

КИНЕТИКА РЕКОМБИНАЦИИ ЭКСИТОНОВ И ТРИОНОВ В СВОБОДНОСТОЯЩИХ КВАНТОВЫХ ТОЧКАХ CdS, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ЛЕНГМЮРА – БЛОДЖЕТТ

К. А. Свит*, А. А. Зарубанов, К. С. Журавлев

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 4 марта 2022 г., апреля 2022 г.

Принята к публикации 25 апреля 2022 г.*

Квантовые точки CdS, полученные методом Ленгмюра–Блоджетт, исследованы методами ультрафиолетовой спектроскопии и фотолюминесценции с временным разрешением. В спектрах фотолюминесценции в диапазоне температур от 5 до 300 К доминирует интенсивная высокоэнергетическая полоса и имеется широкое низкоэнергетическое плечо. Высокоэнергетический пик на спектрах фотолюминесценции обусловлен переходами между состояниями валентной зоны и зоны проводимости, а широкое плечо — дефектами в квантовых точках. Кинетика краевой фотолюминесценции имеет биэкспоненциальный характер, что интерпретируется как одновременная рекомбинация отрицательных трионов и экситонов. Установлено, что основной вклад в интенсивность фотолюминесценции вносит рекомбинация трионов. Скорости рекомбинации как экситона, так и триона уменьшаются с температурой. Замедление рекомбинации экситонов обусловлено тепловым заполнением высоколежащих оптически пассивных состояний и хорошо объясняется существующими теоретическими моделями тонкой структуры экситонных состояний. Радиационное время жизни трионов увеличивается с ростом температуры сначала за счет заселения оптически пассивных состояний, а затем за счет делокализации одного электрона из квантовой точки в надбарьерный континуум состояний, что уменьшает интеграл перекрытия.

DOI: 10.31857/S0044451022080090

EDN: ЕНСРОО

1. ВВЕДЕНИЕ

Вот уже около тридцати лет полупроводниковые квантовые точки (КТ) являются одним из наиболее интересных и перспективных материалов для изучения новых физических явлений и создания на их основе полупроводниковых приборов. Это связано с тем, что энергетическим спектром КТ можно управлять, изменяя их размер, форму, состояние поверхности и материал окружения [1–3]. Современная технология позволяет получать КТ из материалов $A^{II}B^{VI}$ с квантовым выходом люминесценции η , превышающим 80% [4]. Это позволило использовать КТ в дисплеях в качестве люминофоров излучения, преобразующих синее излучение подсветки в красный и зеленый цвета отдельных пикселей [5]. В

настоящее время ведется активная работа по повышению эффективности светодиодов на основе КТ, рекордный квантовый выход которых в настоящий момент превышает 20% [6]. Одной из главных задач в данном направлении является получение высокоэффективных синих светодиодов, в качестве основы для которых возможно использовать КТ CdS. Высокое значение η имеют КТ с высокой вероятностью излучательных процессов и низкой вероятностью безызлучательных процессов. Вероятность излучательной рекомбинации в КТ определяется тонкой структурой экситона, а вероятность безызлучательной рекомбинации зависит от количества и типа дефектов. Тонкая структура экситона в КТ задается величиной обменного взаимодействия электрона и дырки, асимметрией формы КТ, а также кристаллическим полем (для гексагональной решетки) [7, 8].

Обычно считается, что основное состояние экситона в КТ является оптически пассивным (запрещенным по спине), что объясняет наличие сток-

* E-mail: svit@nanotech.nsk.ru

сова сдвига и большую величину времени жизни экситона при низких температурах [9]. Такая тонкая структура экситонов характерна для активно исследуемых КТ CdSe. В этих КТ величина спин-орбитального расщепления велика (450 мэВ), что облегчает расчет спектра экситонов и интерпретацию экспериментальных данных. В КТ CdS, однако, величина спин-орбитального расщепления мала (70 мэВ), поэтому приходится учитывать смешивание подзон легких, тяжелых и спин-орбитально отщепленных дырок [10]. Проблемой является то, что структура валентной зоны в CdS до сих пор остается предметом дискуссий, и это усложняет расчет тонкой структуры экситона в КТ из данного материала. В результате природа основного состояния экситона (оптически пассивное или активное) и взаимное расположение уровней экситона в КТ CdS до сих пор служат предметами дискуссий.

В ряде работ на основе расчетов методом $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, учитывающих спин-орбитальное взаимодействие [11, 12], для КТ CdS радиусом меньше 6.9 нм (критический радиус) было показано, что основное состояние экситона является запрещенным по симметрии волновой функции, так как волновые функции электронов и дырок имеют симметрию соответственно S и P . В пользу того, что основным состоянием экситона в КТ CdS является оптически пассивное, запрещенное по симметрии, говорят экспериментальные данные кинетики фотолюминесценции для КТ CdS со средним радиусом от 1 до 2.3 нм, в которых при 10 К наблюдается большое (более 100 нс) время жизни экситонов и большой стоксов сдвиг (более 100 мэВ) [12]. Янг и др. [13] провели эксперимент, подтверждающий, что в КТ CdS с изменением размера происходит изменение порядка следования уровней дырок с S - и P -типами симметрии волновой функции. Авторы установили, что размер критического радиуса составляет 1.8 нм, что, однако, меньше теоретических предсказаний. В то же время согласно расчетам Демченко и Ванг [14], выполненных методом псевдопотенциала в базисе плоских волн с приближением локальной плотности, основное состояние экситона в КТ CdS радиусом менее 3 нм является запрещенным по спину. Их расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными по размерной зависимости величины стоксова сдвига в КТ CdS, полученными ранее другими коллективами [11, 15]. Ходорская и др. [16] провели ряд расчетов шестизонным методом $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ с учетом обменного взаимодействия и кулоновских эффектов, из которых основное состояние экситона получалось запрещенным по

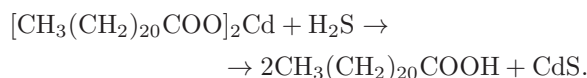
симметрии, что согласовывалось с их экспериментально полученной зависимостью скорости спиновой релаксации электронов от размера КТ. Ким и др. [17] наблюдали медленную кинетику фотолюминесценции (ФЛ) и возрастание времени жизни экситона с температурой. Авторы предложили, что основное состояние экситона является связанным, а рост времени жизни с температурой обусловлен заполнением вышележащего оптически запрещенного по симметрии состояния экситона.

Исходя из множества упомянутых теоретических и экспериментальных работ, очевидно, что требуется дополнительный вклад в активно ведущиеся дебаты об энергетической структуре и эмиссионных свойствах КТ CdS. Для получения необходимой информации мы исследовали оптические свойства, динамику ФЛ и тонкую структуру экситонов в КТ CdS. В настоящей работе исследовались КТ, полученные методом Ленгмюра – Блоджетт, которые во многом отличаются от КТ, полученных методами коллоидной химии. На поверхности КТ CdS имеются центры безызлучательной рекомбинации [18]. Пассивация поверхности КТ молекулами аммиака кардинально понижает их плотность и повышает эффективность люминесценции, однако остаются ловушки, эффективно захватывающие электроны и влияющие на зарядовое состояние КТ и тип экситонов, генерируемых светом [19, 20].

Настоящая статья построена следующим образом. В разд. 2 описаны детали эксперимента и методика подготовки образцов. В разд. 3 представлены экспериментальные результаты, а именно, оптические свойства и кинетика затухания ФЛ, а также частично анализируется температурная зависимость затухания ФЛ. Обсуждение результатов представлено в разд. 4. В результате обсуждения мы предполагаем, что большое и малое времена затухания интенсивности ФЛ связаны с рекомбинацией соответственно трионов и экситонов. Анализируются температурные зависимости времени жизни соответствующей квазичастицы и проводится сравнение с экспериментальными результатами других авторов и существующими теоретическими моделями. Обсуждаются зависимости времен жизни экситонов и трионов от размера КТ для низких и высоких температур. Приведены рассуждения о доминирующих при высоких температурах нерекombинационных процессах для экситонов и трионов.

2. ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Квантовые точки CdS были синтезированы с помощью технологии Ленгмюра–Блоджетт. В качестве субфазы был использован раствор хлорида CdCl₂ с концентрацией $3 \cdot 10^{-4}$ моль и pH = 6.0. Пленки бегената кадмия Y-типа получали путем осаждения на подложку 80 монослоев с помощью опускания подложки в раствор и последующего вынимания из него. Монослои переносились при поверхностном давлении 30 мН/м и комнатной температуре. Толщина одного монослоя составляла около 2.7 нм. В качестве подложек для нанесения слоев бегеновой кислоты использовались кремний и двусторонне полированный сапфир. Пленки бегената кадмия сульфидировались в атмосфере H₂S при давлении 100 Торр и температуре 22 °С в течение 2 ч. В результате взаимодействия бегената кадмия и сероводорода в матрице бегеновой кислоты формировались КТ CdS:



Формирование молекул сульфида кадмия и полное восстановление бегеновой кислоты из бегената кадмия контролировалось с помощью ИК-спектроскопии. Более детально процедура подготовки образцов и кинетика сульфидирования пленок бегената кадмия описаны в работе [21]. Матрица бегеновой кислоты удалялась путем испарения в процессе отжига образцов при температуре 200 °С в атмосфере аммиака, время отжига составляло 2 ч. После удаления матрицы на кремниевой подложке оставались свободностоящие КТ CdS, что контролировалось ранее методами атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии [22].

Оптические свойства КТ CdS изучались методами УФ-поглощения, стационарной ФЛ и кинетики ФЛ. Спектры поглощения измерялись с помощью спектрометра Acton SP2500 (Princeton Instruments), сигнал регистрировался CCD-камерой с азотным охлаждением. В качестве источника света служила дейтериевая лампа Ocean Optics D1000. Стационарная ФЛ возбуждалась He–Cd-лазером с длиной волны 325 нм и средней плотностью возбуждения около 0.5 Вт/см². Для возбуждения ФЛ и измерения ее интенсивности с временным разрешением использовался импульсный N₂-лазер с длиной волны 337.1 нм, частотой повторения 1 кГц и плотностью энергии импульса $2 \cdot 10^4$ Вт/см². Лазерный луч на образце имел диаметр около 3 мм. Спектры ФЛ реги-

стрировались спектрометром на основе двойного монохроматора с фокусным расстоянием 500 мм, снабженного натрий-калий-сурьмяно-цезиевым фотокатодом, работающим в режиме счета одиночных фотонов. Для измерения ФЛ в интервале температур 5–300 К использовался криостат Utrex A-255.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

На рис. 1 изображены спектры поглощения и ФЛ исследуемых КТ CdS. На спектре поглощения виден пик на длине волны примерно 433 нм, который обусловлен поглощением остатками органической матрицы [23]. На спектре ФЛ доминирует пик на длине волны 457 нм с шириной на полувысоте около 20 нм. Ширина запрещенной зоны объемного сульфида кадмия составляет примерно 2.42 эВ при 300 К. Так как энергия обсуждаемого пика (2.7 эВ) больше ширины запрещенной зоны, мы связываем его с краевой ФЛ в КТ. На спектре ФЛ также имеется длинноволновый широкий пик, который соответствует энергии 2.2 эВ. Низкоэнергетичный пик типичен для КТ CdS и связан с рекомбинацией через уровни вакансий серы на поверхности КТ [24]. В изучаемых КТ краевая ФЛ доминирует над дефектной. Значение квантового выхода ФЛ η было оценено ранее по методике сравнения с эталоном (Родамин 6G в растворе этанола) и составляет около 4 % при 300 К [25].

На рис. 1 также виден ярко выраженный Stokes сдвиг между спектрами ФЛ и поглощения, который

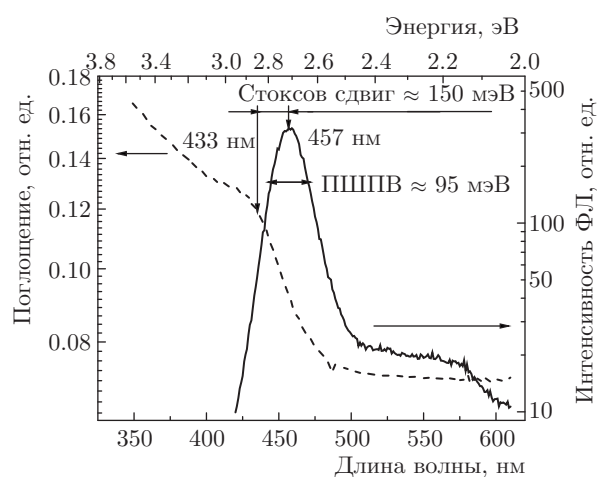


Рис. 1. Спектры поглощения (штриховая кривая) и ФЛ (сплошная кривая), измеренные при 300 К. Приведена величина полуширины на полувысоте (ПШПВ) для высокоэнергетического пика ФЛ, а также отмечен Stokes сдвиг

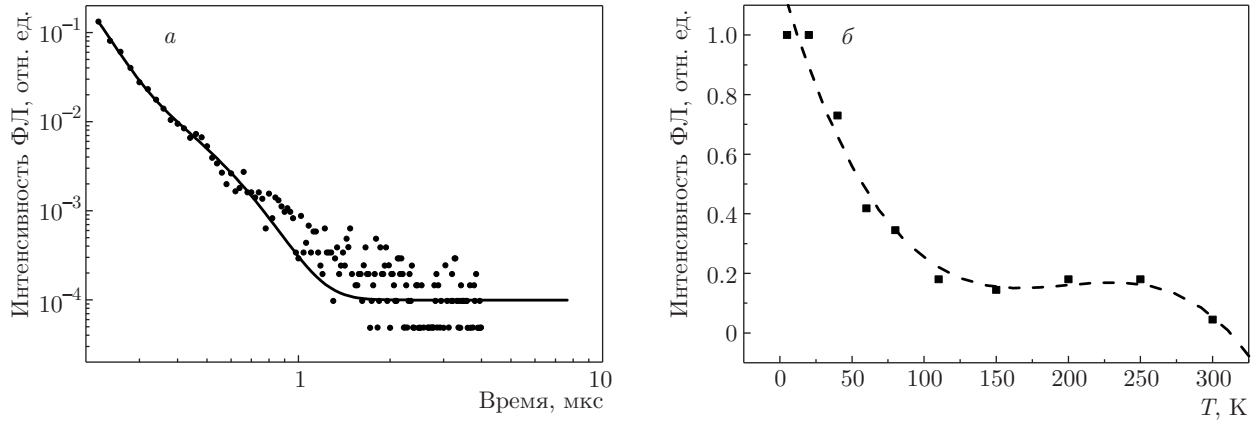


Рис. 2. а) Кривая затухания кинетики ФЛ, измеренная в максимуме ФЛ при 5 К: точки — экспериментальные данные, сплошная линия — аппроксимация биэкспоненциальной функцией. б) Температурная зависимость интенсивности ФЛ: квадраты — экспериментальные данные, линия служит ориентиром для глаз

составляет около 150 мэВ. Радиус КТ оценивался по формуле Брюса [26], подразумевающей бесконечно высокие стенки барьера для носителей заряда в КТ:

$$E = E_{g0} + \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* R^2} - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R}, \quad (1)$$

где E — энергия пика ФЛ, E_{g0} — ширина запрещенной зоны объемного CdS при $T = 5$ К, n — номер уровня размерного квантования, $m^* = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — приведенная эффективная масса пары электрон-дырка, где m_e и m_h — эффективные массы соответственно электрона и дырки, e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость материала КТ, ϵ_0 — электрическая постоянная, R — радиус КТ. Для расчета мы взяли данные из литературы $E_{g0} = 2.58$ эВ, $m_e = 0.19m_0$, $m_h = 0.8m_0$ и $\epsilon = 5.7$ и получили, что средний радиус КТ равен 2.4 нм [26].

На рис. 2а показана кинетика ФЛ КТ CdS, измеренная при 5 К в точке максимальной интенсивности ФЛ. Измеренная зависимость может быть аппроксимирована суммой двух экспонент:

$$I(t) = I_0 + W_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) + W_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right), \quad (2)$$

где I_0 — минимальная интенсивность ФЛ на уровне шума, $W_1 = 20 \pm 1$, $\tau_f = 41 \pm 3$ нс и $W_2 = 0.15 \pm 0.5$, $\tau_s = 153 \pm 12$ нс — весовые коэффициенты и характерные времена быстрой и медленной составляющих кинетики. Формула (2) аппроксимирует кривые кинетики ФЛ в диапазоне температур от 5 до 300 К. Во всем диапазоне температур интеграл интенсивности ФЛ быстрой составляющей составляет более 90 % от

полного интеграла интенсивности ФЛ. Измеренные времена жизни (десятки наносекунд для τ_f и сотни наносекунд для τ_s) схожи с наблюдавшимися ранее другими научными группами [27, 28].

Зависимость интенсивности ФЛ от температуры изображена на рис. 2б. Видно, что до 20 К интенсивность ФЛ остается постоянной и затем резко убывает вплоть до 100 К. В температурном интервале от 100 до 250 К интенсивность меняется слабо и только после 250 К опять начинает снижаться и достигает своего минимального значения в исследуемом диапазоне температур.

Из аппроксимации кинетики ФЛ, измеренной в температурном диапазоне от 5 до 300 К в максимуме ФЛ, с помощью формулы (2) были получены температурные зависимости характерных времен жизни τ_f и τ_s (рис. 3). Ниже 20 К обе компоненты кинетики практически не зависят от температуры. При дальнейшем повышении температуры обе компоненты начинают расти, время жизни τ_f увеличивается вплоть до 300 К, однако до 150 К оно растет сравнительно быстро и затем меняется незначительно. В свою очередь, τ_s резко возрастает на интервале температур от 20 до 150 К, но потом также резко начинает уменьшаться. Исходя из значения η при 300 К, мы можем сделать вывод, что на интервале температур от 5 до 20 К оно близко к единице, что говорит о практически полном подавлении безызлучательных процессов в данном интервале температур.

Из зависимости интенсивности ФЛ видно, что при $T > 20$ К безызлучательные процессы начинают доминировать (см. рис. 2б). Замедление кинетики при одновременной активации безызлучатель-

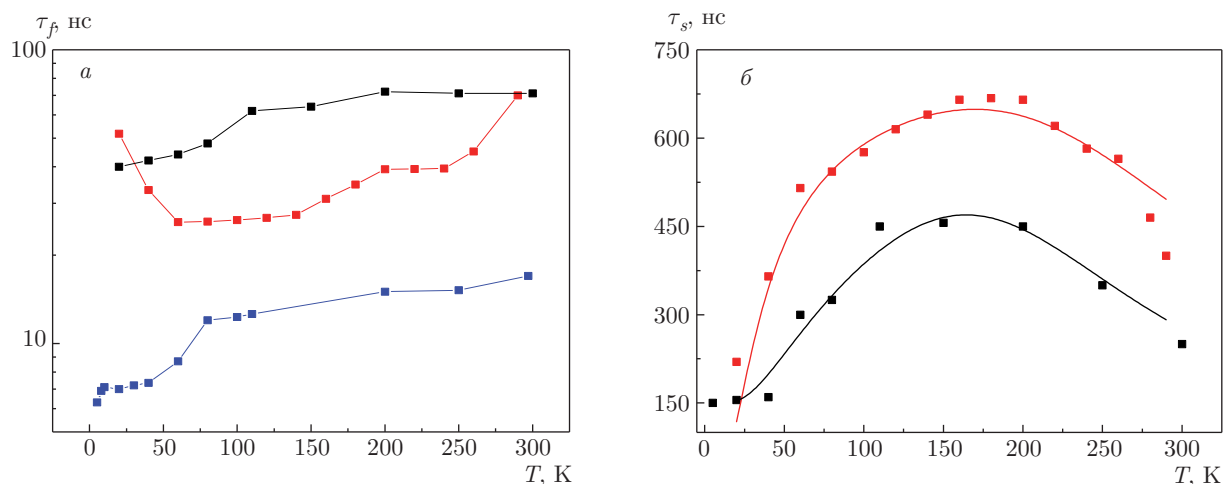


Рис. 3. (В цвете онлайн) Температурные зависимости быстрой (а) и медленной (б) компонент кинетики ФЛ: наш эксперимент (черные квадраты и линии), данные из работ [17] (красные квадраты и линии) и [13] (синие квадраты и линии). Для τ_f линии служат ориентиром для глаз. Для τ_s линии соответствуют аппроксимационным кривым, полученным с помощью уравнений (6) и (7)

ных процессов крайне необычно. Для объяснения данного явления следует рассмотреть отдельно температурные зависимости безызлучательного τ_{NR} и излучательного τ_R времен жизни быстрой компоненты, которая является доминирующей. Для этого были использованы следующие известные соотношения:

$$\frac{1}{\tau_{PL}} = \frac{1}{\tau_{NR}} + \frac{1}{\tau_R}, \quad (3)$$

$$\tau_R = \frac{\tau_{PL}}{\eta}, \quad (4)$$

$$\tau_{NR} = \frac{\tau_{PL}}{1 - \eta}, \quad (5)$$

где τ_{PL} — экспериментально измеренное время затухания интенсивности ФЛ.

Для расчета η при различных температурах было использовано следующее соотношение:

$$\eta(T) = \frac{\eta(300 \text{ К}) I_{PL}(T)}{I_{PL}(5 \text{ К})},$$

где I_{PL} — экспериментально измеренная интенсивность ФЛ. Используя уравнения (3)–(5) и температурную зависимость интенсивности ФЛ (рис. 2б), мы определили вклады безызлучательного τ_{NR} и излучательного τ_R времен жизни при различных температурах (рис. 4).

Так как $\eta = 1$ при $T = 5\text{--}20$ К, величина τ_{NR} стремится на этом интервале температур к бесконечности, однако для аппроксимации и простоты визуализации мы приняли значение τ_{NR} в данном температурном промежутке равным 10^5 нс. На рис. 4

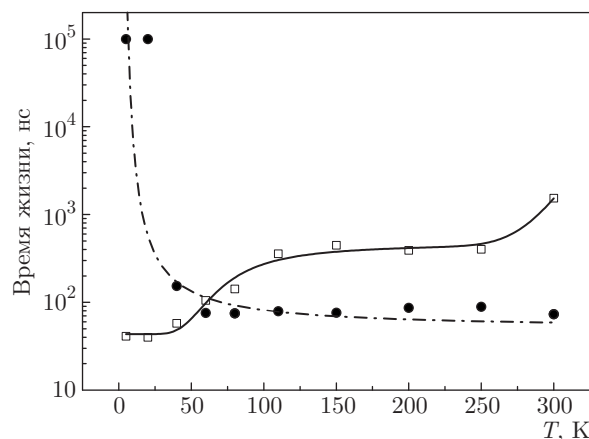


Рис. 4. Температурные зависимости излучательного (штрихпунктирная линия и квадраты) и безызлучательного (сплошная линия и черные точки) времен жизни

видно, что в интервале от 20 до 60 К время τ_{NR} быстро снижается и остается практически постоянным при более высоких температурах. Выше 60 К τ_{NR} намного меньше τ_R , что указывает на доминирование безызлучательных процессов. В то же время величина τ_R снова возрастает после 250 К. Два участка роста τ_R указывают на наличие двух термически активируемых процессов, что необычно с учетом того, что рост τ_R , как правило, обусловлен заполнением вышележащих оптически запрещенных состояний. Из рисунка также очевидно, что снижение интенсивности ФЛ после 60 К связано исключительно с возрастанием τ_R .

Таблица 1. Параметры аппроксимации для температурных зависимостей τ_R и τ_{NR}

	E_{r1} , мэВ	E_{r2} , мэВ	A_1	A_2	τ_g , нс	τ_{exc1} , нс	τ_{exc2} , нс	E_{nr} , мэВ	$\tau_{NR}(0\text{ K})$, нс
τ_R	26 ± 5	600 ± 100	400 ± 200	10^6-10^{12}	42	460 ± 50	$> 10^{10}$	—	—
τ_{NR}	—	—	—	—	—	—	—	4.5 ± 0.5	$> 10^4$

Таблица 2. Параметры аппроксимации для температурной зависимости τ_s

	E_{r1} , мэВ	A_1	τ_g , нс	τ_{exc1} , нс	E_{nr} , мэВ	$\tau_{NR}(0\text{ K})$, нс
τ_R	9 ± 1	5.5 ± 0.5	150	22 ± 4	—	—
τ_{NR}	—	—	—	—	80 ± 5	$> 10^4$

Температурная зависимость τ_R с учетом заполнения вышележащих оптически запрещенных состояний может быть представлена в универсальном виде следующей формулой, основанной на модели трех состояний [29]:

$$\frac{1}{\tau_R} = \left[\frac{1}{\tau_g} + \sum_{i=1}^n A_n \frac{1}{\tau_{exc,n}} \exp\left(\frac{-E_{r,n}}{kT}\right) \right] \times \left[1 + \sum_{i=1}^n A_n \exp\left(\frac{-E_{r,n}}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (6)$$

где τ_g — время жизни основного состояния, $\tau_{exc,n}$ — время жизни n -го возбужденного состояния, $E_{r,n}$ — разность энергий между основным и n -м возбужденным состояниями, A_n — отношение плотностей состояний n -го возбужденного и основного состояний. Уравнение (6) подразумевает, что рекомбинирующие частицы подчиняются статистике Больцмана. В теории при малом размере КТ эффект «бутылочного горлышка» будет препятствовать быстрой релаксации носителей заряда до равновесного распределения согласно статистике Больцмана. Тем не менее множество экспериментов показывает очень высокую скорость релаксации носителей заряда в КТ в основное состояние, что противоречит теоретическим предсказаниям [30]. Основываясь на этом, мы считаем возможным применение формулы (6) для описания нашего эксперимента. Безызлучательное время жизни может быть выражено следующей известной формулой:

$$\frac{1}{\tau_{NR}(T)} = \frac{1}{\tau_{NR}(0\text{ K})} \exp\left(\frac{-E_{NR}}{kT}\right). \quad (7)$$

Аппроксимировав зависимости τ_R и τ_{NR} во всем температурном диапазоне, используя уравнения (6),

(7), в которых приняли $n = 2$ и $\tau_g = \tau_f(5\text{ K}) = 42$ нс, мы получили значения, представленные в табл. 1.

Также мы аппроксимировали температурную зависимость медленной компоненты времени жизни, используя формулы (6) и (7), принимая, что $n = 1$ и $\tau_g = \tau_s(5\text{ K}) = 150$ нс. Аппроксимационная кривая показана на рис. 3б. Результаты аппроксимации представлены в табл. 2.

Зависимости τ_f и τ_s от размера КТ при температурах 5 и 300 К представлены на рис. 5. Зависимости получены из кинетики ФЛ, измеренной в различных точках спектра в пределах высокоинтенсивного пика ФЛ. Радиус КТ рассчитывался по формуле (1). Из зависимостей видно, что температура оказывает сильное влияние на значения τ_f и τ_s , что обусловлено доминированием различных процессов при разных температурах. При 5 К τ_f и τ_s возрастают с размером КТ. При 300 К времена жизни меняются слабо и могут быть рассмотрены как постоянные в пределах экспериментальной ошибки.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Кинетика ФЛ

Биэкспоненциальная кинетика ФЛ и ее зависимость от температуры в КТ CdS ранее исследовались двумя научными группами [13, 17]. На рис. 3а представлены данные, полученные этими группами. Видно, что они также наблюдали возрастание времени жизни быстрой компоненты с температурой. В обеих работах быстрая компонента связывалась с рекомбинацией экситонов (X). Быстрая компонента может быть обусловлена безызлучательными процессами, которые происходят при релаксации носи-

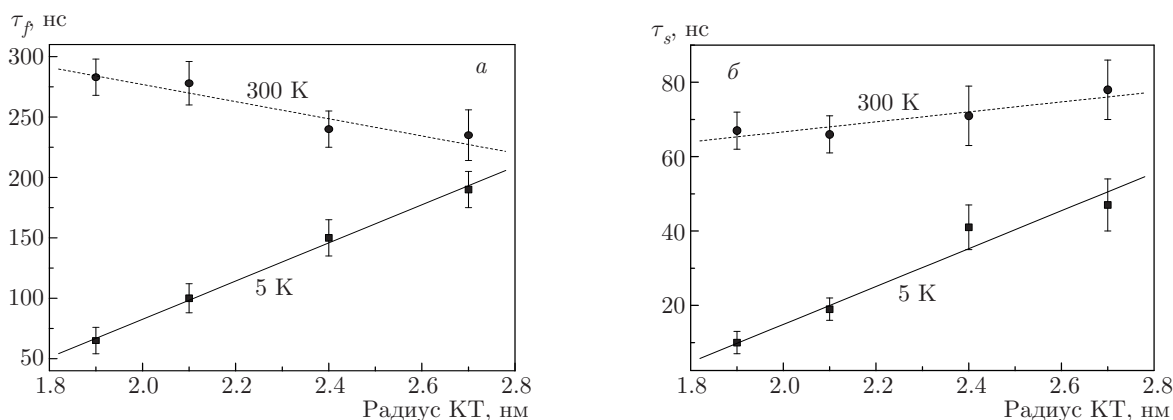


Рис. 5. Зависимости времен жизни τ_f (а) и τ_s (б) от размера КТ при температурах 5 и 300 К. Линии приведены для наглядности

телей заряда. Однако процессы релаксации происходят за времена порядка сотен пикосекунд [30], в то время как величина быстрой компоненты в нашем случае и по литературным данным более чем на порядок выше, что указывает на ее связь с другими процессами. Биэкспоненциальная кинетика также возможна, если в ансамбле КТ можно выделить два подансамбля КТ, характеризующихся разными временами жизни, что, например, может определяться степенью пассивации. Однако в этом случае трудно объяснить температурные зависимости времен жизни, кроме того, при 5 К мы наблюдаем практически полное подавление безызлучательных процессов, и пассивация не должна играть значительной роли, однако кинетика биэкспоненциальна.

Ким и др. [17] интерпретировали время жизни как рекомбинацию связанного экситона. Теоретические расчеты показывают, что время жизни связанного экситона сильно зависит от типа, зарядового состояния и расположения ловушки относительно КТ. Фоноберов и Баландин показали [31], что связанное состояние X в КТ ZnO может иметь большее время жизни, чем свободный X, причем разница наиболее ярко выражена при захвате на ионизированном акцепторе. Ванг получил [32] схожие результаты для КТ CdSe и указал, что в случае наличия вблизи поверхности КТ внешнего отрицательного заряда его потенциал может быть достаточно силен, чтобы притянуть на себя дырку и значительно отдалить ее от электрона в КТ, что может привести к увеличению времени жизни X в 70 раз. Несмотря на то, что рекомбинация связанных X действительно может быть причиной медленной компоненты времени жизни, возрастание температуры должно приводить к выбросу X из потенциала ловушки. Следо-

вательно, подразумевая, что время жизни свободного экситона меньше, мы должны наблюдать уменьшение времени жизни с ростом температуры. Помимо этого вклад медленной компоненты в общую интенсивность ФЛ должен заметно зависеть от температуры. Ничего из перечисленного выше в эксперименте не наблюдалось. Указанные противоречия указывают на то, что биэкспоненциальная кинетика ФЛ обусловлена рекомбинацией двух различных типов квазичастиц.

Высокоэнергетичный пик ФЛ может быть обусловлен одновременной рекомбинацией X, заряженных экситонов, т. е. трионов (X^- или X^+), и биэкситонов (XX). Энергии этих частиц близки друг к другу. Для КТ CdS радиусом 2.5 нм энергия связи X около 140 мэВ [33]. Энергия связи XX может быть выражена как $E_b = 2E_X - E_{XX}$, где E_X — энергия X, E_{XX} — энергия XX. Расчетное значение E_b для КТ CdS не превышает 30 мэВ [34]. Для X^- и X^+ энергия связи чуть меньше, чем для XX [35]. Следовательно, спектры излучения данных квазичастиц могут перекрываться и давать одиночный пик в спектре ФЛ. Данная проблема типична для ансамблей КТ даже с дисперсией по размерам на уровне 5% [36].

В отличие от энергии, времена жизни рассматриваемых квазичастиц различаются сильнее, что делает возможной их идентификацию по данным кинетики ФЛ. Насколько нам известно, в литературе отсутствуют данные о временах жизни для X^- , X^+ или XX в КТ CdS. Тем не менее в КТ CdSe рекомбинация различных типов квазичастиц исследовалась как экспериментально, так и теоретически. Если рассматривать XX как два отдельных X, то время жизни XX будет в два раза меньше, чем время жизни X. Экспериментальные же данные показыва-

ют, что разница может быть больше. В работе [37] в КТ CdSe/CdS типа ядро–оболочка время жизни ХХ было в 100 раз меньше, чем время жизни Х.

Основной причиной малого времени жизни ХХ является высокая вероятность оже-рекомбинации [38]. Вероятность образования ХХ возрастает с повышением мощности накачки, и их концентрация растет квадратично, в то время как для экситонов наблюдается линейный рост [39]. В нашем эксперименте интенсивность ФЛ линейно зависела от плотности мощности накачки во всем используемом интервале вплоть до 0.5 Вт/см². Кроме того, варьирование мощности накачки не влияло на вид спектра ФЛ и позицию пиков. Очевидно, что в нашем случае ХХ не проявляются, и мы исключаем их из дальнейшего рассмотрения.

Для трионов имеются свои особенности, в частности время жизни триона сильно зависит от его заряда: Х⁺ значительно быстрее рекомбинируют в сравнении с Х⁻. Это объясняется высокой плотностью состояний в валентной зоне и меньшим радиусом локализации дырки (большая эффективная масса) — факторами, которые увеличивают вероятность оже-рекомбинации, включающей в себя внутрizonный переход при возбуждении одной из дырок [37]. Тем не менее, известно точно, что в сферической КТ значение времени жизни трионов находится посередине между значениями времен жизни Х и ХХ [40].

Мы склоняемся к тому, что быстрая компонента связана с рекомбинацией Х⁻, в то время как медленная — с рекомбинацией Х. В связи с этим для удобства обсуждения вводятся величины τ_X и τ_{X^-} , в качестве замены соответственно τ_f и τ_s . Наблюдаемые спектр ФЛ и биэкспоненциальная кинетика ФЛ обусловлены одновременной рекомбинацией Х и Х⁻ в КТ, причем рекомбинация трионов происходит в точках, вблизи которых находится дефект, обеспечивающий второй электрон. Предположение о том, что трионы обуславливают быстрое затухание ФЛ, может показаться спорным, поскольку многие теоретические исследования предсказывают, что излучательная рекомбинация трионов должна быть сильно подавлена из-за быстрого безызлучательного оже-процесса. Однако в последнее десятилетие опубликован ряд экспериментальных работ, в которых четко показано, что время жизни триона в КТ может находиться в пределах нескольких десятков наносекунд и давать основной вклад (более 50 %) в интенсивность ФЛ [41, 42].

Мы представляем себе механизм формирования триона следующим образом: при поглощении

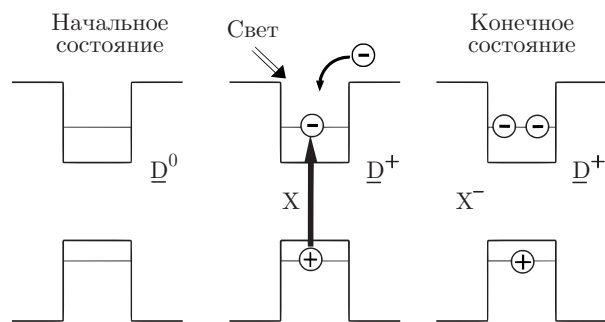


Рис. 6. Схема образования триона: D⁰ и D⁺ — нейтральный и ионизированный дефекты донорного типа; X — экситон; X⁻ — трион

кванта возбуждающего излучения в КТ образуется электрон–дырочная пара, которая после релаксации связывается в экситон. В процессе облучения возбуждающим излучением происходит также поглощение квантов дефектами донорного типа, причем возбужденный электрон в процессе релаксации переходит в КТ и присоединяется к X с образованием Х⁻. Ранее, используя метод сканирующей туннельной спектроскопии, мы наблюдали наличие дефектов донорного типа в исследуемых КТ [21]. Схематично процесс образования триона показан на рис. 6.

4.2. Тонкая структура экситона

Бесспорно, что волновая функция основного уровня электрона в КТ CdS S-типа, в то время как симметрия основного уровня дырки остается предметом многочисленных дискуссий. Теоретически было предсказано, что орбитальная симметрия основного состояния дырок в КТ зависит от размера КТ [12]. Вблизи критического размера КТ происходит антипересечение S- и P-подобных дырочных уровней. Ян и др. экспериментально подтвердили теорию и установили, что критический радиус КТ (R_c) составляет около 2 нм [13]. Для небольших КТ с $R < R_c$ основное состояние дырки P-типа, что приводит к оптически пассивному (запрещенному по четности) состоянию X. В нашем случае радиус КТ находится в диапазоне 1.9–2.7 нм по данным спектров ФЛ. Поэтому мы полагаем, что в нашем случае $1S_e1S_{3/2}$ является основным состоянием X во всем диапазоне размеров (здесь $1S_e$ обозначает S-огигающую функцию электронного состояния, а нижний индекс 3/2 — полный угловой момент дырки J). В первом приближении $1S_e1S_{3/2}$ -состояние экситона 8-кратно вырождено. Гексагональное кристаллическое поле и анизотропия формы КТ рас-

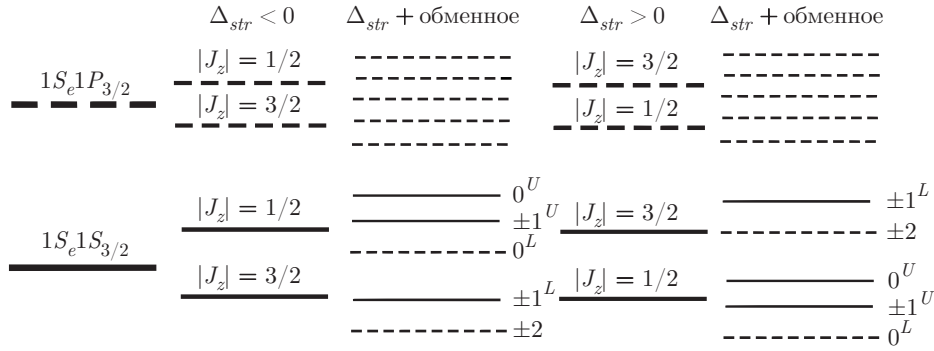


Рис. 7. Схематичная энергетическая диаграмма для КТ CdS, учитывающая расщепление за счет гексагонального поля кристалла, асимметрии формы КТ, а также обменного взаимодействия. Уровни экситона, соответствующие запрещенным переходам, обозначены штриховыми линиями. Все подуровни состояния $1S_e1P_{3/2}$ запрещены по симметрии, а часть подуровней $1S_e1S_{3/2}$ — по спину

щепляют 4-кратно вырожденный уровень дырки на два подуровня с разным модулем проекции полного углового момента дырки $|J_z|$ ($\pm 3/2$ тяжелые и $\pm 1/2$ легкие дырки). Расщепление уровней дырок приводит также к расщеплению 8-кратно вырожденного уровня X на два 4-кратно вырожденных подуровня. Согласно Эфросу [43], расщепление уровней экситона описывается следующей формулой:

$$\hat{H}_{exc} = \frac{\Delta_{str}}{2} \left(J_z^2 - \frac{1}{4} \right), \quad (8)$$

где J_z — проекция полного углового момента дырки, $\Delta_{str} = \Delta_{int} + \Delta_{sh}$ — сумма расщеплений за счет кристаллического поля Δ_{int} и формы КТ Δ_{sh} . В общем случае величина Δ_{str} может быть как отрицательной, так и положительной. В последнем случае, так как величина Δ_{int} всегда положительна, Δ_{str} может быть отрицательной только при $|\Delta_{sh}| > |\Delta_{int}|$. Знак Δ_{sh} зависит от того, вытянутая или сплюснутая форма у КТ (при рассмотрении эллипсоидальной формы), а также от соотношения эффективных масс легкой и тяжелой дырок (β). Степень эллиптичности может быть выражена как $\mu = 1 - c/b$, где c/b — отношение главной и вторичной осей эллипсоида. Тогда $\mu < 0$ и $\mu > 0$ соответствуют сплюснутой и вытянутой КТ. В этом случае Δ_{int} и Δ_{sh} можно выразить следующим образом:

$$\Delta_{int} = v(\beta)\Delta, \quad (9)$$

$$\Delta_{sh} = 2\mu\nu(\beta)E_{3/2}, \quad (10)$$

где $v(\beta)$ и $\nu(\beta)$ — безразмерные функции, показывающие смешивание между легкими и тяжелыми дырками, Δ — величина расщепления за счет гексагонального поля кристалла в объемном материале

ле [44], $E_{3/2}$ — энергия квантования основного состояния дырки, рассчитанная в приближении сферической КТ.

Обменное взаимодействие дополнительно расщепляет уровни экситона с разным $|F_z|$, т.е. проекцией полного углового момента ($F_z = s_z + J_z$). В итоге образуется пять подуровней с $|F_z| = 0^{U,L}, 1^{U,L}, 2$, где индексы U и L вводятся для разделения подуровней с одинаковым $|F_z|$. В итоге тонкая структура X представляет собой 5 подуровней. Схематично расщепление уровней X как за счет кристаллического поля и анизотропии формы, так и за счет обменного взаимодействия представлены на рис. 7. Стоит также отметить, что на рисунке показаны уровни как $1S_e1S_{3/2}$, так и $1S_e1P_{3/2}$, вышележащие уровни не рассматривались ввиду того, что отделены от описанных как минимум на величину спин-орбитального взаимодействия Δ_{SO} , которое в CdS составляет около 70 мэВ [10].

На первый взгляд, зависимость τ_X от температуры можно объяснить, рассматривая только подуровни $1S_e1S_{3/2}$, но это не так. Как видно на рис. 7, самый нижний подуровень из серии $1S_e1S_{3/2}$ всегда оптически запрещенный, а за ним следует оптически разрешенный подуровень. Исходя из этого, время жизни τ_X должно уменьшаться с ростом температуры, чего не происходит. Стоит заметить, что τ_X при 5 К составляет 150 нс и не может рассматриваться как время жизни чисто оптически разрешенного или запрещенного состояния [40], что указывает на смешивание состояний даже при столь низкой температуре. Такое смешивание может быть объяснено только при рассмотрении перекрытия серии подуровней S - и P -типов симметрии.

Ранее нами было установлено, что КТ CdS, синтезированные с помощью метода Ленгмюра–Блэдкетт, после удаления матрицы имеют сферическую форму и гексагональный тип кристаллической решетки, соответственно $\Delta_{str} > 0$ [25]. По расчетам Ходорской и др. [16] для сферических КТ с гексагональной решеткой нижними состояниями являются состояния экситона с $|J_z| = 3/2$, а основным состоянием экситона является состояние $1S_e1S_{3/2}$ с $|F_z| = 2$, при этом следующее за ним состояние 1^L является оптически разрешенным. Далее по энергии идет следующая серия подуровней $1S_e1S_{3/2}$ с $|J_z| = 1/2$, а именно 0^L , 1^U и 0^U . Данные подуровни также расположены близко по энергии (разница 1 мэВ при радиусе КТ около 2.5 нм) Два из этих подуровней являются оптически разрешенными (1^U и 0^U), поэтому их заполнение с ростом температуры должно приводить к уменьшению времени жизни, однако эксперимент показывает обратное. Это объясняется тем, что серия подуровней $1S_e1P_{3/2}$ пересекается с серией $1S_e1S_{3/2}$.

Все четыре 2-кратно вырожденные подуровня серии $1S_e1P_{3/2}$ являются запрещенными по симметрии, и их заполнение, даже с учетом заполнения оптически разрешенных состояний 1^U и 0^U , обуславливает наблюдаемый рост времени жизни. Значение энергии активации роста τ_X , полученное из аппроксимации эксперимента, составляет примерно 9 мэВ, что существенно меньше, чем расчетное расстояние между сериями $1S_e1S_{3/2}$ подуровней с $|J_z| = 3/2$ и $|J_z| = 1/2$, которое составляет около 20 мэВ (КТ радиусом 2.5 нм) [16]. Данное расхождение также говорит в пользу того, что серия подуровней $1S_e1P_{3/2}$ пересекает серию подуровней $1S_e1S_{3/2}$. Значение коэффициента A , полученное из аппроксимации, составляет около 5. Если рассмотреть тонкую структуру в упрощенном виде, т.е. без учета обменного взаимодействия, и принять, что подуровни $1S_e1S_{3/2}$ с $|J_z| = 1/2$ вырождены с подуровнями $1S_e1P_{3/2}$, то мы получим, что степень вырождения основного состояния экситона равна 4, а возбужденного — 12. Следовательно, их отношение равняется 3, что близко к данным аппроксимации.

В сферической КТ CdS, согласно формуле (9), $\Delta_{str} = \Delta_{int}$. Из аппроксимации $\Delta_{int} = 9$ мэВ, тогда, принимая, что для CdS $\Delta = 27$ мэВ, получаем $\nu(\beta) \approx 0.33$, а отношение масс легких и тяжелых дырок $\beta \approx 0.1$ по расчетам Эфроса и соавторов [44]. Край валентной зоны обычно описывается в рамках модели Кона–Латтинжера, где в сферической аппроксимации для этого требуются всего два параметра γ_1 и γ [45]. Эффективные массы

легких и тяжелых дырок могут быть рассчитаны по формулам соответственно $m_{lh} = m_0/(\gamma_1 + 2\gamma)$ и $m_{hh} = m_0/(\gamma + 2\gamma_1)$.

Стоит отметить, что для CdS в литературе существует множество вариаций параметров Латтинжера, так как структура валентной зоны в данном материале до сих пор полностью не исследована [13]. Согласно Эфросу и Розену [45], $\gamma_1 = 1.02$ и $\gamma = 0.41$ для CdS, следовательно, $\beta = 0.11$, а $\nu(\beta) \approx 0.4$, что хорошо согласуется с нашими результатами, полученными из аппроксимации [44].

Энергия активации безызлучательных процессов для экситона, полученная из аппроксимации, составляет $E_{NR} = 80$ мэВ. Схожее значение (около 100 мэВ) для активации безызлучательных процессов получили в работе [17]. В то же время в нашем случае полученное значение близко к значению величины спин-орбитального расщепления между экситонными состояниями $1S_e1S_{3/2}$ и $1S_e1S_{1/2}$ (около 70 мэВ). Состояние $1S_e1S_{1/2}$, если не рассматривать тонкую структуру, также является оптически разрешенным, поэтому заполнение может быть причиной наблюдаемого снижения τ_X . Однако серия подуровней $1S_e1P_{1/2}$ также перекрывается с $1S_e1S_{1/2}$, как и серии уровней экситонов с легкими и тяжелыми дырками. Поэтому за счет смешивания данных уровней их заполнение не должно приводит к уменьшению τ_X .

При 5 К безызлучательные процессы подавлены и τ_X можно выразить следующей формулой:

$$\tau_X = \frac{6\pi\epsilon_0 m_0^2 c^3 \hbar^2}{e^2 n \beta_s E^2 f}, \quad (11)$$

где m_0 — масса свободного электрона, c — скорость света, f — сила осциллятора, β_s — фактор экранирования, E — энергия перехода, n — коэффициент преломления оболочки КТ. Сила осциллятора возрастает с размером КТ, а энергия перехода обратно пропорциональна квадрату радиуса КТ, поэтому эти величины противоположно влияют на изменение τ_X [40]. Согласно нашим данным, энергия перехода дает основной вклад, так как τ_X возрастает с размером КТ. Это согласуется со многими теоретическими расчетами, которые предсказывают слабую зависимость силы осциллятора от размера КТ, когда радиус КТ сравним с боровским радиусом экситона или больше него [46]. При 300 К τ_X практически не зависит от размера КТ за счет активации и преобладания безызлучательных процессов.

4.3. Трионы

При обсуждении трионов следует начать с температурной зависимости τ_R . Жавю и др. наблюдали схожую температурную зависимость τ_R для трионов в КТ CdSe/CdS типа ядро–оболочка [41]. Авторы объяснили полученный результат, а именно возрастание времени жизни с температурой, с помощью модели делокализации одного из электронов в составе триона из КТ в оболочку. Когда один из электронов в составе триона выбрасывается в оболочку, интеграл перекрытия уменьшается, что ведет к росту τ_R . В нашем случае высота барьера для электронов выше, чем в системе КТ CdSe/CdS типа ядро–оболочка, и составляет около 0.6–0.8 эВ, так как КТ окружены органическими остатками матрицы [20]. Полученная из аппроксимации эксперимента энергия активации первоначального роста τ_R ($E_{a1} \approx 26$ мэВ) более чем на порядок меньше высоты барьеров. Следовательно, по аналогии с экситонным рост τ_R связан с заполнением оптически запрещенных состояний X^- .

Насколько нам известно, тонкая структура трионов в КТ CdS не рассчитывалась и не исследовалась экспериментально. Однако Калифано и др. с помощью полумпирического нелокального метода псевдопотенциала рассчитали тонкую структуру и температурную зависимость τ_R для трионов в КТ CdSe [40]. Авторы обнаружили, что, как и в случае экситона, τ_R трионов может возрастать за счет заполнения оптически запрещенных по четности состояний. Далее для простоты рассмотрения мы опустим тонкую структуру уровней X^- в связи с тем, что по аналогии с X они вероятнее всего перекрываются, и количественная оценка в нашем случае крайне сложна.

Анализ τ_R будет проводиться только путем рассмотрения 4-кратно вырожденных состояний X^- , происходящих от S - и P -состояний дырок. Так как время жизни τ_R при 5 К мало и начинает возрастать с повышением температуры, основным состоянием X^- , как и в случае X , является оптически разрешенное состояние, где два электрона (с противоположными спинами) на $1S_e$ -уровне, а дырка на $1S_{3/2}$ -уровне. Вышележащее состояние триона является оптически запрещенным и образовано из двух электронов на $1S_e$ -уровне и дыркой на $1P_{3/2}$ -уровне. Энергия активации возрастания τ_R на участке температур от 5 до 200 К (26 мэВ) значительно отличается от энергии активации возрастания времени жизни экситона (9 мэВ). Разница в энергии между оптически разрешенными и запрещенными состоя-

ниями X^- (около 26 мэВ) значительно превышает таковую для X (около 10 мэВ). Точный теоретический расчет с учетом кулоновского взаимодействия со вторым электроном может пролить свет на причину этого различия.

Интригующим вопросом остается высокое значение степени вырождения A_1 . Все подуровни $X^- 1S_e 1S_{3/2}$ оптически разрешенные, а все подуровни $1S_e 1P_{3/2}$ оптически запрещенные, поэтому значение A_1 для X^- должно быть равно единице, что более чем в 100 раз меньше значения, полученного из аппроксимации. Для упрощения мы не рассматриваем подуровни $1S_e 1S_{3/2}$ с разными $|J_z|$ по отдельности. Более того, очевидно, что рассмотрение этих подуровней и их смешанных состояний по аналогии с X не объясняет высокого значения A_1 . Следует отметить, что большой коэффициент вырождения в КТ CdS был получен ранее Кимом и др. [17], но не интерпретирован авторами.

Мы предлагаем рассмотреть некоторые дополнительные процессы, объясняющие увеличение τ_R . Например, один из электронов в составе X^- может быть многократно захвачен и освобожден ловушечными центрами, в то время как X остается в КТ. В этом случае τ_R будет определяться временем пребывания электронов на уровне ловушек [47]. Второй процесс, приводящий к увеличению τ_R при $T > 250$ К, характеризуется высокой энергией активации (около 0.6 эВ) и степенью вырождения $A_2 > 10^6$. Мы связываем этот процесс с делокализацией одного из электронов X^- из КТ в надбарьерный континуум состояний. Действительно, значение энергии активации близко к оценкам высоты барьера из предыдущих экспериментов, а континуум состояний хорошо согласуется с высоким значением степени вырождения.

Зависимости времен жизни X и X^- от размера КТ (см. рис. 5) при 5 К схожи. Излучательное время жизни X^- также описывается с помощью уравнения (11), поэтому объяснение наблюдаемой зависимости аналогично таковой для X .

Продолжим обсуждение температурной зависимости τ_{NR} . В общем случае безызлучательная рекомбинация трионов может происходить как с участием уровней ловушек, так и за счет оже-процессов. Считается, что основным каналом безызлучательной рекомбинации триона при низких температурах является оже-рекомбинация. С этой точки зрения, снижение τ_{NR} при температурах выше 20 К можно рассматривать как активацию оже-процесса. Известно, что скорость оже-рекомбинации сильно зависит от формы и глубины удерживающего носи-

тели заряда потенциала, а также от степени делокализации волновой функции [48]. Для глубокого и скачкообразного потенциала скорость оже-процесса выше, чем для мелкого или гладкого [49]. Джейн и др. [50] обнаружили, что увеличение делокализации волновых функций оказывает более существенное влияние, чем форма барьерного потенциала. Ранее температурная активация оже-рекомбинации наблюдалась в работе [18] и объяснялась делокализацией одного из электронов в составе X^- из ядра КТ CdSe/CdS в оболочку.

В нашем случае потенциал, ограничивающий носители заряда в КТ, достаточно большой (0.6 эВ). Поэтому нам нужно другое объяснение наблюдаемого явления. Мы предполагаем, что ниже 20 К X^- связан донором, ионизированным при фотовозбуждении (см. рис. 6). Обычно трионы рассматриваются как несвязанные частицы, однако имеются экспериментальные работы, очевидно показывающие, что ионизированные примеси могут эффективно связывать трионы в квантовых ямах [51]. Авторы получили энергию связи для комплекса трион–примесь, равную примерно нескольким миллиэлектронвольтам, что хорошо согласуется с $E_{NR} \approx 4$ мэВ, полученной из аппроксимации наших данных. Связанное состояние X^- характеризуется малой вероятностью оже-рекомбинации, так как электроны локализованы вблизи ионизированного донора гладким кулоновским потенциалом и далеки от острого барьерного потенциала. При повышении температуры X^- делокализуется и электроны могут взаимодействовать с резким потенциалом оболочки КТ, ускоряющим оже-рекомбинацию. При дальнейшем повышении температуры скорость оже-рекомбинации остается практически постоянной.

Зависимость времени жизни триона от размера КТ при 300 К (см. рис. 5а) определяется в основном безызлучательными процессами. Если считать оже-процесс преобладающим, можно сказать, что его скорость увеличивается с размером КТ. Климов и др. [38] предложили универсальную зависимость $\tau_{Auger} \propto R^3$, где R — размер КТ. Другие группы наблюдали схожий механизм: $\tau_{Auger} \propto R^\chi$ с χ в пределах от 2 до 6 [52, 53]. В нашем случае зависимость слишком слабая, чтобы ее можно было представить степенной функцией в описанных пределах изменения χ . Это свидетельствует о том, что помимо оже-рекомбинации X^- также безызлучательно рекомбинируют через уровни ловушек. При этом оже-рекомбинация является основным безызлучательным процессом при низких температурах в районе 20 К, а процессы рекомбинации через уровни

ловушек активируются при дальнейшем повышении температуры.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные с помощью метода Ленгмюра–Блоджетт КТ CdS изучены методами спектроскопии поглощения, стационарной и время-разрешенной фотолюминесценции. Спектр ФЛ КТ имеет ярко выраженный узкий высокоэнергетический пик, а также слабовыраженное широкое низкоэнергетическое плечо. Высокоэнергетичный пик ФЛ соответствует краевой эмиссии, а широкое плечо — рекомбинации через дефекты. Двойной экспоненциальный спад краевой ФЛ интерпретируется как одновременная рекомбинация экситонов и отрицательно заряженных трионов. Рекомбинация трионов является доминирующей. Температурная зависимость времени затухания экситона указывает на оптически разрешенный основной уровень, возникающий из S -подобных дырочных состояний с $|J_z| = 3/2$. Верхние экситонные уровни возникают из смеси S -подобных дырочных состояний с $|J_z| = 1/2$ и запрещенных по четности P -подобных дырочных состояний. Основываясь на температурных зависимостях излучательного и безызлучательного времени жизни трионов, мы предполагаем, что при низкой температуре трионы связаны на ионизированных донорах. Энергия связи триона составляет около 4 мэВ. При повышенных температурах трионы высвобождаются и занимают оптически запрещенные уровни, которые, как и в случае экситонов, связаны с P -подобными состояниями дырок. При температурах выше 250 К один из электронов триона термически возбуждается в континуум состояний над барьерами.

Благодарности. Особую благодарность выражаем Т. А. Дуде за подготовку образцов и участие в обсуждении.

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-3148.2022.1.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Yang, Y. Zheng, W. Cao, A. Titov, J. Hyvonen, J. R. Manders, J. Xue, P. H. Holloway, and L. Qian, *Nature Photon.* **9**, 259 (2015).

2. H. J. Eisler, V. C. Sundar, M. G. Bawendi, M. Walsh, H. I. Smith, and V. Klimov, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4614 (2002).
3. D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, and E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.* **110**, 389 (2010).
4. S. V. Gaponenko and H. V. Demir, *Applied Nanophotonics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2018).
5. H. Shen, Y. Zhang, Q. Lin, Zh. Li, L. Chen, Z. Zeng, Y. Jia, Sh. Wang, Z. Du, and Lin Song Li, *Nature Photon.* **13**, 192 (2019).
6. E. Kadantsev and P. Hawrylak, *Phys. Rev. B* **81**, 045311 (2010).
7. V. I. Klimov, *Nanocrystal Quantum Dots*, CRC Press, Boca-Raton (2017).
8. G. Konstantatos and E. H. Sargent, *Colloidal Quantum Dot Optoelectronics and Photovoltaics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2013).
9. A. Bagga, P. K. Chattopadhyay, and S. Ghosh, *Phys. Rev. B* **74**, 035341 (2006).
10. T. Richard, P. Lefebvre, H. Mathieu, and J. Allegre, *Phys. Rev. B* **53**, 7287 (1996).
11. J. Li and J.-B. Xia, *Phys. Rev. B* **62**, 12613 (2000).
12. Zh. Yu, J. Li, and D. B. O'Connor, *J. Phys. Chem. B* **107**, 5670 (2003).
13. B. Yang, J. E. Schneeloch, Z. Pan, M. Furis, and M. Achermann, *Phys. Rev. B* **81**, 073401 (2010).
14. D. O. Demchenko and L. W. Wang, *Phys. Rev. B* **73**, 155326 (2006).
15. M. Chamarro, M. Dib, V. Voliotis, A. Filoramo, P. Roussignol, T. Gacoin, J. P. Boilot, C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **57**, 3729 (1998).
16. P. Hodorska, P. Nemes, D. Sprinzl, P. Maly, V. N. Gladilin, and J. T. Devreese, *Phys. Rev. B* **81**, 045301 (2010).
17. D. Kim, T. Mishima, and M. Nakayama, *J. Phys. Chem. C* **112**, 10668 (2008).
18. Е. А. Багаев, К. С. Журавлев, Л. Л. Свешникова, *ФТП* **10**, 1218 (2006).
19. А. А. Зарубанов, К. С. Журавлев, *ФТП* **49**, 392 (2014).
20. К. А. Svit and K. S. Zhuravlev, *J. Phys. Chem. C* **119**, 19496 (2015).
21. Е. А. Багаев, К. С. Журавлев, Л. Л. Свешникова, И. А. Бадмаев, С. М. Репинский, М. Воелсков, *ФТП* **37**, 1321 (2003).
22. D. Yu. Protasov, W.-B. Jian, K. A. Svit, T. A. Duda, S. A. Teys, A. S. Koshuhov, L. L. Sveshnikova, and K. S. Zhuravlev, *J. Phys. Chem. C* **115**, 20148 (2011).
23. А. А. Зарубанов, В. Ф. Плюсин, К. С. Журавлев, *ЖТФ* **51**, 605 (2017).
24. N. Kumar, F. Alam, and V. Dutta, *RCS Adv.* **6**, 28316 (2016).
25. К. А. Svit, А. А. Zarubanov, T. A. Duda, S. V. Trubina, V. V. Zvereva, E. V. Fedosenko, and K. S. Zhuravlev, *Langmuir* **37**, 5651 (2021).
26. L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984).
27. O. V. Ovchinnikov, M. S. Smirnov, N. V. Korolev, P. A. Golovinski, and A. G. Vitukhnovsky, *J. Limin.* **179**, 413 (2016).
28. N. S. Kurochkin, A. A. Vashchenko, A. G. Vitukhnovsky, and P. N. Tananaev, *Semiconductors* **49**, 953 (2015).
29. S. A. Crooker, T. Barrick, J. A. Hollingsworth, and V. I. Klimov, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2793 (2003).
30. T. Inoshita and H. Sakaki, *Physica B* **227**, 373 (1996).
31. V. A. Fonoberov and A. A. Balandin, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5971 (2004).
32. L. W. Wang, *J. Phys. Chem. B* **105**, 2360 (2001).
33. С. И. Покутний, *ФТП* **44**, 507 (2010).
34. S. I. Pokutnii, *Tech. Phys.* **61**, 1737 (2016).
35. B. Patton, W. Langbein, and U. Woggon, *Phys. Rev. B* **68**, 125316 (2003).
36. M. Achermann, M. A. Petruska, S. A. Crooker, and V. I. Klimov, *J. Phys. Chem. B* **107**, 13782 (2003).
37. B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, J.-P. Hermier, and B. Dubertret, *Nature Mater.* **7**, 659 (2008).
38. I. Robei, R. Gresback, U. Kortshagen, R. D. Schaller, and V. I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 177404 (2009).
39. D. Sarkar, H. P. Meulen, J. M. Calleja, J. M. Becker, R. J. Haug, and K. Pierz, *J. Appl. Phys.* **100**, 023109 (2006).
40. M. Califano, A. Franceschetti, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **75**, 115401 (2007).
41. C. Javaux, B. Mahler, B. Dubertret, A. Shabaev, A. V. Rodina, Al. L. Efros, D. Yakovlev, F. Liu, M. Bayer, G. Camps, L. Biadala, S. Buil, X. Quelin, and J.-P. Hermier, *Nature Nanotech.* **8**, 206 (2013).

42. H. Sun, J. Wang, F. Wang, L. Xu, K. Jiang, L. Shang, Z. Hu, and J. Chu, *Nanoscale* **10**, 11553 (2018).
43. P. C. Sercel and A. L. Efros, *Nano Lett.* **18**, 4061 (2018).
44. A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, and M. Bawendi, *Phys. Rev. B* **54**, 4843 (1996).
45. A. L. Efros and M. Rosen, *Phys. Rev. B* **58**, 7120 (1998).
46. M. Sahin, *Phys. Rev. B* **77**, 119901 (2008).
47. A. M. Gilinsky and K. S. Zhuravlev, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3455 (2001).
48. X. Hou, Y. Li, H. Qin, and X. Peng, *J. Chem. Phys.* **151**, 234703 (2019).
49. G. E. Cragg and A. L. Efros, *Nano. Lett.* **10**, 313 (2010).
50. A. Jain, O. Voznyy, S. Hoogland, M. Korkusinski, P. Hawrylak, and E. H. Sargent, *Nano. Lett.* **16**, 6491 (2016).
51. V. V. Solovyev and I. V. Kukushkin, *Phys. Rev. B* **79**, 233306 (2009).
52. Y. Kobayashi, T. Nishimura, H. Yamaguchi, and N. Tamai, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1051 (2011).
53. A. W. Cohn, J. D. Rinehart, A. M. Schimpf, A. L. Weaver, and D. R. Gamelin, *Nano Lett.* **14**, 353 (2014).