

УДК 538.958:538.915

ПОВЕРХНОСТНАЯ КВАНТОВО-РАЗМЕРНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ ФОТОНОСИТЕЛЕЙ В МИКРОКРИСТАЛЛАХ CdTe

© 2023 г. А. В. Селькин¹, *, Н. Х. Юлдашев²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

²Ферганский политехнический институт, Фергана, Узбекистан

*E-mail: alexander.selkin@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Исследованы спектры низкотемпературной ($T = 2$ К) фотолюминесценции пленочной гетероструктуры p -CdTe/ n -CdS, содержащей микрокристаллы CdTe. В области выше края собственного поглощения объемного CdTe обнаружена доминирующая полоса “супергорячего” излучения, которая возникает в результате оптических переходов электронов с приповерхностных уровней пространственного квантования микрокристалла в состоянии валентной зоны.

DOI: 10.31857/S0367676523701521, EDN: VMYLQK

ВВЕДЕНИЕ

Оптическая спектроскопия низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) лежит в основе методов исследования и контроля электронных, оптических и фотоэлектрических характеристик полупроводниковых пленочных структур, обладающих фотовольтаическими свойствами [1–3]. В последнее время данные по ФЛ успешно используются для детальной характеристики пленочных гетеропереходов p -CdTe/ n -CdS в солнечных элементах (где основным поглощающим слоем является поликристаллическая пленка p -CdTe), что непосредственно связано с актуальными задачами повышения эффективности таких элементов и усовершенствования технологии их изготовления [4–8]. При этом в отмеченных выше работах толщина h пленки CdTe и средние размеры d_{cr} поликристаллических зерен, как правило, существенно превышали длину волны λ света в спектральном диапазоне регистрируемого излучения.

Вместе с тем сравнительно недавно стала обсуждаться идея о целесообразности изготовления солнечных элементов из тонкопленочных гетероструктур p -CdTe/ n -CdS с характерными значениями h и d_{cr} порядка λ [8–10]. В таких случаях тонкая мелкодисперсная пленка CdTe может обладать специфическими свойствами, обусловленными присутствием микрокристаллов. Вопросы формирования ФЛ из таких пленок до сих пор практически не рассматривались.

Целью настоящей работы является изучение новых механизмов формирования спектров ближней краевой ФЛ, которые проявляются в пленочной гетероструктуре p -CdTe/ n -CdS, содержащей тонкий поликристаллический слой CdTe. Мы обращаем внимание на возможность проявления низкоразмерных эффектов в микрокристаллах CdTe, линейный размер которых порядка микрона, (т.е. существенно превосходит характерное значение боровского радиуса экситона a_{ex}). Основным эффектом заключается в регистрации в спектрах низкотемпературной ФЛ микрокристаллов CdTe доминирующей узкой “супергорячей” полосы излучения из спектральной области, расположенной по энергии выше фундаментального края собственного поглощения материала.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Пленочная гетероструктура p -CdTe/ n -CdS была изготовлена методом термовакуумного испарения на прозрачной стеклянной подложке в едином технологическом цикле [11]. На рис. 1 приведено изображение фрагмента поверхности f_4 и поперечного скола (слои f_3 , f_2 , f_1) выращенной структуры, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. Области f_4 и f_3 микрофотограммы отображают соответственно поверхность слоя p -CdTe и его поперечный скол. Область f_2 относится к слою n -CdS, нанесенному на стеклянную подложку f_1 .

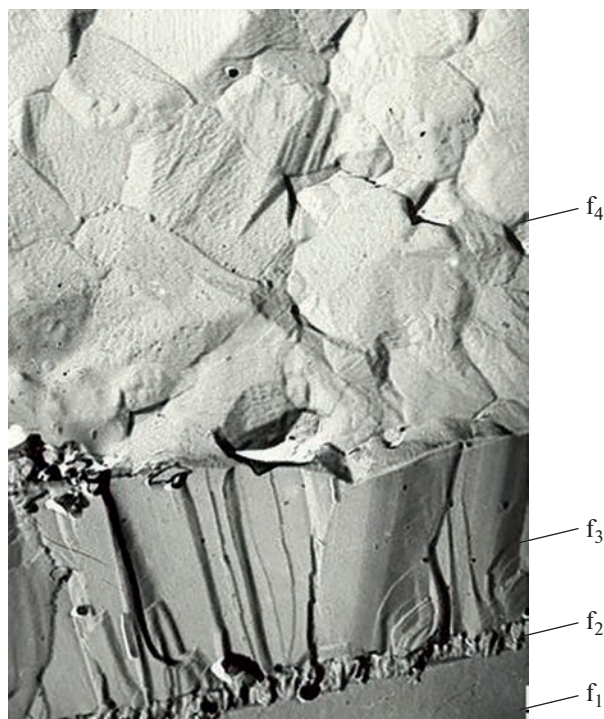


Рис. 1. Микрофотография поверхности (f_4) и поперечного скола (слои f_3 , f_2 , f_1) исследованной пленочной гетероструктуры p -CdTe/ n -CdS: f_1 – стеклянная подложка, f_2 – слой CdS, f_3 – слой CdTe.

Для измерения спектров ФЛ гетероструктура непосредственно погружалась в откачиваемый объем с жидким гелием при температуре ~ 2 К. Спектры регистрировались на установке, собранной на базе спектрометра ДФС-24, работающей в режиме счета фотонов. Фронтальное возбуждение люминесценции и ее регистрация (со стороны открытой поверхности) слоя CdTe осуществлялись на длине волны $\lambda = 476.5$ нм светом Ag^+ -лазера, сфокусированным на поверхность слоя CdTe в пятно размерами $\sim 0.4 \times 4$ мм² при мощности светового потока ~ 7 мВт.

На рис. 2а представлен спектр ФЛ при фронтальном возбуждении слоя CdTe в гетероструктуре p -CdTe/ n -CdS. Как видно из рисунка, в спектре присутствует интенсивная и доминирующая А-полоса излучения (энергия фотона $\epsilon_A = 1.6380$ эВ, $\lambda_A = 757.0$ нм), расположенная по энергии заметно выше известного [12] положения $\epsilon_g = 1.6065$ эВ коротковолнового края запрещенной зоны в кристалле CdTe. Уменьшение интенсивности света, возбуждающего ФЛ со стороны наружной поверхности пленки CdTe, сопровождается уменьшением интенсивности излучения в исследуемом спектральном интервале, но не приводит к заметному изменению характера спектра.

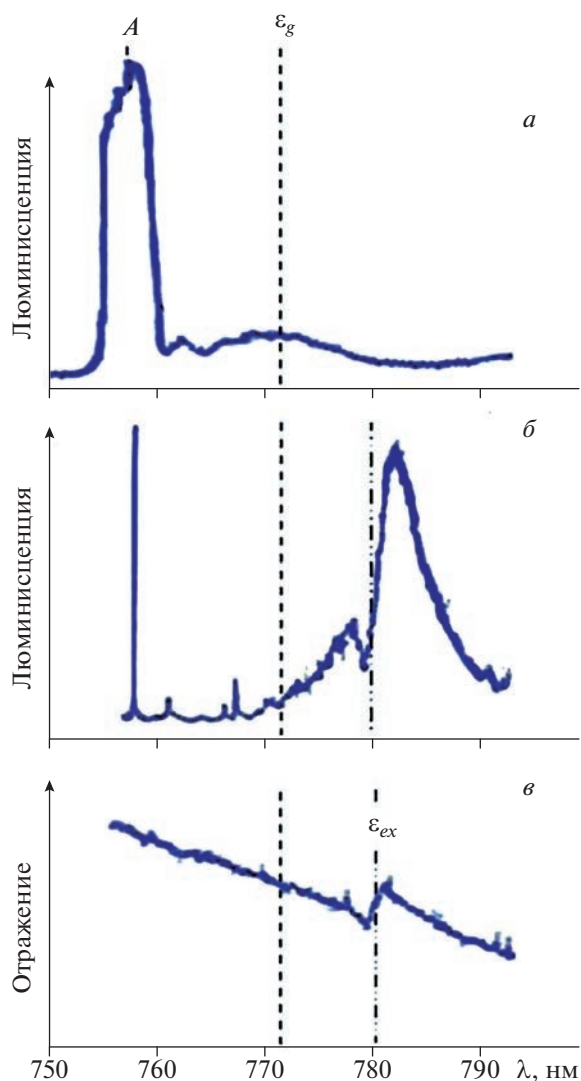


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции гетероструктуры p -CdTe/ n -CdS ($T = 2$ К) при фронтальном возбуждении слоя CdTe светом Ag^+ -лазера на длине волны $\lambda = 476.5$ нм: без дополнительной подсветки (а), с одновременной подсветкой со стороны подложки светом лампы накаливания из спектральной области собственного поглощения CdS (б). Спектр зеркального отражения света от той же структуры со стороны слоя CdTe (в).

Однако оказалось, что при дополнительной подсветке гетероструктуры со стороны прозрачной стеклянной подложки f_1 (см. рис. 1) светом ртутной лампы из спектральной области собственного поглощения CdS происходит кардинальное изменение общего вида спектра ФЛ (рис. 2б). Интенсивность полосы А резко падает с ее одновременным спектральным сужением, а в длинноволновой части спектра в области энергии фотона $\epsilon < \epsilon_g$ возгорается дублетная полоса излучения в области ~ 775 – 790 нм. Как видно из срав-

нения со спектром зеркального отражения (рис. 2в), провал между максимумами дублетной полосы излучения, формируется в области длин волн, где контур коэффициента отражения демонстрирует резкую дисперсионную зависимость.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ,
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ**

Для того, чтобы выяснить причину возникновения наблюдаемого “супергорячего” излучения (рис. 2а), обратим внимание на тот факт, что исследованная структура включает в себя фактически монослой близко расположенных частиц в виде микрокристаллов CdTe, каждый из которых обладает характерным поперечным размером около 1 мкм. Поэтому речь может идти о некотором размерном эффекте в излучении света каждой частицей. Однако, учитывая относительно большой средний диаметр микрокристаллов, входящих в состав структуры, возможный размерный эффект не является аналогом того, что характерно для образований в виде квазинульмерных структур (квантовых точек) [13–15].

Вместе с тем хорошо известно [16], что специфические квантовые эффекты могут проявляться при определенных условиях в электрических свойствах планарных полупроводниковых систем, когда возникают поверхностные каналы при квантовании в них энергии носителей заряда. Основная причина возникновения таких каналов обусловлена существованием области пространственного заряда (ОПЗ), в пределах которой за счет нескомпенсированного объемного и поверхностного зарядов примесей происходит искривление зон (проводимости и валентной), формирующих приповерхностную потенциальную яму для носителей заряда определенного знака. В этой связи представляет интерес проанализировать возможный механизм излучения света, ответственный за формирование спектра (рис. 2а) и учитывающий особенности квантования энергии носителя в приповерхностной квантовой яме.

Чтобы проиллюстрировать суть механизма наблюдаемого излучения обратимся к упрощенной модели частицы микрокристалла, входящей в состав монослоя исследованной структуры. Будем рассматривать такую частицу как микрокристаллическую сферу радиуса R . Диаметр сферы сопоставим с характерным средним линейным размером микрокристаллических частиц, образующих монослой. Поскольку речь идет о полупроводниковом материале CdTe p -типа, можно допустить, что внутри сферы существует отрицательно заряженная ОПЗ $r_0 \leq r \leq R$, плотность заряда $\rho_q = -e(N_A - N_D)$ в которой определяется средней избыточной концентрацией $N_A - N_D$ акцептор-

ной примеси по отношению к донорной, где e – абсолютное значение заряда электрона. На поверхности сферы $r = R$ локализованы центры захвата положительно заряженных дырок, полный заряд которых компенсирует объемный заряд микрокристаллической сферы. Центральная сферическая область, $0 \leq r < r_0$, электрически нейтральна ($\rho_q = 0$).

В приближении модели барьера Шоттки с учетом сферической симметрии задачи нетрудно получить выражения в виде зависимостей от радиуса R для энергетических зон: зоны проводимости $\epsilon_c(r)$ и валентной зоны $\epsilon_v(r)$. В пределах микрокристаллической сферы в направлении от ее центра к поверхности имеет место изгиб зон вниз по энергии, т.е. создается приповерхностная потенциальная яма для электрона глубиной $|\epsilon_c(r)|$. Непосредственно вблизи поверхности $r = R$ на расстояниях от нее l_{QW} (см. ниже), сравнимых с дебройлевской длиной волны электрона, могут проявляться эффекты размерного квантования. Такого рода эффекты достаточно подробно рассматривались ранее [16] при описании явлений переноса носителей заряда вблизи плоских поверхностей полупроводников.

При анализе наших экспериментальных данных мы можем воспользоваться основными соотношениями, следующими из известных [16, 17] расчетов для одномерной треугольной потенциальной ямы, если $l_{QW} \ll R$. Последнее неравенство должно достаточно хорошо выполняться для нижайших энергетических состояний треугольной квантовой ямы с учетом того, что в исследованных нами структурах $R \approx 500$ нм.

На рис. 3 изображена схема оптического перехода, формирующего пик излучения А (энергия фотона ϵ_A). Вблизи поверхности микросферы зависимость $\epsilon_c(r)$ близка к линейной и может быть аппроксимирована треугольным потенциалом $V(r)$:

$$V(r) = \epsilon_c(R) + \epsilon_0^{QW} (R - r)/l_{QW}, \tag{1}$$

где

$$l_{QW} = (9/8)\pi a_B \sqrt{m_0 G_{Ry} / m_* \epsilon_0^{QW}} \tag{2}$$

– классическая ширина модельного треугольного потенциала на уровне энергии ϵ_0^{QW} нижайшего энергетического состояния $n = 0$ электрона, отсчитываемой в рассматриваемом потенциале от дна ямы; a_B – боровский радиус электрона в атоме водорода, G_{Ry} – его ридберговская энергия связи, m_*/m_0 – эффективная масса носителя заряда в единицах массы свободного электрона. Валентная зона $\epsilon_v(r)$ повторяет зависимость $\epsilon_c(r)$ со

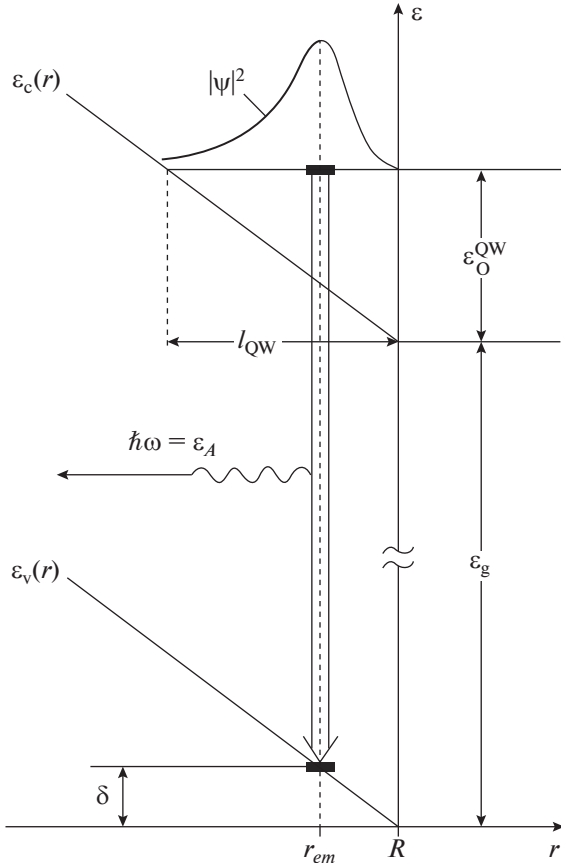


Рис. 3. Схема оптического перехода, формирующего пик излучения А с энергией излучаемого фотона ϵ_A .

сдвигом вниз на энергию ϵ_g , равной ширине запрещенной зоны.

Под действием внешнего фотовозбуждения носителей и по мере их релаксации по энергии и импульсу с возбуждением колебаний решетки происходит заселение электронного состояния ϵ_0^{QW} . Последующий излучательный переход электрона в валентную зону осуществляется с испусканием фотона с энергией $\hbar\omega = \epsilon_A$. При этом, максимум вероятности перехода приходится на ту точку $r = r_{em}$ в пространстве, где модуль волновой функции $|\psi(r)|^2$ электрона в состоянии $n = 0$ принимает максимальное значение. Таким образом, максимум интенсивности люминесценции должен наблюдаться при энергии излучаемого фотона

$$\epsilon_A = \epsilon_g + \epsilon_0^{QW} - \delta, \quad (3)$$

где величина смещения δ определяется положением точки r_{em} : из рис. 3 видно, что $\delta = \gamma\epsilon_0^{QW}$, где $\gamma = (R - r_{em})/l_{QW}$.

Положение r_{em} можно оценить, опираясь на конкретный вид волновой функции $\psi(r)$ для состояния $n = 0$. Для оценки положения максимума модуля волновой функции, описывающей состояние $n = 0$, мы воспользовались ее вариационной формой, которая успешно использовалась в ряде работ при анализе явлений переноса носителей заряда в приповерхностной области полупроводника [16, 17]. В результате для коэффициента γ получаем $\gamma = 8(\pi/3)^{-1/3}/9\pi \approx 0.287$.

Таким образом, используя (3) и рассчитанное значение γ , находим энергию ϵ_0^{QW} нижайшего уровня квантования, выражаемую через экспериментальные данные, относящиеся к ϵ_A и ϵ_g :

$$\epsilon_0^{QW} = (\epsilon_A - \epsilon_g)/(1 - \gamma). \quad (4)$$

Подставляя в формулу (4) экспериментальные значения ϵ_A и ϵ_g , получаем, что в исследованной структуре $\epsilon_0^{QW} = 44.18$ мэВ, $\delta = 12.68$ мэВ. Полагая $m_*/m_0 = 0.11$ [18], для ширины (2) квантовой ямы имеем $l_{QW} = 9.9$ нм; при этом $l_{QW}/R \approx 0.02 \ll 1$, что соответствует исходным допущениям для используемой в оценках модели. При известном значении статической диэлектрической проницаемости $\epsilon_{st} = 10.6$ [19] материала CdTe можно оценить также поверхностную концентрацию N_s зарядов на границе микрокристалла:

$$N_s = \epsilon_{st}(3/8l_{QW})^2 \sqrt{m_0/m_*} \approx 2.6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}.$$

Заметим, что при нахождении значений ϵ_0^{QW} , l_{QW} и N_s радиус электро-нейтральности r_0 ($0 \leq r_0 < R - l_{QW}$) никак не фигурировал. Однако параметр r_0 непосредственно связан с величиной полного загиба зон $\epsilon_c(R)$ и концентрацией избыточных акцепторов $N_A - N_D$. В частности, при $r_0 = 0$ (область электро-нейтральности отсутствует) имеем минимально возможную объемную концентрацию $|N_A - N_D|_{r_0=0} = 1.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и максимально возможный загиб зон $|\epsilon_c(R)|_{r_0=0} = 1.1$ эВ.

Из рис. 2а видно, что линия излучения А уширена и ее полуширина составляет $\Delta\epsilon_A \approx 1.3$ мэВ. Регистрируемая ширина линии А, скорее всего, является следствием неоднородного уширения. Действительно, при более строгом рассмотрении излучения из поверхностной области микрокристалла следует принимать во внимание, что на самом деле люминесценция формируется разными локально-планарными элементами поверхности, вообще говоря, с различающимися по величине энергиями квантования ϵ_0^{QW} . Линейный размер такого элемента в направлении вдоль поверхно-

сти должен составлять величину порядка длины свободного пробега электрона.

Весьма интересный и важный с точки зрения возможных практических применений эффект связан с обнаруженным нами влиянием (рис. 2) на спектр ФЛ дополнительной подсветки со стороны прозрачной подложки (рис. 1, область f_1). С одной стороны, в результате такой подсветки происходит практически исчезновение полосы А “горячей” ($\epsilon_A > \epsilon_g$) люминесценции. С другой стороны, наблюдается возгорание дублетной полосы излучения в спектральной области $\epsilon_A < \epsilon_g$, где в достаточно совершенных объемных кристаллах CdTe регистрируется нижайшее экситонное состояние с энергией $\epsilon_{ex} \approx 1.5955$ эВ [20].

То, что полоса ФЛ, появляющаяся в спектральном интервале $\sim 775\text{--}790$ нм под влиянием подсветки, имеет прямое отношение к свободным экситонам, подтверждается сопоставлением спектра ФЛ (рис. 2б) со спектром зеркального отражения света (рис. 2в), полученным от внешней поверхности пленки CdTe. Как видно из рис. 2б и 2в), локальный провал в дублетной полосе излучения формируется в области длин волн, где спектральный контур отражения демонстрирует резкую дисперсионную зависимость. Дублетная форма спектра ФЛ и ее расположение относительно контура отражения света говорят о том, что мы имеем дело с люминесценцией экситонных поляритонов [21, 22].

Индукцированное подсветкой возгорание поляритонной люминесценции можно объяснить следующим образом. Дело в том, что при тыловой (со стороны стеклянной подложки) подсветке слоя $n\text{-CdS}$ светом с энергией фотонов $\hbar\omega > \epsilon_{g(CdS)}$, где $\epsilon_{g(CdS)}$ — ширина запрещенной зоны в CdS, увеличивается собственная фотопроводимость этого слоя, и сопротивление $n\text{-CdS}$ оказывается меньше сопротивления фотовольтаического слоя $p\text{-CdTe}$. Дополнительные фотогенерируемые электроны и дырки компенсируют, соответственно, поверхностный положительный заряд микрокристалла и отрицательный объемный заряд избыточных акцепторов. В результате падает напряженность E внутреннего электрического поля, которое определяет время жизни τ экситона (чем меньше E , тем больше τ) [23, 24]. Поле E становится настолько слабым, что в области ϵ_{ex} начинает проявляться экситонное состояние: формируется полоса излучения экситонных поляритонов. С другой стороны, уменьшение E соответствует уменьшению загиба зон в ОПЗ. При этом сглаживается приповерхностная потенциальная яма, локализирующая электрон, и, как следствие, пропадает линия А “супергорячего” излучения.

При достаточно высоких напряженностях наступает полная ионизация экситонного состояния:

речь идет о значениях E порядка $10^4\text{--}10^5$ В · см⁻¹. Это как раз те поля, которые действуют на экситон в слое CdTe, когда подсветка не включена. Поэтому ФЛ в области ϵ_{ex} в отсутствие подсветки не наблюдается. В таком случае встроенное электрическое поле, разрушающее экситон, должно занимать достаточно большой объем, что соответствует ограничению $(r_0/R)^3 \ll 1$ для максимально возможного значения r_0 . Последнее неравенство неплохо соблюдается, если считать, что $(r_0/R) < 0.5$. Тогда для микрокристаллов, входящих в исследованную структуру, возможные значения концентрации избыточных акцепторов и полного загиба зон должны находиться в пределах $(1.6\text{--}1.8) \cdot 10^{16}$ см⁻³ и $(0.64\text{--}1.1)$ эВ, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучена квантово-размерная рекомбинация фотоносителей в микрокристаллических частицах CdTe (размером порядка одного микрометра). Основной эффект заключается в формировании в спектре низкотемпературной фотолюминесценции пленочной гетероструктуры $p\text{-CdTe}/n\text{-CdS}$, содержащей такие частицы, доминирующей узкой “супергорячей” полосы излучения, расположенной по частоте выше фундаментального края собственного поглощения объемного кристалла CdTe.

Выполненный теоретический анализ основан на упрощенной модели микрокристалла в виде частицы сферической формы, входящей в состав монослоя исследованной структуры. Согласно этой модели, внутри сферы существует приповерхностный слой пространственного заряда, приводящий к изгибу зон по мере приближения к поверхности. Непосредственно вблизи поверхности формируется потенциальная (треугольная по форме) квантовая яма $V(r)$ для электронов. Полоса “горячего” излучения возникает в результате оптических переходов электронов с уровней пространственного квантования энергии в яме $V(r)$ в квазинепрерывные состояния валентной зоны.

Обсуждаемая аномальная высокоэнергетическая полоса излучения микрокристаллов CdTe, характеристиками которой можно управлять с помощью дополнительной подсветки, является предметом особого практического интереса в плане совершенствования технологии изготовления пленочных фотоэлементов $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ и повышения КПД солнечных батарей, созданных на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tuteja M., Koirala P., Soares J. et al. // J. Mater. Res. 2016. V. 31. No. 2. P. 186.
2. Durose K., Asher S.E., Gaegermann W. et al. // J. Progr. Photovolt. Res. Appl. 2004. V. 12. No. 2–3. P. 177.
3. Caraman I., Vatavu S., Rusu G., Gasin P. // Chalcogenide Lett. 2006. V. 3. No. 1. P. 1.
4. Ikhmayies Sh.J., Ahmad-Bitar R.N. // J. Luminescence. 2012. V. 132. No. 2. P. 502.
5. Okamoto T., Matsuzaki Y., Amin N. et al. // Japan. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. No. 7. Art. No. 3894.
6. Nakamura K., Gotoh M., Fujihara T. et al. // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2003. V. 75. P. 185.
7. Potter M.D., Halliday D.P., Cousins M., Durose K. // Thin Solid Films. 2000. V. 361–362. P. 248.
8. Косяченко Л.А., Савчук А.И., Грушко Е.В. // ФТП. 2009. Т. 43. № 8. С. 1060; Kosyachenko L.A., Savchuk A.I., Grushko E.V. // Semiconductors. 2009. V. 43. No. 8. P. 1023.
9. Ильчук Г.А., Кусьнэж В.В., Рудь В.Ю. и др. // ФТП. 2010. Т. 44. № 3. С. 335; Ilchuk G.A., Kusnezh V.V., Rud V.Yu. et al. // Semiconductors. 2010. V. 44. No. 3. P. 318.
10. Tuteja M. PhD thesis. University of Illinois at Urbana-Champaign, 2014. P. 24.
11. Akhmadaliev B.J., Matatov O.M., Polvonov B.Z., Yuldashev N.Kh. // JAMP. 2016. V. 4. P. 391.
12. Fonthal G., Tirado-Mejia L., Marin-Hurtado J.I. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2000. V. 61. P. 579.
13. Ekimov A.I., Onishchenko A.A. // JETP Lett. 1981. V. 34. No. 6. P. 363.
14. Екимов А.И., Кудрявцев И.А., Иванов М.Г., Эфрос Ал.Л. // ФТП. 1989. Т. 31. № 8. С. 192; Ekimov A.I., Kudryavtsev I.A., Ivanov M.G., Efros Al.L. // Sov. Phys. Solid State. 1989. V. 31. No. 8. P. 1385.
15. Nozik A.J., Beard M.C., Luther J.M. et al. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 6873.
16. Ando T., Fowler A., Stern F. // Rev. Modern Phys. 1982. V. 54. P. 437.
17. Takada Y., Uemura Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1977. V. 43. P. 139.
18. Rubio-Ponce A., Olguín D., Hernández-Calderón I. // Superficies y Vacío. 2003. V. 16. No. 2. P. 26.
19. Capper P., Garland J. Mercury cadmium telluride. Growth, properties and applications. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2011. P. 556.
20. Horodyský P., Hlídek P. // Phys. Stat. Sol. B. 2006. V. 243. No. 11. P. 494.
21. Абдукадыров А.Г., Сажин М.И., Селькин А.В., Юлдашев Н.Х. // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. № 2. С. 644.
22. Sel'kin A.V., Yuldashev N.Kh. // In: Semiconductor and insulators: optical and spectroscopic research. Nova Science Publishers, 1992. P. 55.
23. Novikov A.B., Novikov B.V., Yuferev R.B. et al. // JETP Lett. 1996. V. 64. P. 42.
24. Романовский С.О., Селькин А.В., Стамов И.Г., Феоктистов Н.А. // ФТП. 1998. Т. 40. № 5. С. 884.

Quantum-dimensional near-surface recombination of photocarriers in CdTe microcrystals

A. V. Selkin^{a, *}, N. Kh. Yuldashev^b

^aIoffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 194021 Russia

^bFergana Polytechnic Institute, Fergana, 150107 Uzbekistan

*e-mail: alexander.selkin@mail.ioffe.ru

The low-temperature ($T = 2$ K) photoluminescence spectra of a p -CdTe/ n -CdS film heterostructure containing CdTe microcrystals have been studied. In the spectral region above the intrinsic absorption edge of bulk CdTe, a dominant “superhot” radiation band was found. The band arises because of optical transitions of electrons from near-surface levels of the spatial quantization of a microcrystal to the valence band states.