

В.І. Бойчук, Р.Я. Лешко, О.А. Сокольник

Вплив електрон-діркової обмінної взаємодії колоїдних квантових точок CdS на величину резонансного зсуву Стокса

*Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, вул. Стрийська 3, 82100,
Дрогобич, e-mail: leshkoroman@gmail.com*

На основі багатозонної моделі валентної зони визначено енергію екситона нанокристалу CdS як функцію його радіуса. Проаналізовано залежність енергії резонансного зсуву Стокса та проведено порівняння з відповідними експериментальними даними.

Ключові слова: квантова точка, енергетичний спектр, оптичні переходи, коефіцієнт поглинання, зсув Стокса.

Стаття постуила до редакції 23.07.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

Важливим напрямком сучасної нанофізики є розширення функціональних можливостей застосування напівпровідникових наногетеросистем та дослідження їх фізичних властивостей з метою їх застосування в оптоелектроніці, медицині тощо. Вивчення напівпровідникових низькорозмірних структур вмотивоване необхідністю регуляції параметрів напівпровідника (ширини забороненої зони, ефективної маси носія заряду, енергетичного спектру), що пов'язано із проявом ефектів розмірного квантування енергії носіїв заряду та екситонів, поляризаційних ефектів.

Активно досліджуються властивості гетеросистем, що складаються із квантових точок (КТ) напівпровідникових сполук A_2B_6 . Такі наногетероструктури є перспективними матеріалами для створення нових елементів нелінійної оптоелектроніки. Найчастіше вивчаються частотні залежності лінійного та нелінійного коефіцієнта поглинання світла, які виникають через наявність як міжзонних, так і міжпідзонних переходів зарядів під дією лінійно-поляризованої монохроматичної електромагнітної хвилі [1-4].

Значну увагу дослідників при вивченні оптичних властивостей привертають КТ сульфїду кадмію (CdS). Значення ширини забороненої зони цієї напівпровідникової сполуки дозволяє досліджувати поглинання та випромінювання електромагнітних хвиль видимого діапазону. Слід зазначити, що серед технологічних методик отримання напівпровідникових наночастинок останнім часом виділяється напрямком, пов'язаний із синтезом КТ

методами колоїдної хімії, який при відносній простоті та низькій собівартості дозволяє вирощувати високоякісні нанокристали із малим розподілом за розмірами [5-6]. Найбільш простими та інформативними методами, які дають змогу на практиці дослідити електронну структуру КТ, є експерименти з поглинання і фотолюмінесценції. Саме з ці дані є базою, на основі якої перевіряють теоретичні моделі, що стосуються зонної структури КТ та теорії лінійного і нелінійного поглинання електромагнітних хвиль. На сьогодні ряд робіт присвячено експериментальному дослідженню КТ CdS у колоїдних матрицях [7-19], в яких описано технологію їх отримання, перспективи застосування та оптичні властивості. Крім експериментальних робіт, існує і ряд теоретичних робіт, що присвячені оптичним властивостям КТ CdS [20-24] з домішками і без них. Зокрема у [24] досліджено зсув Стокса у рамках методу функціонала густини. Крім роботи [24] відома велика кількість робіт щодо визначення зсуву Стокса та встановлення його природи і для інших нанокристалів, наприклад [25-27]. У роботах [25-26] використано багатозонну модель валентної зони 4x4 (у випадку сильної спін-орбітальної взаємодії) для обчислень і пояснення резонансного зсуву Стокса, а у [26] – просту модель валентної зони. Однак кристали CdS характеризуються слабкою спін-орбітальною взаємодією, тому моделі, що використані у [25-26] не підходять для CdS. У такому випадку потрібно використати модель слабкої спін-орбітальної взаємодії (модель 3x3) [3] для одержання правильного значення енергії дірки. Окрім цього, КТ часто перебувають у колоїдних розчинах, діелектрична проникність яких може

значно відрізняться від діелектричної проникності CdS. Саме тому до розгляду слід включити поляризаційні заряди, що виникають на гетеромежах.

Отже, зважаючи на все сказане вище, метою цієї роботи є:

- визначення енергії екситона у КТ CdS з урахуванням складної структури валентної зони;
- дослідження впливу поляризаційних зарядів на екситонні стани;
- порівняння результатів багатозонної та однозонної моделей;
- обчислення обмінної енергії, яка і є причиною резонансного зсуву Стокса у КТ;
- порівняння теоретично обчисленої енергії зсуву Стокса з експериментальними даними.

I. Гамільтоніан електрон-діркової системи в КТ

Розглядається гетеросистема CdS/колоїдний розчин зі сферичною КТ радіусом a , діелектричною проникністю ϵ_1 . Діелектрична проникність матриці ϵ_2 . Гамільтоніан екситона у такій системі запишеться у вигляді:

$$\hat{H}_{ex} = \hat{H}_e + \hat{H}_h + E_g + W(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) + V_e(r_e) + V_h(r_h), \quad (1)$$

де гамільтоніан електрона має вигляд:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \nabla_e \frac{1}{m_e^*} \nabla_e + U(r_e). \quad (2)$$

Тут і надалі використовується атомна система одиниць ($m_0 = 1$, $\hbar = 1$, $e = 1$). Потенціальну енергію електрона, зумовлену розривом зон (потенціал обмеження) вибрано у вигляді сферично-симетричної потенціальної ями:

$$U(r_e) = \begin{cases} 0, & r_e \leq a, \\ U_0, & r_e > a, \end{cases} \quad (3)$$

$$m_e^* = \begin{cases} m_{e,1}^*, & r_e \leq a, \\ m_{e,2}^*, & r_e > a \end{cases} \quad (4)$$

– ефективні маси електрона у КТ і матриці.

Кристал CdS характеризується великою забороненою зоною E_g та слабкою спін-орбітальною взаємодією Δ_{SO} (спін-відщеплена зона знаходиться близько до вершини валентної зони) [28-30]. Тому можна знехтувати зоною провідності та прийняти, що $\Delta_{so} = 0$. Враховуючи вище сказане та нехтуючи гофрованістю ізоенергетичних поверхонь (сферичне наближення), гамільтоніан дірки набуде вигляду [31]:

$$\hat{H}_h = \frac{1}{2} (g_1 + 4g) \hat{p}^2 - 3g \left(\hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{J}} \right)^2 + U(r_h), \quad (5)$$

де $\hat{\mathbf{J}} = i\hat{J}_x + j\hat{J}_y + k\hat{J}_z$ – оператор спінового моменту дірки $j = 1$, $g_1, g = 1/5(3g_3 + 2g_2)$ – параметри Латтінджера, через які можна виразити масу важкої та легкої дірки:

$$m_{hh} = \frac{1}{g_1 - 2g}; \quad m_{lh} = \frac{1}{g_1 + 2g}. \quad (6)$$

Оскільки КТ знаходиться у колоїдному розчині, то потенціал обмеження для дірки вибрано у вигляді нескінченно високого потенціального бар'єру:

$$U(r_h) = \begin{cases} 0, & r_h \leq a, \\ \infty, & r_h > a. \end{cases} \quad (7)$$

Якщо ж знехтувати складною структурою валентної зони, то гамільтоніан дірки набуде вигляду:

$$\hat{H}_h = -\frac{1}{2} \nabla_h \frac{1}{m_h^*} \nabla_h + U(r_h). \quad (8)$$

Потенціальна енергія взаємодії електрона і дірки $W(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ записана у кулонівській формі з урахуванням взаємодії електрона і дірки з розподіленими по поверхні поляризаційними зарядами [32]. Тобто електрон взаємодіє з зарядами, що наведені діркою, а дірка – з зарядами, що наведені електроном. Крім того враховано, що електрон чи дірка взаємодіють із поляризаційними зарядами, які вони самі створюють. Саме тому відповідну потенціальну енергію називають потенціалом самодії:

$$V(r) = \begin{cases} \frac{1}{2ae_1} \frac{e_1 - e_2}{e_1 + e_2} \left[\frac{a^2}{a^2 - r^2} + \frac{e_1}{e_2} F \left(1, \frac{e_2}{e_1 + e_2}; \frac{e_2}{e_1 + e_2} + 1; \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right) \right], & r < a, \\ \frac{1}{2ae_2} \frac{e_1 - e_2}{e_1 + e_2} \left[\frac{a^2}{a^2 - r^2} + \left(\frac{a}{r} \right)^2 F \left(1, \frac{e_2}{e_1 + e_2}; \frac{e_2}{e_1 + e_2} + 1; \left(\frac{a}{r} \right)^2 \right) \right], & r > a, \end{cases} \quad (9)$$

де $F(a, b; c; x)$ – узагальнена гіпергеометрична функція [33-34].

На основі всіх цих наближень даної моделі

будуть обчислені електронні, діркові та екситонні стани у КТ.

II. Електронні та діркові стани

Для знаходження екситонних станів спочатку було визначено електронні і діркові стани окремо. Хвильову функцію електрона, визначено на основі розв'язку рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (2).

$$Y_{e;n,l,m}(\mathbf{r}_e) = R_{e;n,l}(r_e) Y_{l,m}(\Omega_e) = \begin{cases} A_{n,l} j_l(k_{n,l} r_e / a), & r \leq a \\ B_{n,l} k_l(x_{n,l} r_e / a), & r > a \end{cases} \times Y_{l,m}(\Omega_e) \quad (10)$$

де

$$k_{n,l} = a \sqrt{2m_{e1}^* E_{e;n,l}}, \quad x_{n,l} = a \sqrt{2m_{e2}^* (U_0 - E_{e;n,l})}.$$

Енергія електрона $E_{e;n,l}$ та константи $A_{n,l}, B_{n,l}$ знайдено з граничних умов (неперервності хвильової функції і потоку густини ймовірності на межі КТ) та умови нормування. Тут l – орбітальне квантове число, m – магнітне квантове число ($-1 \leq m \leq l$), n – номер розв'язку дисперсійного рівняння при

$$\begin{cases} Y_{f,M}^{f-1,f+1}(r_h, \mathbf{q}_h, \mathbf{j}_h) = R_f^{f-1}(r_h) \Phi_{f,M}^{f-1}(\Omega_h) + R_f^{f+1}(r_h) \Phi_{f,M}^{f+1}(\Omega_h), & f \geq 1; \quad l_h = f-1, f+1; \\ Y_{f,M}^f(r_h, \mathbf{q}_h, \mathbf{j}_h) = R_f^f(r_h) \Phi_{f,M}^f(\Omega_h), & f \geq 1; \quad l_h = f; \\ Y_{0,0}^1(r_h, \mathbf{q}_h, \mathbf{j}_h) = R_0^1(r_h) \Phi_{0,0}^1(\Omega_h), & f = 0; \quad l_h = 1, \end{cases} \quad (11)$$

де введено спінори, що відповідають спіну дірки $j=1$:

$$\Phi_{f,M}^{l_h}(\Omega_h) = \sum_{m_h=-l_h}^{l_h} \sum_{m_j=-j}^j C_{l_h, m_h; j, m_j}^{f, M} Y_{l_h, m_h}(\Omega_h) c_{h, m_j} \quad (12)$$

$f(f+1), l_h(l_h+1), M, m_h, m_j$ у вибраній системі одиниць є власними значеннями операторів $\hat{\mathbf{F}}^2, \hat{\mathbf{L}}_h^2, \hat{\mathbf{F}}_z, \hat{\mathbf{L}}_z, \hat{\mathbf{J}}_z$ для дірки відповідно, c_{h, m_j} – трикомпонентні спінові функції дірки, Y_{l_h, m_h} –

$$Y_{h; n_h, l_h, m_h}(\mathbf{r}_h) = R_{h; n_h, l_h}(r_h) Y_{l_h, m_h}(\Omega_h) c_{h, m_h} = Q_{n_h, l_h} j_{l_h}(k_{h; n_h, l_h} r_h / a) Y_{l_h, m_h}(\Omega_h) \quad (13)$$

$k_{h; n_h, l_h}$ – нулі сферичної функції Бесселя першого роду.

На основі поданих формул проведено обчислення енергетичного спектру електрона та дірки з урахуванням складної структури валентної зони та нехтуючи нею. Для обчислень використано такі

її подано у вигляді добутку радіальної складової, яка виражається сферичними функціями Бесселя першого роду і модифікованими сферичними функціями Бесселя другого роду, та кутовою частиною (сферичні гармоніки):

заданому l .

Хвильову функцію, що є розв'язком рівняння Шредінгера для дірки з гамільтоніаном (5) у сферично-симетричному полі, можна задати добутком власних функцій оператора повного моменту імпульсу $\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{L}}_h + \hat{\mathbf{J}}$ і радіальних функцій. Існують три типи станів [35-36]:

сферичні гармоніки, які є власними функціями оператора $\hat{\mathbf{L}}_h^2$. Тут також використано коефіцієнти Клебша-Жордана $C_{l_h, m_h; j, m_j}^{f, M}$.

Якщо ж знехтувати складною структурою валентної зони і вважати, що $m_{lh} = m_{hh} \equiv m_h^*$, тоді з (6) випливає, що $g_1 = 1/m_h^*, g = 0$. Останнє у свою чергу спричинить те, що гамільтоніан (5) стане тотожним гамільтоніану (8), розв'язки рівняння Шредінгера з яким можна подати у вигляді:

параметри гетеросистеми [28-30]: $g_1 = 1, 71;$

$$g = 0, 62; \quad e_1 = 5, 5; \quad e_2 = 3; \quad m_1^* = 0, 2; \quad m_2^* = 1;$$

$$m_{hh} = 2, 128; \quad m_{lh} = 0, 339; \quad E_g = 2, 56 \text{ eV};$$

$$\Delta_{SO} = 0, 07 \text{ eV}.$$

На рис. 1. подано залежності енергії електрона від радіуса КТ для основного декількох збуджених станів.

Аналогічні обчислення енергії проведено і для діркових станів (рис. 2). Кривою hh позначено енергію основного стану важкої дірки, якщо знехтувати складною структурою валентної зони і для обчислень брати лише масу важкої дірки, тобто $m_{lh} = m_{hh} = 2,128$. Відповідно крива lh – аналогічна енергія основного стану легкої дірки за умови, що $m_{hh} = m_{lh} = 0,339$. Якщо ж враховувати складну структуру валентної зони, то енергію дірки зображено кривими 1–4. Енергія, що позначена кривою 1, відповідає найменшій енергії 1р-стану $Y_{1,M}^1(r_h, q_h, j_h)$ ($f=1, l_h=1, n_f=1$), крива 2 – найменшій енергії змішаного 1sd-стану

$Y_{1,M}^{0,2}(r_h, q_h, j_h)$ ($f=1, l_h=0, 2, n_f=1$), 3 – 1d-стан $Y_{2,M}^2(r_h, q_h, j_h)$ ($f=2, l_h=2, n_f=1$); 4 – змішаний 1pf-стан $Y_{2,M}^{1,3}(r_h, q_h, j_h)$ ($f=2, l_h=1, 3, n_f=1$). Тут n_f – номер розв'язку відповідного дисперсійного рівняння для конкретного стану дірки. Якщо штучно ввести середнє арифметичне значення ефективної маси дірки $m_{average} = (m_{hh} + m_{lh}) / 2 = 1,23$, то енергія дірки зобразиться точковою кривою. З отриманих результатів видно, що похибка енергії основного стану важкої дірки складає близько 51 %, легкої – 206 %, «середньої арифметичної» 16 % порівняно з найменшою енергією дірки з урахуванням складної структури валентної зони.

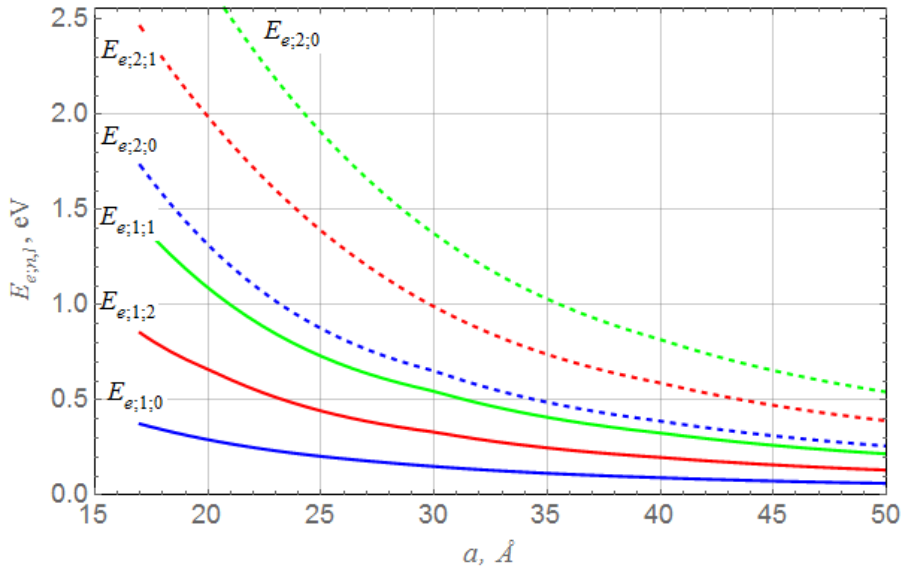


Fig. 1. The energy of an electron in a spherical CT. Energy 1s-, 1p-, 1d-state indicated by solid curves and energy 2s-, 2p-, 2d-states - dashed. S-energy states are marked in blue, p-states - red, d-states - green.

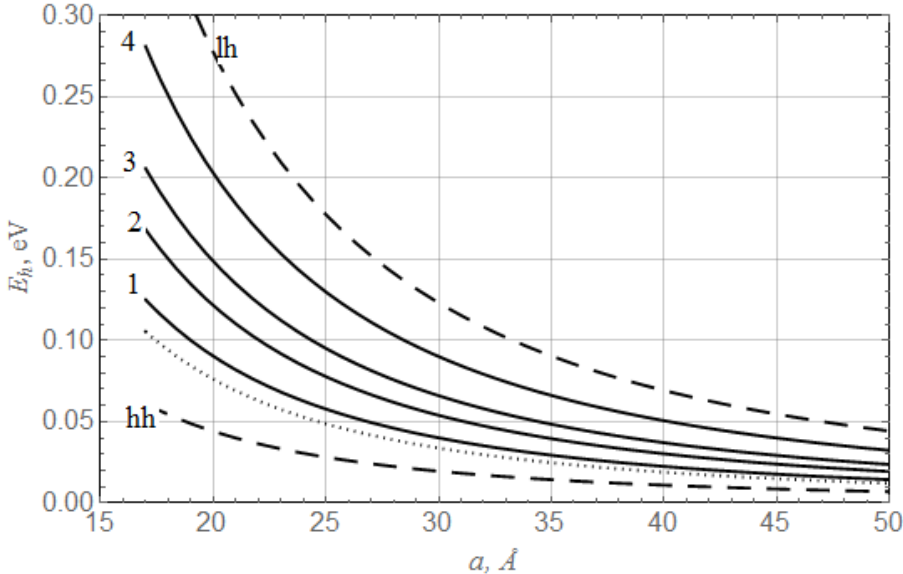


Fig. 2. Energy holes given the complex structure of the valence band (solid curves) and ignoring her (dashed curves).

III. Екситонні стани

Для обчислення хвильової функції та енергії екситона для найнижчих станів використано теорію збурень. Хвильову функцію електрона в 1s-стані

($l = 0, n = 1, m = 0$) записано у такій формі:

$$Y_{e;1,0,0}(\mathbf{r}_e) = R_{e;1,0}(r_e) Y_{0,0}(\Omega_e), \quad (14)$$

а дірки у змішаному 1sd-стані з квантовими числами ($f = 1, l_h = 0, 2, n_f = 1, M = 0, \pm 1$) – у такій:

$$Y_{1,M}^{0,2}(r_h, \mathbf{q}_h, \mathbf{j}_h) = R_1^0(r_h) \Phi_{1,M}^0(\Omega_h) + R_1^2(r_h) \Phi_{1,M}^2(\Omega_h) \quad (15)$$

Тоді для малих розмірів КТ хвильову функцію екситона можна подати у вигляді добутку електронної та діркової функцій:

$$Y_M(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = Y_e(\mathbf{r}_e) Y_{1,M}^{0,2}(r_h, \mathbf{q}_h, \mathbf{j}_h) \quad (16)$$

Енергія електрон-діркової пари без врахування кулонівської та обмінної взаємодії є 3-кратно виродженою. Тому для знаходження повної енергії екситона та відповідних хвильових функцій

використано теорію збурень для вироджених станів. Тоді хвильову функцію екситона нульового наближення вибрано у вигляді лінійної комбінації вироджених функцій:

$$Y_{ex} = \sum_M C_M Y_M(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h). \quad (17)$$

Підстановкою (17) у (1) можна отримати систему рівнянь:

$$\sum_M C_M \left\{ (E_e^0 + E_h^0 + E_g - E_{ex}) d_{M'M} + \langle Y_{M'}^+ | W + V_e + V_h | Y_M \rangle \right\} = 0 \quad (18)$$

Обчислення кулонівського матричного елемента для зазначених вище квантових чисел дає результат:

$$\langle Y_{M'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) | W | Y_M(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \rangle = -\frac{1}{e_1} d_{M',M} Q_{M',M} I_{02} - \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \frac{1}{a} d_{M',M} Q_{M',M} = K d_{M',M} Q_{M',M}, \quad (19)$$

де $Q_{M',M} = d_{M',M}$ тільки для $-1 \leq (M', M) \leq 1$, що і виконується у цьому випадку,

$$K = -\frac{1}{e_1} I_{02} - \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \frac{1}{a} \quad (20)$$

$$I_{02} = \int dr_h dr_e r_e^2 r_h^2 |R_{e;1,0}(r_e)|^2 \left(|R_1^0(r_h)|^2 + |R_1^2(r_h)|^2 \right) \begin{cases} \frac{1}{r_e}, & r_h < r_e, \\ \frac{1}{r_h}, & r_h > r_e. \end{cases}$$

Матричні елементи потенціалу самодії визначаються за формулами:

$$\langle Y_{M'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) | V_h + V_e | Y_M(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \rangle = d_{M',M} \left(\int dr_e r_e^2 |R_{e;1,0}(r_e)|^2 V_e(r_e) + \int dr_h r_h^2 \left(|R_1^0(r_h)|^2 + |R_1^2(r_h)|^2 \right) V_h(r_h) \right). \quad (21)$$

Аналогічні обчислення проведено для випадку, коли електрон є в 1s-стані, а дірка у 1p-стані з квантовими числами ($f = 1, l_h = 1, n_f = 1, M = 0, \pm 1$):

$$Y_{1,M}^1(r_h, \mathbf{q}_h, \mathbf{j}_h) = R_1^1(r_h) \Phi_{1,M}^1(\Omega_h). \quad (22)$$

Враховуючи усі знайдені матричні елементи, отримано енергію основного та збудженого станів екситона.

На рис. 3 (а-д) подано результати обчислень. Всюди червоним кольором позначено відповідні енергії, які обчислювалися для стану екситона, коли електрон є у 1s-стані, а дірка – в 1p. Для зручності цей стан екситона позначено 1s-1p. Синім кольором позначено криві, що відповідають енергії 1s-1sd

стану екситона. На рис. 3,а подано енергію екситона, що обчислена враховуючи усі наближення запропонованої моделі. Якщо ж не враховувати поляризаційні поправки, то відповідні енергії подано на рис.3.б. Якщо ще відкинути кулонівську взаємодію, то енергія електрон-діркової пари подано на рис.3.в. Крім того, окремо подано залежність кулонівської енергії (рис. 3,г) та поляризаційних (рис. 3,д) поправок до енергії екситона. Як видно з рис. 3, врахування кулонівської взаємодії між частинками веде до зміни порядку розташування рівнів енергії для радіусів КТ більших 17 Å. Аналогічну зміну порядку екситонних рівнів у КТ CdS отримали автори робіт [24, 37].

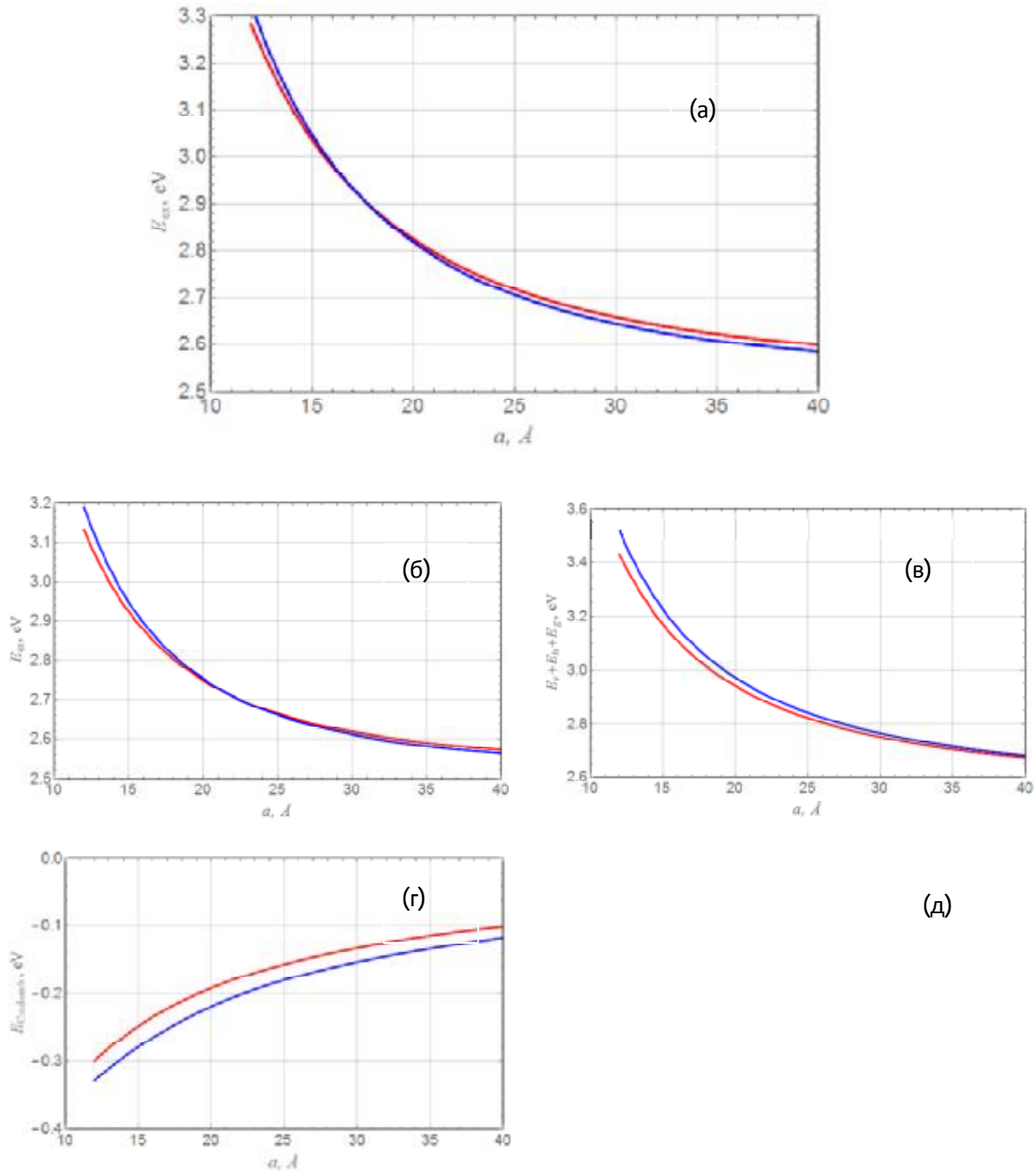


Fig. 3. The energy of an exciton in CT.

Якщо знехтувати складною структурою валентної зони, то отримується похибка по енергії 51% і 206% для важкої і легкої дірки відповідно. Така ж похибка буде і для енергії екситона. Тому з введеною усередненою масою дірки $m_h = m_{hh} \equiv (m_{hh} + m_h) / 2 = 1,23$ похибка до енергії екситона становить не більше 16%.

Для порівняння результатів на рис. 4 подано

енергії основного стану екситона (електрон в 1s- і дірка в 1s-стані) у простій моделі валентної зони (синя штрихова крива) з використанням введеної середньої арифметичної ефективної маси дірки та енергії екситона у моделі 3x3 (сині та червоні криві), які було зображено на рис.3а. Встановлено, що запропонований підхід дає похибку не більше 16% по енергії.

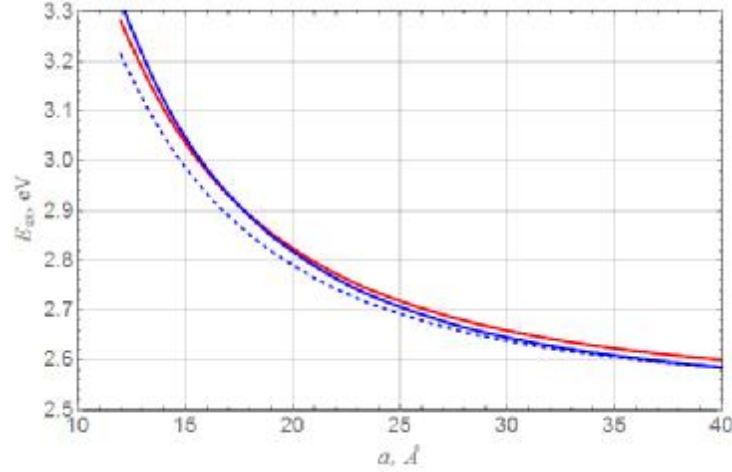


Fig. 4. Energy exciton using a variety of valence band.

Оскільки для діркових станів у моделі 3x3 не враховується спин-орбітальна взаємодія, то у цій моделі неможливо врахувати обмінну взаємодію, яка є причиною резонансного зсуву Стокса. Саме тому врахуємо спин електрона у валентній зоні. Сумарний спин дірки (без врахування макроскопічного руху дірки) був $j = 1$, то з врахуванням спину електрона у валентній зоні, спин дірки буде або $3/2$, або $1/2$. Оскільки стани з моментом $3/2$ лежать ближче до дна валентної зони, то врахуємо лише їх. Сумарний момент імпульсу дірки описувався квантовим числом f . Коли ж врахувати спин електрона у валентній зоні, то сумарний момент імпульсу буде визначатися квантовим числом $g = f + 1/2 \dots |f-1/2|$. Врахуємо вище сказане для основного та першого збудженого станів (11). Тоді хвильову функцію дірки для цих станів запишемо у вигляді:

$$\begin{aligned} |\Psi_{I,m_g}\rangle &= R_1^0(r_h)|3/2, m_g; 0\rangle + R_1^2(r_h)|3/2, m_g; 2\rangle, \\ |\Psi_{II,m_g}\rangle &= R_1^1(r_h)|3/2, m_g; 1\rangle, \end{aligned} \quad (23)$$

де

$$|3/2, m_g, l_h\rangle = \sum_{m_{sh}=-1/2}^{1/2} \sum_{M=-1}^1 C_{1/2, m_{sh}; f, M}^{g, m_g} \Phi_{1, M}^h(\Omega_h) |1/2, m_{sh}\rangle \quad (24)$$

де $|1/2, m_{sh}\rangle$, $C_{1/2, m_{sh}; f, M}^{g, m_g}$ – введена спінова функція

для електрона у валентній зоні і коефіцієнт Клебша-Жордана відповідно. Врахувавши спин електрона у валентній зоні, врахуємо його і у зоні провідності. Тоді хвильова функція електрона для основного стану матиме вигляд:

$$|y_{e, m_{e,s}}\rangle = R_{e,1,0}(r_e) Y_{1,0}(\Omega_e) |1/2, m_{e,s}\rangle \quad (25)$$

У цьому наближенні можна до гамільтоніана (1) додати оператор обмінної взаємодії, що має вигляд:

$$\hat{H}_{exch} = -(2/3)(a_0)^3 E_{exch} d(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) \hat{\mathbf{G}}_e \hat{\mathbf{G}}_h, \quad (26)$$

де a_0 – стала ґратки, $\hat{\mathbf{G}}_e$ – матриці Паулі,

$$E_{exch} = \frac{E_{ST}}{\left(\frac{8}{3p}\right)(a_0/a_{ex})^3}, \quad (27)$$

де E_{ST} та a_{ex} – величина зсуву Стокса та ефективний радіус Бора масивного кристалу відповідно, $E_{ST} = 12 m eV$ [28-30].

Аналогічно до (16)-(17) запишемо хвильову функцію екситона за умови врахування нового повного моменту імпульсу g для дірки і з врахуванням спину електрона у зоні провідності:

$$y_{ex} = \sum_{m_g=-3/2}^{3/2} \sum_{m_{e,s}=-1/2}^{1/2} C_{m_{e,s}, m_g} y_{e, m_{e,s}}(\mathbf{r}_e) \Psi_{w, m_g}(r_h, \mathbf{q}_h, \mathbf{j}_h), \quad (28)$$

де $w = I, II$. Тоді можна отримати обмінну поправку до енергії екситона, яка визначається власними значеннями матриці обмінної взаємодії, що записана на функціях (23) і (25):

$$H_{ex} = A \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & -i\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & -2i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} & 0 & 0 & -i\sqrt{3} & 0 \\ 0 & i\sqrt{3} & 0 & 0 & -\frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2i & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i\sqrt{3} & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2} \end{pmatrix}, \quad (29)$$

де A визначається в залежності від типу діркових станів:

$$A = (2/3)(a_0)^3 E_{exch} \int dr r^2 |R_{e;1,0}(r)|^2 |R_1^0(r_h) + R_1^2(r_h)|^2, \quad w = I, \quad (30)$$

$$A = (2/3)(a_0)^3 E_{exch} \int dr r^2 |R_{e;1,0}(r)|^2 |R_1^1(r)|^2, \quad w = II \quad (31)$$

Діагоналізація матриці (29) дає змогу визначити величину розщеплення рівнів екситона. У цьому підході сумарний момент імпульсу дірки $3/2$, а електрона $1/2$. Тому відповідно енергетичні рівні екситона, які були у цьому підході 8-кратно виродженими, розщеплюються на два: триплетний 5-кратно вироджений рівень з повним значенням кутового моменту 2 і на синглетний 3-кратно вироджений рівень з повним значенням моменту імпульсу 1. Відповідні поправки становлять:

$$\Delta E_t = -\frac{3}{2} A, \quad \Delta E_s = \frac{5}{2} A. \quad (32)$$

A величина розщеплення енергії синглет-триплетного станів визначає енергію зсуву Стокса, яка задається формулою:

$$E_{ST} = \Delta E_s - \Delta E_t = 4A \quad (33)$$

Результати залежності зсуву Стокса від розміру КТ подано на рис. 5. Кривою 1 позначено енергію зсуву Стокса екситона, що утворена s-електронним і p-дірковим станом ($w = II$), а кривою 2 – s-електронним і s-d-дірковим станом ($w = I$).

Як видно з рис. 5 запропоноване наближення, яке передбачає на кінцевому етапі врахування піну електрона у валентній зоні, дає якісну та добру

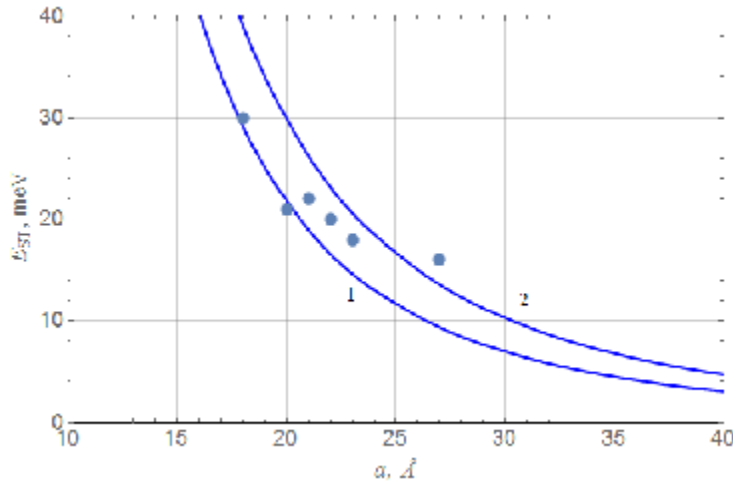


Fig. 5. Energy Stokes shift. The points show the experimental data compiled studies [18-19].

кількісну залежність енергії зсуву Стокса у КТ CdS.

складної структури валентної зони значно відрізняється для випадку її не врахування;

- поляризаційні заряди на поверхні КТ CdS спричиняють збільшення енергії екситона порівняно з їх неврахуванням;

- обчислена енергія зсуву Стокса досить добре якісно, а для окремих радіусів КТ і кількісно, узгоджується з експериментальними даними для КТ CdS.

Висновки

Отже, у цій роботі проведено обчислення енергії екситона у рамках складної моделі валентної зони з урахуванням поляризаційних зарядів на поверхні КТ, це дало змогу встановити, що:

- енергія екситона у КТ CdS з урахуванням

- [1] D.V. Korbutyak, O.V. Kovalenko, S.I. Budzulyak. UFZh 7(1), 48 (2012).
- [2] V.I. Boychuk, I.V. Bilynskyy, O.A. Sokol'nyk, Fizyka i khimiya tverdogo tila 13(3), 586 (2012).
- [3] V.I. Boichuk, I.V. Bilynskyy, R.Ya. Leshko, Condensed Matter Physics 13(1), 13702 (2010).
- [4] V.I. Boichuk, I.V. Bilynskyy, O.A. Sokolnyk, I.O. Shakleina, Condensed Matter Physics 16(3), 33702 (2013).
- [5] A.I. Savchuk, A.H. Voloshchuk, V.I. Fediv, Fizyka i khimiya tverdogo tila 10(1), 144 (2009).
- [6] A.Y. Savchuk, A.H. Voloshchuk, V.I. Fediv, Fizyka i khimiya tverdogo tila 11(1), 176 (2010).
- [7] V.I. Fediv, I.S. Davydenko, A.Y. Savchuk, M.M. Marchenko, T.A. Savchuk, Sensoroelektronika i mikro-systemnitekhnolohiyi (2), 43 (2009).
- [8] A.I. Savchuk, V.I. Fediv, I.M. Grygorashchuk, S.A. Ivanchak, G.Yu. Rudko, E.G. Gule, I.P. Vorona, Proceedings of the International Conference Nanomeeting, Reviews and short notes (Minsk, 2009).P.280.
- [9] V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, Proceedings of the International Conference Nanomeeting, (Minsk, Belarus, 2009). P. 280.
- [10] V.I. Fediv, A.I. Savchuk, G.Yu. Rudko, I.S. Davydenko, T.A. Savchuk, E.G.Gule, S.A. Ivanchak, Proc. of SPIE (7388), 73880 (2009).
- [11] A.I. Savchuk, M.M. Marchenko, T.A. Savchuk, S.A. Ivanchak, V.I. Fediv, I.S. Davydenko, D.I. Ostafiychuk, Sensor Letters 8, 419 (2010).
- [12] A.I. Savchuk, G.Yu. Rudko, V.I. Fediv, A.G. Voloshchuk, E.G. Gule, S.A. Ivanchak, V.V. Makoviy, Phys. Stat. Sol. 7(6), 1510 (2010).
- [13] V.I. Fediv, G.Yu. Rudko, A.I. Savchuk, E.G. Gule, A.G. Voloshchuk, Semiconductor physics, quantum electronics and photoelectronics 15(2), 117 (2012).
- [14] V.I. Fediv, G.Yu. Rudko, A.I. Savchuk, E.G. Gule, I.S. Davydenko, O.I. Olar,- K.S. Volkov, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics 17(1), 46 (2014).
- [15] V.I. Fediv, G.Yu. Rudko, A.I. Savchuk, E.G. Gule, I.S. Davydenko, Functional materials 21(2), 220 (2014).
- [16] G.Yu. Rudko, V.I. Fediv, A.I. Savchuk, E.G. Gule, I.P. Vorona, V.V. Nosenko, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics 17(3), 222 (2014).
- [17] D.V. Korbutyak, S.V. Tokarev, S.I. Budzulyak, A.O. Kuryk, V.P. Klad'ko, Yu.O. Polishchuk, O.M. Shevchuk, H.A. Il'chuk, V.S. Tokarev, Fiz. i khim. tverd. tila 14(1), 222 (2013).
- [18] M. Chamarro, M. Dib, V. Voliotis, A. Filoramo, P. Roussignol, T. Gacoin, J. P. Boilot, C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, Phys. Rev. B 57, 3729 (1998).
- [19] Z. Yu, J. Li, D. B. O'Connor, L. W. Wang, P. F. Barbara. J. Large, Nanocrystals Phys. Chem. B 107, 5670 (2003).
- [20] V.I. Boichuk, I.V. Bilynskyy, R.Ya. Leshko, L.M. Turyanska, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 44(2), 476 (2011).
- [21] V.A. Holovats'kyi, I.B. Frankiv, Zhurnal fizychnykh doslidzhen' 16(1), 1706 (2012).
- [22] V.I. Boichuk, I.V. Bilynskyy, R.Ya. Leshko, L.M. Turyanska, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 54, 281 (2013).
- [23] V.A. Holovatsky, O.M. Makhanets, O.M. Voitsekhivska, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 41(8), 1522 (2013).
- [24] D. O. Demchenko, Lin-Wang Wang, arXiv:cond-mat/0603563v1 [cond-mat.mtrl-sci] 21 Mar 2006.
- [25] A.I. L. Efros and M. Rosen, Physical Review B 54(7), 4843 (1996).
- [26] I.M. Kupchak, D.V. Korbutyaktain., ZhFD 14(2), 2101 (2010).
- [27] V.I. Boichuk, I.V. Bilynskyy, I.O. Shakleina, I. Kogoutiuk, Physica E 43, 161 (2010).
- [28] Yu. M. Sirenko, J.-B. Jeon, K. W. Kim, M. A. Littlejohn, and M. A. Stroschio, Phys. Rev. B 53, 2527 (1995).
- [29] Jian-Bai Xia and Jingbo Li., Phys. Rev. B 60, 11540 (1999).
- [30] P. Lawaetz, Phys. Rev. B 4, 3460 (1971).
- [31] V.N. Abakumov, V.Y. Perel', Y.N. Yassyevych (Peterburhskyy ynstitut yadernoy fizyky ym. B.P. Konstantynovna RAN, S.-Peterburh, 1997).
- [32] V.I. Boychuk, R.Yu. Kubay, H.M. Hodovanets', I.S. Shevchuk, ZhFD 10(3), 220 (2006).

- [33] A. Abramowich, I.A. Stegun (U.S. Government Printing Office, Washington DC, 1964).
- [34] Н. Korn. Spravochnyk po matematyke (dlya nauchnykh rabotnykov y ynzhenyrov) (Nauka, Moskva, 1974).
- [35] A. Baldereshi, Nunzio O. Lipari, Phys. Rev. B. 8, 2697 (1973).
- [36] A.S. Moskalenko, J. Berakdar and other, Phys. Rev. B. 76(8), 085427 (2007).
- [37] L. W. Wang and A. Zunger, J. Phys. Chem. B 102, 6449, (1998).

V.I. Boichuk, R.Ya. Leshko, O.A. Sokolnyk

The Influence of Electron-Hole Exchange Interaction of Colloidal CdS Quantum Dots on the Value of the Resonant Stokes Shift

*82100, Lviv Region, Drohobych, Stryiska St., 3, Ivan Franko Drohobych State Pedagogical University,
e-mail: leshkoroman@gmail.com*

On the basis of the model of the multiband valence band the exciton energy was calculated in the CdS nanocrystals as a function of quantum dot radius. The dependence of the resonance Stokes shift was analyzed and the comparison with the corresponding experimental data were provided.

Keywords: quantum dot, energy spectrum, optical transitions, the absorption coefficient, Stokes shift.