

Размерное квантование в несферических нанокристаллах $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ во фторфосфатной стеклообразной матрице

© В.А. Гайсин, С.В. Карпов, Е.В. Колобкова, Б.В. Новиков, В.Д. Петриков,
А.А. Липовский, Д.Л. Федоров, М.А. Ястребова

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета,
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

E-mail: karpov@snoopy.niif.spb.su

(Поступила в Редакцию 24 декабря 1998 г.
В окончательной редакции 29 января 1999 г.)

Исследован спектр дифференциального (по длине волны) поглощения нанокристаллов твердого раствора сульфоселенида кадмия в стеклообразной фторфосфатной матрице вблизи края собственного поглощения 360–620 nm. Обнаруженные осцилляции поглощения интерпретированы как проявление размерного квантования электронов и дырок в условиях сильного конфайнмента. Для образцов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ с концентрацией серы $x = 0.30$ по спектрам рамановского рассеяния света уточнено значение содержания серы в смешанном полупроводнике, и из низкочастотных спектров рассеяния получены значения размера нанокристаллов ($R \cong 30 \text{ \AA}$). Эти данные использованы для расчета энергий электрон-дырочных переходов в нанокристаллах смешанного состава и сравнения с экспериментом. Получено хорошее соответствие с наблюдаемым экспериментальным спектром поглощения для радиуса нанокристаллов около 45 Å. Обсуждаются вопросы применимости численного моделирования зонной структуры полупроводникового несферического нанокристалла, выращенного во фторфосфатной стеклообразной матрице.

Проблемы самоорганизации физической системы тесно связаны с трансформацией ее энергетических состояний, а исследование ее собственных состояний имеет большое значение для понимания процессов структуризации атомов в нанокристаллические объекты. Конечным результатом такой структуризации является, как известно, возникновение электронной зонной структуры периодических кристаллических твердых тел. Однако до настоящего времени до конца не ясен вклад как периодических, так и случайных потенциалов в формирование конкретной зонной структуры. С другой стороны, развитая в последнее время технология получения полупроводниковых нанообъектов (квантовых точек) позволяет направленно варьировать размер таких нанокристаллов, а следовательно, и энергетический спектр и их оптические свойства, что уже находит применение в приборах нанoeлектроники [1,2]. Все это вызывает повышенный интерес к нанообъектам как теоретиков, так и экспериментаторов [3–7].

Уменьшение размеров периодической системы, т.е. переход к нанообъекту, приводит как к перенормировке собственных состояний системы, так и к дискретизации наблюдаемых переходов, соответствующих квазинепрерывным состояниям валентной зоны и зоны проводимости полупроводника. Подобное дискретное наблюдение отдельных квантовых переходов зависит от размеров кристаллического объекта и носит название квантового размерного эффекта. Оно является следствием ограничения движения квазичастицы экситона в нанообъекте и приводит к квантованию ее энергии, причем в случае наноструктур имеет место сильная зависимость возникающих уровней энергии от размеров и формы нанокристалла.

Большинство полупроводниковых нанокристаллов исследуются в боросиликатной матрице, в которой концентрация полупроводников группы A_2B_6 , получаемых обычной технологией, не превышает 0.1–0.2 весовых процента. Более гибкие фосфатные системы позволяют увеличить содержание полупроводника в стекле до 1–1.5%. Характер размерного квантования экситонных состояний в смешанных кристаллах $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, выращенных во фторфосфатной стеклянной матрице, принципиально ясен [4–8]. Однако часто модель простой экситонной зоны с параболическим законом дисперсии не соответствует реальной структуре этих кристаллитов и лишь приближенно описывает эксперимент. Особенно это относится к смешанным нанокристаллам. Кроме того, синтез смешанных нанокристаллов во фторфосфатной матрице приводит к образованию наночастиц, отличающихся по форме от сферических, в то время как теория относится к сферическим объектам. Более того, спин-орбитальное расщепление в структуре валентной зоны, параметры которой зависят от относительного содержания серы и селена в твердом растворе сульфоселенида кадмия, еще больше усложняют вид спектра поглощения в экситонной области.

В настоящей работе детально исследован спектр экситонного поглощения смешанного нанокристалла сульфоселенида кадмия и проведено сравнение с теоретическим расчетным спектром в приближении параболической зоны и сферической наночастицы для выяснения параметров ее зонной структуры. Уточненное значение относительной концентрации серы и селена в исследованном образце и размер нанокристаллических образований были получены из рамановского исследования частот оптических фононов и низкочастотного рассеяния в области $5\text{--}50 \text{ cm}^{-1}$.

1. Эксперимент

Нанокристаллы сульфоселенида кадмия выращивались в объеме стекла, куда добавлялись CdS и CdSe. В работе использована фосфатная стеклообразующая система $P_2O_5-Na_2O-ZnO-AlF_3$, позволяющая синтезировать стекло с повышенным содержанием полупроводника. Температура синтеза составляла около $1100^\circ C$. Характеристическая температура T_i для этих стекол равна $410^\circ C$. Состав получаемых стекол определялся с помощью электронно-зондового микроанализа, который давал максимальную концентрацию сульфоселенида кадмия около 1.2% [9]. Выращивание нанокристаллов осуществлялось при термообработке стекла выше T_i в процессе диффузионного фазового распада пересыщенного твердого раствора. Отжиг стекол приводил к их окрашиванию в цвет от светло-желтого до темно-красного (т.е. положение края оптического поглощения соответствовало области спектра от 0.4 до $0.7 \mu m$). Исследование подвергнутых отжигу образцов с помощью просвечивающего электронного микроскопа продемонстрировало наличие в них включений с размерами, варьирующимися от 2 до $6 \mu m$, в то время как в неотожженных образцах стекол зерна обнаружены не были. Интересной особенностью формирующихся включений, как отмечено в [9], является их хорошо заметная несферичность.

Спектры дифференциального поглощения образцов смешанного полупроводника исследовались в области края собственного поглощения в спектральном диапазоне 360–620 nm. Используемая спектральная аппаратура — модифицированный для модуляции по длине волны спектрометр ДФС-12 — позволила регистрировать слабые линии на фоне сплошного сильного поглощения с разрешением 0.01 eV. 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. Измерения проводились при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. Для исследования спектров рамановского рассеяния использовался автоматизированный комплекс на базе спектрометра ДФС-24, оснащенного шаговым двигателем, системой регистрации сигнала по методу счета фотонов и управляемого мини-ЭВМ МС-0511. Источником света служил лазер на ионизированном аргоне ЛГН-503 ($\lambda_0 = 488.0 \text{ nm}$, $W = 300 \text{ mV}$) и гелий-неоновый лазер ЛГ-75 ($\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$, $W = 20 \text{ mV}$). Все измерения рамановских спектров проводились в 180 -градусной геометрии.

2. Межзонное поглощение

Спектры пропускания света твердого раствора сульфоселенида кадмия для различных концентраций серы и селена приведены на рис. 1. Применяемая в работе

методика, модуляционная по длине волны, позволила выделить на фоне сильного поглощения слабые особенности, связанные с дискретными линиями поглощения. Для сравнения с расчетом удобно использовать вторую производную спектров поглощения (см. рис. 4), для которой минимумы в точности соответствуют линиям спектра поглощения. С понижением температуры от 300 до 77 K интенсивность линий увеличивается, а полуширина уменьшается, весь спектр становится более контрастным, и все особенности сдвигаются в область больших энергий. Отчетливо наблюдаемые нами в межзонном поглощении аperiодические осцилляции связаны с переходами между уровнями размерного квантования дырок и электронов [10,11].

Вид спектра поглощения существенно зависит от концентрации серы и селена в смешанном нанокристалле, поскольку край поглощения полупроводника меняется от 1.8 eV для чистого CdS до 2.5 eV для чистого CdSe (при 77 K). Кроме того, изменение величины спин-орбитального расщепления Δ_{SO} от 62 до 420 meV для крайних составов также сильно влияет на вид спектра размерного квантования, что, согласно литературным данным [10,11], может быть связано с вкладом спин-

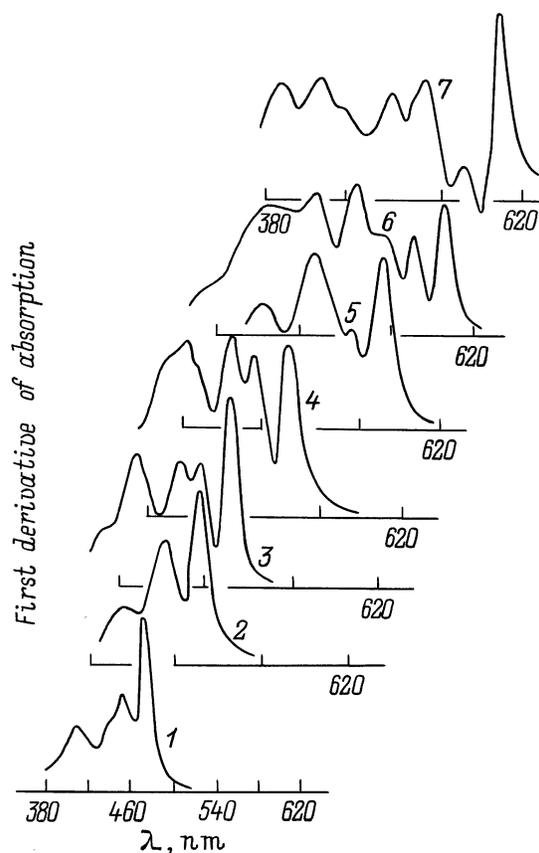


Рис. 1. Модулированные по длине волны спектры пропускания света нанокристаллов сульфоселенида кадмия во фторфосфатных стеклообразных матрицах. $T = 77 \text{ K}$. Концентрация серы в смешанном нанокристалле CdS_xSe_{1-x} , в %: 1 — 100; 2 — 90; 3 — 76; 4 — 60; 5 — 40; 6 — 20; 7 — 0.

орбитально отщепленной валентной зоны Γ_7 в формировании края собственного поглощения смешанного нанокристалла. Однако полностью линейчатая структура спектра смешанного сульфоселенида кадмия не интерпретирована.

Квантово-размерные оптические свойства нанокристаллов проявляются, когда квантовая точка по размеру сравнима или меньше, чем боровский радиус экситона. В этом пределе, определяемом как режим сильного конфинмента [3], волновые функции нанобъекта испытывают трехмерное квантование вследствие учета границ квантовой точки и могут быть описаны через отдельные функции электрона и дырки.

Для описания электронных и дырочных состояний квантовых точек используют метод огибающих волновых функций [9], в котором в области кристаллической фазы влияние периодического потенциала учитывается введением эффективных масс частиц, описываемых блоховскими функциями, а конечность размера R нанокристалла — огибающей (аподизирующей) функцией. Для простой параболической зоны (с эффективной массой m^*), аппроксимирующей реальную валентную зону полупроводника типа A_2B_6 , и сферической частицы волновая функция электрона имеет вид

$$|nlm\rangle = \sqrt{\frac{1}{4\pi R^3}} \frac{J_l(\alpha_{nl}r/R)}{J_{l+1}(\alpha_{nl})} Y_l^m(\theta, \varphi),$$

где $Y_l^m(\theta, \varphi)$ — сферическая гармоника, $J_l(z)$ — функция Бесселя порядка l , а α_{nl} — n -й корень функции Бесселя порядка l . Собственные значения энергий даются выражением

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\alpha_{nl}}{R} \right)^2.$$

Таким образом, решения имеют удобные квантовые числа n, l , и m , и так же как в атомной спектроскопии собственные состояния с квантовым числом n , отличающиеся квантовым числом орбитального момента $l = 0, 1, 2, \dots$, принято обозначать буквами s, p, d и т.д.

Поэтому основное электронное состояние в полупроводниках типа CdS и $CdSe$ хорошо известно — это $1S$ состояние (орбитальный момент $l = 0$).

Более сложная ситуация возникает в валентной зоне, состоящей из четырехкратно вырожденной подзоны Γ_8 с легкими и тяжелыми дырками и двукратно вырожденной подзоны Γ_7 . Она описывается шестизонным гамилтонианом Латтинжера [12], и соответствующие волновые функции имеют более сложный вид, но собственные значения размерного квантования дырок также обратно пропорциональны квадрату размера нанокристалла $1/R^2$. Экспериментальные данные для чистого $CdSe$ укладываются в расчетный спектр [13,14]. Для смешанных нанокристаллов ситуация более сложная. Интересной особенностью расчета для $CdSe$ является специфическая трансформация уровней размерного квантования дырок при формировании спин-орбитально отщепленной валентной подзоны Γ_7 вблизи энергии $\Delta_{SO} = 420$ meV [13].

Такая трансформация связана с расталкиванием одинаковых по симметрии конфинментных состояний дырок и приводит к "антипересечению" этих уровней (рис. 5). В то же время симметрия волновых функций, т.е. смешивание S и D состояний валентной зоны, меняется в зависимости от размера нанокристалла и приводит к изменению интенсивностей переходов в эти состояния. Этот факт затрудняет однозначную интерпретацию линейчатой структуры спектров поглощения нанокристаллов сульфоселенида кадмия и особенно твердых растворов на их основе. Квазилинейчатая структура спектра, как это следует из работы [6], может быть также сформирована и несколькими сравнимыми по интенсивности переходами с разных уровней размерного квантования легких и тяжелых дырок, расположенных в вершине валентной зоны, без явного вклада спин-орбитально отщепленной валентной зоны Γ_7 . Частично это было опровергнуто в работах [10] и [15], в которых обнаружено, что в наборе образцов стекол с нанокристаллами с разным относительным содержанием серы и селена (но для концентраций селена не более 40%) всегда можно выделить линии поглощения, отстоящие от нижнего возбужденного состояния на величину спин-орбитального расщепления в макрообразцах того же состава. Поэтому в интерпретации экспериментальных данных всегда необходимо учитывать переходы и их спин-орбитально отщепленной зоны Γ_7 . Однако существуют сомнения в одинаковом поведении величины спин-орбитального расщепления Δ_{SO} в макро- и нанокристалле. Тем более что часто используемая линейная интерполяция величины Δ_{SO} от 62 meV в CdS до 420 meV в $CdSe$ экспериментально не подтверждается [15].

Поэтому нами среди возможных образцов по спектрам экситонного поглощения был выбран образец с богатой линейчатой структурой и для него был проведен расчет состояний электронно-дырочных переходов. Поскольку результат расчета существенно зависит от величины спин-орбитального расщепления Δ_{SO} и размера R нанокристалла, для определения этих величин нами были проведены независимые исследования спектров рамановского рассеяния в области частот фононов кристаллов сульфида и селенида кадмия, а также в низкочастотной области вблизи линии Рэлея.

3. Рамановские спектры

Двухмодовое поведение фононного спектра смешанного нанокристалла позволяет по экспериментальным значениям частот оптической моды CdS (вблизи 300 cm^{-1}) и моды $CdSe$ (вблизи 200 cm^{-1}), положение которых в зависимости от концентрации серы x хорошо известно как для объемных, так и для нанокристаллических образцов [16], определить реальную концентрацию серы (селена) в образцах. Более точное соответствие концентрации с данными рентгеноструктурного анализа дает фононная мода $CdSe$. Спектры рамановского рассеяния исследо-

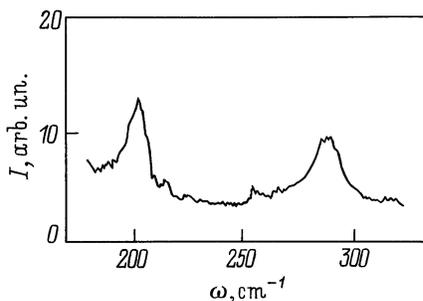


Рис. 2. Спектр рамановского рассеяния нанокристаллов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ во фторфосфатном стекле в области фундаментальных мод сульфида и селенида кадмия.

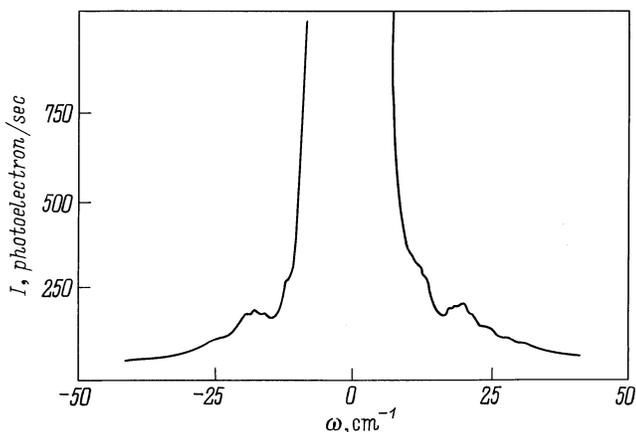


Рис. 3. Спектр рамановского рассеяния нанокристаллов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ во фторфосфатном стекле вблизи рэлеевской линии.

ванного образца стекла с нанокристаллами сульфоселенида кадмия в области фундаментальных колебаний CdS и CdSe приведены на рис. 2. Экспериментальные значения положения фононных мод $\omega_1 = 203$ и $\omega_2 = 297 \text{ cm}^{-1}$ дают для концентрации серы в исследованном образце значение 0.30 ± 0.05 . К этому же результату приводят и измерения отношения интенсивностей этих линий, позволяющие также дать информацию об относительной концентрации серы и селена.

Размеры нанокристаллических образований можно определить спектроскопически при исследовании рамановского рассеяния образцов вблизи рэлеевской линии. Известно [17,18], что наличие нанокристаллических образований приводит к появлению в спектре рассеяния дополнительного пика, частота которого непосредственно связана с радиусом нанокристалла R . Этот факт также является следствием размерного эффекта, указывая, что колебательный спектр объекта конечного размера лежит в области от минимальной частоты $\omega_{\min} = v_s/dc$ до дебаевской частоты $\omega_{\max} = v_s/ac$, где d — размер кристалла, a — постоянная решетки, $v_{зв}$ и c — скорость звука и света соответственно. Поскольку в реальном кристалле необходимо учесть наличие одной продольной

и двух поперечных звуковых волн, для сферических частиц обычно используется выражение $\omega = 0.9v_s/2Rc$. В этом выражении v_s — скорость продольной акустической волны, а R — радиус сферического нанокристалла. Для смешанного нанокристалла сульфоселенида кадмия с концентрацией серы $x = 0.30$ скорость продольной волны, полученной путем линейной интерполяции между значениями в чистых кристаллах, оказалось равной 4062 m/s . В этом случае наблюдаемая в спектре КР низкочастотная особенность около 19 cm^{-1} (рис. 3) дает для среднего радиуса нанокристалла величину $R = 32 \text{ \AA}$.

4. Обсуждение результатов

Расчет энергий оптических переходов между уровнями размерного квантования в смешанных нанокристаллах проведен в рамках теории по программе, аналогичной использованной в [6]. Рассчитанные значения получены для концентрации серы в исследованных нанокристаллах $x = 0.30$, что с учетом литературных экспериментальных данных [15] соответствует величине спин-орбитального расщепления $\Delta_{\text{SO}} = 0.360 \text{ eV}$. Это значение хорошо коррелирует с интенсивной линией поглощения (2.51 eV), наблюдаемой в экспериментальном спектре (рис. 4) и отстоящей от нижнего возбужденного состояния (2.14 eV) на величину 0.37 eV , и по данным [10], определенно может являться состоянием отщепленной спин-орбитальной зоны. Значение эффективной массы электрона было выбрано равным $0.137m_e$, а параметры Латтинжера, определяющие массу легкой и тяжелой дырок, были равными $\gamma = 0.697$ и $\gamma_1 = 2.216$, что близко к параметрам в CdSe [13]. Разность энергий между уровнями размерного квантования в зависимости от энергии первого возбужденного состояния, т.е. фактически от величины, обратной квадрату радиуса нанокристалла R , представлены на рис. 5.

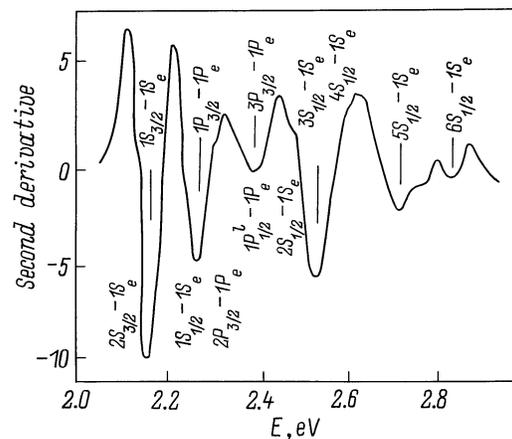


Рис. 4. Вторая производная спектров поглощения нанокристаллов $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ в стеклянной матрице с концентрацией серы $x = 0.3$. Спектр соответствует кривой б на рис. 1.

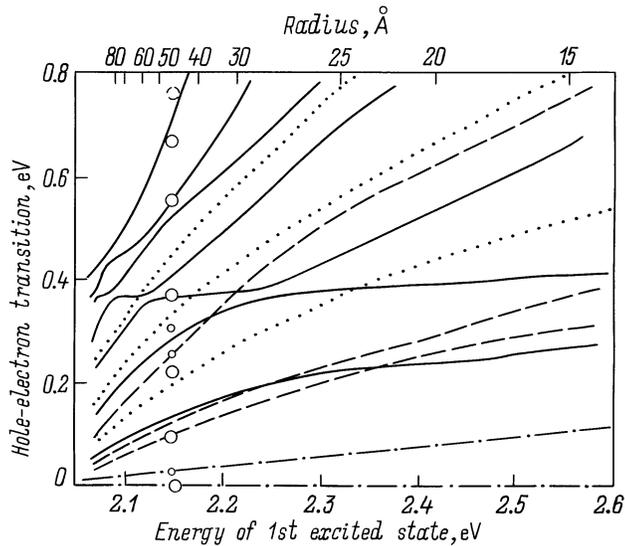


Рис. 5. Рассчитанные значения энергий электрон-дырочных переходов в нанокристаллах в зависимости от положения первого (основного) экситонного состояния. Сплошные кривые — переходы типа $nS_{1/2}-nS_e$; штриховые кривые — переходы типа $nP_{1/2}-nP_e$; штрих-пунктирные — переходы $nS_{3/2}-nS_e$; пунктирные — $nP_{3/2}-nP_e$. Экспериментальные значения, полученные в работе, показаны точками, соответствующими радиусу нанокристалла 48 Å. Точками малого размера показаны наблюдаемые в эксперименте слабые особенности.

Интенсивности оптических переходов между конфайментными состояниями зависят как от симметрии электронных и дырочных состояний, так и от конкретного вида волновых функций. Переходы с уровней размерного квантования с орбитальным квантовым числом $l = 0$ (т.е. S состояния) с полным моментом $j = 1/2$ (обозначены на рис. 5 сплошными линиями) лежат по энергии выше, чем переходы из состояния с $j = 3/2$, хотя их порядок зависит как от соотношения масс легкой и тяжелой дырок, так и от размера нанокристалла [4]. Два нижних уровня размерного квантования электрона в зоне проводимости являются состояниями $1S_e$ и $1P_e$ типа. Поэтому основными интенсивными переходами на нижний уровень размерного квантования $1S_e$ будут только переходы $1S_{3/2}-1S_e$ и $2S_{3/2}-1S_e$ [4], указанные на рис. 5 штрих-пунктирными линиями. В переходах на второй уровень размерного квантования $1P_e$ могут участвовать дырки, содержащие в своем представлении P тип. Это переходы $1P_{3/2}-1P_e$, $2P_{3/2}-1P_e$ и т.д. (обозначены на рисунке пунктиром). Расчет интенсивностей этих переходов в кристалле CdSe [13] показывает, что переходы с уровня $n = 1$ $1S_{3/2}-1S_e$ и $1P_{3/2}-1P_e$ должны были бы быть более интенсивными, чем переходы с уровня $n = 2$. В силу этих обстоятельств легко сопоставить наблюдаемый экспериментальный спектр, представленный на рис. 4 в виде второй производной по длине волны спектра поглощения, с рассчитанными значениями. Самая интенсивная линия (2.14 eV), возможно проявляющаяся

в эксперименте в виде дублета, соответствует переходу $1S_{3/2}-1S_e$ (и $2S_{3/2}-1S_e$). Более высокочастотная интенсивная компонента при 2.250 eV (также возможно в виде дублета) может быть сопоставлена с переходом $1P_{3/2}-1P_e$ (и $2P_{3/2}-1P_e$). Тогда спин-орбитально отщепленное состояние (2.51 eV), отстоящее от первого экситонного уровня на величину $\Delta_{SO} = 0.370$ eV, соответствует переходам на конфайментный уровень $1S_e$ из состояний $3S_{1/2}$ и $4S_{1/2}$, между которыми наблюдается антипересечение, приводящее к смешиванию состояний S - и D -типа валентной зоны [13]. Величина такого смешивания зависит от размеров нанокристалла и определяет интенсивность соответствующих переходов, что, по-видимому, проявляется в сложной структуре спин-орбитально отщепленной полосы. Подобная интерпретация довольно уверенно позволяет сопоставить экспериментальный спектр с расчетом для радиуса нанокристалла около 48 Å. Экспериментальные значения частот, отнесенные к этому размеру нанокристаллов, обозначены на рис. 5 кружками. Удовлетворительное соответствие в этом случае получается также для линий поглощения с энергиями 2.37, 2.70 и 2.82 eV, которые хорошо описываются переходом $3P_{3/2}-1P_e$ и, возможно, $7S_{1/2}-1S_e$. Наблюдаемая тонкая структура полосы вблизи 2.37 eV, возможно, определяется также переходом $1P'_{1/2}-1P_e$. Кроме того, в эту спектральную область попадают переходы и на более высокие конфайментные состояния электрона $2S_e$ и $1D_e$, интенсивность которых должна быть значительно меньше. Соответствующие переходы на рассчитанном спектре (рис. 5) обозначены точками меньшего размера.

Совпадение основных особенностей экспериментального спектра со значением рассчитанных энергий в широком спектральном диапазоне говорит об удовлетворительном согласии с теорией для сферических нанокристаллов сульфоселенида кадмия. При этом основные параметры расчета удовлетворительно совпадают со значениями, известными для объемных монокристаллов смешанного типа. Тем не менее хорошее согласие с теорией получается для нанокристаллов радиусом около 48 Å, что практически в 1.5 раза превышает размеры нанообразований, полученных из экспериментов по рамановскому рассеянию света. Однако, используя данные по рамановскому рассеянию света, следует иметь в виду, что неоднородные уширения экситонных состояний квантовых точек могут играть важную роль для корректной интерпретации экспериментальных результатов [19], поскольку необходимо учесть усиление интенсивности спектра рамановского рассеяния от части кристаллов определенного размера вследствие резонансного возбуждения рассеяния [20]. Если считать справедливым приведенный расчет, то возбуждение, используемое в экспериментах по рассеянию с длиной волны 488.0 nm (2.53 eV), попадает в полосу поглощения, связанную с переходами из спин-орбитально отщепленной подзоны Γ_7 . Существенным здесь является то, что вследствие "антипересечения" (см. переход $3S_{3/2}-1S_e$ на рис. 5)

энергии электронно-дырочных конфайнментных переходов очень слабо зависят от радиуса нанокристалла. Поэтому даже незначительное изменение частоты лазера может сильно менять условия резонансного возбуждения кристаллитов разных размеров [20]. Кроме того, несоответствие размеров кристаллитов в экспериментальных и расчетных спектрах может являться следствием тех приближений, связанных со сферичностью нанокристаллов, которые использованы как для описания конфайнментных электронно-дырочных состояний нанокристаллов, так и для описания их акустических низкочастотных колебаний.

Список литературы

- [1] N. Peyghambarian, H. Tajalli, E.M. Wright, S.W. Koch, S.I. Najafi, D. Hulin, J. Mac Kenzie. *Critical Reviews* **53**, 211 (1994).
- [2] J. Yumoto, S. Fukushima, K. Kubodera. *Opt. Lett.* **12**, 10, 832 (1987).
- [3] Ал.Л. Эфрос, А.А. Эфрос. *ФТП* **16**, 7, 1209 (1982).
- [4] Г.Б. Григорян, Е.М. Казарян, Ал.Л. Эфрос, Т.В. Язева. *ФТТ* **32**, 1031 (1990).
- [5] A.I. Ekimov, A.L. Efros, A.A. Onushchenko. *Solid State Commun.* **56**, 921 (1985).
- [6] A.I. Ekimov, F. Hache, M.C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, A.I. Kudryavtsev, T.V. Yaseva, A.V. Rodina, A.L. Efros. *J. Opt. Soc. Am.* **B10**, 100, (1993).
- [7] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993).
- [8] A.A. Lipovskii, E.V. Kolobkova, V.D. Petrikov. *J. Crystal Growth* **184/185**, 365 (1998).
- [9] E.V. Kolobkova, A.A. Lipovskii, N.V. Nikonov, A.A. Sitnikova. *Phys. Stat. Sol. (a)* **147**, k65 (1995).
- [10] V.A. Gaisin, B.V. Novikov, D.L. Fedorov, M.A. Jastrebova, E.V. Kolobkova, A.A. Lipovskii, V.D. Petrikov. *Proc. of the 2nd Int. Conf. On Excitonic Processes in Cond. Matt.* Dresden, Univ. Press (1996).
- [11] В.А. Гайсин, Е.В. Колобкова, А.А. Липовский, Б.В. Новиков, В.Д. Петриков, Д.Л. Федоров, М.А. Ястребова. Автореф. докл. 1-я Межд. конф. по высокоорганизованным соединениям. С.-Петербург (1996). С. 100.
- [12] J.M. Luttinger. *Phys. Rev.* **102**, 1030 (1956).
- [13] D.J. Norris, M.G. Bawendi. *Phys. Rev.* **B53**, 24, 16 338 (1996).
- [14] D.J. Norris, A. Sacra, C.B. Murray, M.G. Bawendi. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 16, 2612 (1994).
- [15] K.L. Stokes, H. Yukseice, P.D. Persans. *Solid State Commun.* **92**, 3, 195 (1994).
- [16] A. Tu, P.D. Persans. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 14, 1506 (1991).
- [17] B. Champagnon, B. Andrianasolo, A. Ramos, M. Gadias, M. Allais, J.-P. Benot. *J. Appl. Phys.* **73**, 6, 2775 (1993).
- [18] E. Duval, A. Boukenter, B. Champagnon. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2052 (1986).
- [19] T. Bischof, M. Ivanda, G. Lermann, A. Materny, W. Keifer, J. Kalus. *J. Raman Spectr.* **27**, 3–4, 297 (1996).
- [20] A.V. Baranov, Ya.S. Bobovich, V.I. Petrov. *J. Raman Spectr.* **24**, 767 (1993).