодинамічних переходів. На основі отриманих теоретичних результатів та наявних експериментальних даних зроблено висновок, що однозарядні вакансії кадмію є центрами випромінювальної рекомбінації у таких структурах.

Ключові слова: кадмій сульфід, нанокристал, фотолюмінесценція, вакансія, метод функціоналу густини.

Стаття постуила до редакції 28.02.2018; прийнята до друку 05.03.2018.

Вступ

Сульфід кадмію (CdS) є класичним прямозонним напівпровідником $A^{IV}B^{VI}$ з шириною зони 2,42 eV (515 нм) при кімнатній температурі, і інтерес до нього проявляється вже тривалий час [1, 2]. Проте, в останні роки цей інтерес помітно зріс за рахунок можливого застосування нанокристалів (НК) CdS в мікроелектроніці і оптоелектроніці, зокрема в світлодіодах, лазерах, датчиках, фотоелектричних пристроях, фотоелектричних перетворювачах, сонячних елементах, елементах пам'яті і т. д. [3-7].

Об'ємний CdS являє собою нестехіометричний напівпровідник n -типу, який в основному визначається внутрішніми дефектами, такими як вакансії S і міжвузловий Cd в ньому [8]. Проте при переході в наномасштаб, внаслідок малості розміру НК треба очікувати підсилення впливу поверхневих дефектів на рекомбінаційні процеси, які відбуваються за їхньою участю. Особливо це виявляється в люмінесцентних характеристиках нанокристалів. У більшості випадків спектр фотолюмінесценції таких нанокристалів визначається лише міжзонними переходами, широко описаними в літературі [9-11]. Тим не менш, у спектрах люмінесценції нанокристалів халькогенідів кадмію може спостерігатися люмінесценція з участю рівнів, що асоціюються з дефектами [12]. При цьому варто

вказати, що формування тих чи інших дефектів кристалічної структури суттєво залежить від методу отримання НК. Внаслідок наявності дефектів поблизу дна зони провідності та стелі валентної зони формуються локальні стани, що, в свою чергу, у значній мірі впливає на оптичні властивості досліджуваних систем, оскільки при зменшенні просторових розмірів напівпровідника і локалізації носіїв електронного збудження зменшується вклад власного поглинання та зростає вклад в поглинання та фотолюмінесценцію локальних станів. Низькоенергетичні електронні збудження та механізм їх локалізації визначають комплекс радіаційних, оптичних і люмінесцентних властивостей напівпровідників [13].

Дослідженню фотолюмінесцентних властивостей та встановленню механізмів випромінювальної рекомбінації нанокристалів CdS присвячена ціла серія робіт [14-19]. Проте, ще багато факторів є невизначеними, зокрема нез'ясованою залишається природа центрів випромінювальної рекомбінації в НК CdS. В багатьох роботах висувалось припущення, що висвічування відбувається через поверхневі дефекти невідомої природи, через центри $V_{Cd}-V_S$ [15, 19] чи через акцепторні центри V_{Cd} [16-18].

В даній роботі проведені розрахунки густини станів нейтральних та заряджених вакансій кадмію і сірки в НК CdS, на основі яких можна зробити висновок про те, які з них є найбільш ймовірними центрами випромінювальної рекомбінації.

I. Методика розрахунку

Вакансія кадмію у CdS може бути у зарядовому стані V_{Cd}^0 , V_{Cd}^{1-} та V_{Cd}^{2-} , тоді як вакансія сірки, відповідно у V_S^0 , V_S^{1+} та V_S^{2+} . Для ізольованого нанокристала енергія формування вакансії V_x у заданому зарядовому стані при нульовій температурі визначається наступним виразом [20]:

$$E(x, q) = E_{CdS}(x, q) - E_{CdS} + \mu_x + E_F^q \quad (1)$$

де x – атом Cd чи S, $q = 0, \pm 1, \pm 2$ - зарядовий стан вакансії, μ_x – хімпотенціал кадмію чи сірки, у якості якого ми беремо повну енергію окремого атома. $E_{CdS}(x, q)$ та E_{CdS} – повна енергія системи, що містить вакансію V_x^q та нейтральної бездефектної системи, відповідно, котрі знаходять при нульовій температурі — коли всі атоми системи знаходяться в положенні рівноваги. E_F^q – електрохімічний потенціал електронів при нульовій температурі, що у нашому випадку грає роль рівня Фермі відносно вершини валентної зони, яку для зручності вибирають за початок відліку енергії. Оскільки, в силу малості системи, додавання чи віднімання одного електрону призведе до суттєвого перерозподілу густини заряду, при розрахунку енергії формування заряджених дефектів рівень Фермі визначається як різниця повної енергії зарядженої (з заданим q) та нейтральної ($q = 0$) бездефектних систем. Фактично це енергія, яку необхідно затратити, щоб додати до системи q електронів без зміни геометричного положення атомів. Якщо ж дозволити зарядженій бездефектній системі релаксувати, то нульовій температурі буде відповідати вже інше геометричне положення атомів і, як наслідок, її повна енергія зміниться на величину енергії релаксації, відому як зсув Франка-Кондона:

$$E_r^q = E_{CdS}(q) - E_{CdS} - E_F^q \quad (2)$$

Важливою характеристикою структур з дефектами є енергія термодинамічних переходів, відома також як енергія іонізації дефектів — зміна зарядового стану дефекту шляхом приєднання електронів чи дірок. Енергія такого переходу визначається через енергії формування $E(x, q_0)$ відповідних зарядових станів дефекту:

$$\varepsilon(x, q_0/q) = \frac{E(x, q_0) - E(x, q)}{q_0 - q} \quad (3)$$

У цьому виразі енергії формування розраховані для повністю релаксованих систем у відповідних зарядових станах. Якщо ж мова йде про швидкий процес перезарядження, такий як електрон-діркова рекомбінація, то отримуємо енергію оптичного переходу.

Розрахунки проводилися методом функціоналу густини з використанням програмного пакету GAMESS-US [21]. У якості моделі використовувався стехіометричний кластер сферичної форми з центром посередині Cd-S зв'язку, що містить 33 атоми кадмію та 33 атоми сірки $Cd_{33}S_{33}$. Початкова структура є гексагональною і збережено лише атоми, що мають не менше 2-х найближчих сусідів. Такий кластер є стехіометричним і відповідає "магічному числу" кількості атомів. Крім того, є експериментальні роботи, зокрема [22], у яких за допомогою мас-спектрального аналізу показано, що колоїдні наночастинки $(CdSe)_{33}$ and $(CdSe)_{34}$ є надзвичайно стійкими і у методі простого розчину переважно виростають кластери саме такого розміру. Це ж саме стосується і нанокристалів CdS, CdTe, ZnS та ZnSe. У роботі [23] аналогічним чином розраховувалися властивості НК CdTe та CdSe, які показали прекрасні результати з використанням гібридного обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP [24-27] та набору ефективних ядерних потенціалів і відповідних базисних функцій Хей-Уодта [28-30]. Нами було проведено ряд тестових розрахунків для кластерів $(Cd_{15}S_{15})$ з використанням різних наборів базисних функцій, які показали що для CdS базис LANL2DZ забезпечує адекватну кристалічну структуру і довжину Cd-S зв'язків.

Отже, в даній роботі проводилися розрахунки геометричної та електронної структури бездефектного НК $Cd_{33}S_{33}$ у зарядових станах $q = -2 \dots 2$, кристала з вакансією кадмію V_{Cd} у зарядових станах $q = -2 \dots 0$ та з вакансією сірки V_S у зарядових станах $q = 0 \dots 2$. Вакансії моделювалися шляхом видалення відповідного атома — кадмію ($Cd_{32}S_{33}$) чи сірки ($Cd_{33}S_{32}$) — з поверхні оптимізованого нанокристалу.

II. Структурні релаксації вакансії

У процесі утворення дефекту відбувається модифікація геометрії нанокристала. У табл. 1 детально показано зміщення атомів сірки (S_1, S_2, S_3) та кадмію (Cd_1, Cd_2, Cd_3) найближчого оточення вакансій кадмію та сірки відповідно по відношенню до їх положень у оптимізованому бездефектному нанокристалі, а для заряджених дефектів також і по відношенню до положень у відповідному дефекті з меншим зарядом. Зокрема, для нейтральної вакансії кадмію, середньоквадратичне відхилення атомів від відповідних положень рівноваги у бездефектній

Таблиця 1

Зміщення атомів сірки (S_1, S_2, S_3) та кадмію (Cd_1, Cd_2, Cd_3) найближчого оточення вакансій кадмію та сірки

	S_1	S_2	S_3	D_{RMS}		Cd_1	Cd_2	Cd_3	D_{RMS}
$V_{Cd}^0/Bare$	0,314	1,016	0,603	0,312	$V_S^0/Bare$	1,073	0,833	0,425	0,305
$V_{Cd}^{1-}/Bare$	0,351	0,237	0,806	0,230	$V_S^{1+}/Bare$	1,278	0,717	0,333	0,395
V_{Cd}^{1-}/V_{Cd}^0	0,178	1,054	1,088	0,388	V_S^{1+}/V_S^0	0,235	0,225	0,320	0,156
$V_{Cd}^{2-}/Bare$	0,326	0,603	0,962	0,471	$V_S^{2+}/Bare$	1,413	1,327	1,149	0,561
V_{Cd}^{1-}/V_{Cd}^{1-}	0,524	0,100	1,395	0,465	V_S^{2+}/V_S^{1+}	0,152	1,744	1,423	0,386

системі становить $D_{RMS} = 0,3 \text{ \AA}$, причому найбільше зміщення досягає $1,1 \text{ \AA}$ і спостерігається для атомів сірки, що утворювали зв'язки з видаленим атомом, тоді як найменше зміщення у НК становить соті долі ангстрема. Для зарядженої вакансії кадмію V_{Cd}^{1-} зміщення дещо менші: для тих самих атомів сірки вони не перевищують у $0,8 \text{ \AA}$, а в цілому вся система релаксує на $D_{RMS} = 0,23 \text{ \AA}$. У відношенні до нейтральної вакансії, при перезаряджанні $V_{Cd}(0/-)$ атоми найближчого оточення зміщуються сильніше, ніж при безпосередньому утворенні: середньоквадратичне відхилення у цьому випадку становить $D_{RMS} \sim 0,4 \text{ \AA}$. Найбільші зміни у геометрії НК відбуваються при утворенні вакансії V_{Cd}^{2-} як при перезаряджанні вакансії V_{Cd}^{2-} , так і при безпосередньому її утворенні. Зміщення найближчих атомів сірки знаходиться у межах $0,3-1,4 \text{ \AA}$, однак серйозні зміни відбуваються з геометрією всього НК: найбільше зміщення атомів становить $2,7 \text{ \AA}$, а в середньому релаксація досягає величини $D_{RMS} \sim 0,5 \text{ \AA}$.

Схожі релаксації НК супроводжують також і процес утворення вакансії сірки. У випадку нейтральної вакансії V_S^0 зміщення найближчих до неї атомів кадмію досить великі, $0,4 - 1,1 \text{ \AA}$, а в цілому $D_{RMS} = 0,3 \text{ \AA}$, тобто релаксація системи такого ж порядку, як і для вакансії кадмію V_{Cd}^0 . При утворенні позитивно зарядженої вакансії сірки V_S^{1+} , суттєвих зміщень зазнають всі атоми системи: максимальне зміщення становить $1,3 \text{ \AA}$, тоді як найбільше зміщення суміжних атомів кадмію $1,2 \text{ \AA}$, а середньоквадратичне $D_{RMS} = 0,4 \text{ \AA}$. При перезаряджанні $V_S(0/1+)$ атоми зміщуються відносно недалеко — порядку $0,2 - 0,3 \text{ \AA}$, і у цілому середнє зміщення атомів НК становить $D_{RMS} = 0,16 \text{ \AA}$. Найбільша зміна геометрії суміжних атомів кадмію спостерігається для вакансії V_S^{2+} : зміщення найближчих атомів кадмію тут $1,1 - 1,4 \text{ \AA}$, а в середньому $D_{RMS} = 0,56 \text{ \AA}$. При перезаряджанні вакансії $V_S(1+/2+)$ система також суттєво релаксує, найбільше зміщення становить $1,7 \text{ \AA}$, хоча середньоквадратичне зміщення тут $D_{RMS} = 0,39 \text{ \AA}$, що трохи менше ніж значення для безпосереднього утворення цієї вакансії.

III. Електронні характеристики вакансій

У табл. 2 представлено енергії формування E_{form}

Таблиця 2

Енергії формування E_{form} нейтральної та зарядженої вакансії кадмію і сірки, енергії іонізації E_F^q та енергії релаксації (енергії Франка-Кондона) E_r^q

$E, \text{ eV}$	$q = -2$	$q = -1$	$q = 0$	$q = 1$	$q = 2$
$E_F^q, \text{ eV}$	-4,283	-3,130	-	7,392	16,965
$E_r^q, \text{ eV}$	-1,441	-0,089	-	-0,889	-1,872
$E_{form} V_{Cd}^q, \text{ eV}$	1,064	2,237	3,727	-	-
$E_{form} V_S^q, \text{ eV}$	-	-	5,992	4,523	1,877

нейтральної та зарядженої вакансії кадмію і сірки, отримані у виразі (1), енергії іонізації бездефектної системи E_F^q та енергії релаксації (енергії Франка-Кондона) E_r^q для заряджених вакансій.

Енергії формування розраховані для вакансій, що утворені безпосередньо з бездефектного нанокристалу. Як видно з таблиці, найбільша енергія потрібна для утворення нейтральної вакансії сірки, хоча в цілому всі значення енергій формування додатні. Важливо відмітити, що енергії формування заряджених вакансій значно менші, ніж для нейтральних: зі збільшенням енергії іонізації відбувається сильніша релаксація системи, що призводить до збільшення енергії Франка-Кондона. Особливо це стосується вакансії сірки, у якої навіть енергія іонізації у кілька разів вища, ніж для вакансії кадмію. Очевидно, для стехіометричних НК CdS утворення нейтральної вакансії сірки є малоімовірним, оскільки найнижча енергія формування належить вакансії V_S^{2+} . Однак, для великих НК, у яких сформовані чіткі грані, що містять іони лише одного сорту — металу чи халькогеніду, вакансії сірки вважаються найбільш імовірним дефектом, що створює відповідні енергетичні рівні у забороненій зоні і, відповідно, приймає участь у фотолюмінесценції [31]. У нашому ж випадку, утворення вакансії кадмію видається більш імовірним, хоча енергія формування вакансії V_S^{2+} співвимірна з відповідною енергією вакансії кадмію.

У табл. 3 представлено енергії термодинамічних переходів для вакансій кадмію і сірки, розраховані за виразом (3). "Thermal" означають енергії, отримані для випадку коли процес відбувається повільно і кінцевий стан дефекту має іншу, релаксовану геометричну структуру, тобто ця енергія враховує ефект Франка-Кондона. Енергія "Optic" відповідає

Таблиця 3

Енергії термодинамічних переходів для вакансій кадмію і сірки. Позначення дивіться у тексті

V_{Cd}	Thermal $\epsilon, \text{ eV}$			Optic $\epsilon, \text{ eV}$			V_S	Thermal $\epsilon, \text{ eV}$			Optic $\epsilon, \text{ eV}$		
	q_0/q	0	-1	-2	0	-1		-2	q_0/q	0	1	2	0
0	0,0	1,49	1,33	0,0	0,1	0,11	0	0,0	1,47	2,06	0,0	0,76	0,46
-1	-1,49	0,0	1,17	-2,71	0,0	0,47	1	-1,47	0,0	2,65	-1,95	0,0	0,94
-2	-1,33	-1,17	0,0	-2,16	-1,54	0,0	2	-2,06	-2,65	0,0	-2,43	-2,44	0,0

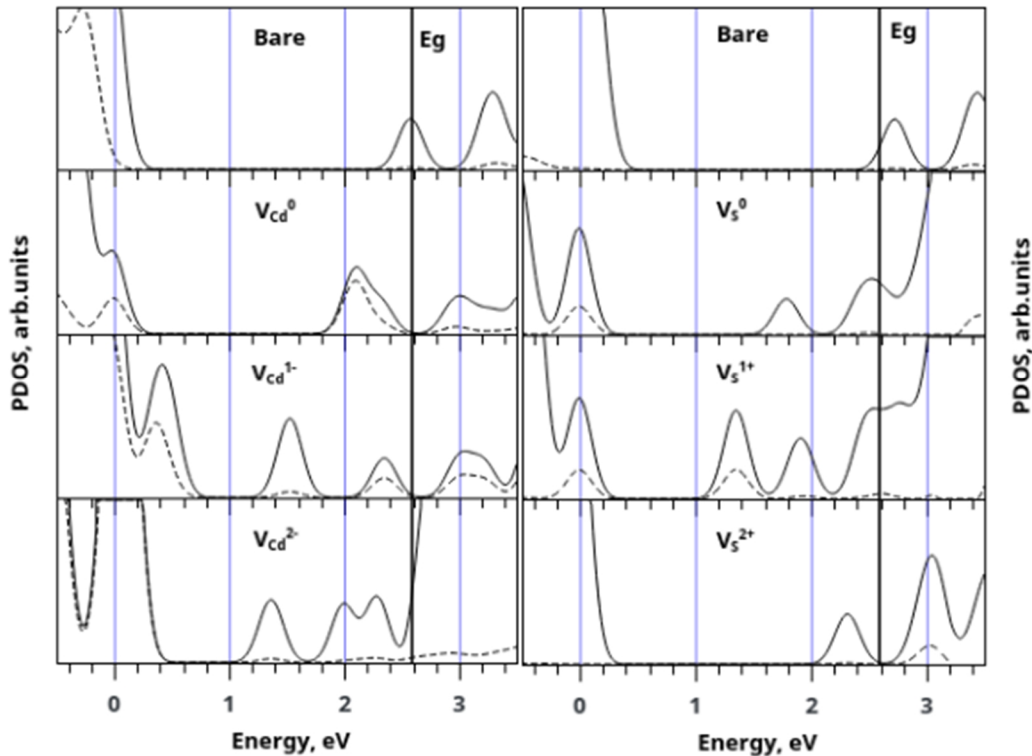


Рис. 1. Густина станів повна (суцільна лінія) та парціальна (пунктирна лінія) густина станів нейтральних та заряджених вакансій кадмію і сірки.

швидкому, “оптичному” переходу, коли атомна конфігурація не встигає змінитися. Пораховані також і зворотні переходи, тобто розглянуто процеси “зарядження” і “розрядження” дефектів. Варто відмітити, що зворотні процеси мають від’ємні енергії, а тому не дадуть жодних смуг у забороненій зоні.

Для термодинамічних процесів зарядження дефектів ситуація дещо інша. У випадку вакансії кадмію у забороненій зоні можуть спостерігатися практично всі можливі переходи (0/-1), (0/-2) та (-1/-2), причому це стосується як оптичних, так і Франк-Кондонівських переходів. Для вакансії сірки оптичні переходи можливі всі - (0/+1), (0/+2) та (+1/+2), однак Франк-Кондонівські можливі лише два — (0/+1) та (0/+2), перехід (+1/+2) має енергію, що перевищує ширину забороненої зони нанокристала.

На рис. 1 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: атоми сірки S_1 - S_3 для вакансії кадмію та Cd_1 - Cd_3 для вакансії сірки. 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. Як видно, густина станів початкового, бездефектного НК, має чисту заборонену зону з шириною $E_g = 2,6$ eV. Найближчі атоми сірки дають енергетичні стани в околі рівня НОМО (вершини валентної зони), а стани кадмію — в глибині валентної зони та зони провідності. При утворенні нейтральної вакансії кадмію поблизу дна

зони провідності формується виражений пік, сформований станами атомів S_1 - S_3 , які також проявляються у вигляді розмитої смуги у вершині валентної зони. Цей розмитий пік стає чітко вираженим при зарядовому стані вакансії $q = -1$, що формує акцепторний рівень, а у забороненій зоні з’являються нові смуги, пов’язані не лише з найближчим оточенням, а і з релаксацією всіх атомів системи, яка була описана раніше. Саме ця “загальна” релаксація стає визначальною у формуванні більш делокалізованих станів при перезарядженні вакансії до стану $q = -2$, тоді як стани атомів S_1 - S_3 у цьому випадку формують чіткий пік поблизу 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 висловлених в деяких роботах припущень про те, що поверхневі однозарядні акцепторні вакансії кадмію є центрами люмінесценції. Дійсно, пік густини станів для цього випадку розташований на енергетичній відстані $\Delta E \approx 0,4$ eV від стелі валентної зони. Крім того, близька до цієї величини енергії перезарядження (-1/-2) для вакансії кадмію (див. табл. 3). В спектрах ФЛ НК CdS якраз спостерігається смуга $E \approx 2,2$ eV, що відповідає переходам нерівноважних електронів з зони провідності на цей рівень. Слід відмітити, що в роботі [7] дві близько розташовані смуги ФЛ НК CdS в області 2,1 – 2,3 eV пов’язувались з міжвузловими іонами сірки. З огляду на результати, отримані в даній роботі, можна припустити, що одна з цих смуг пов’язана з однозарядними вакансіями

кадмію, а друга – з міжвузловими іонами сірки. Для підтвердження цього припущення необхідно провести розрахунки розподілу густини станів в НК CdS для випадку міжвузлової сірки. Такі розрахунки будуть проведені нами в окремій роботі.

Щодо вакансії сірки, то стани атомів кадмію найближчого оточення Cd₁-Cd₃ проявляються у забороненій зоні лише при утворенні вакансії V_S(q = +1). Також вони утворюють чіткий пік у вершині забороненої зони у системі з нейтральною та зарядженою q = +1 вакансією. Всі інші піки, що виникають у забороненій зоні, пов'язані із загальною релаксацією системи. Крім того, важливо відмітити, що досліджувана система є відносно невеликою, і відсутність навіть одного атома, очевидно, впливає на розмір системи і, як наслідок, на її енергетичний спектр. Тому найважливішою є інформація про заряджені дефекти, оскільки в цьому разі мова йде про системи з однаковою кількістю атомів.

Висновки

У даній роботі ми дослідили процеси

формування нейтральних та заряджених вакансій кадмію та сірки, розрахували спектр густини станів нейтральних і заряджених вакансій кадмію та сірки. Знайдено, що для однозарядних вакансій кадмію акцепторного типу проявляється чітко виражений пік густини станів на енергетичній відстані ≈0.4 eV від стелі валентної зони. Цей результат свідчить про те, що однозарядні вакансії кадмію є центрами випромінювальної рекомбінації в НК CdS.

Купчак І.М. - кандидат фізико-математичних наук, старший дослідник, старший науковий співробітник відділу напівпровідникової нанофотоніки;

Серпак Н.Ф. — аспірант відділу напівпровідникової нанофотоніки;

Капуш О.А. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу напівпровідникової нанофотоніки;

Корбутяк Д.В. – професор, доктор фізико-математичних наук, завідувач відділу напівпровідникової нанофотоніки.

- [1] J.J. Ramsden, M. Grätzel, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1 (80), 919 (1984).
- [2] A. Dumbrava, C. Badea, G. Prodan, V. Ciupina, Chalcogenide Lett. **7**, 111 (2010).
- [3] S.V. Sorokin, S.V. Gronin, I.V. Sedova, M.V. Rakhlin, M.V. Baidakova, P.S. Kopyev, A.G. Vainilovich, E.V. Lutsenko, G.P. Yablonsky, N.A. Gamov, E.V. Zhdanova, M.M. Zverev, C.S. Revimov, and S.V. Ivanov, Fiz. Tehn. Poluprov., 49, 342 (2015).
- [4] A. Mukherjee, B. Satpati, S.R. Bhattacharyya, R. Ghosh, P. Mitra, Phys. E 65, 51 (2015).
- [5] S. Wang, W. Dong, X. Fang, S. Wu, R. Tao, Z. Deng, J. Shao, L. Hu, and J. Zhu, J. Power Sources, 273, 645 (2015).
- [6] M. Tomakin, M. Altunbaş, E. Bacaksiz, Ş. Çelik, Thin Solid Films, 520, 2532 (2012).
- [7] Y. Li, S. Q. Yuan, X. J. Li, Mater. Lett., 136, 67 (2014).
- [8] C. Wu, L. Wang, Z. Zhang, X. Zhang, Q. Peng, J. Cai, Y. Yu, H. Guo, J. Jie, Front. Optoelectron. China, 4, 161 (2011).
- [9] T. Inoshita, H. Sakaki, Phys. B, 227, 373 (1996).
- [10] U. Bockelmann, T. Egeler, Phys. Rev. B, 46, 15574 (1992).
- [11] A.V. Fedorov, A.V. Baranov, I.D. Rukhlenko, T.S. Perova, K. Berwick, Phys. Rev. B, 76, 45332 (2007).
- [12] T. Orii, S. Kaito, K. Matsuishi, S. Onari, and T. Arai, J. Phys., 14, 9743 (2002).
- [13] S.V. Rempel, A.D. Levin, A.Yu. Sadagov, A.A. Rempel, Fiz. Tverd. Tela 57, 1087 (2015).
- [14] G.Y. Rudko, I.P. Vorona, V.I. Fediv, A. Kovalchuk, J.E. Stehr, B.D. Shanina, W.M. Chen, I.A. Buyanova, Nanoscale Res. Lett., 12, 130 (2017).
- [15] V.M. Skobeev, V.A. Smyntina, A.I. Sviridova, D.A. Strutz, and A.V. Tyurin, Journal of Applied Spectroscopy, 75, 556 (2008).
- [16] P. Mandal, S.S. Talwar, S.S. Major, R.S. Srinivasa, J. Chem. Phys., 128, 114703 (2008).
- [17] H. Lee, H. Yang, P.H. Holloway, Phys. B, 404, 4364 (2009).
- [18] S.Q. Yuan, P.F. Ji, Y. Li, Y.L. Song, F.Q. Zhou, Adv. Optoelectron., 2015, 1 (2015).
- [19] V. Smyntyna, B. Semenenko, V. Skobeeva, and M. Malushin, Electronics and Information Technologies, 45 (2012).
- [20] C.G. Van de Walle, J. Appl. Phys. 95, 3851 (2004).
- [21] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, J. Comput. Chem., 14, 1347 (1993).
- [22] A. Kasuya, R. Sivamohan, Y.A. Barnakov, I.M. Dmitruk, T. Nirasawa, V.R. Romanyuk, V. Kumar, S.V. Mamykin, K. Tohji, B. Jeyadevan, K. Shinoda, T. Kudo, O. Terasaki, Z. Liu, R.V. Belosludov, V. Sundararajan, Y. Kawazoe, Nat. Mater., 3, 99 (2004).
- [23] A.E. Kuznetsov, D. N. Beratan, J. Phys. Chem. C, 118, 7094 (2014).
- [24] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, J. Phys. Chem., 98, 11623 (1994).
- [25] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys., 58, 1200 (1980).
- [26] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B, 37, 785 (1988).
- [27] A.D. Becke, J. Chem. Phys., 98, 5648 (1993).

- [28] P.J. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys., 82, 299 (1985).
- [29] W.R. Wadt, P.J. Hay, J. Chem. Phys., 82, 284 (1985).
- [30] P.J. Hay, W.R. Wadt, J. Chem. Phys., 82, 270 (1985).
- [31] A. Veamatahau, B. Jiang, T. Seifert, S. Makuta, K. Latham, M. Kanehara, T. Teranishi, Y. Tachibana, Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 2850 (2015).

I.M. Kupchak, N.F. Serpak, O.A. Kapush, D.V. Korbutyak

Electronic Properties of Surface Vacancies in CdS Nanocrystals

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

Structural and electronic characteristics of neutral and charged vacancies of cadmium and sulfur in CdS nanocrystals have been studied using the density functional method with hybrid exchange-correlation functional. Total and partial density of states, formation energies and the energies of thermodynamic transitions were calculated. Based on these theoretical findings and available experimental data, we can confirm the assumption, that the singly charged vacancies of cadmium are the centers of radiative recombination in such the structures.

Key words: Cadmium sulfide, nanocrystal, photoluminescence, vacancy, density functional method.