

УДК 621.315.592

ОПТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
НАНОКРИСТАЛЛИТАХ (КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ)

Обзор

© С.В.Гапоненко

Институт физики им. Б.И. Степанова Академии наук Беларуси,  
220072 Минск, Беларусь  
(Получен 12 мая 1995 г. Принят к печати 7 июня 1995 г.)

Проанализированы и обобщены результаты теоретического и экспериментального исследования электронных свойств полупроводниковых кристаллитов, соизмеримых с дебройлевской длиной волны электрона и дырки — так называемых квантовых точек. Основное внимание уделяется кристаллитам прямозонных соединений типа II–VI и I–VII. Показана плодотворность применения методов нелинейной лазерной спектроскопии для выделения свойств отдельных кристаллитов при исследовании ансамбля с неустраняемой дисперсией размеров частиц. Рассмотрены насыщение оптического поглощения, фотолюминесценция и лазерная генерация. Обсуждаются проблемы многочастичных состояний и экситон-экситонных взаимодействий, механизмы фазовой релаксации и фотохимические процессы.

## Введение

В полупроводниках дебройлевская длина волны электрона и дырки значительно больше периода кристаллической решетки. Это обстоятельство в сочетании с достижениями твердотельной технологии позволяет создавать и исследовать кристаллические структуры, размер которых в одном, двух или трех измерениях сопоставим с дебройлевской длиной волны электрона и дырки или с боровским радиусом экситона. В этом случае движение квазичастиц происходит в двумерном (квантовый слой), одномерном (квантовая проволока) или нульмерном (квантовая капля) пространстве. Несмотря на общность многих квантово-размерных эффектов, возникающих во всех структурах пониженной размерности, существует одно принципиальное отличие квазинульмерных систем от других квантово-размерных структур — в квантовой капле в отличие от квантового слоя или квантовой проволоки свойства электронов и дырок нельзя описать на основе представления о газе квазичастиц. Другая особенность квазинульмерных структур связана с очевидными трудностями, возникающими при исследовании кристаллитов размером несколько нанометров

электрическими методами. В настоящее время электронные процессы в квантовых каплях изучаются главным образом оптическими методами. В силу отмеченных особенностей исследование квазиульмерных структур составляет отдельное направление в современной физике твердого тела. По-видимому, исторически первыми публикациями по физике квазиульмерных структур следует считать пионерские работы Х. Фрелиха [1] и Р. Кубо [2], в которых были предсказаны нетривиальные термодинамические свойства малых металлических частиц, обусловленные дискретностью энергетического спектра электронов. Впоследствии исследования квантово-размерных эффектов в металлических частицах получили широкое развитие (см., например, [3<sup>-9</sup>]). Начало систематического изучения квазиульмерных полупроводниковых структур связано с работами [10-13], в которых было теоретически и экспериментально продемонстрировано влияние квантово-размерного ограничения на энергетический спектр экситонов в кристаллитах CuCl в стеклянной матрице. В работе [11] предложено рассмотрение квантово-размерных эффектов для двух предельных случаев:  $a \gg a_B$ ,  $a \ll a_B$ , где  $a$  — радиус капли,  $a_B$  — борковский радиус экситона. Первый случай соответствует квантованию движения экситона как целого, второй — независимому квантованию движения электрона и дырки. Квантовые капли, удовлетворяющие условию  $a \gg a_B$ , мы будем называть квантовыми каплями большого радиуса, а капли, удовлетворяющие условию  $a \ll a_B$  — квантовыми каплями малого радиуса. Такое разделение является весьма плодотворным при анализе принципиальных размерных эффектов в квазиульмерных системах и достаточно адекватно описывает реальные структуры на основе кристаллитов соединений I-VII и II-VI. В первом случае, например для CuCl,  $a_B = 0.7$  нм,  $a_L = 0.5$  нм ( $a_L$  — постоянная решетки) и для кристаллитов, состоящих из  $10^2$ – $10^3$  атомов, справедливо соотношение  $a \gg a_B$ . Во втором случае  $a_B = 5$  нм,  $a_L = 0.5$  нм (CdSe), и во многих случаях применимо соотношение  $a \ll a_B$ . Использование радиуса для характеристики размера квантового кристаллита связано с несколькими причинами. Во-первых, для выяснения принципиальных свойств квазиульмерной структуры весьма удобно предложенная в [11] модель сферически-симметричной потенциальной ямы. Во-вторых, квантово-размерные кристаллиты CuCl, исследование которых положило начало новому направлению, растут в стеклянной матрице в жидком состоянии [12] и, по-видимому, имеют форму, близкую к сферической [14]. В-третьих, основной метод исследования размеров кристаллитов — малоугловое рентгеновское рассеяние — не позволяет исследовать детально форму кристаллитов, а дает информацию только об их среднем размере.

В зарубежной литературе для обозначения квазиульмерной структуры широко используется термин «квантовая точка». Предложенный впервые авторами работы [15] термин описывает идеализированный объект, очень маленький по сравнению с дебройлевской длиной волны электрона и очень большой по сравнению с периодом решетки. Такое определение соответствует квантовой капле малого радиуса, однако впоследствии термин квантовая точка стал применяться и для случая  $a > a_B$ . С нашей точки зрения, использование понятия квантовой точки как сферической потенциальной ямы для экситонов, электронов и дырок целесообразно при анализе теоретических моделей, в то время как

применение такого термина к реальным квазиульмерным структурам представляется нецелесообразным, так как термин «точка» не учитывает такие свойства реальных структур как конечное число атомов, форма, наличие поверхностных и объемных дефектов, явления на границе матрица–кристаллит и др. В дальнейшем при описании экспериментальных результатов будет использоваться термин «кристаллит», а термин квантовая точка будет привлекаться только при изложении результатов расчетов для идеализированных моделей.

Цель настоящего обзора — попытка анализа и обобщения экспериментальных данных, полученных при исследовании полупроводниковых нанокристаллитов различными группами. Исходя из этого в первой части обзора коротко излагаются лишь принципиальные результаты теории квантовых точек. Для более полного представления о современном состоянии и проблемах теории квазиульмерных полупроводниковых структур рекомендуем обратиться к монографии [16] и обзорам [17–19]. Вторая часть обзора посвящена экспериментальным результатам, полученным при исследовании кристаллитов прямозонных соединений типа II–VI ( $a = 0.3 \div 1a_B$ ) и I–VII ( $a = 3 \div 10a_B$ ), которые являются удобными модельными объектами для изучения электронных процессов в квантовых каплях большого и малого радиуса. Нанокристаллиты этих соединений приготавливают в стеклянных матрицах [13,20], в ионных кристаллах [21], в органических полимерных матрицах [22]. При изложении экспериментальных результатов основное внимание будет обращено на спектр элементарных возбуждений и взаимодействия в системе, состоящей из конечного числа элементарных возбуждений, локализованных в одном квантовом ящике. Исследование квазиульмерных структур электрическими методами осложняется из-за технологических ограничений, не позволяющих пока получать структуры с размерами активных областей менее 10 нм методами молекулярно-лучевой эпитаксии [23,24]. Весьма плодотворны и, по-видимому, наиболее информативным методом исследования электронной структуры нанокристаллитов в настоящее время является оптическая спектроскопия, включая нелинейную лазерную спектроскопию. В обзоре приводятся сведения о технике нелинейной спектроскопии, необходимые для понимания анализируемых экспериментальных результатов. Объем обзора не позволяет, к сожалению, хотя бы кратко обсудить нелинейные оптические процессы в объемных кристаллах, изложение которых можно найти в монографиях [25–28] и обзорах [29–30].

## 1. Теория квантовых точек

*Энергетический спектр экситонов и экситон-экситонные взаимодействия в квантовых точках большого радиуса.* Рассмотрим движение экситона массой  $M = m_e + m_h$ , где  $m_e$ ,  $m_h$  — эффективные массы электрона и дырки, в сферически симметричной потенциальной яме радиуса

$$a \gg a_B \quad (1)$$

с бесконечно высокими стенками. Решение уравнения Шредингера с гамильтонианом

$$H(r) = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + U(r), \quad (2)$$

где

$$U(r) = \begin{cases} 0, & r < a \\ \infty, & r > a \end{cases}, \quad (3)$$

дает энергию основного состояния в виде [11]

$$\Delta E(a) = \frac{\mu}{M} \left( \frac{\pi a_B}{a} \right)^2 Ry^*, \quad (4)$$

где  $Ry^*$  — экситонный Ридберг:

$$Ry^* = \frac{\hbar^2}{2a_B^2} \mu^{-1}, \quad (5)$$

$\mu$  — приведенная масса электрона и дырки:

$$\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}. \quad (6)$$

Энергия первого максимума в спектре поглощения кристаллита составляет

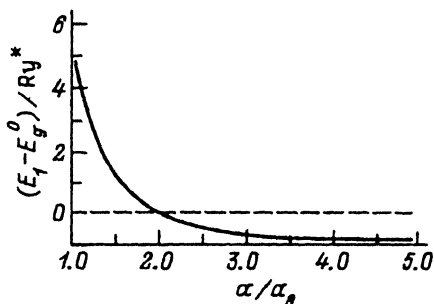
$$E_1 = E_g^0 - Ry^* + \Delta E(a), \quad (7)$$

где  $E_g^0$  — ширина запрещенной зоны.

Из соотношения (4) следует, что при выполнении условия (1) всегда справедливо неравенство  $\Delta E \ll Ry^*$ , что и позволяет охарактеризовать рассматриваемый случай как режим слабого квантования [31].

Малость кинетической энергии по сравнению с энергией связи можно рассматривать как критерий применимости модели квантования движения экситона как целого. Обсудим границы применимости этой упрощенной модели. С одной стороны, с увеличением  $a$  может оказаться, что размер кристаллита сопоставим с длиной волны света  $\lambda$ . В этом случае при решении задачи о поглощении света кристаллитом необходимо учитывать эффекты пространственной дисперсии, приводящие к образованию смешанных экситон-фотонных возбуждений (поляритонов) [32].

Рис. 1. Энергия основного состояния экситона в сферическом квантовом ящике радиуса  $a$  для случая  $a/a_B > 1$ ,  $m_e/m_h = 0.1$  [36].



Особенность проявления пространственной дисперсии при  $a \approx \lambda$  обсуждаются в [33,34]. С другой стороны, с уменьшением  $a$  неравенство (1) может выполняться нестрого. При не слишком большом отношении  $a/a_B$  экситон нельзя рассматривать как механическую частицу, а его энергию нельзя представлять в виде суммы кинетической энергии центра масс  $\Delta E(a)$  и энергии кулоновского взаимодействия электрона и дырки в  $s$ -состоянии. В этом случае необходимо решать уравнение Шредингера для электрона и дырки в потенциальном ящике с учетом кулоновского взаимодействия между частицами. Численные

методы решения уравнения Шредингера для двух взаимодействующих частиц в потенциальной яме, развитые в [35-37], позволили детально исследовать эту проблему. Результаты расчета энергии основного состояния экситоноподобного возбуждения как функции  $a/a_B$  приведены на рис. 1 для  $m_e/m_h = 0.1$ , что соответствует кристаллитам соединений II-VI. Из рисунка видно, что уже при  $a/a_B \leq 5$  величина  $\Delta E(a)$  сопоставима с  $Ry^*$  и поэтому упрощенное рассмотрение квантования движения центра масс без учета внутренней структуры экситона приводит к значительной погрешности, при  $a/a_B < 2$  имеет место  $\Delta E > Ry^*$ .

При не слишком больших значениях  $a$  суперпозиция экситонных состояний с различным импульсом  $\hbar k$  для движения центра масс, распределенных в интервале  $0 < \hbar^2 k^2 / 2M < \hbar\Gamma$ , где  $\Gamma$  — скорость фазовой релаксации, дает одно экситонное состояние [38]. Поэтому можно ввести понятие когерентной длины  $a^*$  и когерентного объема  $(4/3)\pi(a^*)^3$ , удовлетворяющих соотношению

$$\frac{4}{3} \pi (a^*)^3 \int_0^{\hbar\Gamma} D(E) dE = 1, \quad (8)$$

где  $D(E) = M^{3/2} E^{1/2} / (2^{1/2} \pi^2 \hbar^3)$  — плотность состояний для трансляционного движения экситона [39,40]. Если  $a \leq a^*$ , то сила осциллятора  $f$  экситонного перехода пропорциональна объему кристаллита, или, иными словами, количеству атомов  $N$ , составляющих кристаллит. Соответственно излучательное время жизни  $\tau$  должно быть обратно пропорционально  $N$ . При интегрировании сил осциллятора для ансамбля кристаллитов и расчете коэффициента поглощения света  $k$ , определяемого в соответствии с законом Бугера

$$dI(x) = -kI(x)dx, \quad (9)$$

где  $I$  — интенсивность света, зависимость  $f(N)$  не приводит к зависимости  $k(N)$ , однако зависимость  $\tau^{-1} \propto N$  сохраняется и может быть обнаружена экспериментально. На этот мезоскопический эффект впервые было указано в работах [39-42], где отмечается, что его физическая причина аналогична явлению гигантской силы осциллятора для связанных экситонов [43]. Тот факт, что вероятность излучательного перехода, обусловленного аннигиляцией экситона, пропорциональна количеству атомов, участвующих в переходе, позволяет классифицировать процесс испускания фотона в этом случае как сверхизлучение [39,44] по аналогии с подобным явлением в атомных и молекулярных ансамблях [45]. Понятие когерентного объема имеет смысл, пока  $a \ll \lambda$  [40,46]. Более точно верхняя граница когерентного объема определяется выражением [44]

$$a^* = \left( \frac{9\sqrt{2}\pi}{8} \right)^{1/3} \left( \frac{\hbar}{M\Gamma} \right)^{1/2}.$$

Для кристаллитов CuCl при  $\hbar\Gamma = 1$  мэВ  $a^* = 9.5$  нм, что соответствует  $a/a_B = 13$ . Такие размеры кристаллитов вполне достижимы в реальных структурах.

Как отмечалось выше, представление об экситоне в квантовом ящике как о механической частице хотя и является не вполне корректным, оказывается весьма плодотворным при анализе влияния размерного ограничения на спектр элементарного экситоноподобного возбуждения. Использование интенсивных световых потоков позволяет, в принципе, возбуждать в одной квантовой точке несколько экситонов. При этом возникает ряд нетривиальных аспектов. С одной стороны, концентрация частиц в расчете на единицу объема может оказаться значительно выше, чем концентрация, достижимая в объемном кристалле даже при экстремально высоких уровнях возбуждения. С другой стороны, конечное число экситонов, возбуждаемых в одной квантовой капле, не позволяет применить представления о газе квазичастиц, широко используемые при описании электронной подсистемы объемного кристалла. В этих условиях следует ожидать увеличения энергии, необходимой для рождения каждого нового экситона в одном и том же ящике из-за его взаимодействия с уже существующими экситонами [47]. Понятие многочастичных состояний является принципиальным при описании электронных процессов в возбужденных квантовых каплях. Строго говоря, для ответа на вопрос о спектре поглощения кристаллита, содержащего  $n$  электронно-дырочных пар, необходимо решить уравнение Шредингера с гамильтонианом:

$$H(n) = - \sum_{i=1}^n \left( \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e_i}^2 + \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_{h_i}^2 \right) + \frac{e^2}{2\varepsilon} \sum_{i,j=1; i \neq j}^n \left( \frac{1}{|\mathbf{r}_{e_i} - \mathbf{r}_{e_j}|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_{h_i} - \mathbf{r}_{h_j}|} \right) - \frac{e^2}{\varepsilon} \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_{e_i} - \mathbf{r}_{h_j}|}, \quad (10)$$

где первый член описывает кинетическую энергию частиц, а второй и третий члены — соответственно энергию кулоновского отталкивания и притяжения. Оценка энергии взаимодействия двух экситоноподобных возбуждений  $E_{\text{int}}$  в квантовом ящике была впервые сделана в работе [40]:

$$E_{\text{int}} = 20 \frac{m}{M} \left( \frac{a_B}{a} \right)^3 \text{Ry}^*. \quad (11)$$

Сопоставляя выражения (5) и (11), легко видеть, что с уменьшением размера квантовой капли  $E_{\text{int}}$  растет значительно быстрее, чем кинетическая энергия  $\Delta E(a)$ . Для параметров CuCl при  $a = 7.5$  нм энергия взаимодействия  $E_{\text{int}} = 1$  мэВ, а при  $a = 2.5$  нм  $E_{\text{int}} = 30$  мэВ, что является вполне заметной величиной для экспериментального обнаружения и исследования. Последовательное рассмотрение задачи о спектре поглощения квантовой капли, содержащей  $n_{\text{exc}}$  экситонов, выполнено в работе [48]. Результаты численного расчета для  $n_{\text{exc}} = 0, 5, 10$  показаны на рис. 2. При построении спектров вводилось конечное уширение экситонной полосы и принималось, что с ростом числа экситонов в одном кристаллите растет их температура  $T$ , а следовательно, и ширина полосы.

При температуре  $T$ , отличной от нуля, возникновение экситоноподобных возбуждений всегда сопровождается появлением «свободных» электронно-дырочных пар. В объемных полупроводниках уменьшение энергии связи экситонов с ростом их концентрации из-за экранирования в системе экситонов компенсируется уменьшением  $E_g$  вследствие плазменного экранирования (см., например, [27–30]). В квантовой капле присутствие электронов и дырок должно уменьшать энергию связи экситона и приводить к увеличению его радиуса  $a_B^*$  вследствие экранирования. В этом случае возможно изменение соотношения  $a/a_B^*$  в процессе возбуждения, что должно сопровождаться дополнительным смещением экситонной полосы в сторону больших энергий с ростом уровня возбуждения [49].

При достаточно больших  $a$  следует учитывать возможность образования при одновременном поглощении двух фотонов экситонной молекулы — биэкситона [28]. В работе [35] численными методами решена задача с четырехчастичным гамильтонианом вида (10) и показано, что энергия связи экситонной молекулы в квантовой капле увеличивается с уменьшением ее размера.

*Энергетический спектр элементарных возбуждений в квантовых точках малого радиуса.* При выполнении условия

$$a_L \ll a \ll a_B \quad (12)$$

в первом приближении можно ограничиться рассмотрением уравнения Шредингера с гамильтонианом, содержащим только оператор кинетической энергии электрона и дырки. Это соответствует модели независимого квантования движения электрона и дырки в потенциальном ящике [11]. В этом случае оптические переходы  $1s_h - 1s_e$  имеют энергию

$$E_{1s1s} = E_g^0 + \left(\frac{\pi a_B}{a}\right)^2 Ry^* \quad (13)$$

Изменение энергии перехода  $\Delta E = E_{1s1s} - E_g^0$ , равное сумме кинетических энергий электрона и дырки, значительно больше, чем величина  $Ry^*$ , что и послужило основанием характеризовать этот случай как режим сильного ограничения. Интересно отметить, что в сферически симметричной потенциальной яме реализуются состояния, например  $1p$ ,  $1d$ , отсутствующие в случае сферически-симметричного кулоновского потенциала. Законы сохранения энергии и импульса делают разрешенными переходы между уровнями с одинаковыми значениями главного и орбитального квантовых чисел для электронов и дырок ( $1s_h - 1s_e$ ,  $1p_h - 1p_e$  и т. д.). Это приводит к тому, что спектр поглощения исходного кристалла вырождается в набор дискретных линий, положение которых определяется стехиометрией и размером квантовой

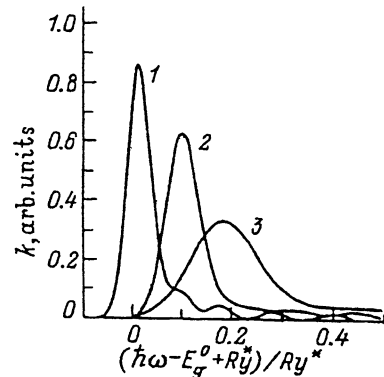


Рис. 2. Спектр экситонного поглощения квантовой точки радиуса  $a = 10a_B$  для 1 —  $n_{exc} = 0$ , 2 — 5, 3 — 10 [48].

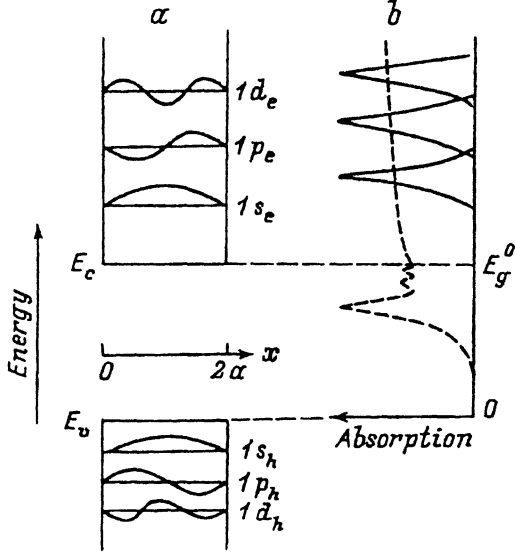


Рис. 3. Уровни энергии (а) и спектр поглощения (б) идеальной квантовой точки малого радиуса. Для сравнения показан спектр поглощения идеального кристалла (пунктирная кривая).

капли (рис. 3). Дискретность оптического спектра и его зависимость от количества атомов в квантовой капле позволяет сравнивать ее с атомом, в котором положение дискретных спектральных линий определяется количеством нуклонов в ядре. Поэтому квантовые капли малого радиуса часто называют «сверхатомами» или «искусственными атомами» [17,23]. Изменение энергии  $\Delta E$  в выражении (13) можно оценить из соотношения неопределенностей, если рассматривать размер квантового ящика как неопределенность координаты частицы. Действительно, из соотношения  $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$  имеем

$$\Delta E_e + \Delta E_h = \frac{(\Delta p)^2}{2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) = \left( \frac{a_B}{2a} \right)^2 \text{Ry}^*.$$

Это обстоятельство позволяет рассматривать голубой сдвиг спектра поглощения квантовой капли по сравнению с объемным кристаллом (рис. 3) как макроскопическое проявление соотношения Гейзенберга.

Рассмотрение двух заряженных частиц, локализованных в ящике, размер которого меньше дебройлевской длины волны каждой из них, требует учета кулоновского взаимодействия между ними. Важность учета кулоновского взаимодействия была впервые отмечена авторами работы [22]. Оценка энергий такого взаимодействия методом теории возмущений дает поправку к энергии перехода  $1s-1s$  [50,51]

$$\Delta E_{\text{coul}} = -1.8e^2/\epsilon a. \quad (14)$$

При  $m_e \ll m_h$  кулоновское взаимодействие приводит к локализации дырки в центре квантовой капли, что сопровождается изменением ее энергетического спектра [52]. Корреляция в движении электрона и



дырки в квантовом ящике, а также то обстоятельство, что при поглощении фотона всегда одновременно рождаются электрон и дырка, делают обоснованным использование для обозначения элементарного возбуждения в электронной подсистеме кристаллита размером  $a < a_B$  термина «экситон» с расширением «экситон в квантовой капле». Совершенно очевидно, однако, что свойства такого экситона весьма существенно отличаются от водородоподобного экситона в объемном кристалле. Методы численного решения многочастичного уравнения Шредингера с учетом кулоновского взаимодействия между частицами, развитые авторами работ [35–37], позволяют получить точное значение энергии оптических переходов для любых значений  $a$ , удовлетворяющих неравенству (12) (при этом, естественно, подразумевается применимость метода эффективной массы). Результаты расчета для  $a < a_B$  в приближении бесконечно высоких границ потенциальной ямы представлены на рис. 4. При достаточно малых  $a$  изменение энергии перехода за счет квантово-размерного эффекта может в сотни раз превышать энергию связи экситона в кристалле и по порядку величины приближаться к значению  $E_g^0$ , а также к величине потенциального барьера в реальных квазиульмерных структурах. Например, для кристаллитов соединений II–VI в стеклянной матрице высота барьера по порядку величины совпадает с  $E_g^0$ . В этом случае при расчетах надо явным образом учитывать высоту потенциального барьера. Учет конечной высоты приводит к понижению энергии основного состояния экситона [53] (рис. 5). В работе [54] проведено рассмотрение электронно-дырочной пары в сферическом квантовом ящике методами неевклидовой квантовой механики. В этом случае вместо потенциального ящика рассматривается пространство постоянной кривизны. Использование такого подхода позволило получить аналитическое решение двухчастичного уравнения Шредингера, не прибегая к рассмотрению предельных случаев  $a \gg a_B$ ,  $a \ll a_B$ .

Поскольку реальные квантовые точки всегда окружены средой с диэлектрической проницаемостью, отличной от проницаемости кристаллита, при конечной высоте потенциального барьера необходимо учитывать поляризационные эффекты. При определенных соотношениях между диэлектрическими постоянными, высотой барьера и размером

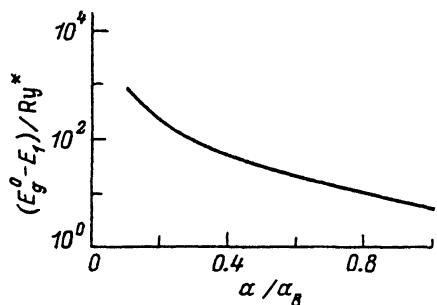


Рис. 4. Энергия перехода  $1s_h - 1s_e$  как функция радиуса квантовой точки для  $a < a_B$ ,  $m_e/m_h = 0.1$  [35].

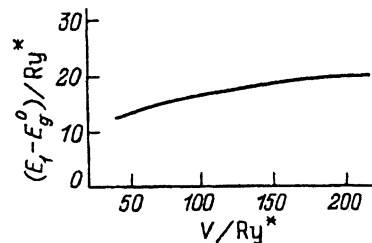


Рис. 5. Зависимость энергии основного состояния экситона от высоты потенциального барьера [53].  $a = 0.5a_B$ , остальные параметры соответствуют значениям для CdS.

квантовой точки может возникнуть заметное пространственное разделение волновых функций электрона и дырки, вплоть до локализации одной из частиц на поверхности [55]. Пространственное разделение зарядов приводит к увеличению дипольного момента экситона и к росту константы взаимодействия с полярными колебаниями ионов кристаллической решетки (оптическими фононами).

В реальных полупроводниковых кристаллах структура валентной зоны содержит несколько ветвей, включая вырожденные в точке  $\Gamma$  и разделенные спин-орбитальным взаимодействием. Это усложняет дырочный гамильтониан и делает его недиагональным, что в свою очередь приводит к смешиванию состояний с различными квантовыми числами [56–58]. В этом случае возрастает вероятность переходов, запрещенных в рамках модели простой параболической валентной зоны, например, разрешенными становятся переходы  $1s-1d$  и др. [58,59]. Учет несферичности реальных кристаллитов приводит к расщеплению многократно вырожденных дырочных состояний с различными вероятностями спонтанных переходов [60].

При достаточно малых значениях  $a$ , когда минимальные разрешенные значения энергии и импульса электрона и дырки оказываются вдали от  $\Gamma$ -точки, возникает естественный вопрос о границах применимости понятия эффективной массы при расчете электронных спектров. В работе [61] предлагается использовать переменное значение эффективной массы, учитывая уменьшение  $d^2E/dk^2$  при удалении от экстремума дисперсионной кривой. Более последовательным представляется использование при расчетах подходов, позволяющих вместо размера квантового ящика вводить явным образом конечное число атомов, составляющих квантовую каплю. В работах [62,63] предпринята попытка расчета электронной структуры кристаллитов II–VI в приближении сильной связи. Такой подход позволяет вводить в расчет в явном виде количество атомов в кристаллите, однако вместе с тем возникает проблема учета реконструкции поверхности малых кристаллитов. Кроме того, при таком подходе решается одноэлектронная задача, поэтому для определения энергии оптических переходов необходимо отдельно учитывать кулоновское взаимодействие. В работах [62,63] такой учет сделан с использованием поправки (14), полученной методом теории возмущений [51]. При этом  $\Delta E_{\text{coul}}$  оказывается по абсолютной величине сопоставимой с поправкой, вычисляемой в приближении сильной связи.

Использование для расчетов прямых квантово-химических методов осложняется большим количеством атомов (до  $10^3$ ), а также отсутствием в литературе данных о параметрах орбиталей, необходимых при расчете кластеров большинства бинарных полупроводников. Авторами работы [64] выполнены квантово-химические расчеты для серии кластеров  $\text{ZnS}$  и  $\text{CdS}$  с использованием полуэмпирических методов самосогласованного поля. В отличие от работ [62,63] такие расчеты позволили получить не только энергии электронов, но также энергии оптических переходов и их вероятности. На рис. 6 показаны результаты расчетов для кластеров  $[\text{Cd}_{20}\text{S}_{13}(\text{SH})_{22}]^{8-}$ . Интересно отметить, что спектр поглощения существенно отличается от спектра, полученного в приближении эффективной массы без учета реальной структуры валентной

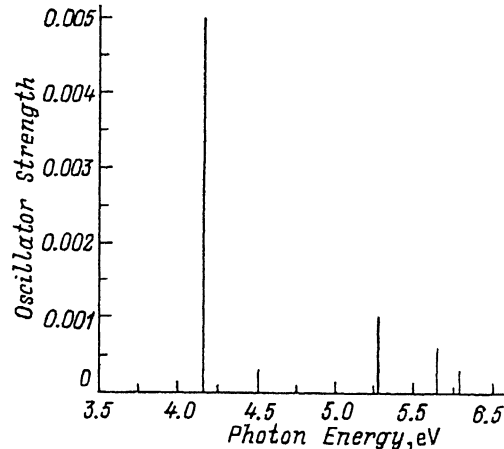


Рис. 6. Энергии оптических переходов и силы осциллятора для кластера  $[\text{Cd}_{20}\text{S}_{13}(\text{SH})_{22}]^{8-}$ , рассчитанные квантово-химическим методом [64].

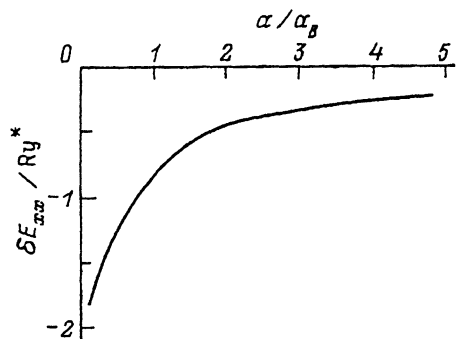


Рис. 7. Энергия связи биэкситона как функция радиуса квантовой точки [36].

зоны, и хорошо согласуется со спектром, рассчитанным с использованием гамильтониана Латтинджера для дырок [58,65]. Оба подхода дают запрещенный переход из основного в первое возбужденное состояние. В целом, как видно из краткого анализа литературы, теория квантовых точек малого радиуса разработана хуже, чем теория квантовых точек большого радиуса, что связано, главным образом, с необходимостью совместного подхода с применением методов и представлений молекулярной физики, физики твердого тела и квантовой химии. Прекрасный качественный анализ эволюции свойств полупроводниковых кластеров от молекулярных к кристаллическим сделан в обзоре [66].

*Многочастичные состояния в квантовых точках малого радиуса.* Если использовать для обозначения элементарного возбуждения в электронной подсистеме кристаллита радиусом  $a \ll a_B$  термин «экситон», то простейшее многочастичное состояние (две электронно-дырочные пары) можно охарактеризовать термином «биэкситон». При отсутствии кулоновского взаимодействия состояния первой и второй  $eh$ -пары будут вырождены. В этом случае создание первой пары должно приводить к уменьшению коэффициента поглощения на резонансной частоте до нуля, а создание двух  $eh$ -пар — к появлению усиления вследствие инверсий населенностей [15]. Кулоновское взаимодействие существенно изменяет этот сценарий. Для расчета спектра поглощения квантовой точки, содержащей одну  $eh$ -пару, необходимо решить уравнение Шредингера с гамильтонианом вида (10). Эта проблема исследовалась различными авторами с использованием различных аналитических и численных методов [35,36,67–69] для нахождения «энергии связи» биэкситона  $\delta E_{xx}$ :

$$\delta E_{xx} = E_{xx} - 2E_x, \quad (15)$$

где  $E_{xx}$  — энергия основного состояния биэкситона,  $E_x$  — энергия основного состояния экситона. Результаты, полученные методом теории возмущений, имеют несколько противоречивый характер. В ран-

ней работе [67] получено  $\delta E_{xx} > 0$ , что связывалось с отталкиванием между двумя дырками, в то время как в работе [68] был получен результат  $\delta E_{xx} < 0$ , причем  $\delta E_{xx}$  по абсолютному значению растет с уменьшением размера. Использование вариационного принципа привело к знакопеременной величине  $\delta E_{xx}$  при различных размерах квантовой точки и соотношениях между эффективными массами электрона и дырки [69]. Впоследствии развитый в работах [35,36] метод численного решения уравнения Шредингера с многочастичным гамильтонианом позволил дать однозначный ответ о знаке  $\delta E_{xx}$  и зависимости  $\delta E_{xx}(a)$ :  $\delta E_{xx} < 0$  для любых значений  $a$  и растет по абсолютной величине с уменьшением  $a$ , достигая значений, во много раз превышающих энергию связи экситонной молекулы в объемном кристалле (рис. 7).

В заключение этого раздела отметим, что использование представлений о двух предельных режимах квантового ограничения ( $a \gg a_B$ ,  $a \ll a_B$ ) не связано с принципиальными отличиями в физических свойствах кристаллитов, а обусловлено лишь тем, что такое разделение позволяет получать решение некоторых задач в аналитическом виде, а также упрощает обсуждение качественных результатов теории. В действительности свойства экситонов и биэкситонов изменяются непрерывно с изменением  $a$ , не обнаруживая каких-либо аномалий при  $a \approx a_B$ . С уменьшением  $a$  энергия основного состояния экситона и энергия связи биэкситона растут, а вероятность спонтанной аннигиляции экситона падает.

## 2. Экспериментальное исследование полупроводниковых нанокристаллитов

*Методы получения и исследования.* Существует несколько способов получения полупроводниковых кристаллитов в прозрачных матрицах. Первый способ основан на методах коллоидной химии и позволяет получать кристаллиты соединений II-VI радиусом 1-5 нм в органических растворителях, полимеризующихся при комнатной и более низких температурах [70-73]. Отличительные особенности этого метода — низкая температура синтеза коллоидных частиц (порядка 200°C), возможность изменения в широких пределах концентрации полупроводниковой фазы и получения относительно узкого распределения частиц по размерам, а также пригодность получаемых таким образом суспензий для электронно-микроскопического анализа. К несомненным достоинствам этой технологии следует отнести также возможность уменьшения поверхностных дефектов за счет компенсации оборванных связей, а также возможность контроля зарядового состояния коллоидных частиц. Форма полупроводниковых частиц при этом близка к сферической [74] (рис. 8).

Другой широко распространенный способ заключается в приготовлении неорганического стекла, окрашенного кристаллитами соединений II-VI и I-VII. Этот способ тесно связан с промышленной технологией получения отрезающих [75] и фотохромных [76] светофильтров. Основным его преимуществом является возможность получения стабильных твердотельных квазинульмерных структур, а также доступность коммерческих образцов цветного и фотохромного стекла для широкого исследования. К недостаткам метода следует отнести сравнительно высокую температуру роста кристаллитов в стеклянной матри-

де (550–700°C), что способствует возникновению дефектов, сложность контроля чистоты исходных компонентов, невозможность получения узкого распределения кристаллитов по размерам, практически полное отсутствие возможности контролируемого воздействия на физико-химические параметры границы раздела матрица–кристаллит. Учитывая широкую распространенность этой технологии, целесообразно подробнее обсудить особенности роста полупроводниковых частиц в аморфной матрице.

В процессе роста полупроводниковых кристаллитов при распаде пересыщенного раствора ионов в стеклообразной матрице можно выделить три стадии [77–81]. На первой стадии — стадии зародышеобразования — образуются малые зародыши, при этом степень пересыщения раствора практически не изменяется. На второй стадии — стадии нормального роста — размер выделений полупроводниковой фазы монотонно увеличивается при неизменном их общем количестве, степень пересыщения раствора при этом снижается. На третьей стадии, когда кристаллиты становятся достаточно большими, а пересыщение раствора мало, определяющую роль начинает играть поверхностное натяжение. Динамика роста характеризуется диффузионным массопереносом от частиц меньшего размера к частицам большего размера, что обусловлено уменьшением свободной энергии системы за счет уменьшения поверхности раздела фаз. Этот этап роста кристаллитов называют «оствальдовым созреванием» [82], «конкурирующим ростом», или «коалесценцией».<sup>1</sup> При теоретическом анализе обычно рассматривают различные стадии роста независимо. Это упрощает получение аналитических выражений и в большинстве случаев позволяет адекватно описать основные закономерности, наблюдаемые экспериментально. На стадии нормального роста можно считать общее количество зародышей неизменным. Тогда распределение частиц по размерам имеет вид гауссиана, а зависимость радиуса кристаллита  $a$  от времени описывается выражением [78]

$$a^2 = \text{const} \cdot t + a_0^2, \quad (16)$$

где  $a_0$  — размер зародыша. При  $a \gg a_0$  можно пренебречь величиной  $a_0$  и выражение (16) соответствует в этом случае параболическому закону  $a^2 \propto t$ . На стадии конкурирующего роста можно считать постоянным общую массу полупроводниковой фазы. В этом случае функция распределения по размерам описывается соотношением

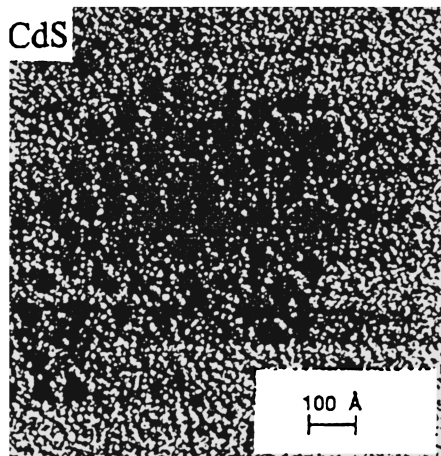


Рис. 8. Изображения коллоидных частиц CdS, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии [74].

<sup>1</sup> Несмотря на широкое употребление последнего термина в литературе, его использование применительно к росту кристаллитов следует признать некорректным.

$$P(u) = 3^4 2^{-5/2} e u^2 (u+3)^{-7/3} \left(\frac{3}{2} - u\right)^{-11/3} \exp \left[ \left(\frac{2}{3} u - 1\right)^{-1} \right], \quad (17)$$

где  $u = a/a_{\text{crit}}$ . В процессе конкурирующего роста кристаллиты радиусом меньше  $a_{\text{crit}}$  растворяются, а кристаллиты, для которых  $a > a_{\text{crit}}$ , растут. Увеличение среднего размера кристаллитов со временем подчиняется кубическому закону  $a^3 \propto t$ . В работе [81] проанализирован рост кристаллитов с учетом образования новых зародышей в процессе роста. В этом случае зависимость  $\bar{a}(t)$  на начальном этапе подчиняется параболическому, а на заключительном этапе — кубическому закону. Между этими этапами существует интервал времени, в течение которого средний размер остается постоянным, но при этом изменяется функция распределения по размерам.

Экспериментально лучше всего исследована стадия конкурирующего роста, что обусловлено, по-видимому, использованием именно этой стадии для производства промышленного цветного и фотохромного стекла [20,75,76,83–85]. Закон роста  $a^3 \propto t$  наблюдался для кристаллитов II–VI и I–VII в силикатных матрицах [13,31,78,86] (рис. 9). Образование зародышей, нормальный рост и конкурирующий рост характеризуется разными энергиями активации ( $E_{\text{nucl}} < E_{\text{norm}} < E_{\text{comp}}$ ), поэтому, используя для роста кристаллитов различные сочетания температуры и времени, можно в принципе получить кристаллиты, соответствующие различной динамике роста [83,87,88]. Для получения кристаллитов соединений II–VI радиусом 2–4 нм в стеклянной матрице на стадии нормального роста требуется время от нескольких десятков до сотен часов, тогда как использование конкурирующего роста снижает это время до интервала от нескольких минут до нескольких часов. По-видимому, именно с этим связаны широкое использование стадии конкурирующего роста в промышленности и малое количество работ по экспериментальному исследованию нормального роста кристаллитов. В частности, закон  $a^2 \propto t$  пока не обнаружен, хотя отклонения от кубического закона на начальном этапе роста наблюдались [86]. Следует отметить одну существенную особенность роста кристаллитов I–VII в стеклянной матрице. Температура роста этих кристаллитов (500–600°C) обычно превышает температуру плавления, которая для объемных кристаллов составляет 400–500°C, а с уменьшением радиуса до 1.5–2 нм понижается до 200–250°C. При охлаждении до комнатной и более низких температур из-за различия в коэффициентах термического расширения  $\alpha_T$  объем кристаллита уменьшается больше, чем объем стеклянной матрицы, и кристаллиты оказываются внутри полостей, объем которых больше, чем объем кристаллита. Этот факт установлен достаточно надежно в экспериментах по исследованию воздействия гидростатического давления на спектры экситонного поглощения кристаллитов CuCl, CuBr, CuI в стекле [89,90]. В отличие от этих соединений кристаллы II–VI имеют  $\alpha_T$  выше, чем матрица, и при охлаждении до комнатной температуры кристаллиты этих соединений испытывают давление со стороны матрицы [30]. Это обстоятельство стало причиной того, что влияние давления рассматривалось как механизм сдвига спектра кристаллитов в стекле по отношению к  $E_g^0$  для

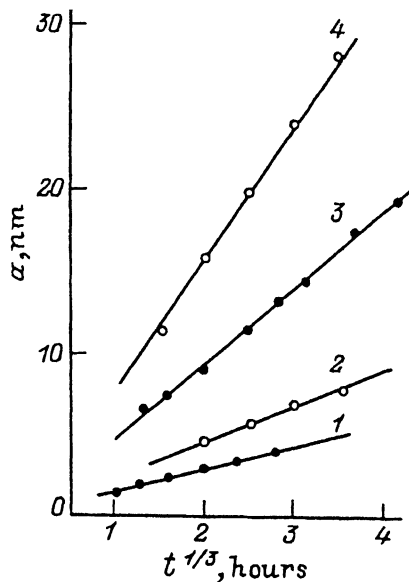


Рис. 9. Закон роста  $a^3 \sim t$  для кристаллитов соединений I-VII и II-VI в стеклянной матрице [19]. Темные точки — CuCl, светлые — CdS. Температура, °C: 1 — 550, 2 — 670, 3 — 625, 4 — 770.

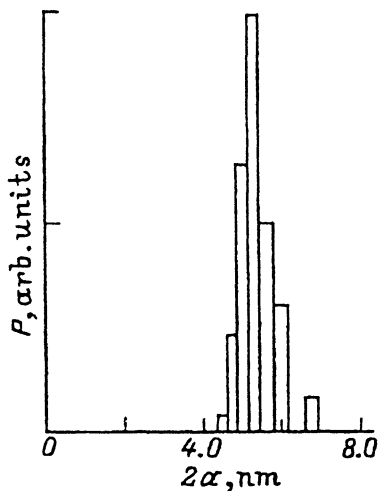


Рис. 10. Гистограмма распределения кристаллитов по размерам для коллоидной суспензии CdS [74].

объемных кристаллов до того, как было установлено, что истинная причина сдвига связана с квантово-размерным эффектом.

При легировании ионных кристаллов NaCl, KBr, KI ионами  $\text{Cu}^+$  до уровня 1 мол % и последующем отжиге при температуре около  $600^\circ\text{C}$  в ионной матрице формируются нанокристаллиты CuCl, CuBr и CuI соответственно [91]. Среди других методов получения полупроводниковых нанокристаллитов следует упомянуть методы, основанные на использовании золь-гель матриц [92], цеолитов [93–95], а также методы, используемые для создания тонких полупроводниковых поликристаллических пленок [96,97]. Использование золь-гель матриц позволяет получать концентрацию полупроводниковой фазы до 10 вес %. Применение цеолитов дает возможность получить необычайно высокую однородность размеров частиц, однако при этом сложно изменять размер плавным образом. Вакуумное напыление создает плотно упакованные кристаллиты, проявляющие квантово-размерный эффект при определенных условиях напыления. Наиболее привлекательным методом создания упорядоченных ансамблей нанокристаллитов с контролируемыми параметрами, безусловно, является молекулярно-пучковая эпитаксия, позволяющая в принципе приготавливать совершенные полупроводниковые гетероструктуры. Несмотря на это, традиционные молекулярно-пучковые методики в сочетании с литографией позволяют пока получать квазиупорядоченные структуры с размерами активных областей более 10 нм, в последнее время в этом направлении получены весьма интересные результаты. Оказалось, что в напряженных гетероструктурах при субмонослойной эпитаксии за счет процессов

самоорганизация органических соединений в напряженном тонком слое возникают регулярные островки, представляющие собой квантовые капли высокого качества с относительно низким разбросом размеров. Таким методом удалось получить нанокристаллиты Ge на кремниевой подложке [98,99], а также нанокристаллиты InAs [100,101], AlAs [102] и InGaAs [103] на поверхности арсенида галлия.

Кристаллографическая структура малых кристаллитов исследовалась рентгенографическими методами [104,105]. Оказалось, что кристаллиты соединений II-VI достаточно малого размера ( $a < 5$  нм) имеют кубическую структуру, а с ростом  $a$  приобретают гексагональную симметрию, характерную для массивных кристаллов II-VI [22,52,71]. Использование малоуглового рассеяния рентгеновских лучей с длиной волны порядка  $a$  позволяет измерять средний размер кристаллитов [13]. Для определения функции распределения кристаллитов по размерам наиболее удобна просвечивающая электронная микроскопия. К сожалению, требования к образцам для таких измерений не позволяют исследовать кристаллиты в стеклянной матрице. На рис. 10 представлена гистограмма распределения по размерам для коллоидов CdS в полимерной пленке [74]. Очевидно, что разброс значений  $a$ , присущий любой реальной квазинульмерной структуре, вызовет неизбежное размытие спектров поглощения и испускания. Это явление называют в спектроскопии неоднородным уширением спектральных полос в отличие от однородного уширения, при котором контур полосы для ансамбля частиц совпадает с контуром полосы отдельной частицы.

При исследовании систем с неоднородным уширением необходимо восстановить индивидуальные компоненты отдельных частиц. В некоторых случаях такую информацию удается получить, анализируя дифференциальные спектры поглощения [52,59,74]. Исследование производных высших порядков позволяет установить тонкую структуру спектра поглощения. Неоднородная структура спектра может проявиться при модуляции поглощения электрическим полем [106]. Применительно к квантово-размерным системам эти методики позволяют выявить особенности спектра поглощения для частиц с размером  $a$ , совпадающим со средним размером  $\bar{a}$  для всего ансамбля. Чтобы получить таким методом информацию о зависимости спектра от размера, необходимо исследовать ансамбли с различными значениями  $\bar{a}$ .

Более информативными являются методы активной спектроскопии, основанные на использовании селективного возбуждения частиц при резонансном поглощении монохроматического излучения. Исследования спектров возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) для различных длин волн излучения в пределах неоднородно уширенной полосы дают возможность восстановить индивидуальный контур спектра поглощения при условии, что квантовый выход люминесценции слабо зависит от энергии возбуждающего кванта  $\hbar\omega_{\text{exc}}$ . Плодотворность этой методики для исследования квазинульмерных структур продемонстрирована в работах [107-109]. Использование подхода, основанного на селективном возбуждении люминесценции, во многих случаях затруднено из-за низкого квантового выхода собственной фотолюминесценции в кристаллитах малого радиуса. Кроме того, получение надежной информации о контуре поглощения из измерений спектров возбуждения ФЛ осложняется в том случае, если стоксов сдвиг ФЛ зависит от раз-



мера частиц. Более эффективным представляется метод селективной лазерной спектроскопии, основанный на выжигании спектральных провалов в неоднородно уширенной полосе поглощения.

Рассмотрим ансамбль двухуровневых частиц с энергией резонансного поглощения  $\hbar\omega_0$  и лоренцевским контуром полосы поглощения:

$$k(\omega) = \frac{k_0}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma_0^2}, \quad (18)$$

где  $k_0 = k(\omega_0)$  — коэффициент поглощения в максимуме полосы,  $\Gamma_0$  — скорость фазовой релаксации. При стационарном возбуждении монохроматическим излучением с ростом интенсивности падающего излучения  $I$  коэффициент поглощения уменьшается в результате перехода части частиц в возбужденное состояние

$$k(I) = \frac{k_0}{1 + I/I_{\text{sat}}}, \quad (19)$$

где  $I_{\text{sat}}$  определяется вероятностями спонтанных и вынужденных переходов [111,112].<sup>2</sup> При  $I \rightarrow \infty$  коэффициент поглощения стремится к нулю, а мощность поглощения  $W = k(I)I$  — к постоянному значению  $W_{\text{sat}} = k_0 I_{\text{sat}}$ . Насыщение поглощения в ансамбле частиц с идентичным спектром поглощения (однородное уширение) приводит к просветлению всей полосы в целом. В случае неоднородно уширенной полосы коэффициент поглощения на частоте накачки  $\omega_0$  уменьшается по иному закону [112,113]:

$$k(I) = \frac{k_0(\omega_0)}{\sqrt{1 + I/I_{\text{sat}}}}. \quad (20)$$

При этом в функции распределения населенностей образуется провал с полушириной

$$\Gamma_{\text{pop}} = \Gamma_0 \sqrt{1 + I/I_{\text{sat}}}. \quad (21)$$

В отличие от случая однородного уширения при больших  $I$  коэффициент поглощения уменьшается по закону  $k \propto I^{-1/2}$ , однако одновременно увеличивается ширина провала в распределении населенностей (мощностное уширение). Произведение  $k(I)\Gamma_{\text{pop}}$  уменьшается по закону  $I^{-1}$ , как и в случае однородно уширенной полосы. При считывании провала слабым зондирующим излучением, не изменяющим населенностей, в спектре поглощения ансамбля частиц регистрируется провал шириной [112,113]

$$\Gamma_{\text{abs}} = \Gamma_0 \left(1 + \sqrt{1 + I/I_{\text{sat}}}\right) \quad (22)$$

с максимумом на частоте накачки.

<sup>2</sup> Выражение (19) справедливо только при мономолекулярном механизме рекомбинации. Для бимолекулярного и иных механизмов рекомбинации насыщение поглощения описывается более сложными зависимостями. Эти случаи подробно рассмотрены в [25,110,111].

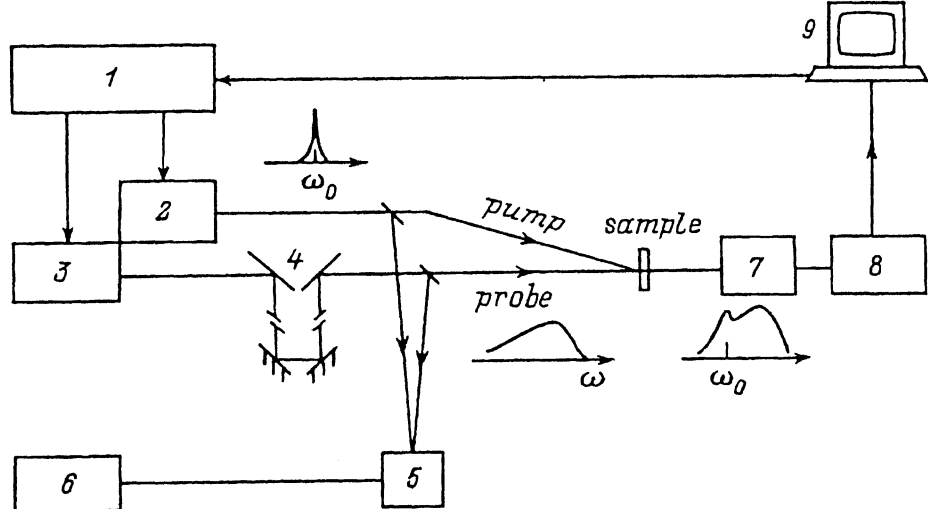


Рис. 11. Схема двухлучевого лазерного спектрометра. 1 — лазер накачки с фиксированной длиной волны, 2 — перестраиваемый лазер, 3 — источник широкополосного излучения, 4 — линия задержки, 5 — фотодетектор, 6 — осциллограф, 7 — спектрограф, 8 — многоканальный анализатор, 9 — компьютер.

Сравнивая выражения (21) и (22), легко видеть, что ширина провала в спектре поглощения больше, чем ширина провала в функции распределения населенностей, на величину однородной ширины линии поглощения  $\Gamma_0$ . Это связано с тем, что однородная ширина определяет минимальный интервал частот, в котором происходит считывание информации о распределении населенностей. Эта особенность насыщения поглощения в неоднородно уширенной системе не всегда учитывается при интерпретации экспериментальных данных [114,115]. Отождествление  $\Gamma_{\text{пор}}(I)$  и  $\Gamma_{\text{abs}}(I)$  приводит к завышенному в 2 раза значению  $\Gamma_0$ . Из приведенного рассмотрения ясно, что в ансамбле квантовых капель из-за неизбежного статического неоднородного уширения под действием монохроматической накачки следует ожидать просветления на частоте накачки в результате возникновения экситонов в кристаллитах, удовлетворяющих условию  $E_x = \hbar\omega_0$ . Просветление будет наблюдаться также на более высоких частотах, соответствующих возбужденным состояниям экситона. Наряду с просветлением должно появиться дополнительное поглощение, обусловленное рождением биэкситонов при одновременном поглощении возбуждающего и зондирующего фотонов. При больших интенсивностях накачки возможно рождение нескольких экситонов в одной квантовой капле. Тогда деформация спектра поглощения будет иметь более сложный вид, чем рассмотренная выше упрощенная картина для модели двухуровневых частиц.

Для экспериментального исследования насыщения поглощения в неоднородно уширенных системах используют двухлучевые лазерные спектрометры (рис. 11). В качестве источника возбуждающего излучения обычно применяется перестраиваемый лазер на растворах органических красителей с накачкой излучением твердотельного лазера. Зондирование осуществляется широкополосным излучением малой мощности, которое получается либо при возбуждении люминес-

цении красителя, либо при рассеянии ультракороткого лазерного импульса ( $\sim 10^{-12}$  с) в кювете с  $D_2O$ . Для регистрации спектра пропускания возбужденного и невозбужденного образца применяется спектрограф и многоканальный анализатор на основе фотодиодной линейки (до 1000 каналов) и аналого-цифрового преобразователя (до 14 двоичных разрядов). Применение частотных лазеров (до 50 Гц) и мощных персональных компьютеров позволяет довести чувствительность при измерении нелинейности пропускания до 1%. В другом варианте двухлучевого лазерного спектрометра зондирование осуществляется узкополосным излучением второго перестраиваемого лазера. В этом случае затрудняется регистрация малых изменений пропускания в широком спектральном интервале из-за сложности накопления необходимого количества данных. Однако повышенная мощность зондирующего излучения и применение высокочувствительных фотоэлектронных умножителей позволяют регистрировать очень малые абсолютные значения пропускания (до  $10^{-3}\%$ ), что весьма существенно при исследовании экситонного поглощения, характеризующегося большими значениями силы осциллятора. Использование пико- и фемтосекундных импульсов и регулируемой задержкой зондирующего импульса относительно возбуждающего открывают возможности для анализа нелинейных явлений в условиях нестационарного возбуждения и получения информации об энергетической релаксации квазичастиц до их рекомбинации. Различные схемы спектроскопии насыщения поглощения подробно рассматриваются в монографиях [114,115] и обзорах [29,30,32]. Применение наряду в однофотонной спектроскопией нелинейной двухфотонной спектроскопии дает дополнительную информацию об энергетической структуре нанокристаллитов из-за различных правил отбора для одно- и двухфотонных процессов [116,117]. Время фазовой релаксации квазичастиц можно определять не только методом выжигания провалов, но также методом невырожденного четырехволнового взаимодействия [118] и методом фотонного эха [119].

*Поглощение света кристаллитами большого радиуса.* На рис. 12 представлены типичные спектры поглощения экситонной  $Z_3$ -полосы кристаллитов  $CuCl$  в матрице из боросиликатного стекла. С уменьшением  $a$  спектр поглощения смещается в область больших энергий кванта, а его максимум уменьшается. Зависимость положения максимума от  $a$  хорошо описывается выражением (4) с коэффициентом 0.67 перед  $\Delta E(a)$ , возникающим вследствие функции распределения по размерам вида (17) [31]. Первые эксперименты по нелинейному поглощению квантово-размерных кристаллитов I-VII были выполнены авторами работ [121,122]. Использование однолучевой схемы измерений, в которой возбуждающее излучение одновременно служило и зондирующим, не позволило детально исследовать контур спектра поглощения возбужденного образца, однако уже в этих экспериментах было установлено, что возбуждение в максимум экситонной полосы приводит к значительному уменьшению поглощения на частоте накачки и голубому смещению максимума поглощения. В последующих работах [123,124] смещение экситонной полосы при интенсивной монохроматической накачке было подробно изучено с использованием независимых источников для возбуждения и зондирования образца. На рис. 13 показаны спектры поглощения нанокристаллитов  $CuCl$  с  $a = 12$  нм при

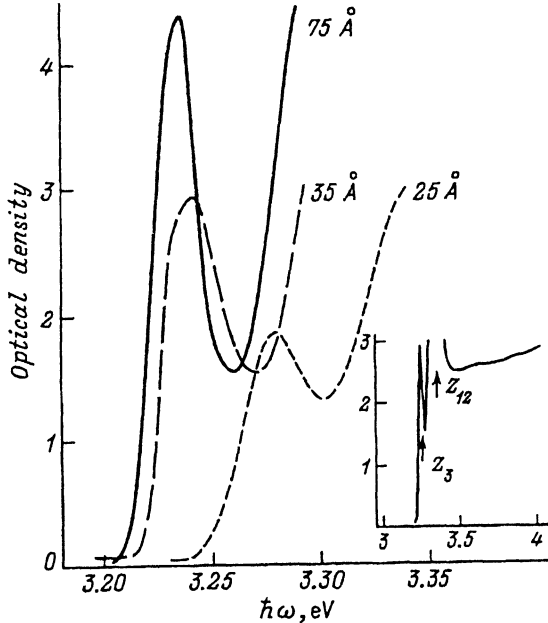


Рис. 12. Спектры экситонного поглощения кристаллитов  $\text{CuCl}$  в стекле с различными значениями  $a = 7.5, 3.5$  и  $2.5$  нм [120]. На вставке — спектр образца с  $a = 7.5$  нм в более широком спектральном интервале.  $T = 77$  К.

различных значениях мощности возбуждающего излучения [123], а на рис. 14 — изменение спектров поглощения при одной и той же мощности пакачки в образцах с различным  $a$  [124]. Во всех случаях причина голубого смещения полосы при оптической накачке связана с взаимодействием в системе конечного числа экситонов и результаты экспериментов хорошо согласуются с теорией [48]. Для  $a = 12$  нм среднее число экситонов в одном кристаллите составляет от 2 до 10 в зависимости от мощности накачки, тогда как для  $a \leq 5$  нм голубой сдвиг при накачке можно объяснить взаимодействием двух экситонов в квантовом ящике. В экспериментах, представленных на рис. 13, 14, не было зарегистрировано селективного выжигания провалов на частоте возбуждения. Для наблюдения таких провалов необходимо выполнение условия

$$\Gamma_{\text{las}} \ll \Gamma_0 \ll \Gamma_{\text{inhom}}, \quad (23)$$

где  $\Gamma_{\text{las}}$  — полуширина линии возбуждающего излучения,  $\Gamma_{\text{inhom}}$  — полуширина неоднородно уширенной полосы, а  $\Gamma_0$ , как и ранее, соответствует однородной полуширине. Для образцов с относительно большим значением  $a$  (рис. 13) не выполняется правое неравенство в соотношении (23). В работе [24] использовалось относительно широкополосное излучение накачки ( $\Gamma_{\text{las}} > 1$  мэВ) и, по-видимому, не выполнялась левая часть (23).

Селективное выжигание узких спектральных провалов в кристаллитах  $\text{CuCl}$  наблюдалось в экспериментах с нано- и пикосекундной накачкой с использованием узкополосного возбуждающего излучения ( $\Gamma_{\text{las}} < 0.1$  мэВ) [125, 126]. Оказалось, что квантово-размерные кристаллиты имеют чрезвычайно малую однородную ширину экситонной по-

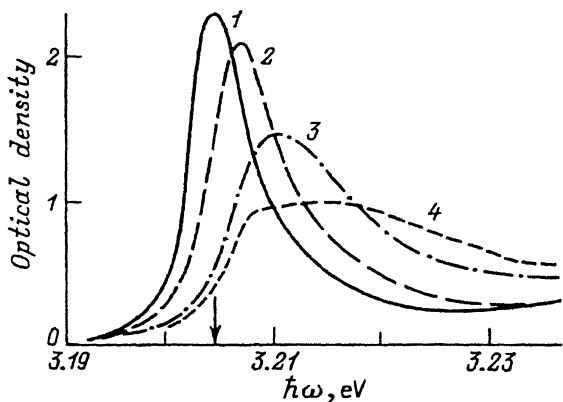


Рис. 13. Спектры поглощения кристаллов CuCl в стекле с  $a = 12$  нм при различных уровнях возбуждения [123].  $I, \text{МВт/см}^2$ : 1 — 0, 2 — 0.07, 3 — 2 и 4 — 5.  $T = 2$  К. Стрелка указывает энергию возбуждающего кванта.

лосы поглощения:  $\Gamma_0$  не превышает 1 мэВ для  $a = 2.5$  нм и убывает с ростом  $a$  по закону  $a^{-2}$ . Зависимость  $\Gamma_0 \propto a^{-2}$  интерпретирована в [125] как результат рассеяния экситона поверхностью кристаллита. Следует отметить, что в экспериментах [125] отсутствовало мощное уширение провала в спектре поглощения даже при изменении  $I$  более, чем на порядок. Это позволяет утверждать, что просветление под действием монохроматического возбуждения в нанокристаллитах CuCl в диэлектрической матрице не сводится к простейшему случаю насыщения поглощения в ансамбле двухуровневых систем. Отклонения от этой модели могут быть связаны с различным вкладом экситон-экситонных взаимодействий при различных накачках, с размерной и мощностной зависимостью времени жизни и времени фазовой релаксации эксито-

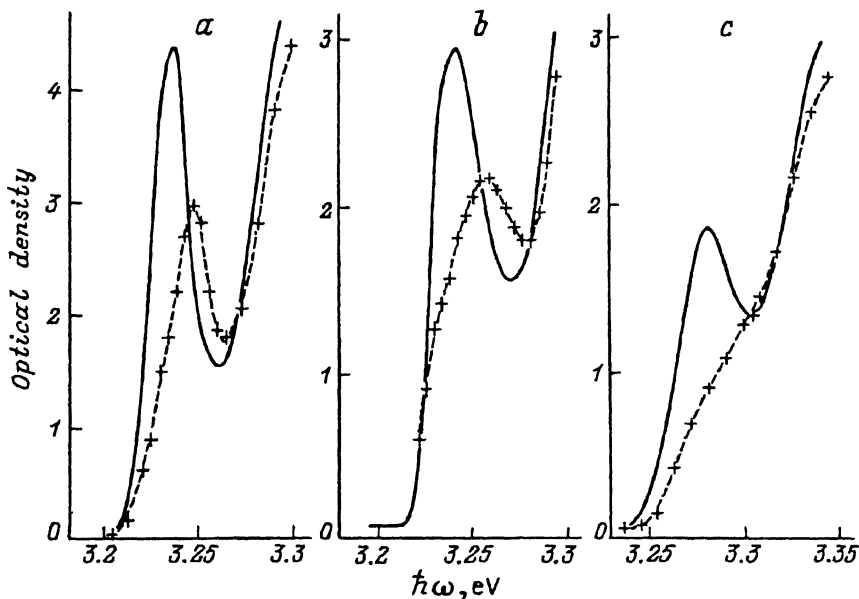


Рис. 14. Спектры поглощения кристаллитов CuCl в стекле без возбуждения (сплошные линии) и при возбуждении мощностью  $100 \text{ МВт/см}^2$  в максимум  $Z_3$ -полосы (точки) [124].  $\bar{a}, \text{нм}$ : a — 7.5, b — 3.5, c — 2.5.  $T = 77$  К.

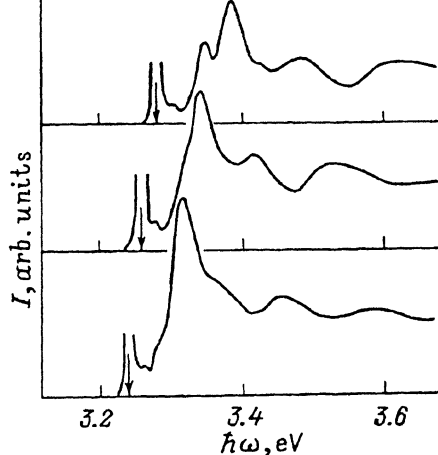


Рис. 15. Спектры возбуждения  $Z_3$ -полосы люминесценции в кристаллитах CuCl в NaCl [107]. Стрелками показано положение длины волны люминесценции.

пов, с фотоионизацией кристаллитов, с образованием дефектов или, наоборот, с отжигом дефектов при оптическом возбуждении.

Неоднородное уширение спектра поглощения кристаллитов CuCl в диэлектрической матрице ярко проявляется в спектрах возбуждения фотолюминесценции, обусловленной аннигиляцией  $Z_3$ -экситона [107]. При изменении длины волны излучения в пределах неоднородно уширенной полосы люминесценции смещаются максимумы в спектре возбуждения, соответствующие состояниям  $Z_3$ - и  $Z_{12}$ -экситонов в кристаллитах различных размеров (рис. 15).

Сопоставление данных по спектрам возбуждения фотолюминесценции и нелинейного поглощения в экситонной полосе кристаллитов CuCl, выращенных в стеклянной матрице [120,127] и в матрице из NaCl [107,122], позволяет выявить одну интересную особенность, связанную с интерфейсом матрица-кристаллит. Боросиликатное стекло, окрашенное кристаллитами CuCl, не проявляет никаких нелинейных свойств в экситонной полосе, если энергия кванта возбуждающего излучения  $\hbar\omega_{exc}$  соответствует межзонному поглощению [120]. Спектр возбуждения  $Z_3$ -люминесценции в стекле также характеризуется спадом при  $\hbar\omega_{exc} \rightarrow E_g^0$  [127]. В то же время кристаллиты CuCl в NaCl эффективно просветляются при межзонной накачке [122] и не обнаруживают каких-либо особенностей в спектрах возбуждения экситонной люминесценции при  $\hbar\omega_{exc} \rightarrow E_g^0$  [107]. Различия в свойствах кристаллитов одного и того же соединения в различных матрицах можно объяснить различной высотой потенциального барьера для электронов и дырок, а также структурой границы раздела матрица-кристаллит. Меньшая высота потенциального барьера в случае стеклянной матрицы и присутствие большого числа локализованных состояний внутри запрещенной зоны в стекле способствуют выходу фотовозбужденных электронов из кристаллита в матрицу за счет оже-процесса или туннелирования. Различия в свойствах поверхности (кристаллиты в NaCl в отличие от кристаллитов в стекле имеют форму параллелепипеда, встроенного в решетку NaCl [91]) могут приводить к быстрому безызлучательному захвату «свободных» носителей поверхностными дефектами. Последний процесс инициирует образование коллоидов  $(Cu)_n$  на поверхности кристаллита, что проявляется в форме фотохромного эффекта, известного

для галайдных стекол [128]. Эти особенности электронных свойств для галайдных кристаллитов в различных матрицах подробно обсуждаются в работах [129,130].

В отличие от кристаллитов соединений I-VII кристаллиты соединений II-VI в стеклянной матрице, удовлетворяющие условию  $a > a_B$ , не проявляют селективного насыщения поглощения при монохроматической накачке [47,131]: спектр просветления представляет собой полосу шириной несколько десятков мэВ, максимум которой слабо изменяется с изменением  $\hbar\omega_{\text{exc}}$ . Подобные широкие полосы просветления наблюдаются также в условиях нестационарного возбуждения пикосекундными импульсами [47]. Более того, стекло, окрашенное кристаллитами CdS, CdSe с  $\bar{a} \approx 10$  нм, вообще не имеет в линейных спектрах поглощения максимумов, которые можно было бы отождествить с дискретными оптическими переходами. Эти результаты свидетельствуют о том, что  $\Gamma_0$  сопоставимо с  $\Gamma_{\text{inhom}}$  и составляет десятки мэВ.

Большие различия в значениях  $\Gamma_0$  для кристаллитов I-VII и II-VI могут быть обусловлены как различной эффективностью экситон-фононного взаимодействия в кристаллитах различной стехиометрии, так и внешними причинами, связанными с условиями приготовления: повышенной концентрацией дефектов из-за высокой температуры роста, а также напряжениями из-за несоответствия коэффициентов теплового расширения матрицы и кристаллита [30,117].

Экситон-экситонные взаимодействия в квантовых кристаллитах большого радиуса приводят к появлению отличной от нуля нелинейной восприимчивости 3-го порядка  $\chi^{(3)}$  на крыльях экситонной полосы. В системе идеальных бозонов  $\chi^{(3)} \equiv 0$ . Отличие свойств экситонов в кристаллитах от идеальных бозонов проявляется в больших значениях  $|\chi^{(3)}| \approx 10^{-3}$ , наблюдавшихся в работах [126,132,133]. Представляет несомненный интерес исследование размерной зависимости  $\chi^{(3)}$  и, в частности, проверка предсказанного в работах [40,42] мезоскопического усиления нелинейной восприимчивости в кристаллитах большого радиуса. Экспериментальное исследование этого эффекта осложняется изменением излучательного времени жизни и времени фазовой релаксации экситонов с изменением размера. Подход, использовавшийся в работе [42] для расчета  $\chi^{(3)}$ , вызвал дискуссию в последующих публикациях [46,134].

*Поглощение света кристаллитами малого радиуса.* Типичные спектры поглощения стекол, окрашенных кристаллитами соединений II-VI, содержат полосу поглощения, обусловленную переходами  $1s_h - 1s_e$ , и максимумы или ступеньки, связанные с более высокими уровнями (рис. 16). Подобные спектры были известны в течение многих десятилетий [20,75], однако смещение спектра поглощения при изменении условий приготовления многие годы связывалось либо с изменением соотношения S и Se в соединении  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ , либо с изменением кристаллографической структуры полупроводниковых частиц [104], но не с квантово-размерным эффектом.

Насыщение поглощения в полупроводниковых кристаллитах с  $\bar{a} \approx a_B$  интенсивно изучалось в 60-х годах в связи с использованием на начальном этапе развития квантовой электроники цветных стекол, окрашенных кристаллитами  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ , в качестве пассивных затворов

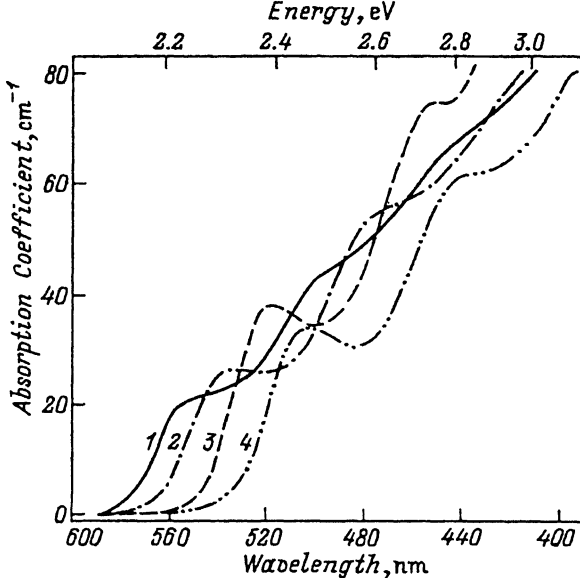


Рис. 16. Спектры поглощения стекол, окрашенных кристаллитами  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  [88].  $\bar{a}$ , нм: 1 — 4.7, 2 — 3.6, 3 — 2.7, 4 — 2.3.  $T = 300$  К.

в рубиновых лазерах [135–140]. Естественно, что в 60-е годы размеры кристаллитов не измерялись и о том, что промышленные стекла соответствуют случаю  $\bar{a} \approx a_B$ , стало известно из более поздних публикаций [83–85, 141–143]. Отсутствие в тот период перестраиваемых жидкостных лазеров позволило изучить просветление лишь при фиксированной энергии кванта возбуждающего излучения, соответствующего основной гармонике рубинового (694 нм) или второй гармонике неодимового лазера (532 нм). Обзор работ этого периода содержится в монографии [144].

В начале 80-х годов интерес к нелинейному поглощению в селенокадмиевых стеклах снова возрос, так как было показано, что они являются удобным модельным объектом для исследования различных проявлений квантово-размерного эффекта в квазиульмерных структурах. Первые эксперименты по исследованию просветления селенокадмиевых стекол с использованием перестраиваемых лазеров [145–147]

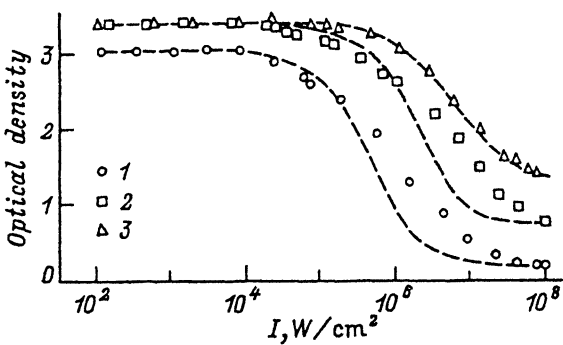


Рис. 17. Просветление стекол, окрашенных кристаллитами  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ , на длине волны возбуждающего излучения [30].  $\bar{a}$ , нм: 1 — 6.5, 2 — 4.6, 3 — 2.8.  $T = 300$  К. Пунктирные кривые соответствуют зависимости (24) с учетом ослабления света в образце конечной толщины.



показали, что в отличие от монокристаллов стекла имеют необычайно широкий спектральный интервал ( $0.2 \div 0.3$  эВ), в котором регистрируется просветление на частоте накачки. В монокристаллах быстрая внутризонная релаксация приводит к тому, что просветление наблюдается в интервале порядка  $kT$ , причем с ростом  $\omega$  просветление на частоте накачки резко уменьшается [148]. На рис. 17 показано просветление стекол, окрашенных кристаллитами  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ , на частоте возбуждающего излучения [30]. Насыщение поглощения для  $\bar{a} < 3$  нм хорошо описывается формулой (19) с добавлением к зависимости  $k(I)$  ненасыщающегося поглощения

$$k(I) = \frac{k_0}{1 + I/I_{\text{sat}}} + k_{\text{lin}}, \quad (24)$$

в то время как для  $\bar{a} > 4$  нм насыщение поглощения не удается описать ни одним из известных аналитических выражений. Такие результаты становятся понятными, если учесть, что в кристаллите возможно рождение лишь конечного числа  $eh$ -пар. При малом  $a$  вероятность создания в одном кристаллите более одной пары пренебрежимо мала и насыщение поглощения аналогично просветлению в атомных или молекулярных системах. При  $a > 4$  нм в каждом кристаллите может быть создано несколько  $eh$ -пар, тогда скорость рекомбинации для ансамбля кристаллитов может быть записана в виде

$$R(n) = \frac{n_1}{\tau} + A(n - n_1)^2 + B(n - n_1)^3, \quad (25)$$

где  $n_1$  — концентрация кристаллитов, содержащих одну  $eh$ -пару,  $n$  — общая концентрация  $eh$ -пар. При малых  $I$  имеем  $n \approx n_1$ , и начальный участок кривой  $k(I)$  описывается формулой (19). С ростом  $I$  возрастает вклад бимолекулярной рекомбинации (второе слагаемое) и ударной рекомбинации (третье слагаемое), вероятность которой в кристаллитах возрастает по сравнению с объемными кристаллами из-за сильного перекрытия волновых функций квазичастиц и нарушения закона сохранения квазиимпульса [149–151]. Смена механизмов рекомбинации с ростом  $I$  и является причиной размытия экспериментальной зависимости  $k(I)$  для больших кристаллитов.

Следует отметить систематическое увеличение  $I_{\text{sat}}$  с уменьшением  $a$ , зарегистрированное в работах [124, 143, 152]. Это свидетельствует об уменьшении  $\tau$  с уменьшением  $a$ , что противоречит зависимости  $\tau_{\text{rad}} \sim a^{-3}$ , предсказываемой теорией [39–41]. Расхождение экспериментальных и теоретических результатов связано с тем, что время жизни для кристаллитов в стеклянных матрицах определяется безызлучательными процессами, вероятность которых растет с увеличением отношения числа поверхностных атомов к числу объемных.

Заслуживает обсуждения необычайно сильное изменение коэффициента поглощения при просветлении кристаллитов с  $a \leq a_B$  в стеклянных матрицах. Во многих случаях коэффициент поглощения уменьшается более чем на порядок (например, кривая  $I$  на рис. 17). Такого изменения  $k$  достаточно для получения поглощательной оптической бистабильности при помещении образца в оптический резонатор [153]. В монокристаллах коэффициент поглощения изменяется на частоте накачки обычно не более чем в 2–3 раза [30], так как наряду с

насыщением поглощения происходит сужение запрещенной зоны из-за коллективных процессов в электронно-дырочной плазме. В молекулярных системах также не наблюдается такого сильного просветления, поскольку с ростом уровня возбуждения растет индуцированное поглощение за счет переходов с возбужденных уровней, вероятность которых сопоставима с вероятностью переходов в основном канале поглощения [144]. Ярко выраженное насыщение поглощения в сочетании с малым временем релаксации просветленного состояния, составляющим  $10^{-11} - 10^{-10}$  с [142, 154-157], свидетельствуют о возможности эффективного использования нанокристаллитов в устройствах квантовой и оптоэлектроники.

В серии экспериментов с независимыми источниками возбуждающего и зондирующего излучения [146, 147, 158-162] было установлено, что под действием монохроматического возбуждения в стеклах, содержащих кристаллиты II-VI радиусом  $a = 0.3 \div 1a_B$ , не образуются узкие провалы, ожидаемые в рамках теории, предсказывающей линейчатый спектр поглощения для идеальной квантовой капли малого радиуса. При селективной накачке в стеклах, полученных на базе отечественной технологии и технологий зарубежных фирм «Schott» (ФРГ) и «Corning» (США), наблюдается просветление в широком спектральном интервале ( $\Gamma_{abs} \approx 0.1$  эВ). Положение максимума в спектре просветления обычно не совпадает с  $\hbar\omega_{exc}$ , слабо изменяется с изменением  $\hbar\omega_{exc}$ , а в некоторых случаях спектр просветления вообще не смещается даже при изменении  $\hbar\omega_{exc}$  на сотни мэВ. Большие значения однородной ширины полосы поглощения для кристаллитов в стекле были подтверждены в экспериментах по невырожденному четырехволновому взаимодействию [118].

Однородная ширина полосы поглощения определяется скоростью фазовой релаксации электронно-дырочных состояний. Основным механизмом дефазировки является рассеяние на колебаниях решетки, поэтому эти результаты привели к широкому обсуждению проблемы сильного экситон-фононного взаимодействия в кристаллитах малого радиуса [55, 163-168]. Несмотря на использование различных моделей уширения полос поглощения, значения  $\Gamma_0$ , наблюдавшиеся для кристаллитов CdSe и  $CdS_xSe_{1-x}$  в стеклянной матрице, в теории не были получены. В то же время в экспериментах с коллоидными частицами CdSe было зарегистрировано отчетливое выжигание провалов на частоте накачки и получены значения  $\hbar\Gamma_0 \approx 10$  мэВ [169]. Систематические расхождения данных для различных структур, а также расхождение значений  $\Gamma_0$ , полученных в экспериментах для стекол и в расчетах, учитывающих взаимодействие экситонов с оптическими [166] и акустическими фононами [165], указывают на то, что большая однородная ширина для кристаллитов II-VI в стеклянной матрице определяется не фундаментальными свойствами кристаллитов, а некоторыми вторичными факторами, связанными с условиями приготовления либо с процессами на границе матрица-кристаллит. В связи с этим высказывались предположения о том, что кристаллиты в стекле имеют нескомпенсированный заряд [166], а также о том, что для них выполняются достаточно жесткие условия [55], приводящие к пространственному разделению электрона и дырки вследствие поверхностных поляризационных эффектов.

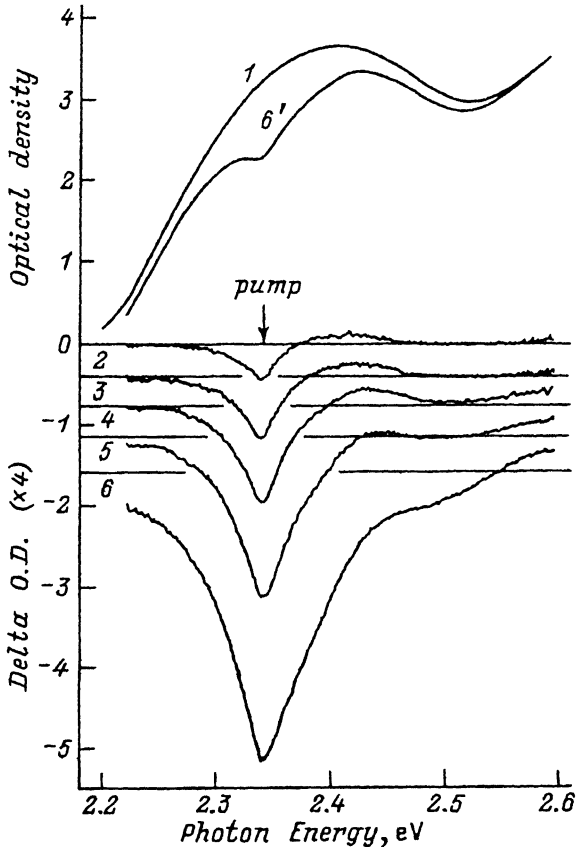


Рис. 18. Спектр поглощения кристаллитов CdSe в стекле при  $I = 0$  (1) и  $7.3$  (6')  $\text{МВт/см}^2$  (верхняя часть рисунка) [173]. В нижней части показано изменение оптической плотности при  $0 < I < 7.3 \text{ МВт/см}^2$ . Отрицательное изменение оптической плотности соответствует уменьшению поглощения. Положение энергии фотона возбуждения показано стрелкой.  $\bar{a} = 20 \text{ нм}$ ,  $T = 20 \text{ К}$ .

Причина расхождения значений  $\Gamma_0$  для кристаллитов в стеклянных и полимерных матрицах была установлена в серии работ [88,170–173], где было показано, что значения  $\Gamma_0$  могут различаться почти на порядок для кристаллитов в стекле, полученных с использованием различных стадий роста. Оказалось, что большие значения  $\Gamma_0$  являются типичными для кристаллитов, сформировавшихся в процессе конкурирующего роста. В то же время кристаллиты в стекле, приготовленные с использованием стадий зародышеобразования и нормального роста, имеют  $\Gamma_0 \ll \Gamma_{\text{inhom}}$  и при селективной накачке в спектре поглощения образуется провал с максимумом на частоте возбуждения (рис. 18, 19). Контур провала удовлетворительно описывается лоренцианом. С ростом интенсивности возбуждения ширина и глубина провала растут в соответствии с теорией насыщения поглощения в неоднородно уширенной среде. Экстраполяция зависимостей  $\Gamma_{\text{abs}}(I)$  и  $\Gamma_{\text{abs}}(T)$  к  $I \rightarrow 0$ ,  $T \rightarrow 0$  дает  $\hbar\Gamma_0 \approx 5.5 \text{ мэВ}$  для кристаллитов  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  с  $a = 2 \text{ нм}$ , что даже несколько ниже значения  $\Gamma_0$  для коллоидных частиц CdSe с  $a = 1.6 \text{ нм}$  [169]. Сопоставление контура спектра просветления с рас-

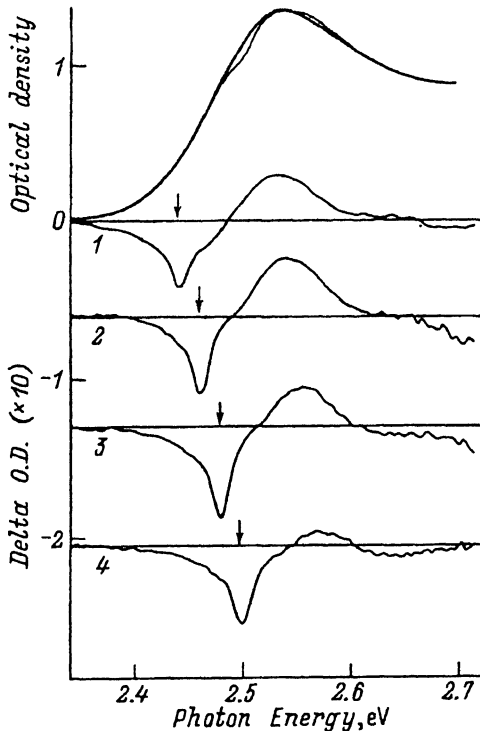


Рис. 19. Спектр поглощения и его изменение при возбуждении излучением с различной энергией кванта для кристаллитов  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  в стекле с  $\bar{a} = 2.3$  нм [88].  $I = 300$  МВт/см<sup>2</sup>,  $T = 20$  К. Положение энергии фотона возбуждения (показано стрелкой), эВ, 1 — 2.44, 2 — 2.46, 3 — 2.48, 4 — 2.50.

четами, учитывающими в явном виде распространение в резонансной среде двух световых потоков различных частот, дает еще более низкое значение  $\hbar\Gamma_0 \approx 3.5$  мэВ [174]. Эти величины находятся в согласии с теорией [167, 168] и, по-видимому, определяются фундаментальными свойствами кристаллитов малого радиуса, а не условиями синтеза и свойствами границ матрица-кристаллит.

Если не учитывать рассеяния экситонов поверхностными и объемными дефектами, то определяющий вклад в скорость фазовой релаксации вносит взаимодействие с акустическими фононами. Очевидно, что в кристаллите радиусом  $a$  могут возбуждаться только упругие колебания с длиной волны, удовлетворяющей условию  $\lambda/2 \leq 2a$ . Это приводит к тому, что при достаточно низких температурах  $\Gamma_0$  перестает зависеть от  $T$ , так как рассеяние на акустических фононах не вносит вклада в скорость дефазировки (рис. 20).

В образцах  $\text{CdSe}$  с  $\bar{a} < 2$  нм при селективной накачке отчетливо проявляется дуплетная структура основной полосы поглощения (рис. 21): кроме просветления на частоте накачки наблюдается еще провал в спектре поглощения, причем расстояние между двумя провалами растёт с уменьшением  $a$  (ростом  $\hbar\omega_{\text{exc}}$ ). Этот результат качественно и количественно согласуется с теорией [56, 58, 59], согласно которой две близко расположенные полосы поглощения соответствуют переходам в ка-

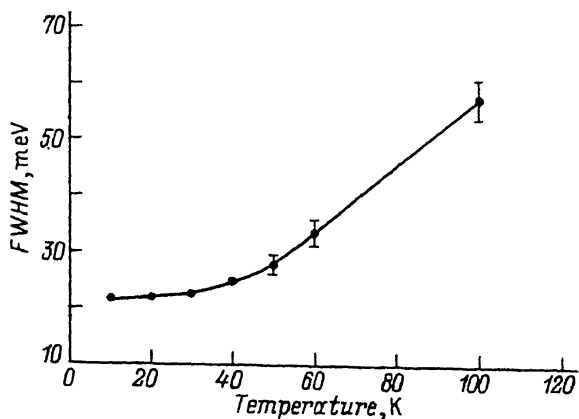


Рис. 20. Зависимость ширины провала, выжигаемого в спектре поглощения стекла, окрашенного кристаллитами  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  с  $\bar{a} = 2.3$  нм, от температуры [171].

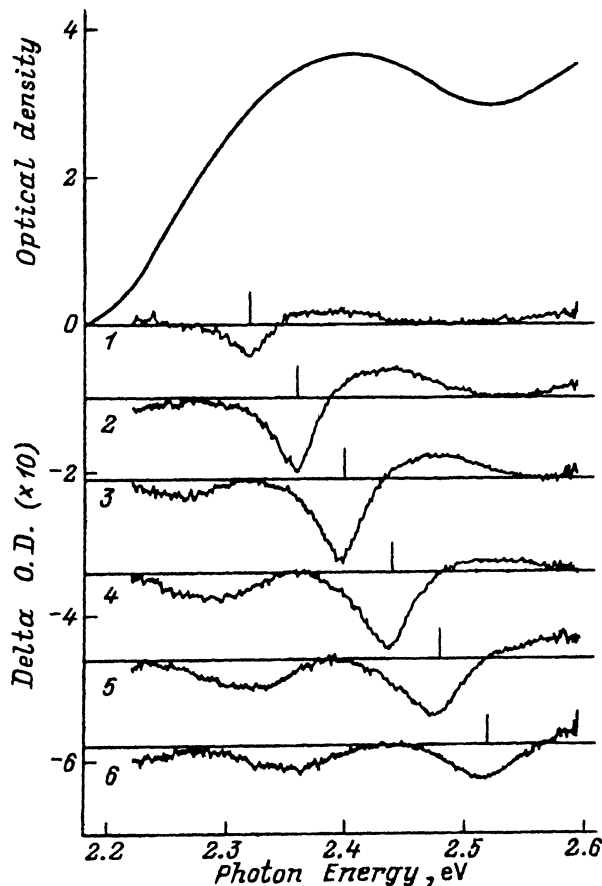


Рис. 21. Проявление дуплетной структуры в спектрах нелинейного поглощения кристаллитов  $\text{CdSe}$  в стекле [171].  $I = 100$  кВт/см<sup>2</sup>,  $T = 20$  К.  $\bar{a} = 2.0$  нм. Энергия фотона возбуждения, эВ: 1 — 2.32, 2 — 2.36, 3 — 2.40, 4 — 2.44, 5 — 2.48, 6 — 2.52.

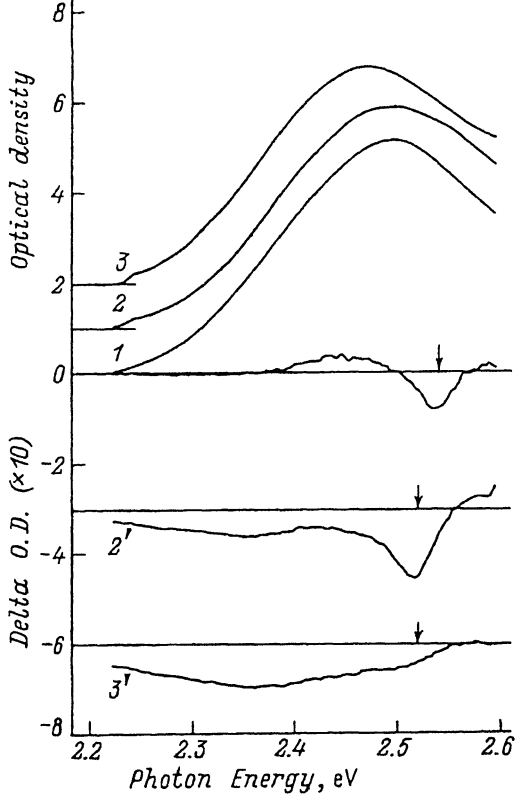


Рис. 22. Спектры линейного поглощения кристаллитов CdSe в стекле при температуре 20 (1), 50 (2, 2') и 100 К (3, 3') и их изменение при селективной накачке [154].  $I = 300 \text{ кВт/см}^2$ .  $\bar{\lambda} = 1.6 \text{ мкм}$ .

палах  $1s_{3/2} - 1s_e$  и  $2s_{3/2} - 1s_e$ . Дублетная структура проявляется также в дифференциальных спектрах линейного поглощения [59] и в мгновенных спектрах возбуждения [108] кристаллитов CdSe с  $a < a_B$ , причем данные, полученные различными методами, количественно согласуются между собой. Поскольку расстояние  $\Delta E$  между уровнями  $1s_{3/2}$  и  $2s_{3/2}$  значительно превышает энергию оптического фона  $\hbar\omega_{LO}$ , релаксация между этими состояниями возможна только за счет многоступенчатого процесса при выполнении условия  $\Delta E = n\hbar\omega_{LO}$  ( $n$  — целое число). Так как вероятность такого процесса чрезвычайно низка [175, 176], основным механизмом релаксации служит испускание акустических фононов. При достаточно низких  $T$  нехватка акустических фононов вследствие обсуждавшегося ранее размерного эффекта приводит к подавлению релаксации между подуровнями дырок. Если время релаксации  $\tau_{rel}$  больше времени рекомбинации  $\tau_{rec}$ , то возможно заполнение состояния  $2s$  без существенного изменения населенности состояния  $1s$  в условиях квазистационарного возбуждения (длительность импульса накачки больше времени рекомбинации). Эта ситуация показана на рис. 22. С повышением температуры  $\tau_{rel}$  сокращается и при возбуждении переходов  $2s_{3/2} - 1s_e$  в спектре просветления доминирует вклад, обусловленный насыщением поглощения в канале  $1s_{3/2} - 1s_e$ .

Малая однородная ширина линии поглощения кристаллитов в специально приготовленных стеклах позволяет исследовать проявление в спектрах нелинейного поглощения четырех частичных состояний — биэкситонов, если  $\hbar\Gamma_0 < \delta E_{xx}$ . Прямое наблюдение состояния биэкситона затрудняется вкладом в нелинейное поглощение, обусловленным заполнением низколежащих состояний в резонансно-возбуждаемой капле радиуса  $a_0$ , а также вкладом за счет одновременного возбуждения капель радиуса  $a'$ , для которых выполняется условие  $E'_x(a') = E_x(a_0)$ , где  $E'_x$  — возбужденное состояние экситона. Эта проблема исследована в работе [177], где показано, что для наблюдения основного состояния биэкситона  $E_{xx}$  в кристаллитах не слишком малого радиуса необходимо применение дополнительного мощного пучка с энергией кванта  $\hbar\omega' < \hbar\omega_{exc}$ , насыщающего переходы, совпадающие по энергии с  $E_{xx}(a_0)$ . Установлено, что энергия связи биэкситона отрицательна и растет по абсолютной величине с уменьшением  $a$  в согласии с теорией [35]. Если выбрать  $a_0 \leq 1.5$  нм, то расстояние между основным и возбужденным состоянием экситона  $\Delta E = E'_x - E_x$  превышает величину  $\delta E_{xx}$ . В этом случае основное состояние биэкситона отчетливо проявляется в виде индуцированного поглощения для энергий зондирующего излучения  $\hbar\omega < \hbar\omega_{exc}$  [172,174] (рис. 22, дифференциальный спектр для  $T = 20$  К). Энергия связи биэкситона при  $a = 0.3a_B$  в несколько раз превышает энергию связи экситона в кристалле. Рост  $\delta E_{xx}$  с уменьшением  $a$  наблюдался также для  $a > a_B$  в кристаллитах CuCl [178] и CuBr [179].

Практически во всех случаях просветление на частоте накачки сопровождается индуцированным поглощением в интервале  $\hbar\omega > \hbar\omega_{exc}$  (см., например, рис. 19,21). Энергетическое положение позволяет связать эту полосу с первым возбужденным состоянием биэкситона  $1s_e 1s_e 1s_h 2s_h$ . Интересно, что контур индуцированной полосы описывается гауссианом в отличие от контура полосы просветления, имеющей форму лоренциана. Различие контуров экситонного и биэкситонного поглощения заслуживает обсуждения. Можно указать две причины нелоренцевского контура биэкситонной полосы. Первая причина связана с тем, что набор параметров, однозначно определяющий энергию биэкситона, может не совпадать с набором параметров, задающим энергию экситона. Это может иметь место, например, если  $\delta E_{xx}$  зависит от формы кристаллита, рельефа поверхности, флуктуаций потенциального барьера, распределения зарядов в окрестности кристаллита и других параметров, а величина  $E_x$  к изменению этих параметров не чувствительна. Тогда при резонансном возбуждении экситонов биэкситонная полоса будет всегда неоднородно уширена. Гауссов контур в этом случае определяется статической функцией распределения параметров, влияющих на  $\delta E_{xx}$ , но не влияющих на  $E_x$ . Вторая причина связана с динамикой фазовой релаксации биэкситонов. Нелоренцев контур свидетельствует в этом случае о том, что релаксация не может быть описана постоянным временем  $\tau = \Gamma_0^{-1}$ . Вместо этого следует использовать динамическую функцию, учитывающую немарковскую статистику флуктуаций энергии  $E_{xx}$ , приводящих к уширению спектра [122,180]. Проблема немарковской релаксации биэкситонов обсуждается в работах [173,174].

В заключение этого раздела обсудим кратко корреляцию однородной ширины линии со стадиями роста. Как уже отмечалось, кошку-

рирующий рост кристаллитов в матрице приводит к возрастанию однородной ширины линии экситонного поглощения почти на порядок по сравнению с нормальным ростом [88]. Поскольку увеличение  $\Gamma_0$  в этом случае естественно связать с рассеянием экситонов на объемных и (или) поверхностных дефектах, можно поставить вопрос о влиянии динамики роста на топологию и морфологию поверхности наночастиц. Влияние различных условий на геометрию границы раздела фаз при диффузионно-контролируемом росте хорошо известно [181–184], однако проявления этих эффектов при росте полупроводниковых кристаллитов пока не исследовано. С динамикой роста могут быть также связаны трудности получения больших кристаллитов II–VI ( $a > a_B$ ) с малой шириной полос поглощения [131]. В соответствии с теорией [81] неограниченное увеличение времени роста неизбежно приводит к замене нормального роста стадией конкурирующего роста.

**Фотолюминесценция.** В спектре излучения кристаллитов I–VII доминирует полоса, обусловленная аннигиляцией экситонов (рис. 23). С ростом интенсивности возбуждения спектр излучения изменяется из-за появления полосы, связанной с излучательным распадом биэкситонов [178,179]. В кристаллитах CuCl квантовый выход  $\eta$  экситонной люминесценции достигает 90% и плавно уменьшается до 50% с уменьше-

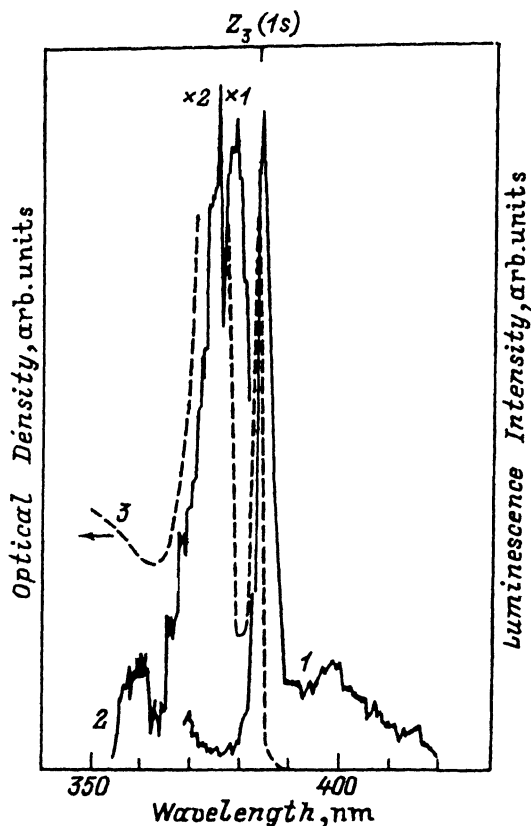


Рис. 23. Спектры испускания (1), возбуждения (2) и поглощения (3) кристаллитов CuCl в стекле [127].  $T = 77$  K,  $a = 15$  нм.



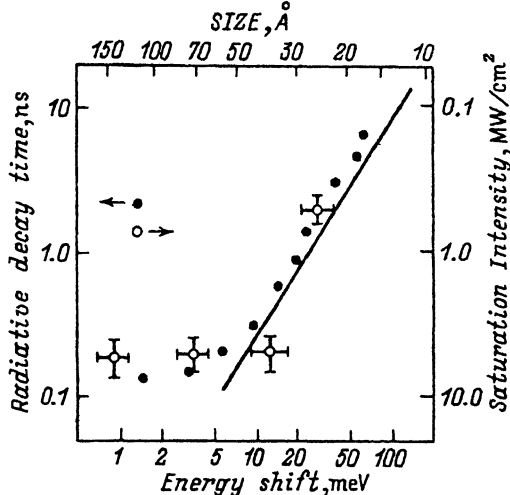


Рис. 24. Зависимость времени затухания экситонной люминесценции кристаллитов CuCl в NaCl [185] и интенсивности насыщения для кристаллитов CuCl в стекле [127] от размера. Прямая линия соответствует зависимости  $\tau \sim a^{-3}$ .

ем  $a$  от 10 до 2 нм [185]. Высокие значения  $\eta$  позволили исследовать зависимость  $\tau_{\text{rad}}$  от размера кристаллита. В соответствии с теорией [39–41] существует интервал размеров, в котором  $\tau_{\text{rad}} \sim a^{-3}$  (рис. 24). Для  $a > 5$  нм вероятность аннигиляции  $Z_3$ -экситона перестает зависеть от размера кристаллита, что соответствует границе когерентного объема. Интересно, что наблюдается корреляция зависимости  $\tau(a)$  для кристаллитов CuCl в NaCl с зависимостью интенсивности света  $I^*(a)$ , при которой становятся заметными нелинейные эффекты в кристаллитах CuCl в стекле (рис. 24). Это свидетельствует о том, что и в стеклянной матрице время жизни экситонов определяется излучательными процессами. Сопоставление спектров возбуждения для различных матриц (рис. 15 и 23) показывает, что в стеклянной матрице в отличие от NaCl при  $\hbar\omega_{\text{exc}} \geq E_g$  люминесценция практически не возбуждается. Эти особенности кристаллитов в различных матрицах уже обсуждались ранее при анализе нелинейных процессов в кристаллитах большого радиуса.

Спектр возбуждения  $Z_3$ -полосы для больших кристаллитов CuCl ( $a > 10$  нм) имеет особенности, присущие объемным кристаллам: спектр возбуждения не совпадает со спектром поглощения и имеет прогрессию с периодом  $\hbar\omega_{LO}$ . Расстояние между двумя пиками в спектре возбуждения соответствует разнице энергий 2s- и 1s-состояний  $Z_3$ -экситона. Пик поглощения, связанный с  $Z_{12}$ -экситоном, никак не проявляется в спектре возбуждения  $Z_3$ -полосы. С уменьшением размера спектр возбуждения изменяется и для  $a \leq 3.5$  нм в спектре возбуждения, как и в спектре поглощения, доминирует  $Z_{12}$ -полоса [127]. Изменение спектра возбуждения экситонной люминесценции с уменьшением размера кристаллитов можно рассматривать как эволюцию от объемного к квантово-размерному поведению. В первом случае процессы возбуждения и испускания люминесценции контролируются законами сохранения энергии и квазимпульса. С уменьшением размера нарушение трансляционной симметрии приводит к несохра-

нению квазиимпульса. В этом случае возбуждение люминесценции определяется только вероятностью поглощения фотона и в спектре возбуждения люминесценции  $Z_3$ -экситона доминирует полоса, резонансная с полосой поглощения  $Z_{12}$ -экситонов [127]. Наиболее ярко нарушение закона сохранения квазиимпульса из-за нарушения трансляционной симметрии в квазиульмерных структурах проявляется в излучательных свойствах кристаллитов непрямоугольных соединений. Уменьшение размера таких кристаллитов сопровождается резким увеличением вероятности «непрямых» переходов [186–191]. Этот эффект открывает заманчивую перспективу применения традиционных материалов электроники — кремния и германия — в различных оптических системах, а также возможность использования оптических процессов в существующих электронных устройствах. Настоящий взрыв интереса к этой проблеме возник после того, как было высказано предположение о квантово-размерной природе люминесценции пористого кремния [192,193]. В пористом кремнии наблюдается интенсивная люминесценция с максимумом в спектре излучения в интервале от 550 до 800 нм в зависимости от степени пористости, условий обработки и длины волны возбуждения [194]. В свежих образцах пористого Si люминесценция, по-видимому, обусловлена оптическими переходами в квантовых проволоках, на что указывает, в частности, аномально высокая степень поляризации излучения, достигающая 30% [195–197]. В то же время в образцах с высокой пористостью, подвергнутых продолжительному хранению на воздухе, а также в свободных пленках пористого Si следует ожидать образования кристаллитов Si, покрытых оксидной оболочкой. Для таких структур более адекватной может оказаться модель квантовых капель [187,190].

В кристаллитах малого радиуса ( $a \leq a_B$ ) соединений II–VI в стеклянной матрице при низких уровнях возбуждения доминирует широкая полоса, обусловленная оптическими переходами с участием дефектов. С ростом интенсивности возбуждения примесная полоса насыщается и увеличивается относительный вклад краевого свечения [84,198]. При дальнейшем росте  $I_{exc}$  наблюдается смещение максимума в сторону больших  $\hbar\omega$  из-за проявления возбужденных состояний биэкситона [84,160]. Кинетика затухания характеризуется несколькими компонентами, самая быстрая среди них не превышает  $10^{-11}$  с [72]. Низкий квантовый выход собственной люминесценции кристаллитов II–VI в стеклянной матрице не позволяет детально исследовать контуры полос испускания при возбуждении спектрально-узким излучением в области длинноволнового края поглощения. Такие эксперименты были выполнены для кристаллитов CdSe и CdS в полимерных матрицах [71,108,199–201]. При селективном возбуждении спектр люминесценции имеет серию узких пиков с интервалом, соответствующим энергии LO-фонона. Стоксов сдвиг не превышает 10 мэВ. Измерения кинетики затухания с разрешением по поляризации показали наличие в спектре люминесценции ортогонально-поляризованной компоненты, связанной с участием в излучении поверхностных состояний [198]. При определенных условиях с понижением температуры время жизни экситонов уменьшается пропорционально  $T$ , и при достижении некоторого порогового значения  $T_{crit}$  время жизни остается постоянным [200]. Этот результат интерпретируется как проявление квантования акустических фононов. При  $T < T_{crit}$  акустические фононы отсутствуют, анниги-

ляция экситонов имеет сверхизлучательный характер и  $\tau$  определяется только размером кристаллита. С ростом температуры рассеяние экситонов на колебаниях решетки разрушает когерентность излучательного процесса и имеет место зависимость  $\tau \propto T$ . В других случаях кинетика затухания имеет вид, характерный для рекомбинации донорно-акцепторных пар, либо вид растянутой экспоненты

$$I = I_0 \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right], \quad (26)$$

присущей многим неупорядоченным системам [201]. В кристаллитах малого радиуса возможно только дискретное число центров безызлучательной рекомбинации, распределение которых можно описывать статистикой Пуассона. В этом случае наблюдается так называемая мицеллярная кинетика, описываемая выражением

$$I = I_0 \exp \left\{ -t/\tau_{\text{rad}} - \bar{n}[1 - \exp(-\gamma t)] \right\}, \quad (27)$$

где  $\gamma$  — скорость захвата носителей дефектом,  $\bar{n}$  — среднее число дефектов на одну  $eh$ -пару.<sup>3</sup> Плодотворность этой модели была продемонстрирована в работах [186,187].

Интенсивная экситонная люминесценция наблюдается в квазиульмерных структурах InAs на поверхности GaAs, возникающих при субмонослойной эпитаксии [100]. С уменьшением размеров активных областей наблюдается смещение спектра излучения в коротковолновую сторону с одновременным сужением полосы люминесценции. В этих экспериментах достигнуты рекордные параметры: при температуре 5 К ширина полосы не превышает 1 мэВ, а Стоксов сдвиг составляет около 5 мэВ. Исследование поляризационных спектров возбуждения и испускания позволило сделать вывод о анизотропном росте кристаллитов InAs в процессе самоорганизации на поверхности GaAs. Подобные структуры фактически являются новым типом наноразмерных систем, которые можно охарактеризовать термином «напряженные квазиульмерные наноструктуры».

*Лазерная генерация.* Учитывая интенсивное развитие физики и техники полупроводниковых лазеров, в том числе с использованием квантово-размерных структур [202], представляет интерес получение и исследование лазерного эффекта в квазиульмерных структурах. Генерация света при оптической накачке наблюдалась в полупроводниковых кристаллитах CdSe и CuCl, соответствующих условию  $a > a_B$  [203,204]. В первом случае образцы представляли собой стеклянную пластинку, окрашенную кристаллитами радиусом около 6 нм, с напыленными на грани зеркальными покрытиями. Генерация наблюдалась при  $T = 80$  К на длине волны 640 нм при накачке излучением второй гармоники пикосекундного Nd: YAG-лазера 532 нм. Механизм усиления — инверсия населенностей в канале  $1s_e - 1s_h$  при возбуждении в канале  $1p_h - 1p_e$ . Во втором случае использовались кристаллиты CuCl радиусом 5 нм в монокристалле NaCl. Генерация получена при  $T = 80$  К

<sup>3</sup> Автор признателен Е.П. Петрову, который указал на возможность использования мицеллярной модели для описания люминесценции полупроводниковых кристаллитов.

на длине волны 391 нм при накачке излучением наносекундного азотного лазера (337 нм). Механизм усиления — излучательный распад биэкситонов. Несомненно, первые успешные эксперименты по получению генерации с использованием нанокристаллитов свидетельствуют о целесообразности дальнейших исследований в этом направлении.

**Фотодеградация.** В квазиульмерных структурах при оптическом возбуждении наряду с обратимыми процессами, затухающими за время рекомбинации  $eh$ -пар, существуют эффекты, приводящие к долговременному изменению оптических свойств. В стеклах, окрашенных кристаллитами соединений II–VI, при продолжительном облучении светом, спектральный состав которого соответствует резонансному поглощению полупроводниковых включений, наблюдаются одновременно несколько явлений <sup>[205–214]</sup>: время жизни  $eh$ -пар уменьшается на несколько порядков и достигает  $10^{-11}$  с; квантовый выход краевой люминесценции сокращается; в широком спектральном интервале появляется дополнительное поглощение с коэффициентом порядка  $1 \text{ см}^{-1}$ . Исходные свойства образцов иногда удается восстановить прогреванием до температуры  $400\text{--}500^\circ\text{C}$ . Для объяснения всего комплекса явлений, происходящих при длительном облучении селенокадмиевых стекол, предложено две модели. Согласно одной из них, в кристаллитах возникают новые центры рекомбинации <sup>[209,210]</sup>, например, за счет фотостимулированной миграции дефектов из объема на поверхность кристаллитов. В другой модели рассматривается выход электрона из кристаллита в матрицу и последующий захват на локализованные состояния внутри запрещенной зоны стекла <sup>[212,214]</sup>. Фотоионизация кристаллитов существенно облегчается благодаря оже-процессу, вероятность которого растет с уменьшением  $a$  из-за нарушения трансляционной симметрии и возрастания степени перекрытия волновых функций квазичастиц <sup>[213]</sup>. Заполнение локализованных уровней в стеклянной матрице создает индуцированное поглощение в каналах примесь-зона, что приводит к возникновению бесструктурного дополнительного поглощения во всем видимом диапазоне спектра. Одновременно изменяются сечения захвата квазичастиц дефектами внутри кристаллита в результате нарушения электронейтральности, либо из-за присутствия вблизи поверхности кристаллита заряженного дефекта в матрице. С целью получения дополнительной информации о механизме фотодеградации стекол, окрашенных полупроводниковыми нанокристаллитами, в работе <sup>[130]</sup> исследовались стеклянные матрицы, содержащие Cd, S и Se в виде ионов, а не в форме кристаллитов  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ . Оказалось, что в стекле, не содержащем кристаллитов, проявляется эффект фотопотемнения, идентичный фотоиндуцированному поглощению, присущему селенокадмиевым стеклам. Единственная особенность заключается в том, что для появления фотопотемнения стекло, не содержащее кристаллитов, должно быть облучено светом с длиной волны, на которой сама матрица имеет сколь-нибудь заметное поглощение. В частности, эффективное потемнение наблюдалось при однократном воздействии импульсом второй гармоники рубинового лазера (347 нм) мощностью порядка  $10^8 \text{ Вт/см}^2$ . Эти результаты позволяют отдать предпочтение второй модели, основанной на фотоионизации кристаллитов.

Фотохимические процессы в кристаллитах, находящихся в полимерных матрицах, гораздо богаче, чем в стеклах, и составляют самостоя-

тельную область исследований [66,71,93,94], анализ которой не представляется возможным в рамках настоящего обзора. Отметим лишь эффект селективной фотодеструкции коллоидов CdS в полимерной матрице при монохроматической накачке, обнаруженный авторами работы [73].

## Заключение

Как видно из обзора, основные эффекты, полученные в теории квантовых точек, успешно наблюдались в экспериментах с полупроводниковыми нанокристаллитами в диэлектрических и полимерных матрицах. Некоторые трудности, возникающие при описании и исследовании очень малых кристаллитов, для которых не применимо приближение эффективной массы, будут, по-видимому, преодолены благодаря использованию квантово-химических подходов в теории и исследованию свойств поверхности и явлений на границе матрица-кристаллит на молекулярном уровне в экспериментах. Возможно, это позволит построить единую картину эволюции свойств твердотельных структур от молекулы к кластеру и от кластера к кристаллу в рамках представлений, общих для молекулярной физики и физики твердого тела. Нынешнее состояние физики квазиульмерных полупроводниковых структур позволяет обсудить прикладные аспекты, среди которых, по-видимому, следует в первую очередь отметить возможность их использования в оптических информационных системах. Об этом свидетельствует ярко выраженные нелинейные оптические свойства, а также весьма важная для гибридных электрооптических устройств [215] чувствительность линейных [216–220] и нелинейных [221] оптических свойств к электрическому полю. Другие нелинейные оптические процессы в квазиульмерных структурах, такие как оптическая бистабильность [222,223], неустойчивости, обусловленные конкуренцией различных нелинейностей [224], образование неравновесных пространственных структур [225], которые не рассматривались из-за ограниченности объема, свидетельствуют в пользу такого прогноза. Развитие нанолитографии и молекулярно-пучковой технологии в будущем позволит создавать элементы и интегральные устройства, использующие транспорт электронов через квазиульмерные активные области. Кроме того, развитие методов синтеза полупроводниковых кристаллитов в органической матрице может привести к появлению дешевых материалов для более прозаических и традиционных применений.

Автор глубоко признателен своим многочисленным коллегам, совместно с которыми получены использованные в обзоре результаты. Автор благодарен В.П. Грибковскому, В.В. Свиридову, К. Клингширну (С. Klingshirn), У. Воггон (U. Woggon), Л.Е. Брюсу (L.E. Brus), Л. Банья (L. Banyai), С.В. Коху (S.W. Koch) и Н. Пейгхамбаряну (N. Peyghambarian) за постоянные стимулирующие дискуссии. Автор признателен редколлегии журнала «Физика и техника полупроводников», поддержавшей предложение о публикации обзора, а также рецензентам, рекомендации которых существенно улучшили качество обзора.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Беларуси и Международного научного фонда.

- [1] H. Frohlich. *Physica*, **4**, 406 (1937).
- [2] R. Kubo. *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, 975 (1962).
- [3] Л.П. Горьков, Г.М. Элиашберг. *ЖЭТФ*, **48**, 1407 (1965).
- [4] R. Denton, B. Mühlshlegel, D.J. Scalapino. *Phys. Rev. B*, **7**, 3589 (1973).
- [5] D.M. Wood, N.W. Ashcroft. *Phys. Rev. B*, **25**, 6255 (1982).
- [6] A. Schmidt-Ott, P. Schurtenberger, H.C. Siegman. *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1284 (1980).
- [7] *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Cluster to Crystal*, ed. by P. Jena. NATO ASI Ser. C, **374**, (1992).
- [8] Ю.И. Петров. *Физика малых частиц* (М., 1982).
- [9] W.P. Halperin. *Rev. Mod. Phys.*, **58**, 533 (1986).
- [10] А.И. Екимов, А.А. Онущенко. *ФТП*, **16**, 1215 (1982).
- [11] Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос. *ФТП*, **16**, 1209 (1982).
- [12] А.И. Екимов, А.А. Онущенко, В.А. Пехомский. *Физ. хим. стекла*, **6**, 511 (1980).
- [13] В.В. Голубков, А.И. Екимов, А.А. Онущенко, В.А. Пехомский. *Физика и химия стекла*, **7**, 397 (1981).
- [14] В.И. Марченко. *ЖЭТФ*, **81**, 1141 (1981).
- [15] S. Schmitt-Rink, D.A.B. Miller, D.S. Chemla. *Phys. Rev. B*, **35**, 8113 (1987).
- [16] L. Banyai, S.W. Koch. *Semiconductor Quantum Dots*. (Singapore, 1993).
- [17] Е.А. Андрюшин, Ф.Ф. Быков. *УФН*, **154**, 123 (1988).
- [18] A.D. Yoffe. *Adv. Phys.*, **42**, 173 (1993).
- [19] N.F. Johnson. *J. Phys. C*, **7**, 965 (1995).
- [20] И.М. Бужинский, Н.И. Боброва. *Опт. и спектр.*, **12**, 387 (1962).
- [21] T. Tsuboi. *J. Chem. Phys.*, **72**, 5343 (1980).
- [22] R. Rossetti, S. Nakahara, L.E. Brus. *J. Chem. Phys.*, **79**, 1086 (1983).
- [23] M.A. Kastner. *Physics Today*, **46**, 24 (1993).
- [24] К.К. Likharev, T. Claeson. *Scientific American*, **6**, 50, (1992). [Пер. «В мире науки», N 8 (1992)].
- [25] В.П. Грибковский. *Теория поглощения и испускания света в полупроводниках* (Минск, 1975).
- [26] *Optical nonlinearities and Instabilities in Semiconductors*, ed. by H. Haug (N.Y., 1988).
- [27] H. Haug, S.W. Koch. *quantum theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors* (Singapore, 1990).
- [28] *Excitons*, ed. by E.L. Rashba, M.D. Sturge (Amsterdam, 1982); *Экситоны* под ред. Э.И. Рашба, М.Д. Стержа (М., 1985).
- [29] C. Klingshirn. *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 457 (1990).
- [30] К. Клингширн, С.В. Гапоненко. *ЖПС*, **56**, 550 (1992).
- [31] A.I. Ekimov, A.L. Efros, A.A. Onushchenko. *Sol. St. Commun.*, **56**, 921 (1985).
- [32] B. Honerlage, R. Levy, J.B. Grun, C. Klingshirn, K. Bohnert. *Phys. Rep.*, **124**, 161 (1985).
- [33] L.E. Brus. *Appl. Phys. A*, **53**, 465 (1991).
- [34] R. Ruppin. *J. Phys. Chem. Sol.*, **50**, 877 (1989).
- [35] Y.Z. Hu, M. Lindberg, S.W. Koch. *Phys. Rev. B*, **42**, 1713 (1990).
- [36] Y.Z. Hu, S.W. Koch, M. Lindberg, N. Peyghambarian, R. Pollock, F.F. Abraham. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 1805 (1990).
- [37] Y.Z. Hu, S.W. Koch, D.B.T. Thoai. *Mod. Phys. Lett. B*, **4**, 1009 (1990).
- [38] J. Feldmann, G. Peter, E.O. Gobel, P. Dawson, K. Moore, C. Foxon, R.J. Elliot. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 2337 (1987).
- [39] T. Takagahara. *Phys. Rev. B*, **36**, 9293 (1987).
- [40] E. Hanamura. *Phys. Rev. B*, **37**, 1273 (1988).
- [41] Y. Kayanuma. *Phys. Rev. B*, **38**, 9797 (1988).
- [42] E. Hanamura. *Sol. St. Commun.*, **62**, 456 (1987).
- [43] Э.И. Рашба, Г.Е. Гургенишвили. *ФТТ*, **4**, 1029 (1962).
- [44] T. Hiroshima, E. Hanamura. *Sol. St. Phys.*, **24**, 839 (1989).
- [45] А.В. Андреев, В.И. Емельянов, Ю.А. Ильинский. *Кооперативные явления в оптике* (М., 1988).

- [46] L. Bellegie, L. Banyai. Phys. Rev. B, **47**, (1993).
- [47] Ю.В. Вандышев, В.С. Днепровский, А.И. Екимов, Д.К. Огороков, Л.Б. Попова, Ал.Л. Эфрос. Письма ЖЭТФ, **46**, 495 (1987).
- [48] L. Bellegie, L. Banyai. Phys. Rev. B, **44**, 8785 (1991).
- [49] L. Banyai, S.W. Koch. Phys. Rev. Lett., **57**, 2722 (1986).
- [50] R. Rossetti, J.E. Ellinson, J.M. Gibson, L.E. Brus. J. Chem. Phys., **80**, 4464 (1984).
- [51] L.E. Brus. J. Chem. Phys., **80**, 4403 (1984).
- [52] A.I. Ekimov, Al.L. Efros, M.G. Ivanov, A.A. Onushchenko, S.K. Schumilov. Sol. St. Commun., **69**, 565 (1989).
- [53] D.B. Tran Thoi, Y.Z. Hu, S.W. Koch. Phys. Rev. B, **42**, 4137 (1990); **41**, 477 (1990).
- [54] Ю.А. Курочкин. ДАН Беларуси, **38**, 36 (1994).
- [55] L. Banyai, P. Gilliot, Y.Z. Hu, S.W. Koch. Phys. Rev. B, **45**, 14136 (1992).
- [56] J.B. Xia. Phys. Rev. B, **40**, 8500 (1989).
- [57] M.G. Bawendi, M.L. Steigerwald, L.E. Brus. Annu. Rev. Phys. Chem. **41**, 477 (1990).
- [58] S.W. Koch, Y.Z. Hu, N. Peyghambarian. J. Cryst. Growth, **117**, 592 (1992).
- [59] A.I. Ekimov, F. Hache, M.C. Schanne-klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I.A. Kudryavtsev, T.V. Yazeva, A.V. Rodina, Al.L. Efros. J. Opt. Soc. Amer. B, **10**, 100 (1993).
- [60] Al.L. Efros, A.V. Rodina. Phys. Rev. B, **47**, 10005 (1993).
- [61] S. Nomura, T. Kobayashi. Sol. St. Commun., **78**, 677 (1991).
- [62] P.E. Lippens, M. Lanoo. Phys. Rev. B, **39**, 10935 (1989).
- [63] L.M. Ramaniah, S.V. Nair. Phys. Rev. B, **47**, 7132 (1993).
- [64] I.V. Filatov, V.A. Kuzmitskii. *Physics, Chemistry and Technology of Nanostructures*, ed. by V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, A.B. Filonov (Minsk, 1995).
- [65] Al.L. Efros. Superlat. Microstr., **11**, 167 (1992).
- [66] R.P. Andress, R.S. Averbach, W.L. Brown, L.E. Brus, W.A. Goddard, A. Kaldor, S.G. Louie, M. Moskovits, P.S. Peersy, R.W. Siegel, F. Spaepen, Y. Wang. J. Mater. Res., **4**, 704 (1989).
- [67] L. Banyai, Y.Z. Hu, M. Lindberg, S.W. Koch. Phys. Rev. B, **38**, 8142 (1988).
- [68] G.W. Bryant. Phys. Rev. B, **41**, 1243 (1990).
- [69] T. Takagahara. Phys. Rev. B, **39**, 10206 (1989).
- [70] A.R. Kortan, R. Hull, R.L. Opila, M.G. Bawendi, M.L. Steigerwald, P.J. Carroll, L.E. Brus. J. Amer. Chem. Soc., **112**, 1327 (1990).
- [71] H. Weller, H.M. Schidt, U. Koch, A. Fojtik, S. Baral, A. Henglein. Chem. Phys. Lett., **24**, 557 (1986).
- [72] U. Woggin, S.V. Bogdanov, O. Wind, K.-H. Schlaad, H. Pier, C. Klingshirn, P. Chatziagorastou, H.P. Fritz. Phys. Rev. B, **48**, 11979 (1993).
- [73] V. Gurin, M. Artemyev. J. Cryst. Growth, **138**, 993 (1994).
- [74] L. Katsikas, A. Eychmuller, M. Giersig, H. Weller. Chem. Phys. Lett., **172**, 201 (1990).
- [75] В.В. Варгин. *Производство цветного стекла* (М., 1940).
- [76] В.А. Пехомский. *Физика и химия стекла*, **4**, 3 (1978).
- [77] S.W. Koch. *Dynamics of first order phase transitions in equilibrium and nonequilibrium systems* (Berlin, 1984).
- [78] L.C. Liu, S.H. Risbud. J. Appl. Phys., **68**, 28 (1990).
- [79] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. ЖЭТФ, **35**, 479 (1958).
- [80] В.В. Слезов, В.В. Сагалович. УФН, **151**, 67 (1987).
- [81] M.P. Shepilov. J. Non-Cryst., **146**, 1 (1992).
- [82] W. Ostwald. Z. Phys. Chem., **34**, 495 (1900).
- [83] N.F. Borelli, D.W. Hall, H.J. Holland, D.W. Smith. J. appl. Phys., **61**, 399 (1987).
- [84] A. Uhring, L. Banyai, Y.Z. Hu, S.W. Koch, C. Klingshirn, N. Neuroth. Z. Phys. B, **81**, 385 (1990).
- [85] T. Yanagava, Y. Sasaki, H. Nakano. Appl. Phys. Lett., **54**, 1495 (1989).
- [86] B.G. Potter, J.H. Simmons. Phys. Rev. B, **37**, 10838 (1988).
- [87] M. Mueller, U. Lembke, U. Woggon, I. Rueckmann. J. Non-Cryst. Sol., **144**, 240 (1992).
- [88] S. Gaponenko, U. Woggon, M. Saleh, W. Langbein, A. Uhrig, M. Muller, C. Klingshirn. J. Opt. Soc. Amer. B, **10**, 1947 (1993).
- [89] В.С. Куликкин, В.А. Петровский, В.А. Пехомский, М.Ф. Шанов. *Физики и химия стекла*, **14**, 470 (1988).

- [90] М.И. Васильев, Н.А. Григорьев, В.С. Куликин, В.А. Пехомский. *Физика и химия стекла*, **17**, 594 (1991).
- [91] T. Iton, Y. Iwabuchi, M. Kataoka. *Phys. St. Sol. (b)*, **145**, 567 (1988).
- [92] M. Nogami, K. Nagasaka, M. Takata. *J. Non-Cryst. Sol.*, **122**, 101 (1990).
- [93] Y. Wang, N. Herron, W. Mahler, A. Suna. *J. Opt. Soc. Amer. B*, **6**, 808 (1989).
- [94] Т. Мoyo, К. Маруyama, Н. Endo. *J. Phys. C*, **4**, 5653 (1992).
- [95] Ю.А. Барнаков, М.С. Иванова, В.П. Петровский, В.В. Поборный. *Тез. докл. I Рос. конф. по физике полупроводников* (Н.-Новгород, 1993) с. 207.
- [96] С.А. Гуревич, А.И. Екимов, И.А. Кудрявцев, А.В. Осинский, В.И. Скопина, Д.И. Чепик. *ФТП*, **26**, 102 (1992).
- [97] O.V. Goncharova, G.V. Sinitsyn, S.A. Tikhomirov. *SPIE Proc.*, **1807**, 2 (1992).
- [98] Y.W. Mo, D.E. Savage, B.S. Swartzentruber, M.G. Lagally. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 1020 (1990).
- [99] M. Krishnamurthy, J.S. Drucker, J.A. Venables. *J. Appl. Phys.*, **69**, 6461 (1991).
- [100] P.D. Wang, N.N. Ledentsov, C.M. Sotomayor-Torres, P.S. Kop'ev, V.M. Ustinov. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1526 (1994).
- [101] J.M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. Andre, O. Vatel. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 196 (1994).
- [102] R. Notzel, N.N. Ledentsov, L. Doweritz, M. Hohenstein, K. Ploog. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3812 (1991).
- [103] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C.M. Reaves, S.P. Denbaars, P.M. Petroff. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 3203 (1993).
- [104] Н.М. Бобкова, А.К. Синевич. *Физика и химия стекла*, **10**, 337 (1984).
- [105] M.G. Bawendi, A.R. Kortan, M.L. Steigerwald, L.E. Brus. *J. Chem. Phys.*, **91**, 7282 (1989).
- [106] T. Sekikawa, H. Yao, T.H. Hayashi, T. Kobayashi. *Sol. St. Commun.*, **83**, 969 (1992).
- [107] T. Iton, Y. Iwabuchi, T. kirihara. *Phys. St. Sol. B*, **146**, 531 (1988).
- [108] M.G. Bawendi, W.L. Wilson, L. Rothberg, P.J. Caroll, T.M. Jedju, M.L. Steigerwald, L.E. Brus. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 1623 (1990).
- [109] А.Е. Екимов. *Physica Scripta*, **39**, 217 (1991).
- [110] С.В. Гапоненко, В.П. Грибковский, Л.Г. Зимин, Н.К. Никоенко. *ЖПС*, **40**, 614 (1984).
- [111] В.П. Грибковский. *ЖПС*, **27**, 619 (1977).
- [112] П.А. Апанасевич. *Основы теории взаимодействия света с веществом* (Минск, 1977).
- [113] В.С. Летохов, В.П. Чеботаев. *Нелинейная лазерная спектроскопия сверхвысокого разрешения* (М., 1990).
- [114] В. Дремтредер. *Лазерная спектроскопия* (М., 1985).
- [115] D. Cotter. *Introduction to Nonlinear Optics* (London, 1992).
- [116] K.I. Kang, B.P. McGinnis, Sandalphon, Y.Z. Hu, S.W. Koch, N. Peyghambarian, A. Mysyrowicz, L.C. Liu, S.H. Risbud. *Phys. Rev. B*, **45**, 3465 (1992).
- [117] R. Tommasi, M. Lepore, M. Ferrara, I.M. Catalano. *Phys. Rev. B*, **46**, 12261 (1992).
- [118] A. Uhrig, A. Wornor, W. Langbein, U. Woggon, S. Gaponenko, M. Saleh, O. Wind, H. Kalt, C. Klingshirn. *Proc. XXI Int. Conf. Phys. Semicond.* (Beijing, 1992) p. 1379.
- [119] R.W. Schoenlein, D.M. Mittleman, J.J. Shiang, A.P. Alivisatos, C.V. Shank. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1014 (1993).
- [120] L.G. Zimin, S.V. Gaponenko, V.Yu. Lebed, I.E. Malinovsky, I.N. Germanenko, E.E. Podorova, V.A. Tsekhomsky. *J. Mod. Opt.*, **37**, 829 (1990).
- [121] U. Woggon, F. Henneberger. *J. Physique*, **49**, 255 (1988).
- [122] Y. Masumoto, T. Wamura, A. Iwaki. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 2535 (1989).
- [123] P. Gilliot, J.C. Merle, R. Levy, M. Robino, B. Honerlage. *Phys. St. Sol. (b)*, **153**, 403 (1989).
- [124] L.G. Zimin, S.V. Gaponenko, V.Yu. Lebed, I.E. Malinovskii, I.N. Germanenko. *J. Luminescence*, **46**, 101 (1990).
- [125] T. Wamura, Y. Masumoto, T. Kawamura. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1758 (1991).
- [126] B. Kippelen, R. Levy, P. Gilliot, L. Bellegie. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 3378 (1991).
- [127] S.V. Gaponenko, I.N. Germanenko, V.P. Gribkovskii, L.G. Zimin, V.Yu. Lebed, I.E. Malinovskii. *Physica B*, **185**, 588 (1993).



- [128] A.B. Лоценко, A.B. Морозов, В.А. Пехомский. Физика и химия стекла, **13**, 196 (1987).
- [129] S. Gaponenko, L. Zimin, V. Lebed, I. Germanenko, M. Vasiliev, E. Podorova, V. Tsekhomskii. Proc. Int. *Physics and Chemistry of Finite Systems*. NATO ASI Ser. **C374**, 931 (1992).
- [130] S.V. Gaponenko, I.N. Germanenko, V.P. Gribkovskii, M.I. Vasiliev, V.A. Tsekhomskii. SPIE Proc., **1807**, 65 (1992).
- [131] U. Woggon, M. Salen, A. Uhrig, M. Portune, C. Klingshirn. J. Cryst. Growth., **138**, 988 (1994).
- [132] B.L. Justus, M.E. Seaver, J.A. Ruller, A.J. Campillo. Appl. Phys. Lett., **57**, 1300 (1990).
- [133] T. Tokizaki, T. Kataoka, A. Nakamura, N. Sugimoto, T. Manabe. Jpn. J. Appl. Phys., **32**, L782 (1993).
- [134] H. Ishihara, K. Cho. Phys. Rev. B, **42**, 1724 (1990).
- [135] G. Bret, F. Gires. Appl. Phys. Lett., **4**, 175 (1964).
- [136] A. Schmackpfeffer, H. Weber, Z. Angew. Physik, **23**, 413 (1967).
- [137] A.M. Бонч-Бруевич, Т.К. Разумова, Г.М. Рубанова. ФТТ, **9**, 2265 (1967).
- [138] М.П. Лисица, Н.Р. Кулиш, П.Н. Коваль, В.И. Геец. Опт. и спектр., **23**, 981 (1967).
- [139] C. Klingshirn. Schott-Informationen, **2**, (1973).
- [140] В.И. Беспалов, А.М. Кубарев. ЖПС, **7**, 349 (1967).
- [141] P. Roussignol, D. Ricard, C. Flytzanis. Appl. Phys. A, **44**, 285 (1987).
- [142] В.А. Зюльков, А.Э. Казаченко, С.Г. Котов, С.Г. Тихомиров. ЖПС, **51**, 536 (1989).
- [143] L.G. Zimin, S.V. Gaponenko, V.Yu. Lebed, I.E. Malinovskii, I.N. Germanenko, E.E. Podorova, V.A. Tsekhomskii. Phys. St. Sol. (b), **159**, 267 (1990).
- [144] В.А. Пилипович, А.А. Ковалев. *Оптические квантовые генераторы с просветляющимися фильтрами* (Минск, 1975).
- [145] С.В. Гапоненко, В.П. Грибковский, Л.Г. Зимин, Н.К. Никеенко. ЖПС, **37**, 863 (1982).
- [146] С.В. Гапоненко, Л.Г. Зимин, Н.К. Никеенко. ЖПС, **41**, 844 (1984).
- [147] L.G. Zimin, S.V. Gaponenko, V.Yu. Lebed. Phys. St. Sol. (b), **150**, 653 (1988).
- [148] L.G. Zimin, S.V. Gaponenko, I.E. Malinovskii, V.Yu. Lebed, P.I. Kuznetsov, G.G. Yakusheva, A.V. Kuznetsov. Phys. St. Sol. (b), **159**, 449 (1990).
- [149] P. Roussignol, M. Kull, D. Ricard, F. Rougemont, C. Flytzanis. Appl. Phys. Lett., **51**, 1882 (1987).
- [150] M. Kull, J.L. Coutaz, G. Manneberg, V. Grivickas. Appl. Phys. Lett., **54**, 1830 (1989).
- [151] V.S. Dneprovskii, A.L. Efros, A.I. Ekimov, V.I. Klimov, I.A. Kudriavtsev, M.G. Novikov. Sol. St. Commun., **74**, 555 (1990).
- [152] D.W. Hall, N.F. Borrelli. J. Opt. Soc. Amer. B, **5**, 1650 (1988).
- [153] H.M. Gibbs. *Optical Bistability: Controlling Light with Light* (N.Y., 1985); X.M. Гиббс. *Оптическая бистабильность: управление светом при помощи света* (М., 1988).
- [154] K. Shum, G.C. Tang, M.K. Junnarkar, R.R. Alfano. Appl. Phys. Lett., **51**, 1839 (1987).
- [155] S. Hsu, H.S. Kwok. Appl. Phys. Lett., **50**, 1782 (1987).
- [156] Ю.В. Вандышева, В.С. Днепроvский, В.И. Климов. Письма ЖЭТФ, **53**, 301 (1991).
- [157] U. Woggon, H. Giessen, B. Fluegel, N. Peyghambarian. Phys. Rev. B (в печати) (1995).
- [158] P. Roussignol, D. ricard, C. Flytzanis, and N. neuroth. Phys. Rev. Lett., **62**, 312 (1989).
- [159] N. Peyghambarian, B. Fluegel, D. Hulin, A. migus, M. Joffre, A. Antonetti, S. Koch, M. Lindberg. IEEE J. Quant. Electron., **25**, 2516 (1989).
- [160] A. Uhrig, L. Banyai, S. Gaponenko, A. Worner, N. Neuroth, C. Klingshirn. Z. Physik D, **20**, 345 (1991).
- [161] C. Spiegelberg, F. Henneberger, J. Puis. Superlat. Microstr., **9**, 487 (1991).
- [162] U. Woggon, I. Rueckmann, J. Kornack, M. Mueller, J. Cesnulevicius, M. Petrauskas, J. Kolenda. J. Cryst. Growth., **117**, 608 (1992).

- [163] A. Uhrig, L. Banyai, Y. Hu, S. Koch, C. Klingshirn, N. Neuroth, Z. Phys. B, **81**, 385 (1990).
- [164] M.C. Klein, F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis. Phys. Rev. B, **42**, 11123 (1990).
- [165] S. Nomura, T. Kobayashi. Sol. St. Commun., **82**, 336 (1992).
- [166] S. Nomura, T. Kobayashi. Phys. Rev. B, **45**, 1305 (1992).
- [167] J.C. Marini, B. Stebe, E. Kartheuser. Sol. St. Commun., **87**, 435 (1993).
- [168] T. Takagahara. Phys. Rev. Lett., **71**, 3577 (1993).
- [169] A. Alivisatos, A. Harris, N. Levinos, M. Steigerwald, L. Brus. J. Chem. Phys., **89**, 4001 (1988).
- [170] W. Langbein, U. Woggon, S. Gaponenko, A. Uhrig, C. Klingshirn. SPIE Proc., **1807**, 514 (1992).
- [171] U. Woggon, S. Gaponenko, W. Langbein, A. Uhrig, C. Klingshirn. Phys. Rev. B, **47**, 3684 (1993).
- [172] U. Woggon, S. Gaponenko, A. Uhrin, W. Langbein, C. Klingshirn. Adv. Mat. Opt. Electron., **3**, 141 (1994).
- [173] S. Gaponenko, U. Woggon, A. Uhrin, W. Langbein, C. Klingshirn. J. Luminesc., **60**, 302 (1994).
- [174] S.V. Gaponenko, U. Woggon, S.Ya. Kilin, A.P. Nizovtsev, W. Langbein, C. Klingshirn. Laser Physics (в печати) (1995).
- [175] U. Bockelman, G. Bastard. Phys. Rev. B, **42**, 8947 (1990).
- [176] H. Benisty, C.M. Sotomayor-Torres, C. Weisbuch. Phys. Rev. B, **44**, 10945 (1991).
- [177] K.I. Kang, A.D. Kerper, S.V. Gaponenko, S.W. Koch, Y.Z. Iiu, N. Peyghambarian. Phys. Rev. B, **48**, 15449 (1993).
- [178] R. Levy, L. Mager, P. Gilliot, B. Honerlage. Phys. Rev. B, **44**, 11286 (1991).
- [179] U. Woggon, O. Wind, W. Langbein, O. Gorolin, C. Klingshirn. Proc II Int. Symp. Excitons in Confined System (Montpellier, 1994).
- [180] П.А. Апанасевич, С.Я. Килин, А.П. Низовцев. ЖПС, **47**, 887 (1987).
- [181] J. Feder, *Fractals*. (N.Y., 1988); Дж. Фредер. *Фракталы* (М., 1990).
- [182] T. Vicsek. *Fractal Growth Phenomena* (Singapore, 1989).
- [183] J. Luczka, A. Gadomski, Z.J. Grzywna. Czech. J. Phys., **42**, 577 (1992).
- [184] Y. Tu, H. Levine, D. Ridgway. Phys. Rev. Lett., **71**, 3838 (1993).
- [185] T. Iton, T. Ikehara, Y. Iwabuchi. J. Luminescence, **45**, 29 (1990).
- [186] Y. Masumoto, T. Kawamura, T. Ohzeki, S. Urabe. Phys. Rev. B, **46**, 1827 (1992).
- [187] S.V. Gaponenko, I.N. Germanenko, E.P. Petrov, A.P. Stupak, V.P. Bondarenko, A.M. Dorofeev. Appl. Phys. Lett., **64**, 85 (1994).
- [188] A.P. Marchetti, K.P. Johansson, G.L. McLendon. Phys. Rev. B, **47**, 4268 (1993).
- [189] T. Takagahara, K. Takeda. Phys. Rev. B, **46**, 15578 (1992).
- [190] Y.H. Xie, M.S. Hybertsen, W.L. Wilson, S.A. Iprri, G.E. Carver, W.L. Brown, E. Dons, B.E. Weir, A.R. Kortan, G.P. Watson, A.J. Liddle. Phys. Rev. B, **49**, 5386 (1994).
- [191] K.A. Littau, P.J. Szajowski, A.J. Miller, A.R. Kortan, L.E. Brus. J. Phys. Chem., **97**, 1224 (1993).
- [192] R.L. Smith, S.D. Collins. J. Appl. Phys., **71**, R1 (1992).
- [193] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [194] V.P. Bondarenko, V.E. Borisenko, A.M. Dorofeev, I.N. Germanenko, S.V. Gaponenko. J. Appl. Phys., **75**, 2729 (1994).
- [195] А.Н. Старухин, А.А. Лебедев, В.С. Разбирин, Л.М. Капитонова. Письма ЖЭТФ, **18**, 60 (1992).
- [196] А.В. Андрианов, Д.И. Ковалев, Н.Н. Зиновьев, И.Д. Ярошецкий. Письма ЖЭТФ, **58**, 417 (1993).
- [197] S.V. Gaponenko, V.K. Kononenko, E.P. Petrov, I.N. Germanenko, A.P. Stupak, Y.Z. Xie. Appl. Phys. Lett. **67**, 3019 (1995).
- [198] M. Tomita, T. Matsumoto, M. Matsuoka. J. Opt. Soc. Amer. B, **6**, 165 (1989).
- [199] M.G. Bawendi, P.J. Carroll, W.L. Wilson, L.E. Brus. J. Chem. Phys., **96**, 946 (1992).
- [200] K. Masawa, H. Yao, T. Hayashi, T. Kobayashi. J. Chem Phys., **94**, 4131 (1991).
- [201] T. Dannhauser, M. O'Neil, K. Johansson, D. Whitten, G. McLendon. J. Phys. Chem., **90**, 854 (1986).
- [202] В.П. Грибковский. *Полупроводниковые лазеры* (Минск, 1989).

- [203] V.S. Dneprovskii, V.I. Klimov, D.K. Okorokov, Yu.V. Vandyshev. *Phys. St. Sol. (b)*, **173** (1992).
- [204] Y. Masumoto, T. Kawamura, K. Era. *Phys. Lett.*, **62**, 225 (1993).
- [205] P. Roussignol, D. Ricard, J. Lukasik, C. Flytzanis. *J. Opt. Soc. Amer. B*, **4**, 5 (1987).
- [206] M. Mitsunaga, H. Shinojima, K. Kubodera. *J. Opt. Soc. Amer. B*, **5**, 1448 (1988).
- [207] M. Tomita, M. Matsuoka. *J. Opt. Soc. Amer. B*, **7**, 1198 (1990).
- [208] P. Horan, W. Blau. *J. Opt. Soc. Amer. B*, **7**, 304 (1990).
- [209] T. Miyoshi, T. Miki. *Superlat. Microstr.*, **12**, 243 (1992).
- [210] C. Jin, J. Yu, W. Qin, J. Zhao, F. Zhou, K. Dou, J. Liu, S. Huang. *J. Luminescence*, **53**, 483 (1992).
- [211] H. Nakano, Y. Ishida, T. Yanagawa. *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 3090 (1991).
- [212] В.Я. Грабовский, Я.Я. Дзенис, А.И. Екимов, И.А. Кудрявцев, М.Н. Толстой, У.Т. Рогулис. *ФТТ*, **31**, 272 (1989).
- [213] D.I. Chepic, Al.L. Efros, A.I. Ekimov, M.G. Ivanov, V.A. Kharchenko, I.A. Kudriavtsev, T.V. Yazeva. *J. Luminescence*, **47**, 114 (1990).
- [214] J. Malhotra, D.J. Hagan, B.G. Potter. *J. Opt. Soc. Amer. B*, **8**, 1531 (1991).
- [215] D.A.B. Miller. *Opt. Quant. Electron.*, **22**, S61 (1990).
- [216] F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1504 (1989).
- [217] S. Nomura, T. Kobayashi. *Sol. St. Commun.*, **73**, 425 (1990).
- [218] H. Rossman, A. Schulzgen, F. Henneberger, M. Muller. *Phys. St. Sol. (b)*, **159**, 297 (1990).
- [219] D. Cotter, M.G. Burt, H.P. Girdlestone. *Semicond. Sci. Technol.*, **5**, 631 (1990).
- [220] V. Esch, B. Fluegel, G. Khitrova, H.M. Gibbs, X. Jiajin, K. Kang, S.W. Koch, L.C. Liu, S.H. Risbud, N. Peyghambarian. *Phys. Rev. B*, **42**, 7450 (1990).
- [221] A. Woggon, S.V. Bogdanov, O. Wind, K.H. Schlaad, H. Pier, C. Klingshirn, P. Chatziagorastou, H.P. Frite. *Phys. Rev. B*, **48**, 11979 (1993).
- [222] J. Yumoto, S. Fukushima, K. Kubodera. *Opt. Lett.*, **12**, 832 (1987).
- [223] D.A. Miller, D.S. Chemla. *Opt. Lett.*, **11**, 522 (1986).
- [224] N.I. Zheludev, I.S. Ruddock, R. Illinworth. *J. Mod. Opt.*, **34**, 1257 (1989).
- [225] H.M. Gibbs, G.R. Olbrigh, N. Peyghambarian, H.E. Schmidt, S.W. Koch, H. Haug. *Phys. Rev. B*, **32**, 692 (1985).

Редактор В.В. Чалдышев

## Optical processes in semiconductor nanocrystallites («quantum dots»)

*S. V. Gaponenko*

B.I. Stepanov Institute of Physics, Academy of Sciences of Belarus,  
220072 Minsk, Belarus

Results are presented and analyzed of the theoretical and experimental studies of electron properties of semiconductor crystallites with a size close to the de Broglie wavelength of electron and hole, so called quantum dots. Crystallites of the direct-gap II-VI and I-VII compounds are considered thoroughly. Application of nonlinear laser spectroscopy techniques is shown to be helpful to evaluate properties of the single crystallite when studying an ensemble with dispersion inevitable of the particle size. Saturation of optical absorption, photoluminescence and laser generation are analyzed. Problems of manyparticle states and exciton-exciton interactions as well as phase relaxation mechanisms and photochemical processes are discussed.