

Квантовые и поверхностные состояния носителей заряда в оптических спектрах нанокластеров в матрице с низкой диэлектрической постоянной

Н.В. Бондарь, М.С. Бродин

Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, г. Киев, 03028, Украина
E-mail: jbond@iop.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 8 июня 2007 г., после переработки 16 июля 2007 г.

Получены и проанализированы оптические спектры квантовых точек CdS и ZnSe, выращенных в боросиликатном стекле золь-гель методом. Обнаружено, что при концентрациях обоих полупроводников $x < 0,06\%$ спектры излучения обусловлены аннигиляцией свободных (внутренних) экситонов в квантовых состояниях. Рассчитаны средний размер квантовых точек (КТ) для данной концентрации ZnSe и CdS, который хорошо согласуется с рентгенографическими данными, а также энергия связи экситонов с учетом диэлектрического рассогласования полупроводника и матрицы. Высказано предположение, что рассогласование может быть причиной появления уровня протекания (перколяции) экситонов в массиве КТ, которое наблюдается в обеих системах при $x > 0,06\%$. Впервые обнаружено излучение из поверхностного уровня КТ CdS в области $\sim 2,7$ эВ, образованного внешними атомами с оборванными связями, а также полоса излучения из поверхностных локализованных состояний. Установлена связь между положением максимума этой полосы и энергией $1S$ -состояния свободного экситона. Показано, что свойства поверхностных локализованных состояний во многом сходны с аналогичными свойствами локализованных состояний $3D$ (аморфные полупроводники, твердые растворы замещения) и $2D$ (квантовые ямы и сверхрешетки) структур.

Отримано та проаналізовано оптичні спектри квантових точок ZnSe та CdS, які було вирощено в боросилікатному склі золь-гель методом. Виявлено, що при концентраціях обох напівпровідників $x < 0,6\%$ спектри випромінювання обумовлені анігіляцією вільних (внутрішніх) екситонів у квантових станах. Розраховано середній розмір квантових точок (КТ) для даної концентрації ZnSe та CdS, котрий добре узгоджується з рентгенографічними даними, а також енергію зв'язку екситонів з урахуванням діелектричного неузгодження напівпровідника та матриці. Зроблено припущення, що неузгодження може бути причиною появи рівня протікання (перколяції) екситонів в масиві КТ, яке спостерігається в обох системах при $x > 0,06\%$. Вперше виявлено випромінювання з поверхневого рівня КТ CdS в області $\sim 2,7$ еВ, утвореного зовнішніми атомами з обірваними зв'язками, а також смугу випромінювання із поверхневих локалізованих станів. Встановлено зв'язок між положенням максимуму цієї смуги та енергією $1S$ -стану вільного екситона. Показано, що властивості поверхневих локалізованих станів багато в чому схожі на аналогічні властивості локалізованих станів $3D$ (аморфні напівпровідники, тверді розчини заміщення) та $2D$ (квантові ями та надгратки) структур.

PACS: 73.21.La Квантовые точки;

78.67.-n Оптические свойства низкоразмерных, мезоскопических и наномасштабных материалов и структур;

78.55.Et Полупроводники II–VI.

Ключевые слова: нанокластеры, квантовые точки, экситоны, локализованные состояния, поверхностные состояния.

1. Введение

Синтез боросиликатных стекол, в состав которых добавлены соединения группы A_2B_6 , сопровождается диффузионным зарождением нанокластеров или квантовых точек (КТ) соответствующих полупроводников. Структурный анализ показывает, что образовавшиеся КТ характеризуются дисперсией размеров около среднего значения (R_0) и случайным образом распределены по объему матрицы. Условия синтеза выбирают так, чтобы размеры КТ были сопоставимы с боровским радиусом экситонов (a_x) соответствующих полупроводников. В оптических спектрах этих структур доминирует размерное квантование энергии носителей (экситонов), которое легко наблюдается в эксперименте и проявляется в виде коротковолнового смещения полос поглощения (пропускания) и фотолюминесценции (ФЛ) относительно ширины запрещенной зоны (E_{g0}) объемного материала КТ. Если $R_0 > a_x$, то основную роль играют экситонные эффекты, поскольку сохраняется когерентный объем экситона, поэтому коротковолновое смещение полос поглощения и ФЛ обусловлено квантованием экситона как целого [1–4].

Наиболее интересными для исследований являются квантовые точки полупроводников группы A_2B_6 , синтезированные в стеклянной матрице (оксидной, боросиликатной или фосфатной), имеющие размеры $R < 40 \text{ \AA}$, т.е. $R \leq a_x$, когда реализуется режим среднего и сильного квантования, и кинетическая энергия электронов и дырок может значительно превосходить их кулоновское взаимодействие [5,6]. При таких размерах КТ низкотемпературные оптические спектры могут дать полезную информацию не только о внутренних квантовых, но и поверхностных состояниях носителей, а также о дефектах, которые с уменьшением размера КТ начинают играть заметную роль. Однако они не приводят к появлению тонкой структуры в спектрах поглощения или пропускания. Эти состояния обычно связывают с естественными дефектами в виде вакансий или дополнительных атомов катионов (Zn, Cd) или анионов (S, Se и др.) на поверхности КТ [7,8]. Внешние атомы КТ с оборванными связями служат эффективными ловушками для электронов и дырок, приводя к длинноволновому смещению полос ФЛ относительно спектров поглощения или появлению новых полос глубоко в запрещенной зоне КТ. Расчет уровня энергии таких состояний требует микроскопического подхода с учетом атомной структуры оборванных связей и, насколько нам известно, такие расчеты были проведены только для КТ CdS, CdSe и InAs, однако экспериментально наличие поверхностных уровней обычно определяют по времени затухания сигнала ФЛ, которое значительно превышает время затухания экситонов в квантовых состояниях [9–11]. Наиболее отличительным свойством таких состояний

является то, что они отщепляются от дна зоны проводимости или валентной зоны при некотором критическом значении размера КТ R_c (например, для InP $R_c \approx 29 \text{ \AA}$) и с дальнейшим уменьшением размера практически не меняют своего положения [7,9]. Кроме этого, при достаточной их концентрации на поверхности КТ взаимодействие между ними приводит не к новому связанному состоянию, а к образованию протяженного хвоста плотности локализованных состояний [12], экспоненциально спадающего в глубь запрещенной зоны КТ. Это напоминает ситуацию, которая реализуется в твердых растворах замещения, аморфных полупроводниках или квантовых ямах с наличием беспорядка.

Энергия носителей в квантовых и поверхностных состояниях испытывает возмущения со стороны диэлектрической матрицы с меньшей проницаемостью (стекло) в результате наведенных на поверхности КТ зарядов, что является общим свойством всех диэлектрических рассогласованных сред [13,14]. Это возмущение наряду с квантовым приводит, во-первых, к усилению энергии связи электрон-дырочной пары в КТ за счет поляризации кулоновского взаимодействия, во-вторых, к увеличению энергии самих электронов и дырок за счет их взаимодействия с зарядами изображения. При расчете уровней энергии экситонов с учетом диэлектрического рассогласования, чтобы избежать нефизических расходимостей потенциала самовоздействия, искусственно вводят переходный слой между КТ и матрицей. Очевидно, что таким слоем может быть слой внешних атомов с оборванными связями на поверхности КТ, даже если эти связи насыщены при использовании соответствующего пассиватора. В эксперименте трудно разделить квантовый и диэлектрический вклады в усиление энергии связи экситонов в КТ, поскольку в оптических спектрах край поглощения непосредственно не проявляется в квантовых проволоках и точках [14].

Для количественного исследования перечисленных выше проблем необходимо синтезировать качественные структуры с КТ, поэтому усилия исследователей направлены на поиск новых и перспективных с практической точки зрения матриц и методов роста КТ, дающих минимальную дисперсию размеров и небольшое число внутренних и поверхностных дефектов. Одним из таких методов, по-видимому, может служить золь-гель метод. Проведенные авторами [15] сравнения оптических спектров структур с КТ CdS, полученных этим методом и традиционным методом роста из расплава с последующей термообработкой, показали, что качество КТ, полученных в первом случае, значительно выше, чем во втором. Это происходит благодаря тому, что содержание SiO_2 в образцах, полученных золь-гель методом, составляет $\sim 80\%$ по сравнению с $\sim 56\%$ во втором методе. Кроме улучшен-

ных излучательных свойств образцов, приготовленных первым методом, обнаружилась и повышенная устойчивость их к процессам фотопотемнения с увеличением интенсивности накачки. Однако физические процессы, лежащие в основе такого улучшения качества, остаются невыясненными.

В предлагаемой работе были получены и проанализированы оптические спектры образцов боросиликатного стекла, легированного ZnSe и CdS с концентрациями меньше 1%, синтезированными золь-гель методом. Данные полупроводники имеют близкие размеры и энергии связи экситонов, диэлектрические постоянные, эффективные массы электронов и дырок. Влияние матрицы стекла при низких (гелиевых) температурах делает структуру решетки КТ CdS при $R < 100 \text{ \AA}$ близкой к КТ ZnSe, т.е. кубической. Впервые в обеих системах обнаружены полосы ФЛ из квантовых состояний экситонов с $E > E_{g0}$, интенсивность которых была во много раз выше интенсивности полос из дефектных или примесных состояний. Анализ этих спектров дал возможность рассчитать средние размеры КТ при данных концентрациях полупроводников, а также энергию связи экситонов с учетом квантового и диэлектрического вкладов. Благодаря обнаруженной тонкой структуре полос ФЛ удалось впервые наблюдать излучение из первого поверхностного уровня ($\sim 2,7 \text{ эВ}$) в КТ CdS, а также расщепление вырожденной валентной зоны КТ ZnSe на подзоны легких и тяжелых дырок в результате гидростатического давления матрицы. Обнаруженное нами значительное длинноволновое смещение полос и изменение их формы в обеих системах при концентрациях $x > 0,06\%$ объясняется появлением в массиве КТ уровня протекания экситонов, в результате чего полностью исчезает квантование энергии последних и система переходит к излучению из объемной фазы.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез чистых боросиликатных стекол и содержащих ZnSe и CdS

Краткое описание золь-гель метода и технологии приготовления образцов боросиликатного стекла дано нами в работе [16]. В настоящей работе были получены образцы боросиликатного стекла с концентрациями ZnSe, равными $x_1 = 0,003$, $x_2 = 0,03$, $x_3 = 0,06$, $x_4 = 0,36$ и $x_5 = 0,6$ моль%, или, соответственно, с концентрацией молекул ZnSe $n \sim 1,117 \cdot 10^{20}$; $1,117 \cdot 10^{21}$; $2,234 \cdot 10^{21}$; $1,34 \cdot 10^{22}$; $2,23 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Выбранный нами диапазон концентраций для CdS составил $y_1 = 0,03$, $y_2 = 0,09$, $y_3 = 0,15$, $y_4 = 0,3$, $y_5 = 1$ моль%. Для образцов стекол с концентрациями CdS 0,03 и 0,09 моль% концентрация его молекул $1,118 \cdot 10^{21}$ и $3,35 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Проведенные дополнительные рентгенографические измерения позволили определить средние размеры

КТ для всего диапазона концентраций ZnSe и CdS: $R_0 \approx 20\text{--}44 \text{ \AA}$ сопоставимы с боровскими радиусами экситонов $a_x = 28 \text{ \AA}$ (CdS) и 37 \AA (ZnSe).

Для возбуждения спектров ФЛ использовали два He–Cd-лазера с длиной волны $\lambda_1 = 325 \text{ нм}$ ($E_1 = 3,84 \text{ эВ}$) и средней мощностью $P_0 = 10 \text{ мВт}$, а также с $\lambda_2 = 441,6 \text{ нм}$ ($E_2 = 2,807 \text{ эВ}$) и $P_0 = 20 \text{ мВт}$. Лазер с E_1 позволяет возбуждать КТ всех размеров в образцах стекол с CdS и ZnSe. Поскольку излучение этого лазера с фокусировкой дает в максимуме поток $j_p \approx 10^{20}$ фотонов/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$), во время эксперимента использовали ослабляющие фильтры, чтобы избежать фотопотемнения образцов. Поперечное сечение поглощения исследованных нами КТ составляет $\sigma_\alpha \approx 10^{-17}\text{--}10^{-18} \text{ см}^2$, поэтому количество генерируемых электрон-дырочных пар в КТ $N_{eh} = j_p \sigma_\alpha < 1$, при этом все полученные спектры являются воспроизводимыми. Для возбуждения спектров ФЛ КТ CdS определенных размеров использовали лазер с E_2 , который возбуждает КТ с $R > R_0$ в образцах y_1 или с $R \approx R_0$ ($R < R_0$) в образцах с $y \geq 0,09\%$. Во время эксперимента образцы помещали в гелиевый криостат, обеспечивающий изменение T в пределах 4,5–300 К, а для записи сигнала ФЛ использовался монохроматор ДФС-12 с разрешением не хуже чем 5 \AA/мм и регистрация спектров осуществлялась по обычной схеме счета фотонов.

2.2. Оптические спектры стекол, содержащих квантовые точки CdS и ZnSe

На рис. 1 приведены спектры поглощения (СП) образцов чистого боросиликатного стекла (кривая 1), а также образцов с концентрациями CdS $y_1 = 0,03\%$ (кривая 2) и $0,09\%$ (кривая 4), записанные при $T = 300 \text{ К}$. Спектры поглощения образцов с $y > 0,09\%$ отличались от кривой 4 лишь небольшим увеличением по амплитуде, поэтому они не приведены. Полосы ФЛ образцов с y_1 (кривая 3), y_2 (5) и y_4 (6) были записаны при $T = 4,5 \text{ К}$ и E_1 , а образцов с y_2 (7) и y_4 (8) — при E_2 и $T = 300 \text{ К}$. Нижняя вертикальная стрелка показывает положение края перенормированной запрещенной зоны КТ CdS $E_g = E_{g0} + \Delta E$ (см. ниже), где $E_{g0} = 2,583 \text{ эВ}$ — ширина запрещенной зоны кристаллического CdS. Характерная черта СП и ФЛ образца с y_1 — коротковолновое смещение относительно E_g , что, очевидно, обусловлено квантованием энергии носителей. Максимум СП этого образца совпадает с коротковолновым пиком его полосы ФЛ, а два других смещены в сторону меньших энергий на 158 и 291 мэВ соответственно.

Спектры поглощения (кривая 4) и ФЛ образцов с y_2 (5) и y_4 (6) качественно отличаются от спектров образца с y_1 как по форме, так и по положению. Они практически полностью совпадают с экситонными спектрами объемного CdS, а интенсивные линии этих полос, смещенные относительно E_{g0} на 25–30 мэВ,

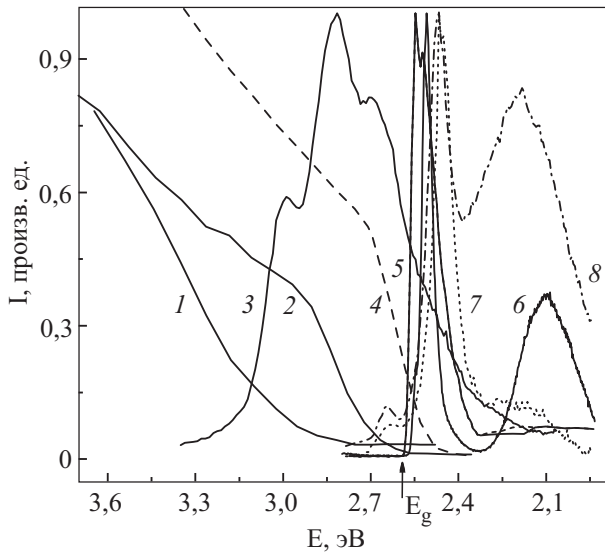


Рис. 1. Оптические спектры образцов боросиликатных стекол с различной концентрацией CdS: 1, 2 и 4 — спектры поглощения матрицы (боросиликатного стекла), образцов с $y_1 = 0,03\%$ и $y_2 = 0,09\%$ при $T = 300$ К; 3, 5 и 6 — спектры фотолюминесценции образцов с $y_1 = 0,03\%$, $y_2 = 0,09\%$ и $y_4 = 0,3\%$ при возбуждении с E_1 и $T = 4,5$ К; 7 и 8 — фотолюминесценция образцов с $y_2 = 0,09\%$ и $y_4 = 0,3\%$ с E_2 и $T = 300$ К; нижняя вертикальная стрелка — положение E_g .

обусловлены рекомбинацией свободных экситонов и связанных на нейтральном доноре (I_2). Линии ФЛ образцов с концентрациями CdS 0,15 и 1%, так же полученные нами, были похожи на аналогичные спектры образцов с y_2 и y_4 , поэтому на рис. 1 они не показаны. Такое изменение формы и положения полос ФЛ и СП в образцах с $y \geq 0,09\%$ свидетельствует о появлении в массиве КТ уровня протекания экситонов, который, как известно, характеризуется исчезновением квантования энергии носителей и переходом системы к излучению из объемной фазы. Спектры ФЛ образцов с y_2 (7) и y_4 (8), полученные при E_2 и $T = 300$ К, показывают температурное смещение максимумов, которое составляет ≈ 90 мэВ и обусловлено температурным расширением материала CdS и матрицы, однако разделить эти вклады трудно. Наиболее интересным в этом случае является то, что при таких условиях возбуждения в отмеченных спектрах появляются отчетливые пики выше E_g , совпадающие по положению между собой и с соответствующим длинноволновым пиком полосы ФЛ образца с y_1 (3). При возбуждении образца с y_1 квантами с энергией $E_2 = 2,807$ эВ наблюдалась широкая и асимметричная полоса ФЛ с максимумом в области 2,5 эВ, рис. 2 (кривая 2). Положение и форма этой полосы изменялись только при увеличении интенсивности накачки (кривая 3), но в то же время они практически не зависели от температуры вплоть до 300 К.

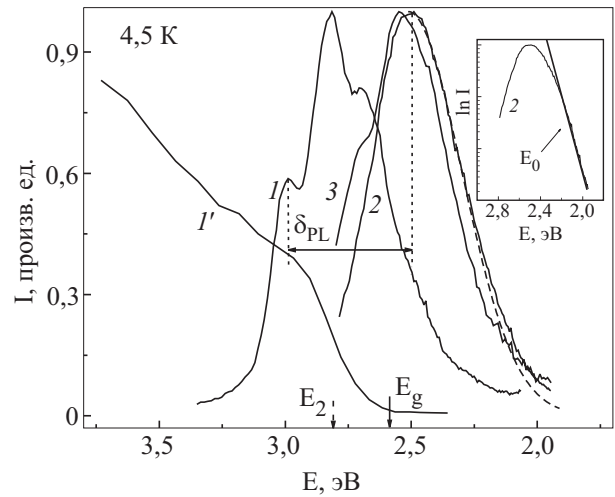


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции образца с $y_1 = 0,03\%$ при $T = 4,5$ К и различных условиях возбуждения: I' и I — то же, что на рис. 1; 2 — (E_2, I_0), 3 — ($E_2, 100 I_0$); длинноволновый участок кривой 2 аппроксимирован гауссовым распределением $g(E) \sim \exp[-(E/E_0)^2]$; на вставке — кривая 2 в логарифмическом масштабе.

Спектры поглощения образцов боросиликатных стекол с ZnSe записать не удалось, поскольку они попадали в область поглощения самой матрицы (кривая 1, рис. 1). На рис. 3 показаны полосы ФЛ образцов с x_1-x_5 , записанные при $T = 4,5$ К и возбуждении с E_1 . Видно значительное коротковолновое смещение максимумов полос ФЛ 1 и 2, что, так же как и в случае КТ CdS, обусловлено квантованием энергии носителей. Полосы 1 и 2 — безструктурные, с полушириной ~ 200 мэВ и затянутыми коротковолновыми участками, которые хорошо аппроксимируются функцией Лифшица–Слезова, отражающей распределение КТ по размерам на стадии остальдовского созревания (асимптотическая стадия) [17]. Увеличение концентрации ZnSe приводит не только к смещению максимума полосы ФЛ 2, но и к росту ее длинноволнового участка в области $E \sim E_g$. Наконец, при концентрации $x \geq 0,06\%$ происходит резкая смена формы и положения полос ФЛ, их сужение, а также появление у них структуры в виде трех пиков, находящихся по разные стороны от E_g . Кроме этого, спектральное положение полос ФЛ перестает зависеть от концентрации ZnSe. На вставке к этому рисунку показаны также температурные зависимости интегральной интенсивности полос ФЛ 1–3. Совокупность этих фактов позволяет предположить, что в этой системе КТ при $x \geq 0,06\%$ также появляется уровень протекания экситонов.

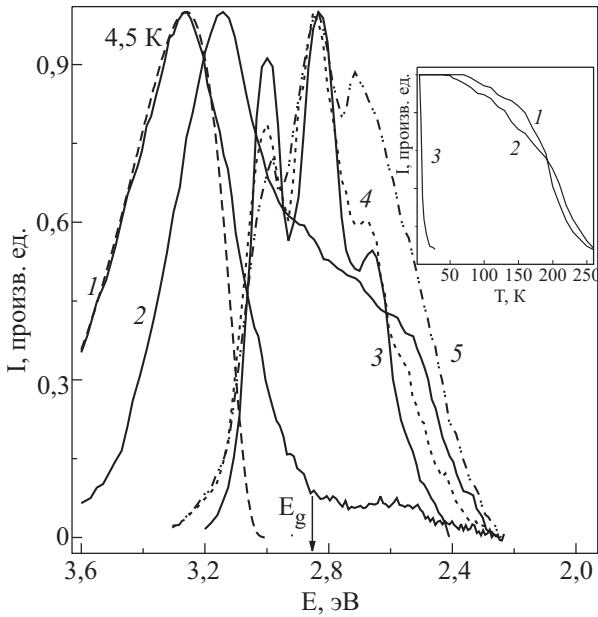


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции образцов боросиликатных стекол с различной концентрацией ZnSe, записанные при E_1 и $T = 4,5$ К: $x = 0,003\%$ (1), $0,03\%$ (2), $0,06\%$ (3), $0,36\%$ (4), $0,6\%$ (5). Пунктирная кривая — аппроксимация полосы 1 ($0,003\%$) с помощью уравнений (7) и (8); на вставке — температурная зависимость ФЛ образцов 1, 2 и 3.

3. Основные теоретические положения

3.1. Спектр элементарных возбуждений и энергия связи экситонов в квантовых точках, синтезированных в диэлектрической матрице

Вычисление энергии носителей в КТ — сложная задача, поскольку в большинстве случаев не известны величины разрывов зон проводимости и валентной на границе раздела КТ–матрица, а также эффективные массы носителей в обеих средах. Однако благодаря тому, что КТ обычно синтезируют в стекле, полимере или коллоидном растворе, эти разрывы довольно велики, что дает основание считать потенциал на границе раздела бесконечно высоким. В этом случае для расчета энергии основного состояния экситона используют метод эффективной массы, дающий хорошие результаты, с учетом вырождения валентной зоны, когда состояния электронов и дырок описываются волновыми функциями разного вида, а также скачка диэлектрической проницаемости на границе КТ–матрица. Эта задача в основном была решена авторами [4], за исключением того, что они не учитывали зависимости энергии связи экситонов от диэлектрического рассогласования. Воспользуемся основными результатами этой работы, поскольку полученные там выражения для основного уровня экситона учитывают два предельных случая, а именно малой и большой величины спин-ор-

битального расщепления валентной зоны ($\Delta = 0$ и $\Delta \rightarrow \infty$), что приемлемо для КТ CdS ($\Delta \approx 63$ мэВ) и ZnSe ($\Delta = 430$ мэВ).

В приближении эффективной массы и бесконечно высокого потенциального барьера, когда волновые функции электронов и дырок на границе КТ равны нулю, а также учитывая скачок диэлектрической проницаемости, гамильтониан электрон-дырочной пары в сфере радиусом R можно записать следующим образом [4,5]:

$$H = H_0 + H_p, \quad (1)$$

где H_0 — член, учитывающий кинетическую энергию носителей и их кулоновское взаимодействие,

$$H_p = \frac{e^2}{2R} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \frac{(r_e + r_h)^{2n}}{R^{2n}} - \frac{e^2}{R} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \frac{(r_e r_h)^n}{R^{2n}} P_n(\cos(\Theta_{eh})) \quad (2)$$

— член, описывающий вклад поверхностной поляризационной энергии; r_e и r_h — координаты электрона и дырки в КТ; $P_n(\cos(\Theta_{eh}))$ — полиномы Лежандра; Θ_{eh} — угол между r_e и r_h ; $\alpha_n = [(n+1)(\epsilon-1)]/[\epsilon_1(\epsilon n + n+1)]$, $\epsilon = \epsilon_1/\epsilon_2$. Если отсутствует диэлектрическое рассогласование ($\epsilon_1 = \epsilon_2$), то решение уравнения (1) хорошо известно в рамках однозонной модели. Выбирая волновую функцию в виде сферической функции Бесселя, E_{1S} запишем в виде [5]

$$E_{1S}(R) = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2} - 1,786 \frac{e^2}{\epsilon_1 R} - 0,248 \epsilon_x, \quad (3)$$

где μ — приведенная масса экситонов, ϵ_x — энергия их связи в кристаллическом полупроводнике.

Для КТ ZnSe спин-орбитальное расщепление можно положить $\Delta \rightarrow \infty$, тогда основное состояние дырки характеризуется полным моментом $F = 3/2$, и, выбрав соответствующие волновые функции для электронов и дырок, в работе [4] получили выражение для $1S$ -состояния экситона

$$E_{1S} = E_g + \frac{\hbar^2}{2R^2} \left[\frac{\pi^2}{m_e^*} + \frac{\phi_2^2}{m_h^*} \right] + \frac{e^2}{\epsilon_1 R} f(\epsilon) - E_x. \quad (4)$$

Здесь

$$f(\epsilon) = \int_0^1 \sin^2(\pi x) dx \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n(x)^{2n} + \frac{1}{2} \int_0^1 x^2 dx [R_0^2(x) + R_2^2(x)] \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n(x)^{2n}, \quad (5)$$

$x = r/R$, $\varphi_2 \approx 5,76$ — корень функции Бесселя, $R_{0,2}$ — радиальные волновые функции, удовлетворяющие системе уравнений второго порядка, E_x — энергия связи экситона в КТ с учетом диэлектрического несогласования на границе раздела, которая записывается в следующем виде [13]:

$$E_x = \frac{e^2}{\varepsilon_1 R} \left[\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_2} - \frac{\text{Si}(2\pi)}{\pi} + \frac{\text{Si}(4\pi)}{2\pi} \right]. \quad (6)$$

E_x переходит в $1,786 e^2/(\varepsilon_1 R)$ при $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, где $\text{Si}(x)$ — интегральный синус ($\text{Si}(2\pi) = 1,42$, $\text{Si}(4\pi) = 1,492$). Для КТ CdS можно принять $\Delta \approx 0$, тогда основное состояние дырки характеризуется полным моментом $F = 1$ и явный вид волновой функции удовлетворяет выражению $R_1 = (6,376/R^{3/2})j_1(\varphi_1 r/R)$, где $j_p(x)$ — функция Бесселя, $\varphi_1 \approx 4,49$ — второй корень этой функции. Выражение для E_{1S} в этом случае аналогично (4) с заменой $\varphi_2 \rightarrow \varphi_1$, а также $R_{0,2} \rightarrow R_1$ [4].

3.2. Форма полосы фотолуминесценции КТ

Если концентрация КТ в матрице небольшая и носители (экситоны) на соседних КТ достаточно изолированы друг от друга, так что прямым взаимодействием носителей между ними можно пренебречь, то форма полосы ФЛ ($I(E)$) должна отражать распределение КТ по размерам, которое в стеклах обычно хорошо описывается распределением Лифшица–Слезова. С учетом собственной ширины экситонного уровня имеем [2]

$$I(E) \approx \left(\frac{4}{3}\right) \left(\frac{R_0}{R}\right)^3 \int_0^u u^3 P_1(u) D\left(E - E_{g0} - \frac{E(R)}{u^2}\right) du, \quad (7)$$

где $D(x) = [(2\pi)^{1/2}G]^{-1} \exp(-x^2/2G^2)$ — функция Гаусса, описывающая ширину (G) экситонного уровня в КТ; $E(R) = E_{g0} + \pi^2/2\mu R^2$, $u = R/R_k$, R_k — критический радиус КТ на стадии их остальдовского созревания (при $R > R_k$ они растут, при $R < R_k$ растворяются в обобщенном температурном поле), $P_1(u)$ — плотность вероятности для КТ иметь радиус в диапазоне от u до $u + du$. Для определения $P_1(u)$ необходимо установить механизм роста КТ, который позволяет управлять их размерами и дисперсией, для чего в свою очередь необходимо рассмотреть кинетику роста ансамбля КТ при кристаллизации матрицы и при наличии объемных стоков тепла в расплаве. Обычно рост КТ в стекле ограничен механизмом граничной кинетики, тогда $P_1(u)$ имеет следующее выражение [17]:

$$P_1(u) = \begin{cases} \frac{(2e)^{3-2n} (3-2n) u e^{-(3-2n)/(1-u/2)}}{(2-u)^{2+2(3/2-n)}}, & \text{при } u < 2, \\ 0, & \text{при } u \geq 2, \end{cases} \quad (8)$$

где e — основание натурального логарифма, n — показатель степени полинома, которым аппроксимируются стоки тепла ($0 \leq n < 1$).

3.3. Влияние матрицы на энергетическую структуру КТ

Матрица влияет не только на энергию носителей в КТ, но и на ширину запрещенной зоны последних в результате различных коэффициентов термического расширения КТ и стекла. В условиях, когда температура эксперимента (T_e) значительно ниже температуры синтеза (T_c), различие температурных коэффициентов линейного расширения матрицы (α) и легирующих полупроводников приводит к возникновению гидростатического давления матрицы на КТ и, в результате, смещению края запрещенной щели КТ на величину [18]

$$\Delta E = \frac{(3\alpha - \alpha_b^\perp - 2\alpha_b^\parallel)\Delta T}{2(S_{11} + S_{12} + S_{13} + S_{33})} \left(\frac{\partial E_{g0}}{\partial P} \right), \quad (9)$$

где $\Delta T = T_e - T_c$, $\alpha = 10,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, α_b — коэффициенты температурного расширения полупроводника, S_{ij} — упругие постоянные, $\partial E_{g0}/\partial P$ — барический коэффициент изменения E_{g0} . Если валентная зона полупроводника вырождена, то гидростатическая и одноосная (связанная с отклонением КТ от сферичности) составляющие давления приводят не только к смещению, но и к расщеплению верхней валентной зоны на подзоны легких (lh) и тяжелых (hh) дырок. Величины смещений образовавшихся lh - и hh -подзон экситонов ($\Delta E_{lh, hh}$), отсчитанные от энергии основного уровня экситона в невозмущенном кристалле с учетом ΔE , выражаются следующим соотношением [19]:

$$\Delta E_{lh, hh} = - \left(-2a_1 \frac{C_{11} - C_{12}}{C_{11}} \pm b \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} \right) e, \quad (10)$$

где знак «+» соответствует hh -, а «-» — lh -экситонам, a_1 и b — гидростатический и сферический деформационные потенциалы, C_{ij} — упругие постоянные, $e = (a_0 - a)/a$ — тензор деформации, a_0 и a — постоянные решеток КТ и объемного полупроводника.

4. Обсуждение полученных результатов

4.1. Спектры экситонной фотолуминесценции КТ ZnSe

Обсудим вначале изменение запрещенной зоны ZnSe под действием матрицы, возникшим из-за различия в величинах α и α_b . Верхняя валентная зона объемного ZnSe является четырехкратно вырожденным мультиплетом $P_{3/2}$ ($J = 3/2$; $m_j = \pm 3/2; 1/2$). При температуре эксперимента $T_e \approx 4,5 \text{ K}$ гидростатическая и

одноосная составляющие смещают край валентной зоны и расщепляют уровень $P_{3/2}$ на подзоны lh - и hh -экситонов, увеличивая ширину запрещенной зоны: $E_g = E_{g0} + \Delta E$. Для кубического ZnSe $\alpha_b = 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, $\alpha_b^\perp = \alpha_b^\parallel$, $S_{11} = 2,26 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$, $S_{12} = -0,85 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$, $S_{13} = S_{33}$, $\Delta T \approx 1020 \text{ К}$, $\partial E_{g0}/\partial P = 6,87 \cdot 10^{-6} \text{ эВ/бар}$, тогда, используя (9), получаем $\Delta E = 26,3 \text{ мэВ}$, что составляет всего 10% от энергии смещения $1S$ -уровня экситона в результате пространственного квантования.

На рис. 3 показаны полосы ФЛ образцов с концентрациями ZnSe 0,003 и 0,03%, смещенные относительно E_g на ~ 405 и 320 мэВ соответственно. Расщепление вырожденной валентной зоны ZnSe не приводит к существенным изменениям эффективных масс носителей, поэтому, используя их объемные значения $m_e^* = 0,17 m_0$, $m_{hh}^* = 0,6 m_0$, а также выражения (4) и (6), найдем R_0 для данных концентраций. Используя значение $f(\epsilon) \approx 0,583$ для $\epsilon = 4,11$ ($\epsilon_1(\text{ZnSe}) = 9,25$, $\epsilon_2(\text{стекло}) = 2,25$), получаем $R_0 \approx 25 \text{ \AA}$ (0,003%) и 29 \AA (0,03%), что хорошо согласуется с рентгенографическими данными, а также с данными, полученными авторами [20] для КТ ZnSe, выращенных в коллоидном растворе. По нашим оценкам, смещение полосы ФЛ lh -экситона ($m_{lh}^* = 0,15 m_0$) составляет $\sim 677 \text{ мэВ}$ и лежит вне области наших измерительных приборов. Используя (6), найдем энергии связи экситонов для полученных размеров R_0 с учетом диэлектрического рассогласования: $E_x = 302$ и 265 мэВ . Благодаря столь большому значению E_x полос ФЛ 1 и 2 можно наблюдать вплоть до комнатной температуры (на вставке к рис. 3). Величины E_x для этих размеров без учета диэлектрического рассогласования составляют 110 и 97 мэВ соответственно. Если сравнить значения E_x с объемной величиной ($\sim 21 \text{ мэВ}$), то видно, что температурная устойчивость полос ФЛ обусловлена почти 10-кратным усилением энергии связи экситонов в КТ с учетом диэлектрического рассогласования, что дает еще одну возможность управлять E_x , синтезируя КТ в разных диэлектрических средах.

Появление перколяции экситонов в массиве КТ обсудим ниже, а теперь обратим внимание на форму полос ФЛ 3–5 (рис. 3), где первые два коротковолновые пика соответствуют излучению lh - и hh -экситонов, подзоны которых образовались в результате расщепления вырожденной валентной зоны ZnSe. Центральный пик этих полос находится в области $E < E_g$, в то время как коротковолновый — в $E > E_g$. Такое расщепление характерно для квантовых структур на основе ZnSe, например сверхрешеток ZnS/ZnSe/ZnS или пленок ZnSe/GaAs, где расщепление вырожденной валентной зоны ZnSe и появление подзон lh - и hh -экситонов являются результатом решеточного рассогласования ZnSe и ZnS или GaAs [21]. Смещение подзон относительно энергии основного уровня экситона в кри-

сталлическом ZnSe ($E_0 = 2,803 \text{ эВ}$) с учетом ΔE составляет $\Delta E_{lh, hh} = 196$ и 36 мэВ . Используя (10), а также параметры для ZnSe $a_1 = -5,4 \text{ эВ}$, $b = -1,27 \text{ эВ}$, $C_{11} = 8,59 \cdot 10^{11} \text{ Н/м}^2$, $C_{12} = 5,06 \cdot 10^{11} \text{ Н/м}^2$, находим величину тензора деформации решетки КТ $e = 0,024 \pm 0,0021$ (разброс обусловлен точностью в определении $\Delta E_{lh, hh}$). Полагая $e = 0,025$, находим $a_0 \approx 5,527 \text{ \AA}$, $\Omega \sim a_0^3 = 42,197 \text{ \AA}^3$ — объем элементарной ячейки КТ, в которой находится одна формульная молекула АВ и количество молекул в КТ ZnSe с $R_0 \approx 25 \text{ \AA}$ составляет $N_x = 1725$. С увеличением концентрации ZnSe до 0,6% увеличивается средний размер КТ, поэтому давление матрицы на ее внутреннюю область ослабевает, что приводит к уменьшению расщепления валентной зоны и расстояния между пиками lh - и hh -экситонов от 164 мэВ при 0,06% до 146 мэВ при 0,6%. При дальнейшем росте R_0 пики lh - и hh -экситонов сольются в один, как в объемном ZnSe. Длинноволновый пик полос ФЛ 3–5 обусловлен примесными состояниями или дефектами упаковки КТ, поэтому здесь мы его обсуждать не будем. На рис. 3 измеренная полоса ФЛ 1 аппроксимирована теоретической зависимостью $I(E)$, рассчитанной с помощью (7). Видно хорошее совпадение рассчитанной и экспериментальной кривых особенно в области максимума и коротковолнового участка. Наилучшее совпадение получается при $n = 0$, $R_k \approx 0,8 R_0$ и $G = 35 \text{ мэВ}$. Кстати, полученное значение G значительно превышает аналогичное, найденное авторами [2] для систем КТ CuCl в стекле ($1\text{--}4 \text{ мэВ}$). Это вполне объяснимо, если учесть, что экситон в CuCl имеет радиус всего 7 \AA , поэтому даже при минимальном размере КТ ширина экситонного уровня там небольшая, так как волновая функция экситона слабо чувствует влияние стенок потенциальной ямы.

4.2. Спектры экситонной фотолуминесценции КТ CdS

В отличие от КТ ZnSe, для которых многие из приведенных выше результатов были получены впервые, КТ CdS, синтезированные в стеклах и других матрицах, исследованы лучше. Как следует из рентгеноструктурного анализа, в КТ CdS малых размеров ($R < 100 \text{ \AA}$) подзоны А и В экситонов сливаются и наступает вырождение валентной зоны, которое в объемном CdS снято внутренним кристаллическим полем [22]. В КТ CdS это вырождение не снимается даже давлением матрицы, приводя лишь к незначительному увеличению ширины запрещенной зоны на $\Delta E = 20,2 \text{ мэВ}$ (соответствующие параметры для расчетов приведены в [18]). Рассмотрим сначала СП (кривая 2) и полюсу ФЛ (3) образца с наименьшей концентрацией 0,03%, показанные на рис. 1. Форма полосы ФЛ состоит из трех пиков, из которых только коротковолновый совпадает с первым максимумом в СП, а остальные

два смещены в сторону меньших энергий, но все еще находятся в области $E > E_g$. Очень похожие оптические спектры были получены авторами [23] при исследовании КТ CdTe в фосфатном стекле. Очевидно, что первый пик полосы ФЛ обусловлен рекомбинацией экситонов в $1S$ -состоянии. Учитывая величину его смещения относительно E_g (~ 415 мэВ), используя уравнения (4)–(6), $m_e^* = 0,2 m_0$, $m_{hh}^* = 0,9 m_0$, $f(3,74) \approx 0,573$ [$\varepsilon_1(\text{CdS}) = 8,42$, ε_2 (стекло) = 2,25)], для данной концентрации CdS можно найти величину $R_0 \sim 20\text{--}25$ Å, а также энергию связи экситона в такой КТ с учетом (386 мэВ) и без учета (152 мэВ) диэлектрического рас- согласования. Что касается центрального пика полосы ФЛ (3), смещенного на ~ 157 мэВ относительно $1S$, то, возможно, он связан с мелким нейтральным акцептором, находящимся выше квантового дырочного состояния, однако этот вопрос нуждается в дальнейшей проверке [11].

4.3. Проявление разупорядочения в оптических спектрах массива квантовых точек

Рассмотрим массив невзаимодействующих квантовых точек CdS как разупорядоченный объект и покажем, что, как и в случае $2D$ - или $3D$ -структур с наличием беспорядка, полученные оптические спектры можно удовлетворительно объяснить, предположив образование в запрещенной зоне КТ протяженного хвоста плотности локализованных состояний (ЛС), который описывается гауссовым законом: $g(E) = (N_0/E_0)\exp[-(E/E_0)^2]$, где $E > 0$ — энергия связи ЛС, отсчитываемая от порога подвижности, E_0 — параметр, описывающий протяженность хвоста плотности, N_0 — концентрация ЛС на пороге подвижности [25]. Появление в запрещенной зоне КТ ЛС обусловлено внешними атомами, имеющими оборванные связи. Методом, основанным на временной эволюции электронной волновой функции в КТ, авторы [7,8] показали, что если в поверхностном слое КТ CdS доминируют катионы с оборванными связями, то в плотности состояний ниже дна зоны проводимости появляются поверхностные уровни с энергиями $E_p = 2,7$; 5,9 и 6,6 эВ, положение которых не зависит от размера КТ. Если внешний слой КТ имеет больше анионов (S), то первый поверхностный уровень имеет энергию 6,5 эВ. Принимая это во внимание, предположим, что длинноволновый пик полосы ФЛ (рис. 2, кривая 2), находящийся в области $E_p \approx 2,7$ эВ, обусловлен носителями, захваченными на поверхностный уровень, который в данном случае служит своеобразным порогом подвижности: при $E > E_p$ носители находятся во внутренних (свободных) состояниях, а при $E < E_p$ — в ЛС хвоста плотности. Наличие поверхностных ЛС было обнаружено авторами [10] по времени затухания ФЛ из этих состояний, которое значительно превосходило

время жизни экситонов в квантовых состояниях в КТ CdSe, а в работе [24], где исследовались КТ CdS, такое же затухание объяснялось как результат рекомбинации локализованных электронов и делокализованных дырок (см. схемы в обеих работах).

Для доказательства независимости положения E_p от R_0 на рис. 1 приведены спектры ФЛ образцов y_2 (7) и y_4 (8) ($R_0 \approx 27$ и 38 Å соответственно), записанные при E_2 и $T = 300$ К. Хорошо видно, что выше E_g , в области $\approx 2,7$ эВ, у обеих полос ФЛ проявляется пик, совпадающий по положению с E_p полосы ФЛ образца с y_1 . Наличие пика в области $\approx 2,7$ эВ у трех образцов с разными величинами R_0 доказывает, что положение поверхностного уровня не зависит от размера КТ. Наблюдать этот пик в образцах с y_2 и y_4 можно только при возбуждении с E_2 и высокой температуре, в то же время этот пик практически не наблюдается при возбуждении с E_1 и $T = 4,5$ К, рис. 1 (кривые 5 и 6). Физическая причина, по которой этот пик наблюдается в отмеченных образцах, состоит в том, что эти образцы характеризуются наличием перколяции экситонов в массивах КТ, но в то же время в них есть состояния, связанные с поверхностным уровнем. В результате существуют как бы две подсистемы экситонов: свободная и локализованная. Уровень протекания существует только в подсистеме квантовых состояний из-за перекрытия волновых функций экситонов на разных КТ, что приводит к исчезновению квантоворазмерного эффекта и переходу системы к излучению из объемной фазы. Однако состояния поверхностного уровня сильно локализованы в пространстве (см. схему в [24]), и, поскольку их положение не зависит от размера КТ, это и позволяет наблюдать их в области энергий $E > E_g$.

При возбуждении образца y_1 с $E_2 = 2,807$ эВ, когда энергия кванта попадает в область хвоста его полосы поглощения (рис. 1, кривая 2), нами обнаружена широкая и асимметричная полоса излучения с максимумом в области $\approx 2,5$ эВ (рис. 2, кривая 2). Характерная форма этой полосы с быстро нарастающим коротковолновым и затянутым длинноволновым участками, а также ее положение относительно E_p дают основание полагать, что она сформирована рекомбинацией носителей, захваченных на глубокие ЛС хвоста плотности. Положение максимума этой полосы относительно E_p зависит от соотношения времен рекомбинации (t_0) и туннельного прыжка [$\tau_n(r) = \nu_0^{-1} \exp(2r/\alpha_x)$] носителя по хвосту плотности, где r — расстояние между двумя ближайшими ЛС, ν_0 — частота порядка фононной и α_x — радиус локализации состояния [25]. В $3D$ -структурах с наличием беспорядка (аморфные полупроводники, твердые растворы замещения) максимум полосы ФЛ может смещаться в длинноволновую сторону при повышении T , отражая процесс релаксации носителей по хвосту плотности ЛС, или, наобо-

рот, в коротковолновую при увеличении интенсивности возбуждения, что является следствием начала заселенности ЛС [25]. В случае КТ движение носителей ограничено поверхностью КТ, однако они не могут двигаться между КТ, поскольку последние находятся на большом расстоянии друг от друга. Поэтому при изменении T в диапазоне 4,5–300 К мы не наблюдали какого-либо заметного изменения положения максимума кривой 2 (рис. 2), однако с увеличением интенсивности возбуждения примерно на два порядка полоса сместилась в коротковолновую сторону на ≈ 50 мэВ и с той же стороны у нее проявился пик, совпадающий с E_p (рис. 2, кривая 3). Такое поведение полосы полностью соответствует приведенной выше модели. С увеличением интенсивности возбуждения происходит быстрое заселение ЛС, в результате чего снова проявляется рекомбинация, связанная с поверхностным уровнем, что лишней раз доказывает его существование. Очевидно, что с дальнейшим увеличением интенсивности возбуждения произойдет полная делокализация носителей, в результате чего система перейдет к излучению из свободных (квантовых) состояний.

Оценим положение максимума кривой 2 (рис. 2) относительно E_p при низких скоростях генерации носителей, когда заполнением хвоста плотности можно пренебречь. Тогда максимум этой полосы должен соответствовать такой энергии E_m , при которой время очередного прыжка $[\tau_n(r(E_m))]$ сравнивается с t_0 : из более мелких состояний ($E < E_m$) носители быстро релаксируют в глубь хвоста плотности, понижая свою энергию путем испускания акустических и оптических фотонов, а в более глубокие состояния ($E > E_m$) они не могут попасть за время жизни t_0 — это является ключевым моментом в понимании процессов энергетической релаксации в структурах с наличием беспорядка [25]. Устойчивость полосы 2 (рис. 2) к повышению T в соответствии с результатами авторов [25] означает, что ее длинноволновый участок должен отражать вид хвоста плотности ЛС $[g(E)]$. Этот участок хорошо аппроксимируется гауссовым распределением: $g(E) \sim \exp[-(E/E_0)^2]$, где $E_0 \approx 300$ мэВ. Авторы [26], исследовавшие силикатные стекла (фильтры Toshiba Y-45), легированные CdS с $y = 0,4\%$ и $R_0 = 35$ Å, получили величину $E_0 = 820$ мэВ, которая определялась косвенным путем по затуханию полосы ФЛ. В твердых растворах замещения сдвиг (δ_{PL}) максимума полосы излучения из ЛС относительно максимума СП ($\delta_{PL} = E_{1S} - E_m$) пропорционален E_0 : $\delta_{PL} = bE_0$, где $b = 5,3$, в нашем же случае, как это видно на рис. 2, $b = 1,62$. На вставке к рис. 2 кривая 2 показана в логарифмическом масштабе, где угол наклона ее длинноволнового участка к оси абсцисс также дает значение $E_0 \approx 300$ мэВ.

Теперь оценим N_0 , для чего введем концентрацию ЛС с энергией связи, превышающей E_m :

$$\rho(E) = \frac{N_0}{E_0} \int_{E_m}^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{E}{E_0}\right)^2\right] dE. \quad (11)$$

Средняя длина прыжка носителя $r(E)$ из состояния с энергией E и $\rho(E)$ связаны как $r(E) = [4\pi\rho(E)/3]^{-1/3}$. Приравнявая t_0 и $[\tau_n(r(E_m))]$, получим [25]

$$\frac{6E_0}{\pi \ln^3(v_0 t_0)} = N_0 \alpha_x^3 \int_{E_m}^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{E}{E_0}\right)^2\right] dE, \quad (12)$$

где $v_0 \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $t_0 = 40 \cdot 10^{-9} \text{ с}$ (по оценкам авторов [10]), $E_m = 190$ мэВ. Предполагая, что в поверхностном слое КТ локализируются электроны, найдем радиус локализации из соотношения $\alpha_x = \sqrt{h^2/2m_e^* E_m} \approx 10$ Å. Тогда, решая (12) численно, получим $N_0 = 1,14 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Можно сравнить эту величину с концентрацией самих КТ CdS в образце с $y = 0,03\%$, которая для КТ $R_0 \approx 20\text{--}25$ Å составляет $N \approx 4,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

До сих пор мы анализировали оптические спектры носителей в индивидуальных КТ ZnSe и CdS, однако при концентрациях больше 0,06% в обоих образцах происходит делокализация носителей и появляется уровень протекания (перколяции). Здесь обсудим это явление кратко, более подробное описание будет дано в другой работе. Основными признаками явления перколяции носителей в массиве КТ служат длинноволновое смещение СП с увеличением концентрации CdS (кривая 4, рис. 1), такое же смещение и сильное сужение полос ФЛ в обоих массивах КТ (ZnSe и CdS) при концентрациях больше 0,06%, а также быстрое затухание полос ФЛ при незначительном повышении T (кривая 3 на вставке к рис. 3; так же ведут себя с температурой и полосы ФЛ 5 и 6 КТ CdS). Изменение оптических спектров в образцах при отмеченной концентрации является признаком формирования делокализованных электронных (экситонных) состояний в массивах КТ. Подтверждением этому может служить быстрое затухание полос ФЛ с температурой, поскольку радиус делокализованных состояний должен значительно возрастать и превышать размер КТ, а энергия связи, наоборот, уменьшаться. Однако механизм возникновения перколяции в массивах КТ пока неясен. При концентрациях КТ $N \approx 4,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ расстояние между их центрами $d = 2R \approx 160$ Å, а при среднем размере КТ $R_0 \approx 25\text{--}30$ Å на пороге протекания расстояние между поверхностями КТ составляет ~ 100 Å. Такое же расстояние между КТ CdSe, выращенных в коллоидном растворе, отмечалось и авторами [27]. Даже если предположить, что при таких расстояниях существует перекрытие волновых функций носителей

на соседних КТ, то наличие дисперсии размеров последних не позволит произойти расплыванию волнового пакета на макроскопические расстояния. Возбуждение перескочит из КТ меньшего размера на КТ большего, понизив свою энергию путем испускания акустических или оптических фононов, оставаясь локализованным [28]. Одним из важных аспектов рассматриваемой проблемы является определение минимальных величин концентрации КТ (N_{\min}) и среднего размера состояния ($R_{\text{ав}}$) на пороге перколяции, а также безразмерного параметра $\alpha_0 = (4\pi/3)(R_{\text{ав}})^3 N_{\min}$. Тогда часть пространства, занятого КТ на пороге протекания, определяется следующим образом: $\phi(3D) = 1 - \exp(-\alpha_0)$, где величина $\phi(3D)$ — инвариант и зависит только от размерности пространства, но не от локальных свойств системы, и на пороге перколяции $\phi_c(3D) \approx 0,2895 \pm 0,0005$ [29]. Из эксперимента получаем $N_{\min} \equiv N_0 = 4,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, тогда $R_{\text{ав}} \approx 57\text{--}60 \text{ \AA}$, т.е. размер состояния, локализованного на КТ на пороге протекания, должен почти вдвое превышать R_0 . Во-первых, при таких размерах энергия носителя уже не зависит от R_0 и квантовые эффекты исчезают, во-вторых, перекрытие волновых функций носителей (экситонов) между соседними КТ становится существенным, в результате чего появляется уровень протекания и система переходит к излучению из объемной фазы. Одной из возможных причин такого резкого увеличения размера состояния на КТ может быть влияние диэлектрического рассогласования, когда при учете конечности высоты потенциального барьера один из носителей захватывается в «диэлектрическую кулоновскую ловушку» снаружи КТ, таким образом значительно увеличивая размер состояния [30].

5. Заключение

Исследованные нами образцы боросиликатных стекол с КТ ZnSe и CdS, синтезированные золь-гель методом, характеризовались сильными полосами излучения, преимущественно из квантовых состояний носителей, что довольно нетипично для данных структур, полученных другими методами, а в нашем случае свидетельствует о их высоком качестве. Рассчитанные средние размеры КТ для данных концентраций обоих полупроводников оказались сравнимы с боровскими радиусами экситонов в кристаллических ZnSe и CdS, в результате чего в данных КТ реализуется режим сильного квантования носителей (экситонов). Полученные величины энергии связи экситонов в этих КТ подтверждают предположение о значительном вкладе диэлектрического усиления в таких структурах, сравнимом с квантовым. Сделан вывод, что диэлектрическое рассогласование может быть источником появления уровня протекания экситонов в массиве КТ. Анализ полосы ФЛ, записанной при резонансном

возбуждении (с E_2), показал, что массивы КТ как разупорядоченные системы имеют много общего с аналогичными 2D- и 3D-разупорядоченными системами и к ним применима та же теория, которая описывает релаксацию носителей по хвосту плотности ЛС в объемных полупроводниках с наличием беспорядка.

1. С.В. Гапоненко, *ФТП* **30**, 577 (1996).
2. А.И. Екимов, А.А. Онущенко, А.Г. Плюхин, Ал.Л. Эфрос, *ЖЭТФ* **88**, 1879 (1985).
3. Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос, *ФТП* **16**, 1209 (1982).
4. Г.Б. Григорян, А.В. Родина, Ал.Л. Эфрос, *ФТТ* **32**, 3512 (1990).
5. Т. Takagahara. *Phys. Rev.* **B47**, 4569 (1993); Y. Kayanuma, *Phys. Rev.* **B38**, 9797 (1988).
6. D.J. Norris, Al.L. Efros, M. Rosen, and M.G. Bawendi, *Phys. Rev.* **B53**, 16347 (1996).
7. N.A. Hill and K.B. Whaley. *J. Chem. Phys.* **99** 3707 (1993).
8. S.-Y. Ren and S.-F. Ren, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 1327 (1998).
9. O.I. Micic, H.M. Cheong, H. Fu, A. Zunger, J.R. Sprague, A. Mascarenhas, and A.J. Nozic, *J. Phys. Chem.* **B101**, 4904 (1997); H. Fu and A. Zunger, *Phys. Rev.* **B56**, 1496 (1997).
10. M. Nirmal, C.B. Murray, and M.G. Bawendi, *Phys. Rev.* **B50**, 2293 (1994).
11. V. Klimov, P. Haring Bolivar, and H. Kurz, *Phys. Rev.* **B53**, 1463 (1996).
12. J. Petit, M. Lannoo, and G. Allan, *Phys. Rev.* **B35**, 2863 (1987).
13. J.M. Ferreyra and C.R. Proetto, *Phys. Rev.* **B57**, 9061 (1996).
14. E.A. Muljarov, E.A. Zhukov, V.S. Dneprovskii, and Y. Masumoto, *Phys. Rev.* **B62**, 7420 (2000).
15. K. Kong, A.D. Kepner, Y.Z. Hu, S.W. Koch, N. Peyghambarian, C.-Y. Li, Y. Kao, and J.D. Mackenzie, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1487 (1994).
16. Н.В. Бондарь, В.Л. Возный, Г.М. Тельбиз, А.В. Швец, *Оптика и спектр.* **97**, 611 (2004); Н.В. Бондарь, М.С. Бродин, Г.М. Тельбиз, *ФТП* **40**, 948 (2006).
17. С.А. Кукушкин, *ФТТ* **27**, 2987 (1985); С.А. Кукушкин, Т.В. Сакало, *ФТТ* **34**, 1102 (1992).
18. Н.Р. Кулиш, В.П. Кунец, М.П. Лисица, *ФТТ* **39**, 1865 (1997).
19. Н.В. Бондарь, В.В. Тищенко, М.С. Бродин, *ФТП* **34**, 588 (2000).
20. N. Chestnoy, R. Hull, and L.E. Brus, *J. Chem. Phys.* **85** 2237 (1986).
21. V.V. Tishchenko, Y.S. Raptis, E. Anastassakis, and N.V. Bondar, *Solid State Commun.* **96**, 793 (1995).
22. И. Екимов, И.А. Кудравцев, М.Г. Иванов, Ал.Л. Эфрос, *ФТТ* **31**, 192 (1989).
23. J. Perez-Conde, A.K. Bhattacharjee, M. Chamarro, P. Lavallard, V.D. Petrikov, and A.A. Lipovskii, *Phys. Rev.* **B64**, 113303 (2001); A.A. Lipovskii, E.V. Kolobkova, and V.D. Petrikov, *J. Cryst. Growth.* **184/185**, 365 (1998).
24. Y. Wang, A. Suna, J. McHugh, E.F. Hilinski, P.A. Lucas, and R.D. Johnson, *J. Chem. Phys.* **92**, 6927 (1990).

25. А.Г. Абдукадыров, С.Д. Барановский, С.Ю. Вербин, Е.Л. Ивченко, А.Ю. Наумов, А.Н. Резницкий, *ЖЭТФ* **98**, 2056 (1990); A. Reznitsky, S.D. Baranovskii, A. Tsekoun, and C. Klingsgirn, *Phys. Status Solidi* **B184**, 159 (1994); Н.В. Бондарь, *ФТТ* **42**, 1486 (2000).
26. P. Maly and T. Miyoshi, *J. Luminescen.* **90**, 129 (2000).
27. M.V. Artemyev, U. Woggon, H. Jashinski, L.I. Gurinovich, and S.V. Garonenko, *J. Phys. Chem.* **B104**, 11617 (2000).
28. C.R. Kagan, C.B. Murray, and M.G. Bawendi, *Phys. Rev.* **B54**, 8633 (1994).
29. M.D. Rintoul and S. Torquato, *J. Phys.* **A30**, L585 (1997); P.S. Grinchuk, *Physica* **B338**, 252 (2003).
30. L. Banyai, P. Gilliot, Y.Z. Hu, and S.W. Koch, *Phys. Rev.* **B45**, 14136 (1992).

Quantum and surface states of charge carriers
in optical spectra of nanoclusters in low
dielectric constant matrices

N.V. Bondar and M.S. Brodyn

The optical spectra from quantum dots of CdS and ZnSe grown by the sol-gel method in borosilicate glass are taken and analyzed. It is found that for the both semiconductors with $x < 0.06\%$ the radiation spectra are conditioned by the annihilation

of free (internal) excitons in the quantum states. For that concentration, calculated is the mean size of quantum dots (QD) which is in good agreement with the x-ray diffraction data, as well as the exciton binding energy, the semiconductor-matrix dielectric mismatch being taken into account. It is suggested that the mismatch may be responsible for an exciton percolation level occurred in the QD bulk at $x > 0.06\%$ in the above systems. A ~ 2.7 eV emission from the QD surface level of CdS formed by dangling-bond external atoms and an emission band from the surface localized states were observed for the first time. The relation between the maximum position of the band and the energy of the free exciton 1S state is found out. It is shown that the properties of surface localized states are much similar to those of localized states of 3D (amorphous semiconductors, substitutional solutions) and 2D (quantum wells and superlattices) structures.

PACS: 73.21.La Quantum dots;
78.67.-n Optical properties of low-dimensional, mesoscopic, and nanoscale materials and structures;
78.55.Et II-VI semiconductors.

Keywords: nanoclusters, quantum dots, excitons, localized states, surface states.