

# Электрон-дырочные возбуждения в квантовых точках CdSe в условиях сильного и промежуточного конфайнмента

© С.В. Карпов, С.В. Микушев

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока  
Санкт-Петербургского государственного университета,  
Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

E-mail: serge.karpov@pobox.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 12 ноября 2009 г.)

Исследован спектр поглощения нанокристаллов селенида кадмия в стеклообразной фторфосфатной матрице вблизи края собственного поглощения 400–650 nm. Обнаруженные осцилляции поглощения интерпретированы как проявление размерного квантования электронов и дырок в условиях сильного и промежуточного конфайнмента. Полученные данные показывают, что отдельные дискретные конфайнментные состояния возникают как из зонных, так и из экситонных состояний объемного кристалла. Получено хорошее соответствие с теоретическим рассмотрением модели промежуточного конфайнмента.

## 1. Введение

Полупроводниковые системы с пониженной размерностью и, в частности, нанокристаллы (квантовые точки — КТ) в последние годы являются объектом активных фундаментальных исследований, поскольку зависимость энергии оптических переходов в подобных системах от геометрических размеров открывает возможность разработки новейших полупроводниковых материалов, создаваемых на основе синтеза квантовых точек в стеклянных матрицах. Использование явления квантового ограничения носителей в полупроводниковых нанокристаллах (CdSe, CdTe, CdS и др.) реализует потенциальную возможность создания оптимально подобранных абсорбционных и люминесцентных материалов для решения прикладных задач широкого диапазона: от оптоэлектронных устройств отображения и передачи данных до биологических флуоресцентных меток [1,2].

В КТ возникает размерное квантование электронных и дырочных состояний, приводящее ее к тому, что оптические линии смещаются в зависимости от радиуса нанокристалла. Это явление наблюдалось в экспериментах [3–5] при исследовании спектров поглощения микрокристаллов полупроводников групп II–VI, диспергированных в прозрачной диэлектрической матрице. Для объяснения экспериментальных результатов была разработана теория [6–9], описывающая наблюдаемые явления в прямозонных полупроводниках в рамках модели, использующей стандартную зонную схему, в предположении параболического закона дисперсии зон электронов и дырок с массами  $m_e$  и  $m_h$  соответственно и в предположении, что все существенные длины велики по сравнению с постоянной решетки. Эта теория в настоящее время является основой, на которой базируются дальнейшие исследования электронных состояний в полупроводниковых нанокристаллах.

Квантово-размерные эффекты электрон-дырочной пары, ограниченной сферической КТ, характеризуются двумя параметрами — точечным радиусом  $R$  КТ и

эффективным боровским радиусом  $a_B^*$  экситона. Это обстоятельство связано с тем, что соотношение между кулоновской силой притяжения и отталкивающими силами, возникающими из-за конфайнмента, является причиной размерно-зависимого изменения состояний электрон-дырочной пары. Это существенно отличается от электронной системы с одним только кулоновским взаимодействием, в которой главное отличие от возбуждений в КТ — появление коллективных движений и образование экситона. Электронные состояния конфайнментной двухчастичной системы показывают поэтому довольно монотонную зависимость от размера [10,11].

Обычно рассматривают две предельные ситуации: слабый, или экситонный, конфайнментный режим для КТ с  $R/a_B^* > 4$  и сильный, или индивидуальный, режим конфайнмента в частицах с  $R/a_B^* < 2$  [7,11]. В первом случае электрон-дырочная пара ведет себя как экситон, но движение его центра массы квантуется вследствие конфайнмента. В последнем случае индивидуально квантуются кинетическое движение электрона и дырки и формируется хорошо проявляемая дискретная структура уровней энергии, которая является следствием того, что взаимодействие электрона и дырки с ограниченным кристаллом значительно больше, чем их кулоновское взаимодействие. Поэтому носители можно рассматривать как независимые друг от друга, а кулоновский член может быть включен как возмущение.

Интенсивные спектроскопические исследования свойств нанокристаллов в диэлектрических матрицах (стекло, полимерах, коллоидах) были подробно проведены для бинарных полупроводников групп II–VI и III–V как в случае сильного, так и в случае слабого конфайнмента. Значительное число работ было проведено для кристаллов CdS, CdSe [12–16], CuCl, CuBr [17,18], GaAs [19], InP [20], CdTe [21,22]. Эти многочисленные экспериментальные исследования квантово-размерного эффекта, влияющего на электронные состояния КТ, позволили подтвердить теоретические представления, описывающие слабый и сильный конфайнмент. Нано-

кристаллы  $\text{CuCl}$  являются типичными примерами КТ в слабом режиме конфайнмента, а полупроводниковые кристаллы  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{CdS}$  — примерами режима сильного конфайнмента.

Оптические свойства системы с промежуточными значениями  $R/a_B^*$  были теоретически экстенсивно изучены с различных точек зрения в работах [10,11]. Переходный спектр поглощения представляет специфический интерес, потому что содержит подробную информацию о возбужденных состояниях, которая не может быть получена из прямых спектров поглощения с основных состояний.

Однако экспериментальные спектроскопические исследования КТ в области промежуточного конфайнмента, насколько нам известно, практически отсутствуют. Поэтому вопрос о режиме промежуточного конфайнмента в значительной степени остается открытым. Это случай, когда размер квантовой точки  $R$  близок к размеру экситонного радиуса  $a_B^*$  объемного кристалла. Таким образом, до настоящего времени полностью не ясна трансформация экситонного спектра объемного кристалла в спектр электрон-дырочных пар нанокристаллов малого размера. Прямой расчет этих состояний [11,23] показывает сложную трансформацию электрон-дырочных состояний КТ в экситонные и зонные состояния объемного материала.

В настоящей работе рассмотрены спектроскопические особенности спектров поглощения полупроводниковых КТ  $\text{CdSe}$  в стеклянной матрице с целью изучения зависимости энергии электрон-дырочных состояний от размера КТ в области промежуточного конфайнмента. Исследование проводилось на полупроводниковых нанокристаллах группы  $A_2B_6$  —  $\text{CdSe}$ . Нанокристаллы этой группы — наиболее изученные объекты. Развита технология выращивания их в стеклянных и полимерных матрицах высокого оптического качества.

## 2. Эксперимент

Исследование трансформации электрон-дырочных состояний КТ в широкой области размеров затрудняется из-за сложности определения размеров КТ при использовании различных образцов. Для получения достоверной спектроскопической информации для КТ различного размера был приготовлен образец с непрерывно меняющимися размерами КТ  $\text{CdSe}$ .

Приготовление нанокристаллов  $\text{CdSe}$  в стеклянной матрице производилось по известной технологии варки стекла, в исходный состав которых вводятся полупроводниковые соединения с концентрацией около одного процента. В работе использована фторфосфатная стеклообразующая система  $\text{P}_2\text{O}_5\text{—Na}_2\text{O—ZnO—AlF}_3$ , позволяющая синтезировать стекло с повышенным содержанием полупроводника. Процесс варки проводился при температуре 1100–1150°C. Концентрация полупроводниковой фазы во фторфосфатном стекле определяется

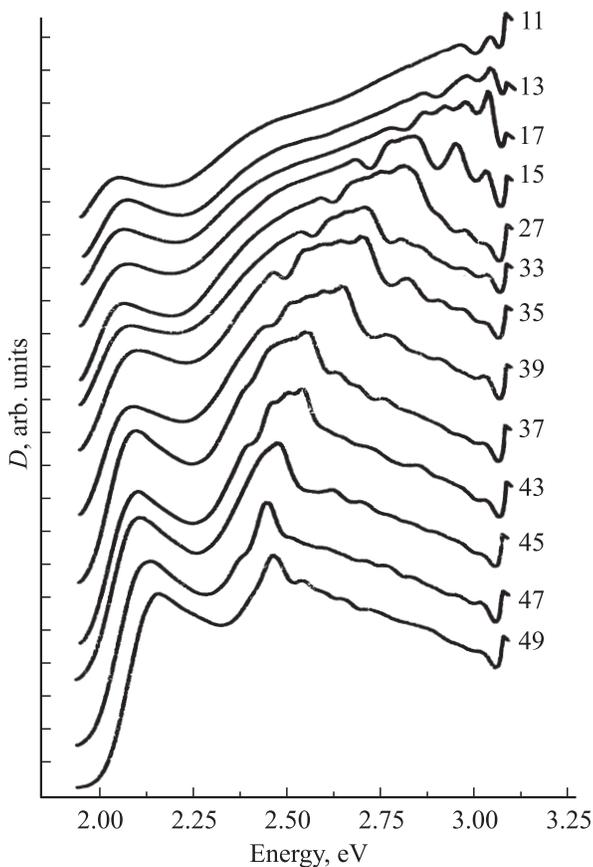
предельной растворимостью селенида кадмия в стекле при температуре варки и в нашем случае составляла величину около одного процента [24]. При охлаждении расплава образуется пересыщенный твердый раствор полупроводника в стекле. При комнатной температуре такая метастабильная фаза может существовать сколь угодно долго, однако при повышении температуры начинается ее распад и флюктуационное образование зародышей полупроводниковых нанокристаллов. Характеристическая температура отжига  $T_{\text{ан}}$  для стекол этого типа равна 410°C. Выращивание нанокристаллов осуществлялось при термообработке стекла выше  $T_{\text{ан}}$  в процессе диффузионного фазового распада пересыщенного твердого раствора. Отжиг стекол в зависимости от времени приводил к их окрашиванию в цвет от светло-розового до темно-вишнево-красного (т.е. положение края оптического поглощения соответствовало области спектра от 0.4 до 0.7  $\mu\text{m}$ ). Использование градиента температуры в печи и механического перемещения позволило получать образцы стекла с непрерывно изменяющимся по длине образца временем отжига и, следовательно, с непрерывно изменяющимися средними размерами КТ. Это позволило обнаруживать непрерывные изменения в спектрах поглощения в широкой области размеров. Оптическая плотность на краях исследуемых образцов для  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$  меняется в 20 раз, что позволяет считать значительным диапазон размеров нанокристаллов  $\text{CdSe}$ . Был использован образец длиной 60 mm с непрерывным изменением среднего размера КТ вдоль него приблизительно от 3 до 15 nm, что позволило в дальнейшем определять размерные изменения в спектрах поглощения нанокристаллов  $\text{CdSe}$  с точностью не менее 0.2 nm. Область радиусов КТ от 2 до 6 nm охватывает режим сильного конфайнмента [6,8,11,23], а область более 9 nm — режим промежуточного конфайнмента. Исследуемые образцы представляли собой клиновидные пластинки толщиной от 2 mm в светлой области с нанокристаллами малых размеров и до 0.1 mm в темной области, где размеры нанокристаллов могли быть значительно больше. Последнее было сделано для того, чтобы иметь возможность расширить диапазон измеряемой оптической плотности.

Спектры поглощения исследовались в области края собственного поглощения нанокристаллов  $\text{CdSe}$  в спектральном диапазоне 650–400 nm. Они были получены при 77 K на установке с двойным монохроматором ДФС-24. В качестве источника сплошного спектра была использована лампа накаливания с эффективной тепловой температурой 3200 K, не имеющая никаких особенностей в спектре излучения в изучаемой области. Цифровая запись спектров поглощения, производимая в наиболее оптически плотной области спектра с отношением сигнал/шум более 30, позволила проводить математическую обработку спектров и, в частности, получать первую и вторую производные оптической плотности. Подобная процедура аналогична спектро-

скопической методике дифференциального поглощения, использованной ранее в работе [25].

### 3. Результаты и их осуждение

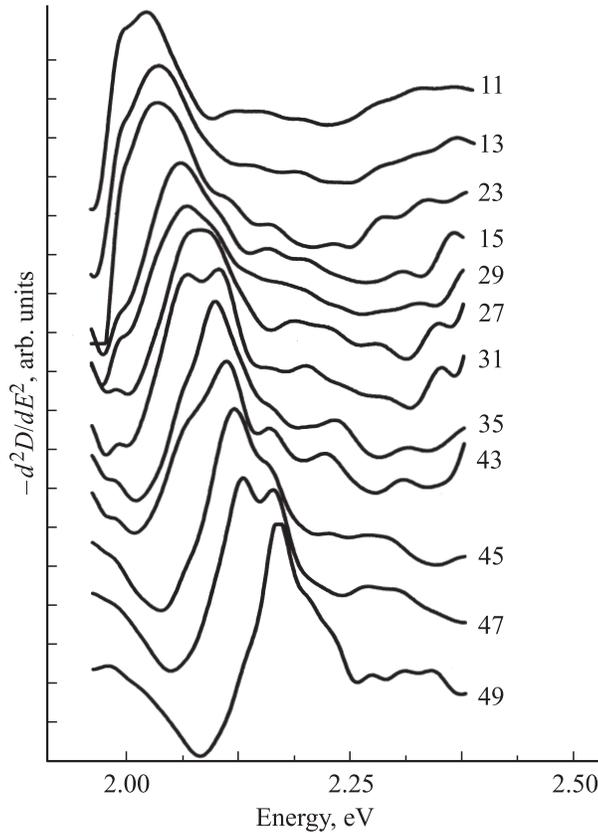
Уже при комнатной температуре в спектрах поглощения образца при изменении точки исследования наблюдаются голубой сдвиг края собственного поглощения нанокристаллов CdSe и появление на краю дискретных особенностей, что связано с уменьшением размеров КТ [26]. Спектры поглощения исследуемого образца при 77 К показаны на рис. 1. Отдельные кривые соответствуют различным точкам образца, различающимся размером КТ. Нумерация кривых на рисунке соответствует положению исследуемых точек (в мм) от края образца, а набор спектров характеризует тенденции с изменением размеров КТ. Качество использованных в работе образцов достаточно высокое, но неоднородность тем не менее остается, а это уширяет линии поглощения в спектрах и скрывает возможные переходы. Для того чтобы проследить непрерывные качественные изменения в спектрах из-за наличия неоднородности образца, в некоторых случаях необходимо рассматривать спектры



**Рис. 1.** Спектры поглощения градиентной стеклообразной матрицы с нанокристаллами селенида кадмия, полученные в разных точках вдоль образца.  $T = 77$  К. Около кривых указано расстояние (в мм) от темного края образца.

не всегда в последовательных точках. Из рисунка видно, что при уменьшении размеров КТ помимо сдвига края собственного поглощения по энергии от 1.9 до 2.1 eV на кривых оптической плотности наблюдаются некоторые особенности, природа которых различна. Дополнительный рост коэффициента поглощения, возникающий в глубине края поглощения и отстоящий от него на 0.37–0.385 eV, связан с вкладом в поглощение переходов из спин-орбитальной отщепленной валентной зоны ( $\Delta_{SO} = 0.42$  eV). Эксперимент показывает, что величина спин-орбитального расщепления не зависит от диаметра нанокристаллов в широком диапазоне размеров [27]. Обращает на себя внимание тот факт, что глубоко в зоне (2.5–3.1 eV) наблюдается структура, отстоящая от края объемного кристалла на 1.12 eV для больших размеров нанокристаллов, а для малых размеров нанокристаллов — на 0.5 eV. При этом наблюдаемая структура непрерывно сдвигается по энергии от 3.1 до 2.5 eV и, возможно, определяется трансформацией зонных состояний КТ при изменении их размера, хотя прямой расчет зонных состояний объемного кристалла CdSe не дает для этого убедительных доказательств [28]. В области энергий 1.9–2.4 eV вблизи края собственного поглощения наблюдаются слабые осцилляции поглощения, которые соответствуют отдельным линиям поглощения, интервал между которыми составляет величины от 0.03 до 0.1 eV. На рис. 1 положения частот отдельных квантовых переходов на спектре поглощения не видны из-за мелкого масштаба рисунка, но математический анализ позволяет увидеть такие особенности. Обычно для обнаружения этой тонкой структуры используется методика дифференциальной спектроскопии [29]. При анализе наших экспериментов мы проводили математическую обработку спектров, используя возможности цифрового сглаживания и дифференцирования. На рис. 2 показаны кривые второй производной оптической плотности с обратным знаком для некоторых спектров, представленных на рис. 1. Кривые приведены в энергетическом интервале, попадающем в область спин-орбитального расщепления, где наиболее ярко должны проявляться дискретные линии квантованных переходов для кристалла CdSe [9]. Положение максимума первой производной с достаточной точностью соответствует „первому“  $E_{11}$  электрон-дырочному переходу (т.е. „краю собственного поглощения“) в квантовых точках конкретного размера [30], а максимумы отрицательных значений второй производной — максимумам кривой оптической плотности, т.е. отдельным дискретным линиям поглощения КТ. На рис. 3 для одной из точек исследуемого образца (кривая 35, рис. 1 и 2) приведены оптическая плотность, ее первая и вторая (с обратным знаком) производные в частотной области 1.90–2.4 eV.

Чтобы количественно обработать всю экспериментальную информацию о положении отдельных линий поглощения и описать квантованный спектр нанокристаллов в зависимости от их размеров, обычно используется [8,9,29] построение зависимости разности энер-



**Рис. 2.** Кривые второй производной оптической плотности —  $d^2D/dE^2$  (с обратным знаком) исследуемого образца в области 1.9–2.5 eV в различных точках. Обозначение кривых то же, что и на рис. 1.

гий  $\Delta E_{nh} = E_{nh} - E_{11}$  дискретных квантовых переходов дырочных ( $h$ ) состояний  $E_{nh}$  и первого возбужденного электронного ( $n$ ) состояния  $E_{11}$  как функции квадрата обратного радиуса  $1/R^2$  квантовой точки. Для случая сильного конфайнмента энергия возбужденных электронных состояний в первом приближении [9] обратно пропорциональна квадрату радиуса квантовой точки  $R$ . Эту приближительную формулу для энергии электрон-дырочной пары можно улучшить принимая во внимание конечный размер возбуждения [11]. Этот факт известен как эффект мертвого слоя [31]. В этом случае центр массы пары ограничен в сфере с эффективным радиусом, меньшим чем  $R$ , и линейная зависимость от квадрата обратного радиуса может быть распространена на область промежуточного конфайнмента, если использовать эффективный радиус квантовой точки. Безразмерная эффективная величина радиуса равна  $R^* = (R/a_B^* - u)$ , где  $u$  — поправка, зависящая от номера возбужденного состояния, а  $a_B^*$  — радиус Бора экситона объемного материала. Возможные переходы определяются тогда значениями корней бесселевых функций  $\lambda_{ne}$  и  $\lambda_{nh}$ , относящихся соответственно к электрону и дырке. Выражение для энергии таких переходов в энергетических единицах постоянной Ридберга  $E_{Ry}$  и линейных размерах

в единицах радиуса Бора  $a_B^*$  экситона дается следующим выражением [11]:

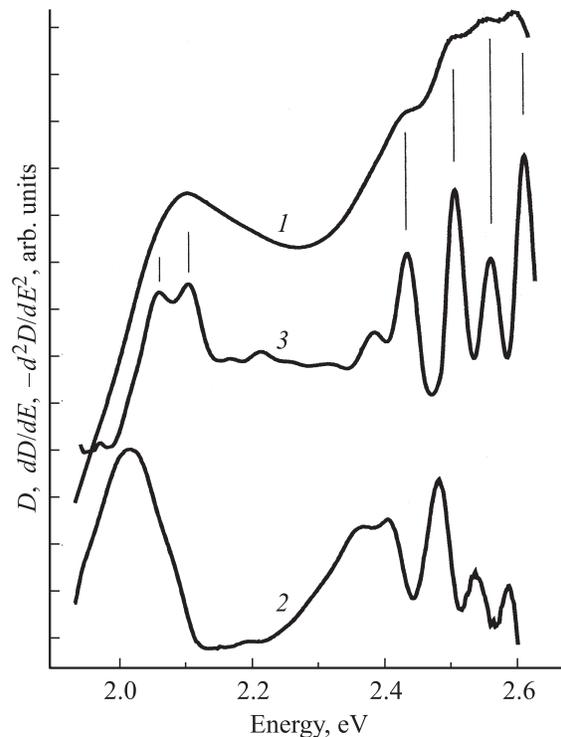
$$E_{ne} + E_{nh} = \frac{\mu}{R^{*2}} \left( \frac{\lambda_{ne}^2}{m_e} + \frac{\lambda_{nh}^2}{m_h} \right).$$

Здесь  $\mu$  — приведенная масса экситона, а  $R^*$  — безразмерный эффективный радиус квантовой точки, учитывающий конечный размер электрон-дырочной пары в ограниченном пространстве квантовой точки. Энергия перехода, соответствующая первому конфайнментному переходу, характеризующему коротковолновый сдвиг края зоны, и разность энергий  $\Delta E_{n1} = E_{nh} - E_{11}$  дискретных квантовых переходов тогда равны:

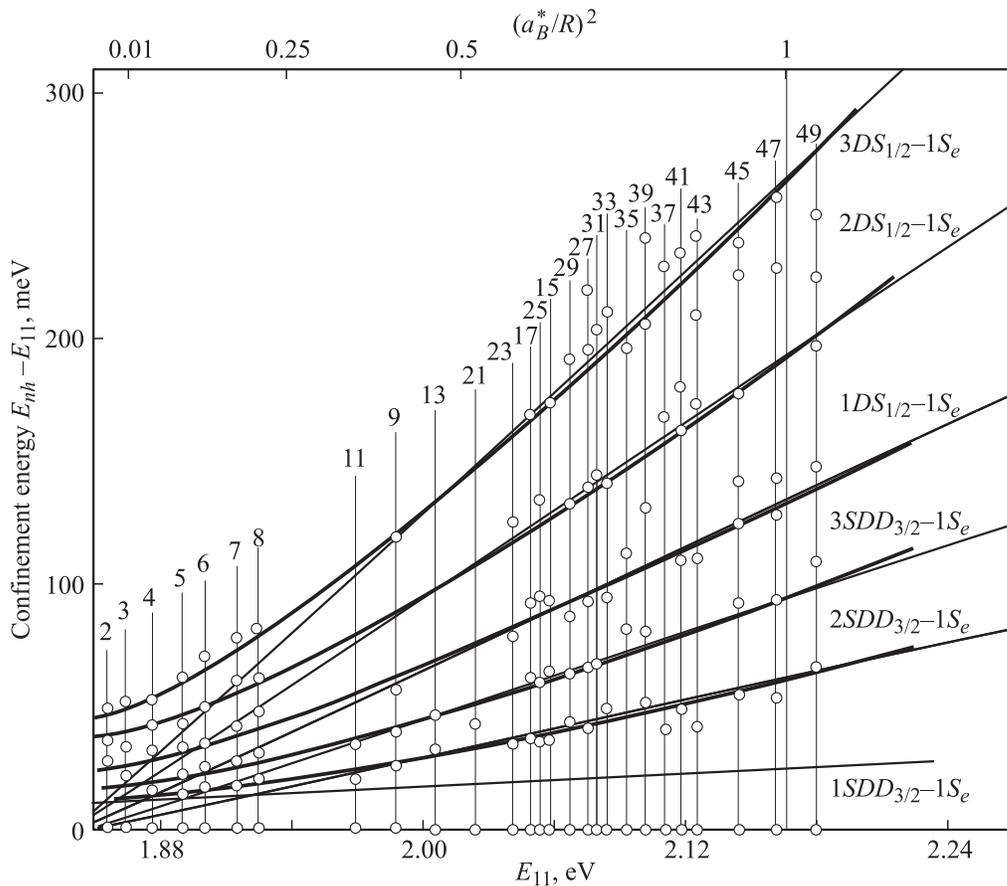
$$E_{11} = \frac{\mu}{R^{*2}} \left( \frac{\pi^2}{m_e} + \frac{\pi^2}{m_h} \right) = \frac{2\pi^2}{R^{*2}},$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{n1} = E_{nh} - E_{11} &= \frac{\mu}{R^{*2}} \left( \frac{\lambda_{nh}^2}{m_h} + \frac{\pi^2}{m_e} \right) - \frac{\mu}{R^{*2}} \left( \frac{\pi^2}{m_e} + \frac{\pi^2}{m_h} \right) \\ &= \frac{\mu}{R^{*2}} \left( \frac{\lambda_{nh}^2 - \pi^2}{m_h} \right). \end{aligned}$$

Важным результатом этого рассмотрения является факт пропорциональности энергии первого перехода  $E_{11}$  квадрату обратного эффективного радиуса  $R^*$  квантовой точки. Таким образом, удобно строить зависимость,



**Рис. 3.** Оптическая плотность  $D$  для кривой 35 на рис. 1 (1), а также первая  $dD/dE$  (2) и вторая —  $d^2D/dE^2$  (с обратным знаком) производные оптической плотности, максимумы которых соответствуют отдельным линиям спектра поглощения нанокристаллов CdSe.



**Рис. 4.** Энергии переходов в спектрах поглощения относительно первого возбужденного состояния  $\Delta E_{n1} = E_{nh} - E_{11}$  как функции энергии первого возбужденного состояния  $E_{11} = 1S_{3/2} - 1S_e$ , т.е. как функции  $1/(R^*)^2$ . Положение первого возбужденного состояния („края собственного поглощения“) определяется абсциссами точек, полученных из спектра поглощения и отмеченных вертикальными линиями с номером исследуемой области. Тонкие сплошные линии позволяют оценить тангенсы наклонов кривых для определения отношения  $\mu/m_n$ . Шкала относительных размеров нанокристаллов  $(a_B^*/R)^2$  приведена в соответствии с данными [8].

в которой по оси абсцисс отложена энергия первого возбужденного состояния  $E_{11}(R^*) = 1S_{3/2} - 1S_e$ . Эта величина значительно более точно измеряется, чем квадрат обратного радиуса квантовой точки. По оси ординат необходимо откладывать разность  $\Delta E_{n1} = E_{nh} - E_{11}$  значений частоты первого возбужденного состояния  $E_{11}$  и частот линий поглощения  $E_{nh}$ , наблюдаемых в конкретном спектре, которые соответствуют максимумам второй производной спектра с обратным знаком. Получаемая зависимость должна быть синбатна теоретически рассматриваемым функциям  $\Delta E_n(1/(R^*)^2)$  [9]. Результаты, полученные из дважды дифференцированных спектров поглощения, представленных на рис. 2, приведены на рис. 4. Заметим, что в исследуемом образце размеры нанокристаллов в конкретной точке не определены, так что наборы разностей  $\Delta E_{n1} = E_{nh} - E_{11}$  для отдельных спектров, полученных в различных точках образца, должны быть расположены на оси абсцисс таким образом, чтобы положение первого перехода  $E_{11}(R^*) = 1S_{3/2} - 1S_e$  представляло линейную зависимость от энергии, т.е. от величины  $1/(R^*)^2$ . Поэтому со-

вокупности точек на рис. 4, отмеченные вертикальными линиями с номером исследуемой области, распределены по шкале частот неравномерно из-за существующей неоднородности образца по размерам нанокристаллов. Поскольку по оси ординат откладывается разность  $E_{nh} - E_{11}$ , конкретное положение значений энергии первого возбужденного состояния  $E_{11}$  на рис. 4 находится на оси абсцисс.

Следует отметить, что определить логическую последовательность соединения экспериментальных точек на рис. 4 возможно лишь рассматривая тенденции сдвига максимумов второй производной на рис. 2. Увидеть корреляции между максимумами довольно сложно, поскольку интенсивности оптических переходов между конформными состояниями зависят как от симметрии электронных и дырочных состояний, так и от конкретного вида волновых функций. Использование в эксперименте нанокристаллов полупроводника CdSe, имеющего большое спин-орбитальное расщепление, как раз позволяет увидеть трансформацию размерных электрон-дырочных состояний, поскольку в наблюдаемом интервале энергий

присутствует не слишком много дискретных электрон-дырочных переходов [9].

Два нижних уровня размерного квантования электрона в зоне проводимости являются соответственно состояниями  $1S_e$ - и  $1P_e$ -типа. Переходы с уровней размерного квантования валентной зоны могут происходить из  $S$ -состояния (т.е. состояния с орбитальным квантовым числом  $l = 0$ ) с полным моментом  $j = 1/2$  или с  $j = 3/2$ . Для кристалла CdSe последние лежат по энергии выше, чем переходы из состояния с  $j = 1/2$ , хотя их порядок зависит как от соотношения масс легкой и тяжелой дырок, так и от размера нанокристалла [9]. Кроме того, из-за смешивания  $S$ -состояния одной подзоны с  $D$ -состояниями других валентных подзон в трехзонном приближении наиболее низкие уровни размерного квантования не являются чистыми. Поэтому основными интенсивными переходами на нижний уровень размерного квантования  $1S_e$  будут (в обозначениях, используемых в [9]) только переход  $1SDD_{3/2} - 1S_e$ , определяющий фактически „край поглощения“ нанокристалла, и последующий переход  $2SDD_{3/2} - S_e$ . Более высокочастотные кривые на рис. 4, по-видимому, вызваны переходами с дырочных состояний  $3SDD_{3/2}$  и  $1DS_{1/2}$ . Самые высокоэнергетические переходы, наблюдаемые в спектре, соответствуют значениям энергий на 0.2–0.3 eV выше, чем значение энергии первого основного перехода  $E_{11}$ . По данным расчета [9], это переходы с дырочных уровней  $2DS_{1,2}$  и  $3DS_{1,2}$ .

Полученная в эксперименте зависимость конфайнментной энергии  $\Delta E_{n1}$  от значения энергии первого состояния  $E_{11}$  для всех наблюдаемых переходов близка к линейной в области размеров нанокристаллов  $R/a_B^* < 2$  и сходится к значению, которое соответствует ширине запрещенной зоны кристалла CdSe, равной для температуры 80 К приблизительно 1.82 eV. Это позволяет для каждого перехода оценить величину отношения  $\mu/m_h$  эффективной массы экситона к массе дырки, определяемую по тангенсу угла наклона экспериментальных графиков.

Для энергии связи экситона  $E_{Ry} = 0.025$  eV отношение масс для самых нижних переходов  $2SDD_{3/2} - 1S_e$ ,  $3SDD_{3/2} - 1S_e$  равно соответственно 0.178, 0.185, что достаточно близко к известному из литературы значению  $\mu/m_h = 0.172$  [32]. Для более высоких переходов  $1DS_{1/2} - 1S_e$ ,  $2DS_{1/2} - 1S_e$  и  $3DS_{1/2} - 1S_e$  экспериментальные графики дают для отношения  $\mu/m_h$  величины 0.180, 0.142 и 0.160. По-видимому, это связано со смешиванием дырочных состояний различных подзон.

Для больших размеров нанокристаллов ( $R > 2a_B^*$ ) подобная классификация, однако, неприемлема, а энергетическое положение переходов в приближении слабого конфайнмента соответствует [11] выражению

$$\Delta E_n = \frac{\mu}{R^*} \frac{\lambda_n^2}{M},$$

где  $M = m_e + m_h$  — полная масса экситона. Экспериментальные данные на рис. 4 показывают, что тангенс угла

наклона графика в области размеров  $(a_B^*/R)^2 < 0.25$  уменьшается и пересечение с осью абсцисс происходит при энергии более низкой, чем ширина запрещенной зоны CdSe, так что конфайнментные состояния, по-видимому, переходят в основное экситонное состояние объемного полупроводника. Определенное из наклона этой части графика значение полной массы экситона дает величину  $(0.70 \pm 0.02)m_0$ , в то время как справочная величина имеет значение  $M = m_e + m_h = 0.73m_0$ .

В заключение отметим основной результат настоящей работы. Экспериментально установлено, что дискретные конфайнментные состояния, реализующиеся в нанокристаллах с размерами  $R < a_B$ , трансформируются при  $R > a_B$  как в зонные, так и в экситонные состояния объемных кристаллов.

## Список литературы

- [1] S.V. Gaponenko. Optical properties of semiconductor nanocrystals. Cambridge University Press, Cambridge (1998). 260 p.
- [2] S. Nizamoglu, T. Qzel, E. Sari, H.V. Demir. Nanotechnology **18**, 065 709 (2007).
- [3] А.И. Екимов, А.А. Онущенко, А.Г. Плюхин, Ал.Л. Эфрос. ЖЭТФ **88**, 1490 (1985).
- [4] A.I. Ekimov, Al.L. Efros, A.A. Onushchenco. Solid State Commun. **56**, 921 (1985).
- [5] A.I. Ekimov, Al.L. Efros, M.G. Ivanov, A.A. Onushchenco, S.K. Shumilov. Solid State Commun. **69**, 565 (1989).
- [6] Ал.Л. Эфрос, А.А. Эфрос. ФТП **16**, 1209 (1982).
- [7] Г.Б. Григорьян, Е.М. Казарян, Ал.Л. Эфрос, Т.В. Язева. ФТТ **32**, 1772 (1990).
- [8] D.J. Norris, M.G. Bawendi. Phys. Rev. B **53**, 16 338 (1996).
- [9] T. Richard, P. Ledebvre, G. Mathieu, J. Allegre. Phys. Rev. B **53**, 7287 (1996).
- [10] Y. Kayanuma. Phys. Rev. B **38**, 9797 (1988).
- [11] Y. Kayanuma. Phys. Rev. B **41**, 10 261 (1990).
- [12] J. Allègre, G. Arnaud, H. Mathieu, P. Lefebvre, W. Granier, L. Boudes. J. Cryst. Growth **138**, 998 (1994).
- [13] H. Mathieu, T. Richard, J. Allègre, P. Lefebvre, G. Arnaud. J. Appl. Phys. **77**, 287 (1995).
- [14] M.C. Klein, F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis. Phys. Rev. B **42**, 11 123 (1990).
- [15] T. Tokizaki, H. Akiyama, M. Takaya, A. Nakamura. J. Cryst. Growth **117**, 603 (1992).
- [16] M.G. Bawendi, W.L. Wilson, L. Rothberg, P.J. Carroll, T.M. Jedju, M.L. Steigerwald, L.E. Brus. Phys. Rev. Lett. **65**, 1623 (1990).
- [17] V. Esch, K. Kang, B. Fluegel, Y.Z. Hu, G. Khitrova, H.M. Gibbs, S.W. Koch, N. Peygamberian, L.C. Liu, S.H. Risbud. Int. J. Non. Opt. Phys. **1**, 25 (1992).
- [18] T. Rajh, O.I. Mičić, A.J. Nozik. J. Phys. Chem. **97**, 11 999 (1993).
- [19] O.V. Salata, P.J. Dobson, P.J. Hull, J.L. Hutchison. Appl. Phys. Lett. **65**, 189 (1994).
- [20] O.I. Mičić, C.J. Curtis, K.M. Jones, J.R. Sprague, A.J. Nozik. J. Phys. Chem. **98**, 4966 (1994).
- [21] В.А. Гайсин, С.В. Карпов, С.В. Микушев. Вестн. СПбГУ. Сер. 4. Физика, химия **2**, 119 (2005).

- [22] P. Lefebvre, T. Richard, J. Allègre, H. Mathieu, A. Pradel, J.L. Marc, L. Boudes, W. Granier, M. Ribes. *Superlatt. Microstruct.* **15**, 447 (1994).
- [23] T. Uozumi, Y. Kayanuma. *Phys. Rev. B* **65**, 165 318 (2002).
- [24] E.V. Kolobkova, A.A. Lipovskii, N.V. Nilonorov, A.A. Sitnikova. *Phys. Status Solidi A* **147**, K 65 (1995).
- [25] М. Кардона. Модуляционная спектроскопия / Пер. с англ. под ред. А.А. Каплянского. Мир, М. (1972). 416 с.
- [26] S.J. Rosenthal, J. McBride, S.J. Pennycook, I.C. Feldman. *Surf. Sci. Rep.* **62**, 111 (2007).
- [27] V.A. Gaisin, B.V. Novikov, D.L. Fedorov, M.A. Jastrebova, E.V. Kolobkova, A.A. Lipovskii, V.D. Petrikov. In: Proc. of the 2nd Int. Conf. on excitonic processes in condensed matter. Dresden (1996). P. 53.
- [28] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci. *Physica B* **373**, 124 (2006).
- [29] В.А. Гайсин, С.В. Карпов, Е.В. Колобкова, Б.В. Новиков, В.Д. Петриков, А.А. Липовский, Д.Л. Федоров, М.А. Ястребова. *ФТТ* **41**, 1505 (1999).
- [30] V. Mittleman. *Phys. Rev. B* **49**, 24435 (1994).
- [31] J.J. Hopfield, D.G. Tomas. *Phys. Rev.* **32**, 563 (1963).
- [32] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Наук. думка, Киев (1987). 608 с.