

ЗСУВ СТОКСА У КВАНТОВИХ ТОЧКАХ CdTe

І. М. Купчак¹, Д. В. Корбутяк¹, С. М. Калитчук¹, Ю. В. Крюченко¹, А. Й. Шкретій²

¹ *Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 45, Київ, Україна, 03028,*

² *Університет Онтаріо, Інститут технологій, Ошава, Онтаріо, Канада
(Отримано 22 лютого 2010 р.)*

Експериментально досліджено спектри поглинання та фотолюмінесценції квантових точок (КТ) CdTe, що є в колоїдному розчині та в полімерній матриці, побудовано теоретичну модель резонансного (за рахунок синглет-триплетного розщеплення станів “яскравих” і “темних” екситонів) та нерезонансного (за рахунок екситон-фононної взаємодії і дисперсії КТ за розмірами) зсувів Стокса. Розраховано залежності зсуву Стокса від середнього розміру КТ, величини дисперсії КТ за розмірами, характеристик фононного спектра та величини потенціального бар'єра для носіїв заряду на гетеромержі КТ-навколишнє середовище. Показано, що для колоїдних КТ CdTe із середніми розмірами від 3.1 нм до 1.8 нм теоретично розраховані величини зсуву Стокса досить близькі до експериментально отриманих величин у діапазоні від 170 до 200 меВ у вигляді енергетичної відстані між максимумами смуг поглинання та фотолюмінесценції. Для пояснення гігантського зсуву Стокса ~ 0.6 еВ в КТ CdTe, інкорпорованих у полімерну матрицю полідіалілдиметиламоній хлориду (ПДДА), висунуто припущення про утворення додаткових інтерфейсних станів, що беруть участь у поглинанні світла.

Ключові слова: зсув Стокса, оптичне поглинання, фотолюмінесценція, телурид кадмію, квантові точки, раманівські спектри.

PACS number(s): 73.20.Mf, 73.21.La, 78.67.Hc, 78.30.Fs

I. ВСТУП

Зсув смуг фотолюмінесценції (ФЛ) щодо спектра поглинання, відомий як зсув Стокса, є однією з важливих характеристик оптичних властивостей напівпровідників. Якщо в об'ємних напівпровідниках природа такого зсуву досить добре вивчена, то для квантово-розмірних структур однозначного пояснення досі не знайдено. Враховуючи той факт, що, наприклад, у квантових точках CdTe діаметра $D \sim 2$ нм цей зсув може досягати 200 меВ [1], тобто на декілька порядків перевищувати відповідні об'ємні значення, важливість дослідження природи зсуву Стокса в таких структурах не викликає сумнівів.

Зсув Стокса в напівпровідникових КТ досліджують як експериментально [1–3], так і теоретично [4,5]. У системах із прямозонними напівпровідниковими КТ, такими, як колоїдні розчини КТ, зсув Стокса, а саме, його нерезонансну компоненту, пояснюють розподілом КТ за розмірами. Це пов'язано з тим, що положення максимуму смуги ФЛ в цьому випадку формується в основному випромінюванням нанокристалів (НК) найбільших у розподілі розмірів. При цьому кількість станів в НК, у які можливе збудження носіїв заряду зовнішнім світлом (з наступним переходом збуджених електронів і дірок на відповідні найнижчі енергетичні рівні розмірного квантування і їх випромінювальною рекомбінацією з цих основних енергетичних рівнів), пропорційна об'єму нанокристалів D^3 , а повна сила осцилятора переходу в ці стани практично не залежить від розміру НК [6]. Водночас, енергетичне положення першого піку в спектрі поглинання в основному визначається розподілом НК за розмірами і відповідає НК середнього (домінуючого) розміру.

Ця різниця між енергетичними положенням максимуму смуги ФЛ і першого піка в спектрі поглинання якраз і є зсувом Стокса.

Однак зсув Стокса спостерігається також при збудженні системи КТ з дуже малою дисперсією за розмірами. У цьому випадку нерезонансна компонента виключена, а отже маємо резонансний зсув Стокса. Такий зсув пояснюють існуванням “темних” і “яскравих” екситонів [6], які отримують унаслідок розщеплення основного екситонного стану електрон-дірковою обмінною взаємодією. Тоді “темним” основним станом є спіновий триплет, який недозволений для оптичних переходів, а “яскравим” — синглетний стан. У результаті поглинання відбувається в дозволеному “яскравому” стані, а випромінювання, відповідно, — з нижчого за енергією “темного” стану.

Іншим поясненням виникнення зсуву Стокса є локальні стани на поверхні КТ [7,8]. Вони можуть формуватися внаслідок неякісної пасивації обірваних зв'язків зовнішніх атомів. Зокрема, в роботі [8] при дослідженні колоїдних розчинів КТ CdSe, що характеризуються певною дисперсією розмірів КТ, повністю відсутня нерезонансна компонента зсуву Стокса, яка повинна була б виникати внаслідок розкиду за розмірами КТ. Тому автори припустили, що, крім дозволених і заборонених екситонних переходів, існує інша причина зсуву, пов'язана зі станами на поверхні КТ. Зрозуміло, що зі зменшенням розмірів КТ зростає кількість поверхневих атомів щодо об'єму КТ, тому поверхневі стани, утворені обірваними зв'язками, повинні відігравати важливу роль у формуванні енергетичних властивостей системи.

Сама технологія виготовлення колоїдних розчинів квантових точок передбачає використання пасивато-

рів [9], і залежно від вибору пасиватора отримують КТ різного розміру та з різними характеристиками гетероінтерфейсу на межі розділу середовищ КТ оточення. Тому сам матеріал оточення (діелектрик) також може впливати на енергетичні й оптичні властивості систем як за рахунок формування потенціальних бар'єрів певної скінченної висоти для носіїв заряду, так і за рахунок ефекту діелектричного підсилення кулонівської електрон-діркової взаємодії [10,11]. Слід очікувати, що згадані ефекти також будуть впливати і на величину зсуву Стокса. Тому в цій роботі ми досліджуємо залежність величини зсуву Стокса в колоїдних розчинах нанокристалів CdTe сферичної форми від їхнього розміру та характеристик діелектричної матриці у випадку їх інкорпорування в такі матриці.

II. ЕКСПЕРИМЕНТ

Нанокристали CdTe, стабілізовані TGA (тіогліколева кислота) та L-cys (L-цистеїн), вирощені у водному розчині при кімнатній температурі, з використанням стандартного методу [12,13]. Для синтезу НК CdTe брали реактиви: CdCl₂ “х.ч.”; тіогліколева кислота 98+% “Aldrich”, L-цистеїн 99.2+% (“Сфера Сім”); 0.1 М NaOH “ч.”; 0.1 М розчин HCl “ч.”; телур марки ТВ-4; дейонізована вода з питомим опором 18 МОм. Осадження полімерних плівок з НК CdTe базувалося на технології послідовної пошарової адсорбції протилежно заряджених компонент на поверхні субстрату [14,15]. Як полікатионний складник композитних плівок використано поліелектроліт полідіалілдиметиламоній хлорид (ПДДА) “Aldrich”.

Характеризацію НК CdTe проводили вимірюванням спектрів ФЛ та поглинанням при кімнатній температурі. Збуджували ФЛ He-Cd лазером із довжиною хвилі 325.0 нм і потужністю 10 мВт. Реєстрували сигнал ФЛ за допомогою установки на основі спектрометра МДР-23, оснащеного фотопомножувачем ФЕУ-100.

На рис. 1 показані типові спектри оптичного поглинання (справа) і фотолюмінесценції (ФЛ) (зліва) синтезованих НК CdTe з різним процентним співвідношенням стабілізаторів TGA і L-cys. Спектр ФЛ складається з відносно вузької лінії, яка зумовлена рекомбінацією екситонів в НК [16]. Енергетичне положення максимуму екситонної лінії ФЛ при кімнатній температурі для різних зразків було в інтервалі 2.1÷2.4 еВ. Оцінювали середні розміри НК на основі спрощеної моделі, вважаючи, що розподіл НК за розмірами описується функцією Гаусса, положення максимуму смуги поглинання визначає середній радіус НК, а її напівширина характеризує дисперсію розмірів НК [17]. У результаті отримано середні значення діаметрів НК для відповідних співвідношень TGA:L-cys: 1.8 нм для TGA:L-cys = 100:1; 2.4 нм для TGA:L-cys = 50:50 і 3.1 нм для TGA:L-cys = 0:100, які узгоджуються із залежністю енергії максимуму першої смуги поглинання від розміру НК, наведеної у роботі [18].

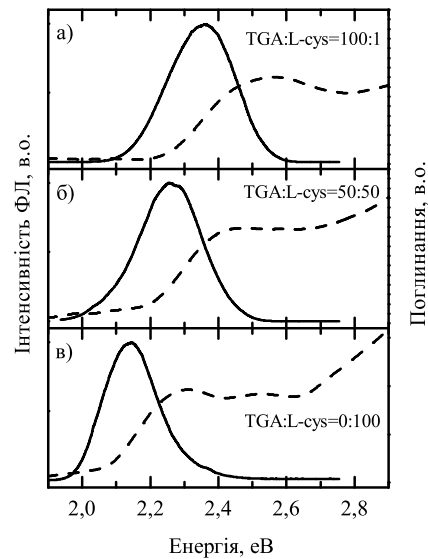


Рис. 1. Спектри ФЛ і поглинання НК CdTe залежно від співвідношення молярних концентрацій стабілізаторів TGA : L-cys.

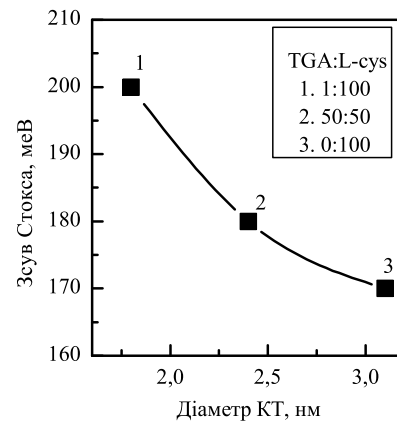


Рис. 2. Залежність зсуву Стокса від розмірів НК CdTe.

№ зр.	Δ_{st} , eV	d, нм	Фактор Хуанга-Ріс, S
1	0.20	1.8	4.7
2	0.18	2.4	4.2
3	0.17	3.1	4.0

Таблиця 1. Залежність фактора Хуанга-Ріс від розмірів НК CdTe.

Зі спектрів ФЛ та оптичного поглинання НК CdTe визначено величину зсуву Стокса залежно від розмірів НК (рис. 2). Зі зменшенням розмірів НК від 3.1 нм до 1.7 нм зсув Стокса збільшується від 0.17 еВ до 0.20 еВ, що пояснюється зростанням електрон-фононної взаємодії (таблиця 1). Фактор Хуанга-Ріс, який характеризує ступінь електрон-фононної взаємодії, визначений із формули: $\Delta E_{ST} = 2S \cdot \hbar\omega_{LO}$. Отже, зі зменшенням розмірів НК ступінь електрон-фононної взаємодії зростає. Ця залежність зсуву

Стокса від розмірів НК якісно узгоджується із залежністю, наведеною для НК CdSe [19] та для НК CdS [20].

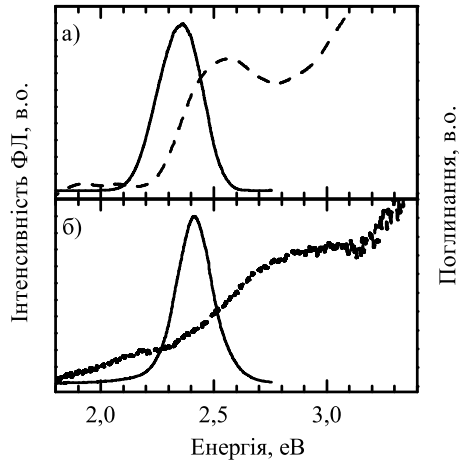


Рис. 3. Спектри ФЛ і поглинання НК CdTe: а) в колоїдному розчині, б) в полімері.

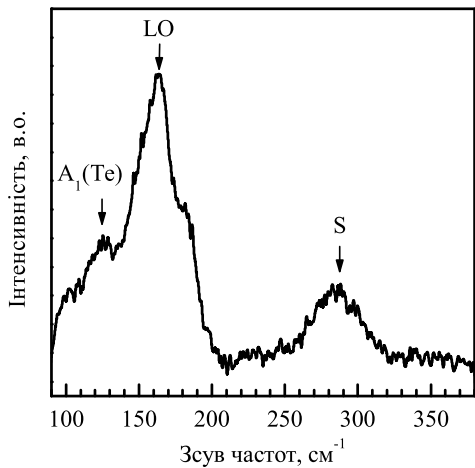


Рис. 4. Спектри раманівського розсіювання НК CdTe в полімерній матриці.

На рис. 3 продемонстровано спектри ФЛ і поглинання НК CdTe, інкорпорованих у полімерну матрицю ПДДА порівняно з вихідним колоїдним розчином НК CdTe. Енергетичне положення максимуму ФЛ практично не змінюється, напівширина лінії ФЛ для НК в полімерних матрицях є дещо вужчою, що свідчить про менший розкид за розмірами НК, інкорпорованих у діелектричну матрицю ПДДА. Що стосується зсуву Стокса, то при перенесенні НК з колоїдного розчину в полімерну матрицю він збільшується з 0.23 до 0.61 eV.

На рис. 4 наведено результати дослідження спектра раманівського розсіювання НК CdTe в полімерній матриці ПДДА. Відомо, що для об'ємного CdTe положення смуг поздовжнього оптичного (LO) та поперечного оптичного (TO) фононів — 169 cm^{-1} та 141 cm^{-1} відповідно [21].

У спектрі раманівського розсіювання досліджуваного зразка НК CdTe в полімерній матриці ПДДА положення смуги LO (164 cm^{-1}) зміщена в низькочастотну область щодо значень об'ємного CdTe на $\sim 5 \div 14 \text{ cm}^{-1}$ внаслідок ефекту просторового обмеження оптичних фононів [22]. Широка смуга слабкої інтенсивності при 127 cm^{-1} відповідає власним коливанням A_1 симетрії для телуру, які характерні для полікристалічної структури з малими розмірами кристалічної області [23]. У спектрі також проявляється додаткова смуга з частотним положенням $\sim 287 \text{ cm}^{-1}$, природа якої невідома. Оскільки в спектрі раманівського розсіювання полімеру ця смуга відсутня, то вона може бути зумовлена наявністю межі поділу квантова точка — полімер.

III. ТЕОРІЯ

Розглянемо сферично-симетричну квантову точку (матеріал 1) радіуса R , розташовану в діелектричному середовищі (матеріал 2). Параметрами розрахунку є величини розривів зон валентної U_h і провідності U_e на гетеромежі КТ — діелектрик та ширина забороненої зони E_g матеріалу 1. Будемо вважати, що матеріал 1 характеризується діелектричною сталою ϵ_1 , ефективними масами електрона m_{e1} , важкої й легкої дірки m_{hh1} та m_{hl1} відповідно. Аналогічні параметри діелектричної матриці навколо КТ позначимо як ϵ_2 , m_{e2} , m_{hh2} та m_{hl2} . Екситонні стани будемо шукати як розв'язок наступного рівняння Шредингера:

$$[H^e + H^h + U_s(r_e) + U_s(r_h) + U_c(r_e) + U_v(r_h) + U_{eh}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) + H^{\text{exch}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)]\Phi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = [E_x - E_g]\Phi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h). \quad (1)$$

У цьому рівнянні H^e і H^h — електронний і дірковий оператори кінетичної енергії для електрона й дірки, $H^{\text{exch}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ — оператор електрон-діркової обмінної взаємодії, потенціальні енергії $U_s(r_e)$ та $U_s(r_h)$ описують самодію електрона й дірки в полі сил власних зображень, яке виникає внаслідок поляризації гетероінтерфейсу, складники потенціальної енергії U_c та U_v описують енергетичні ями для електронів і дірок, що утворюються внаслідок розривів зон провідності та валентної на гетеромежі:

$$U_{c(v)}(r) = \begin{cases} 0, & r < R \\ U_{e(h)}, & r > R \end{cases}, \quad (2)$$

$U_{eh}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$ описує кулонівську взаємодію між електроном і діркою, включаючи як пряму, так і непряму (взаємодію електрона із зображенням дірки та дірки із зображенням електрона), і знаходиться з розв'язку рівняння Пуассона $\nabla_{\mathbf{r}} \cdot [\epsilon(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] = 4\pi e^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, де $\epsilon(\mathbf{r})$ — діелектрична проникливість. У першому наближенні $\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon_1$ всередині КТ і $\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon_2$ поза її межами. Коли і електрон, і дірка є всередині квантової точки, тобто коли і $r' < R$, і $r < R$, маємо

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{e^2}{\epsilon_2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{e^2 (\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\epsilon_1 R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)}{\epsilon_1 l + \epsilon_2 (l+1)} \left(\frac{rr'}{R^2}\right)^l P_l(\cos(\Omega_{\mathbf{r}\mathbf{r}'})). \quad (3)$$

Коли і електрон і дірка є зовні квантової точки в області бар'єра, тобто коли і $r' > R$, і $r > R$, то відповідний вираз має вигляд

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{e^2}{\epsilon_2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{e^2 (\epsilon_1 - \epsilon_2)}{\epsilon_1 R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l)}{\epsilon_1 l + \epsilon_2 (l+1)} \left(\frac{R^2}{rr'}\right)^{l+1} P_l(\cos(\Omega_{\mathbf{r}\mathbf{r}'})). \quad (4)$$

Нарешті, якщо електрон і дірка по різні боки від гетеромежі, то

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{e^2}{\bar{\epsilon}_2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{e^2}{r_>} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l}{\epsilon_1 l + \epsilon_2 (l+1)} \left(\frac{r_<}{r_>}\right)^l P_l(\cos(\Omega_{\mathbf{r}\mathbf{r}'})), \quad (5)$$

де $\bar{\epsilon} = (\epsilon_1 + \epsilon_2)/2$, $P_l(x)$ — поліноми Лежандра, радіальні координати $r_>$ і $r_<$ є найбільшим і найменшим із координат r і r' відповідно. Перший доданок у правих частинах формул (3)–(5) — кулонівська енергія взаємодії електрона й дірки, розташованих у середовищі з ефективною діелектричною сталою ϵ_1 , ϵ_2 або $\bar{\epsilon}$, тоді як другий доданок є відповідним складником електростатичного поля сил зображень, що виникає внаслідок поляризації цими зарядами гетеромежі КТ — навколишнє середовище.

Потенціальну енергію самої заряду в полі сил власних зображень, яке виникає внаслідок поляризації гетероінтерфейсу, можна отримати з виразів (3) і (4), якщо покласти $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$, змінити знак і помножити на 1/2:

$$U_s(r) = \frac{e^2}{2R} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l+1}{\epsilon_1 l + \epsilon_2 (l+1)} \left(\frac{r}{R}\right)^{2l} \quad \text{для } r < R \quad (6)$$

$$U_s(r) = \frac{e^2}{2R} \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l}{\epsilon_1 l + \epsilon_2 (l+1)} \left(\frac{R}{r}\right)^{2(l+1)} \quad \text{для } r > R. \quad (7)$$

Зазначимо, що перший доданок у правих частинах виразів (3) і (4) при цьому не має фізичного змісту, тому у вирази (6) і (7) не входить. Хвильову функцію екситона в нульовому наближенні будемо шукати в найпростішому вигляді

$$\Phi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \Psi_e(\mathbf{r}_e) \Psi_h(\mathbf{r}_h). \quad (8)$$

Зрозуміло, що для точнішого опису екситонних станів у вираз (8) треба вводити кореляційну функцію на зразок $\exp(-\alpha |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|)$, однак така функція дасть найбільшу поправку в енергію зв'язку екситона. Слід очікувати, що в різних станах тонкої структури екситона ця поправка буде приблизно однаковою і при порівнянні енергій різних станів тонкої структури особливої ролі не відіграє. У загальному випадку хвильові

функції електрона чи дірки формуються станами всіх зон, включених у розрахунок. Як правило, розрахунки можуть включати зону провідності, валентну зону й зону, відщеплену спін-орбітальною взаємодією, що в результаті дає гамільтоніан розмірністю 8×8 . У випадку CdTe, де ширина забороненої зони $E_g = 1.6$ eV, а спін-орбітальна взаємодія досить сильна (відщеплена зона зсунута на $\Delta E = 0.95$ eV), можна зробити ряд спрощень. Зокрема можна враховувати зону провідності й відщеплену зону як достатньо віддалені від валентної і таким чином знехтувати анізотропним змішуванням хвильових функцій відповідних станів у модельному гамільтоніані через віддалені зони. У межах сферичного наближення $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -методу для напівпровідникового нанокристала з кубічною структурою ґратки основний стан електрона є двічі вироджений за спіном $1S_{1/2}$ стан, що описується хвильовою функцією [11]:

$$\Psi_e(\mathbf{r}) = R_e(r) Y_{00}(\theta, \phi) |S\alpha\rangle, \quad (9)$$

де радіальна частина

$$R_e(r) = C_e \left\{ \Theta(R-r) j_0(k_e r) + \Theta(r-R) \frac{j_0(k_e R)}{h_0(\lambda_e R)} h_0(\lambda_e r) \right\}, \quad (10)$$

$|S\alpha\rangle$ — функція Блоха зони провідності, $\alpha = \uparrow (\downarrow)$ — проекція спіну електрона, $S_z = \pm \frac{1}{2}$, j_l та h_l — сферичні функції Бесселя та Ханкеля відповідно, \hbar — стала Планка, хвильові числа $k_e^2 = 2m_{e1}E_e/\hbar^2$, $\lambda_e^2 = 2m_{e2}(U_e - E_e)/\hbar^2$. $\Theta(x)$ є ступінчастою тета-функцією, константу C_e знаходимо з додаткової умови нормування $\int_0^\infty r^2 R_e^2(r) dr = 1$.

Відповідний найнижчий енергетичний рівень електрона E_e обчислюємо з дисперсійного рівняння [11]

$$\frac{k_e}{m_{e1}} \frac{j_1(k_e R)}{j_0(k_e R)} = \frac{\lambda_e}{m_{e2}} \frac{h_1(\lambda_e R)}{h_0(\lambda_e R)}, \quad (11)$$

що є наслідком умов неперервності хвильової функції та густини потоку на гетеромежі.

Діркові стани валентної зони Γ_8 описуємо функціями $|J, J_z\rangle$, що є прямими добутками функцій Блоха $|I, I_z\rangle$ у вершині валентної зони зі значенням орбітального моменту $I = 1$ та спінових функцій $|S, S_z\rangle$ зі значенням спіну $S = \frac{1}{2}$, $|J, J_z\rangle = |I, I_z\rangle |S, S_z\rangle$:

$$\begin{aligned} \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (x + iy) \uparrow, \\ \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{i}{\sqrt{6}} [(x + iy) \downarrow - 2z \uparrow] \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (x - iy) \downarrow, \\ \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{i}{\sqrt{6}} [(x - iy) \uparrow + 2z \downarrow], \end{aligned} \quad (12)$$

де ефективний спін J дірки (повний орбітальний момент руху дірки в Блохівських станах) дорівнює $J = I + S$.

При введенні додаткового модельного потенціалу за рахунок розриву зон провідності й валентної зони на межі розділу середовищ хвильові функції діркових станів матимуть вигляд

$$H_{\frac{3}{2}} = \begin{vmatrix} E_v^i - \gamma_1 \frac{K^2}{2} & \gamma_2 K^2 & 0 & 0 \\ \gamma_2 K^2 & E_v^i - \gamma_1 \frac{K^2}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_v^i - (\gamma_1 - \frac{8}{5}\gamma_2) \frac{K^2}{2} & \frac{6}{5}\gamma_2 \frac{K^2}{2} \\ 0 & 0 & \frac{6}{5}\gamma_2 \frac{K^2}{2} & E_v^i - (\gamma_1 + \frac{8}{5}\gamma_2) \frac{K^2}{2} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} H_{L=0,2} & 0 \\ 0 & H_{L=1,3} \end{vmatrix} \quad (14)$$

У виразі (14) γ_1, γ_2 — параметри Латінжера (у сферичному наближенні $\gamma_1 = \gamma_2$), $E_v^{I,II}$ — положення вершин валентної зони матеріалу 1 і 2 (у наших позначеннях із позитивним напрямком осі енергій для дірок, направленим усередину валентної зони, $E_v^I = 0$ і $E_v^{II} = U_h$), K — оператор імпульсу. Розв'язками рівняння Шредингера для дірки з гамільтоніаном (14) в новому базисі, що діагоналізує цей гамільтоніан, є хвильові функції

$$\Psi_{M_z}(\mathbf{r}) = \sum_{l,m,J_z} \langle J, J_z; j, m | M, M_z \rangle |J, J_z\rangle R_l(r) Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad (15)$$

де $\langle J, J_z; j, m | M, M_z \rangle |J, J_z\rangle$ — коефіцієнти Клебша–Гордона. Гамільтоніан (14) має блочно-діагональну форму, і його блоки відповідають парним ($H_{L=0,2}$) і непарним ($H_{L=1,3}$) станам. Зрозуміло, що основним станом є саме парний, який містить компоненту s -типу:

$$\begin{aligned} \Psi_{M_z}(\mathbf{r}) &= \sum_{l=0,2} R_l(r) \\ &\times \sum_{J_z=-J}^J \langle J, J_z; l, M_z - J_z | M, M_z \rangle |J, J_z\rangle Y_{l, M_z - J_z}(\theta, \phi). \end{aligned} \quad (16)$$

$$\Psi_h(\mathbf{r}) = \sum_{J, J_z} |J, J_z\rangle \psi_{J, J_z}(\mathbf{r}), \quad (13)$$

де $\psi_{J, J_z}(\mathbf{r})$ — огибаюча функція. У межах сферичного наближення $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -методу для оператора кінетичної енергії дірок сума орбітального моменту J внутрішнього руху дірок, що описується функціями Блоха та їх спіновим станом, й орбітального моменту огибаючої функції L , $M = J + L$ має бути константою руху [24]. У базисі власних значень M^2 та M_z гамільтоніан у точці Γ_8 зони Бріллюена для дірок має блочно-діагональну структуру і складається з блоків H_{MM_z} . Оскільки стани з різними значеннями повного моменту не змішуються, кожен блок H_{MM_z} можна розглядати окремо.

Як показано у [25], блок гамільтоніана H_{MM_z} зі значенням моменту $M = \frac{1}{2}$ та його проєкціями $M_z = \pm \frac{1}{2}$ не може бути відповідальним за основний стан, бо не містить жодної компоненти із симетрією s -типу і крім того, включає лише легкі дірки. Важкі дірки, як і компонента s -типу, з'являються в блоці гамільтоніана зі значенням моменту $M = \frac{3}{2}$ та його проєкціями $M_z = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$:

Радіальні функції $R_0(r)$ та $R_2(r)$ мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} R_0(r) &= \Theta(r - R) [A j_0(k_{hh} r_h) + B j_0(k_{lh} r_h)] + \\ &+ \Theta(R - r) [C h_0(\lambda_{hh} r_h) + D h_0(\lambda_{lh} r_h)], \\ R_2(r) &= \Theta(r - R) [A j_2(k_{hh} r_h) - B j_2(k_{lh} r_h)] + \\ &+ \Theta(R - r) [C h_2(\lambda_{hh} r_h) - D h_2(\lambda_{lh} r_h)], \end{aligned} \quad (17)$$

при умові нормування

$$\int [R_0^2(r) + R_2^2(r)] r^2 dr = 1, \quad (18)$$

де $k_\alpha^2 = 2m_\alpha (E_h - E_v^I) / \hbar^2$, $\lambda_\alpha^2 = 2m_\alpha (E_v^{II} - E_h) / \hbar^2$, маса важкої дірки $m_{hh} = 1/(\gamma_1 - 2\gamma_2)$, маса легкої дірки $m_{lh} = 1/(\gamma_1 + 2\gamma_2)$, E_h — енергія діркового стану у квантовій точці. Коефіцієнти, що входять у функції (17), знаходять стандартним способом, прирівнявши хвильові функції та їхні потоки зсередини і ззовні на гетеромежах “квантова точка — оточення”; у результаті отримуємо систему алгебраїчних рівнянь на коефіцієнти A, B, C, D . Вимагаючи нетривіальних розв'язків цієї системи, одержуємо дисперсійне рівняння для дозволених енергетичних рівнів діркових станів у вигляді:

$$\begin{vmatrix} j_0(k_{hh}r_h) & j_0(k_{lh}r_h) & h_0(\lambda_{hh}r_h) & h_0(\lambda_{lh}r_h) \\ j_2(k_{hh}r_h) & -j_2(k_{lh}r_h) & h_2(\lambda_{hh}r_h) & -h_2(\lambda_{lh}r_h) \\ \frac{1}{m_{hh1}} \frac{d}{dr_h} j_0(k_{hh}r_h) & \frac{1}{m_{lh1}} \frac{d}{dr_h} j_0(k_{lh}r_h) & \frac{1}{m_{hh2}} \frac{d}{dr_h} h_0(\lambda_{hh}r_h) & \frac{1}{m_{lh2}} \frac{d}{dr_h} h_0(\lambda_{lh}r_h) \\ \frac{1}{m_{hh1}} \frac{d}{dr_h} j_2(k_{hh}r_h) & -\frac{1}{m_{hh1}} \frac{d}{dr_h} j_2(k_{lh}r_h) & \frac{1}{m_{hh2}} \frac{d}{dr_h} h_2(\lambda_{hh}r_h) & -\frac{1}{m_{lh2}} \frac{d}{dr_h} h_2(\lambda_{lh}r_h) \end{vmatrix} = 0. \quad (19)$$

У результаті в нульовому наближенні хвильову функцію екситона в найнижчому енергетичному стані ($1S_{3/2}1S_{1/2}$) можна записати так:

$$|S_z, M_z\rangle = \Phi_{s_z, M_z}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \Psi_{s_z}(\mathbf{r}_e) \Psi_{M_z}(\mathbf{r}_h), \quad (20)$$

тобто екситонний рівень є восьмикратно виродженим. Це виродження частково знімається електрон-дірковою обмінною взаємодією, яка змішує різні діркові й електронні стани. Зокрема, в об'ємних напівпровідниках обмінна взаємодія приводить до розщеплення екситонного рівня на синглет і триплет, причому величина такого розщеплення E_{ST}^{bulk} значною мірою формує резонансний зсув Стокса, який можна визначити експериментально.

У цілому, електрон-діркова обмінна взаємодія включає в себе короткодійну і далекодійну компоненти. Короткодійну компоненту загасає експоненціально в межах однієї сталої ґратки, тоді як далекодійна має степеневий характер і спадає на значно більших відстанях. Далекодійна компонента, яку ще називають неаналітичною, пов'язана з диполь-дипольною взаємодією. Як показано в роботі [10], енергія далекодійної компоненти обмінної взаємодії може дорівнювати нулеві внаслідок того, що у сферичних КТ хвильові функції основного стану електрона й дірки більшою мірою мають симетрію s -стану, для яких диполь-дипольна взаємодія виключається. Отже, для сферичних КТ основний внесок в енергію обмінної взаємодії робить короткодійна компонента. Сам оператор електрон-діркової обмінної взаємодії має такий

вигляд [6]:

$$H^{\text{exch}} = -\frac{2}{3} \epsilon_{\text{exch}} (a_0)^3 \delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) \boldsymbol{\sigma} \mathbf{J}, \quad (21)$$

де a_0 — стала ґратки, $\boldsymbol{\sigma}$ і \mathbf{J} — матриці Паулі спіну $1/2$ електрона й ефективного спіну $3/2$ дірки відповідно, ϵ_{exch} — константа обмінної взаємодії, яку визначаємо з такого співвідношення:

$$E_{ST}^{\text{bulk}} = \frac{8}{3\pi} \left(\frac{a_0}{a_x} \right)^3 \epsilon_{\text{exch}}, \quad (22)$$

де a_x — борівський радіус екситона. Як і в об'ємних напівпровідниках, у загальному випадку обмінна взаємодія приводить до розщеплення восьмикратно виродженого екситонного рівня на п'ять рівнів із відповідними значеннями повного кутового моменту екситона $F_z = M_z + S_z$: один рівень із $F_z = \pm 2$, два рівні з $F_z = \pm 1$ і два рівні з $F_z = 0$. Значення моменту $F_z = \pm 2$ можна отримати лише, коли електрон і дірка мають паралельні спіни, тобто коли екситон перебуває у триплетному стані. Всі інші значення F_z відповідають синглетному стану екситона. Енергії, що відповідають цим станам, знаходимо з розв'язку секулярного рівняння $\det |H_{F, F'} - E_F| = 0$, де $H_{F, F'}$ — оператор гамільтоніана для екситона, представлений лівою частиною рівняння (1), у якому оператор електрон-діркової обмінної взаємодії в базисі екситонних функцій $|S_z, M_z\rangle$ має такий вигляд:

$$H^{\text{exch}} = \begin{vmatrix} \left\{ \begin{array}{l} |\uparrow, \frac{3}{2}\rangle \\ |\uparrow, \frac{1}{2}\rangle \\ |\uparrow, -\frac{1}{2}\rangle \\ |\uparrow, -\frac{3}{2}\rangle \\ |\downarrow, \frac{3}{2}\rangle \\ |\downarrow, \frac{1}{2}\rangle \\ |\downarrow, -\frac{1}{2}\rangle \\ |\downarrow, -\frac{3}{2}\rangle \end{array} \right\} & \begin{pmatrix} -\frac{3}{2}\eta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\eta & 0 & 0 & -i\sqrt{3}\eta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}\eta & 0 & 0 & -2i\eta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2}\eta & 0 & 0 & -i\sqrt{3}\eta & 0 \\ 0 & i\sqrt{3}\eta & 0 & 0 & \frac{3}{2}\eta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2i\eta & 0 & 0 & \frac{1}{2}\eta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i\sqrt{3}\eta & 0 & 0 & -\frac{1}{2}\eta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}\eta \end{pmatrix} \end{vmatrix} \quad (23)$$

$$\text{де } \eta = \frac{a_x^3 \epsilon_{\text{exch}}}{12} \int_0^\infty r^2 R_e^2(r) [R_0^2(r) + \frac{1}{5} R_2^2(r)] dr.$$

Із розв'язку такого секулярного рівняння випливає, що електрон-діркова взаємодія приводить до розщеплення восьмикратно виродженого екситонного рівня на п'ятикратно вироджений рівень із значенням повного кутового моменту $F = 2$ й енергією $E_T = E_x - 3/2\eta$ та трикратно вироджений рівень із $F = 1$ й енергією $E_S = E_x + 5/2\eta$. Отже, величина синглет-триплетного розщеплення для сферичних квантових точок дорівнює $E_{ST} = 4\eta$.

Як показано у [26], триплетний стан є оптично пасивним, тоді як синглетний — оптично активним. Вони формують відповідно так звані “темний” і “яскравий” екситони. Основним станом екситона є саме триплетний стан. Тому механізм виникнення зсуву Стокса є таким.

Збудження відбувається зі стану валентної зони, що містить s -компоненту, у синглетний екситонний стан, і так формується “яскравий” екситон. Потім екситон термалізується в оптично пасивний триплетний стан, з якого відбувається рекомбінація за участю фонона або зміни спіну, що приводить до червоного зсуву максимуму смуги люмінесценції. Отже, цей механізм спричиняє появу резонансної компоненти зсуву Стокса.

Для розрахунку нерезонансної компоненти зсуву

Стокса необхідно врахувати як розподіл квантових точок за розмірами, так і внесок фононів у формування спектрів поглинання й люмінесценції. Крім того, при нерезонансному збудженні (в експериментах з ФЛ) імовірність збудження електрона й дірки у відповідні високоенергетичні стани в КТ і, як наслідок, подальша випромінювальна рекомбінація екситона з найнижчого рівня (після релаксації носіїв заряду з високоенергетичних станів у квантовій точці) поряд із квадратом інтеграла перекриття $K(D)$ електронної й діркової огинаючих хвильових функцій пропорційна об'ємові самої квантової точки D^3 (кількості станів, які беруть участь у поглинанні збуджуючих фотонів) [6], тоді як імовірність поглинання фотона при резонансному збудженні найнижчих екситонних станів (при вимірюванні спектрів поглинання) — тільки квадратів інтеграла перекриття $K(D)$

$$K(D) = \left| \int_0^\infty R_e(r) R_0(r) r^2 dr \right|^2. \quad (24)$$

Отже, за аналогією до [26], форму смуг фотолюмінесценції й поглинання описуємо такими виразами:

$$I_{PL}(E) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi\gamma}} \sum_{n=0}^4 \frac{S^n}{n!} \int D^3 K(D) f_G(D, D_0, \sigma) \exp\left(-\frac{(E - E_T(D) + n\hbar\omega_{LO})^2}{2\gamma^2}\right) dD \quad (25)$$

$$I_{Abs}(E) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi\gamma}} \sum_{n=0}^4 \frac{S^n}{n!} \int K(D) f_G(D, D_0, \sigma) \exp\left(-\frac{(E - E_S(D) - n\hbar\omega_{LO})^2}{2\gamma^2}\right) dD, \quad (26)$$

де S — фактор Хуанга–Ріса, $\hbar\omega_{LO}$ — енергія ЛО-фонона, γ — напівширина смуги люмінесценції. Вираз $(D) f_G(D, D_0, \sigma)$ описує розподіл квантових точок за розмірами, що характеризується середнім розміром D_0 та дисперсією σ . У ролі функції розподілу найчастіше використовують розподіл Гаусса або Ліфшица–Сльозова. Теоретичне значення нерезонансної компоненти зсуву Стокса для заданого значення середнього розміру квантової точки D_0 можна отримати, якщо побудувати спектри люмінесценції й поглинання за формулами (25) та (26); тоді відстань між максимумами смуги люмінесценції й першого піка поглинання і дасть шукану величину.

IV. ОТРИМАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ

При розрахунках зсуву Стокса в колоїдних розчинах квантових точок CdTe використовували такі значення параметрів: розриви зон $U_h = 4.17$ eV, $U_e = 2.83$ eV, $m_{lh} = 0.12m_0$, $m_{hh} = 0.8m_0$, $m_{e1} = 0.11m_0$,

$m_{e2} = m_0$, $\epsilon_1 = 10.4$, $\epsilon_2 = 81$, $E_g = 1.6$ eV, $a_0 = 0.648$ нм, фактор Хуанга–Ріса $S = 4$, енергія фонона $\hbar\omega_{LO} = 20.7$ меВ, $E_{ST}^{bulk} = 0.04$ меВ [27]. Як розподіл квантових точок за розмірами використовували розподіл Гаусса. На рис. 5 показано розраховані залежності резонансної та нерезонансної компонент зсуву Стокса для колоїдного розчину квантових точок CdTe з дисперсією за розмірами 10%. Видно, що зсув Стокса є функцією розміру квантових точок і при зменшенні розміру до ~ 1.6 нм його резонансна компонента досягає значення 125 меВ, тобто у 3000 разів перевищує своє об'ємне значення. При цьому нерезонансна компонента при цих же розмірах квантових точок досягає ще більших значень ~ 250 меВ, яке є близьким до значення, що маємо в експерименті [1].

Слід відзначити, що за результатами розрахунків не спостерігається впливу діелектричної сталої оточення на величину зсуву Стокса. Це пов'язано з тим, що внесок ефекту діелектричного підсилення кулонівської електрон-діркової взаємодії внаслідок поляризації гетеромежі в повну енергію синглетного і триплет-

ного стану екситона однаковий, а тому на величину синглет-триплетного розщеплення не впливає.

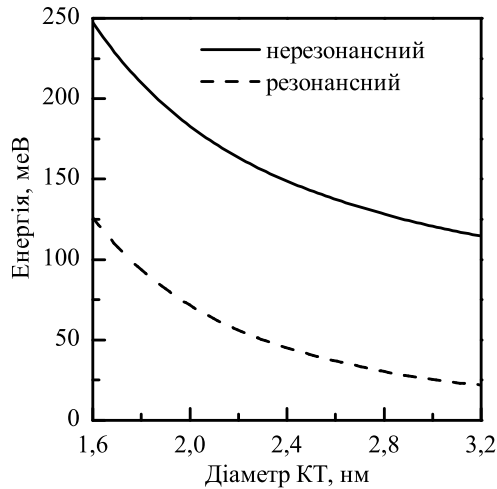


Рис. 5. Залежність зсуву Стокса від діаметра квантових точок колоїдного розчину CdTe/H₂O.

У цілому, якщо змінюється матеріал оточення (розчинник чи матриця), одночасно зі зміною його діелектричної сталості можуть змінюватися також енергетичні характеристики, такі, як висота потенціальних бар'єрів на гетеромежі. На рис. 6 показано залежності зсуву Стокса від розміру квантових точок залежно від висоти потенціальних бар'єрів. Розрахунки проводили для дисперсії КТ за розмірами 10% й енергії фононів, що беруть участь в екситон-фононній взаємодії, 20.7 меВ.

Як видно, збільшення висоти потенціального бар'єра для електронів і дірок приводить до суттєвого збільшення як резонансної (рис. 6,а), так і нерезонансної (рис. 6,б) компонент зсуву Стокса. Очевидно, що найбільше значення зсуву Стокса буде при безмежно високих потенціальних бар'єрах. Але навіть у цьому випадку не вдається отримати збільшення зсуву Стокса в рази: наприклад, при збільшенні висоти потенціальних бар'єрів удвічі щодо їхніх реальних значень зсув Стокса збільшується лише приблизно на 20%, хоча й таке збільшення є досить суттєвим.

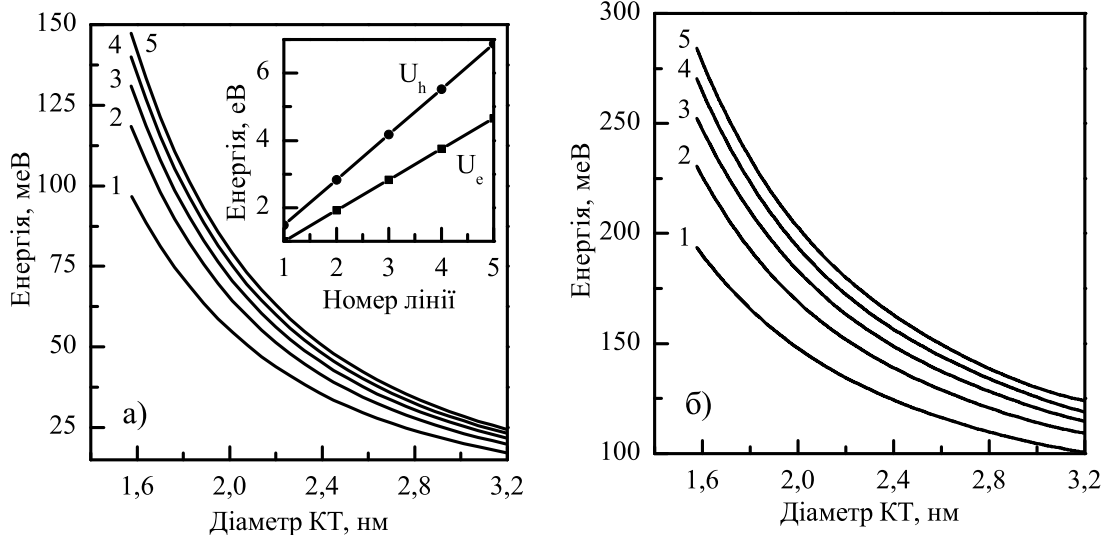


Рис. 6. Залежність зсуву Стокса від розміру квантових точок при різних значеннях висоти потенціальних бар'єрів: а) резонансний зсув, б) нерезонансний. На вкладці показано значення висоти потенціальних бар'єрів для кожної лінії.

На рис. 7 показано залежності нерезонансної компоненти зсуву Стокса від розміру квантових точок, розраховані при різних значеннях енергії фонона. Видно, що збільшення енергії фонона приводить до суттєвого збільшення зсуву Стокса. Зокрема, якщо припустити можливість рекомбінації екситона за участю фонона, енергія якого відповідає енергії LO-фонона нанокристалічного телуриду кадмію (~ 20.7 меВ), то при цьому зсув Стокса збільшується приблизно на 40% щодо до зсуву при нульфононній рекомбінації (лінія ZPL на рис.7); зі збільшенням енергії фонона до 35.3 меВ (інтерфейсний фонон межі поділу нанокристал полімер) зсув Стокса збільшується май-

же удвічі. Отже, порівняно з результатами, отриманими для потенціальних бар'єрів різної висоти, видно, що енергія фонона значно сильніше впливає на величину зсуву Стокса для квантових точок із фіксованою величиною дисперсії за розмірами.

Іншим важливим чинником, який приводить до суттєвого збільшення зсуву Стокса, є дисперсія квантових точок за розмірами. На рис. 8 показано розраховані залежності зсуву Стокса для колоїдного розчину квантових точок CdTe із дисперсією розмірів 1 ÷ 25%. Видно, що зі збільшенням дисперсії квантових точок за розмірами нерезонансний зсув Стокса зростає досить сильно, як і при збільшенні висоти по-

тенціального бар'єра чи енергії фонона; зокрема, при розмірах квантових точок 1.6 нм із дисперсією 25% зсув Стокса досягає ~ 0.4 еВ.

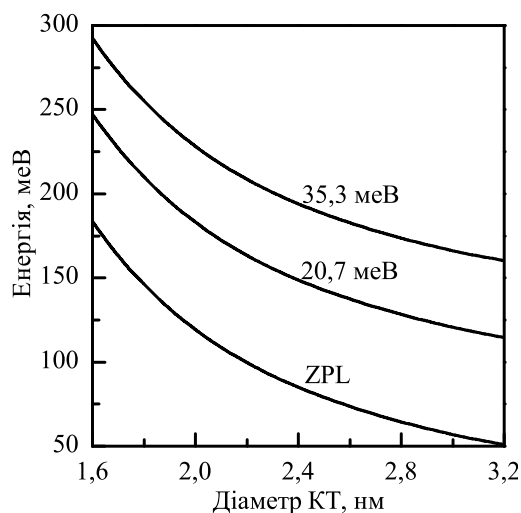


Рис. 7. Залежність зсуву Стокса від розміру квантових точок колоїдного розчину CdTe/H₂O. Лінія ZPL отримана без урахування участі фононів у поглинанні та випромінюванні світла. Інші лінії одержані з урахуванням фононів з енергіями: 20.7 меВ та 35.3 меВ. Дисперсія нанокристалів за розмірами 10%.

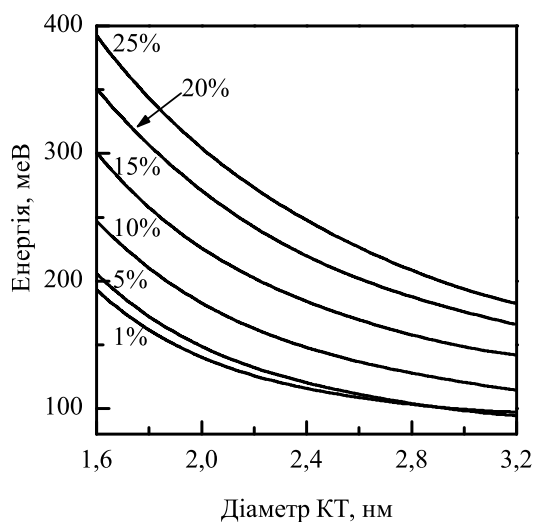


Рис. 8. Залежність зсуву Стокса від розміру КТ квантових точок колоїдного розчину CdTe/H₂O при різній дисперсії КТ за розмірами.

V. ВИСНОВКИ

Отже, у цій роботі отримано нові експериментальні дані із зсуву Стокса в колоїдних КТ CdTe, розчинених у водних розчинах та інкорпорованих у полімерні матриці, а також розвинуто теоретичну модель, яка дає змогу розраховувати зсуви Стокса в таких КТ.

Із порівняння наведених результатів теоретичних розрахунків і одержаних експериментальних даних можна зробити такі висновки. Для квантових точок CdTe в колоїдних розчинах результати розрахунків зсуву Стокса досить добре узгоджуються з експериментальними даними. Так, для всіх досліджених наборів колоїдних квантових точок із середніми розмірами 3.1 нм, 2.4 нм і 1.8 нм отримані величини зсуву Стокса від 170 до 200 меВ, які досить близькі до теоретично розрахованих величин. Показано, що величина нерезонансного зсуву Стокса у квантових точках CdTe крім розміру КТ, суттєво залежить також від енергії фононів, що беруть участь у процесах поглинання та випромінювання, висоти потенціального бар'єра для носіїв заряду на гетеромежі КТ/матриця та дисперсії КТ за розмірами. Водночас, у квантових точках CdTe, інкорпорованих у полімерні матриці, спостерігаються гігантські зсуви Стокса ~ 0.6 еВ, які не можна пояснити в межах розвинутої теоретичної моделі. Відомо, що під час інкорпорування КТ в полімерні матриці відбувається певний відбір КТ за розмірами, тобто їх розкид за розмірами дещо зменшується щодо вихідного в колоїдному розчині. Згідно з наведеною моделлю, це мало б приводити до зменшення зсуву Стокса в КТ CdTe, інкорпорованих у полімерні матриці, що суперечить отриманим експериментальним результатам. Отже, можна зробити висновок, що зсув Стокса в КТ CdTe, інкорпорованих у полімерні матриці, пов'язаний з іншими механізмами, не врахованими в межах наведеної моделі. Найбільш очевидним, на наш погляд, є механізм, зумовлений утворенням хімічних зв'язків полімерної матриці з поверхнею КТ, внаслідок чого з'являються додаткові локальні інтерфейсні стани, які беруть участь у поглинанні світла в області енергій фотонів ~ 3 еВ.

Автори висловлюють подяку докторові фіз.-мат. наук Стрельчукові В. В. за проведені вимірювання спектрів раманівського розсіювання та активну участь в обговоренні результатів цієї роботи.

Робота виконана в межах програми НАН України "Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології".

- [1] D. V. Korbutyak, S. M. Kalytchuk, I. I. Geru, J. Nanoelectron. Optoelectron. **4**, 174 (2009).
- [2] M. Chamorro *et al.*, Phys. Status Solidi (b) **229**, 453 (2002).
- [3] S. J. Prado, C. Trallero-Giner, A. M. Alcalde, V. Lopez-

- Richard, G. E. Marques, Phys. Rev. B **68**, 235327 (2003).
- [4] A. Bagga, P. K. Chattopadhyay, S. Ghosh, Phys. Rev. B **74**, 035341 (2006).
- [5] В. І. Бойчук, І. В. Білинський, І. О. Шаклеїна, Фіз,

- хім. тверд. тіла **9**, 466 (2008).
- [6] Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, M. Bawendi, *Phys. Rev. B* **54**, 4843 (1996).
- [7] Н. В. Бондарь, М. С. Бродин, Г. М. Тельбиз, *Физ. техн. полупр.* **40**, 948 (2006).
- [8] R. W. Meulenbergh, T. Jennings, G. F. Strouse, *Phys. Rev. B* **70**, 235311 (2004).
- [9] Д. В. Корбутяк, С. М. Калитчук, Ю. Б. Халявка, А. П. Щербак, П. І. Фейчук, В. В. Стрельчук, *III Українська наукова конференція з фізики напівпровідників*, (Одесса, 2007), с. 75.
- [10] T. Takagahara, *Phys. Rev. B* **47**, 4569 (1993).
- [11] D. V. Korbutyak, Yu. V. Kryuchenko, I. M. Kupchak, *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* **9**, 1 (2006).
- [12] N. Gaponik *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7177 (2002).
- [13] A. L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornowski, D. Su, A. Eychmüller, H. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 1772 (1996).
- [14] Y. M. Lvov, G. Decher, H. Mohwald, *Langmuir* **9**, 481 (1993).
- [15] G. Decher, *Science* **227**, 1232 (1997).
- [16] S. V. Gaponenko, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [17] H. Matheu, T. Richard, J. Allegre, P. Lefebvre, G. Arnaud, W. Granier, *J. Appl. Phys.* **77**, 287 (1995).
- [18] J. Perez-Conde, A. K. Bhattacharjee, M. Chamorro, P. Lavallard, V. D. Petrikov, A. A. Lipovskii, *Phys. Rev. B* **64**, 113303 (2001).
- [19] Al. L. Efros, M. Rosen, *An. Rev. Mater. Sci.* **30**, 475 (2000).
- [20] Z. Yu, J. Li, D. B. O'Connor, L.-W. Wang, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem. B* **107**, 5670 (2003).
- [21] J. M. Rowe, R. M. Nicklow, D. L. Price, K. Zanio, *Phys. Rev. B* **10**, 671 (1974).
- [22] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.* **110**, 468 (1996).
- [23] В. В. Артамонов, М. Я. Валах, П. Е. Мозоль, А. Байдулаева, В. В. Стрельчук, *Журн. прикл. спектр.* **6**, 990 (1988).
- [24] A. Baldereschi, N. O. Lipari, *Phys. Rev. B* **6**, 2697(1973).
- [25] P. C. Sercel, K. J. Vahala, *Phys. Rev. B* **42**, 3690 (1990).
- [26] Al. L. Efros, *Phys. Rev. B* **46**, 7448 (1992).
- [27] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, (Springer, Berlin *et al.*, 2004).

STOKES SHIFT IN CdTe QUANTUM DOTS

I. M. Kupchak¹, D. V. Korbutyak¹, S. M. Kalytchuk¹, Yu. V. Kryuchenko¹, A. Chkrebti²

¹ *V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS Ukraine,
Nauky pr. 45, Kyiv, 03028, e-mail: div47@isp.kiev.ua*

² *University of Ontario Institute of Technology, 2000 Simcoe Street North,
Oshawa, ON, Canada, L1H 7K4*

Absorption and photoluminescence spectra of colloidal CdTe quantum dots (QD) as well as CdTe QDs incorporated into PDDA polymer matrix (polydiallyldimethylammonium chloride) have been studied experimentally. A theoretical model of resonant (due to singlet-triplet splitting of “bright” and “dark” exciton states) and non-resonant Stokes shift (due to exciton-phonon interaction and the QD size dispersion) has been developed. The calculated Stokes shift depends on mean QD size, QD size dispersion, characteristics of phonon spectrum and the height of potential barrier for charge carriers at QD-environment heterointerface. It has been shown that in the studied QD size range from 3.1 nm to 1.8 nm theoretically calculated Stokes shifts for colloidal CdTe QDs are close to the experimentally measured values from 170 to 200 meV which correspond to the energy distance between the absorption and photoluminescence band peaks. To explain the giant Stokes shift ~ 0.6 eV in CdTe QDs incorporated into the polymer matrix an assumption has been made on the formation of additional QD interface states participating in the process of light absorption.