

PACS numbers: 68.65.Hb, 71.23.Ft, 71.35.Ee, 73.20.Mf, 73.21.La

## Электронные свойства наноразмерных квазиатомных структур

С. И. Покутний, П. П. Горбик

*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Киев, Украина*

В обзоре обобщены результаты теоретических исследований искусственного атома (или сверхатома) — наноразмерной квазиатомной структуры с пространственно разделёнными электроном и дыркой (дырка находится в объёме полупроводниковой квантовой точки (КТ), а электрон локализуется на внешней сферической поверхности раздела КТ–диэлектрическая матрица). Показано, что из таких искусственных атомов возможно построение квазимолекул и квазикристаллов, обладающих заданными физическими и химическими свойствами. Обсуждается роль сверхатомов в различных физических явлениях, а также в технических применениях.

В огляді узагальнено результати теоретичних досліджень штучного атома (або надатома) — нанорозмірної квазиатомової структури з просторово розділеними електроном і діркою (дірка знаходиться в об'ємі напівпровідникової квантової точки (КТ), а електрон локалізований на зовнішній сферичній поверхні поділу КТ–діелектрична матриця). Показано, що з таких штучних атомів можлива побудова квазимолекул і квазикристалів, що мають задані фізичні й хемічні властивості. Обговорюється роль надатомів у різних фізичних явищах і в технічних застосуваннях.

A given review article summarizes the results of theoretical studies of artificial atom (or superatom)—nanodimensional quasi-atomic structure with the spatially separated electron and hole (hole is located within the semiconductor quantum dot (QD), and electron is localized on the outer spherical QD–dielectric-matrix interface). As shown, such artificial atoms can be used to construct quasi-molecules and quasi-crystals possessing specified physical and chemical properties. The role of the superatoms in different physical phenomena as well as in technical applications is discussed.

**Ключевые слова:** искусственный атом, квазинульмерные наносистемы, квантовые точки, пространственно разделённые электрон и дырка, электронные свойства.

(Получено 29 августа 2013 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Современный этап научно-технического прогресса ознаменовался созданием в естественных науках междисциплинарных областей и повышенным интересом к исследованиям наноразмерных структур (НС) [1–19]. Комплекс уникальных свойств НС позволяет заявить о наличии особого наноразмерного состояния вещества [1–7]. В настоящее время имеется достаточно аргументов в пользу этого утверждения [5–19].

По характеру пространственного ограничения такие НС разделяются на двумерные (квантовые слои (или квантовые ямы)), одномерные (квантовые нити) и нульмерные (квантовые точки (КТ)) [1–19]. НС (содержащие в своём объёме полупроводниковый, диэлектрический и металлический материалы) являются мезоскопическими объектами и проявляют квантовые размерные эффекты, если их размеры хотя бы по одному направлению соизмеримы с корреляционными параметрами того или иного физического явления (например, длиной дебройлевской волны и/или боровского радиуса квазичастиц, характерного размера локализации в магнитном поле, длиной когерентности в сверхпроводнике и т.п.) [5–26]. Можно утверждать, что базовым понятием в НС является представление о КТ, как о квазинульмерной наноструктуре, простая трансляция которой позволяет получить квазикристаллы (квазиодномерные и квазидвумерные) [1–5, 27–30]. КТ характеризуются максимально развитыми межфазными поверхностями и обладают избыточной по сравнению с однородными материалами энергией, вследствие чего их часто называют энергонасыщенными НС. Специфические свойства таких наносистем дают основание называть их состояние пятым агрегатным состоянием вещества [1–7].

Для развития мезоскопической физики существенной оказалась идея «искусственного атома» (или сверхатома [1–6]), а также «сверхиона» [31–37]. КТ называют искусственными атомами (или сверхатомами) [1–5, 14–19, 27–30]. Такая терминология может быть правомочной, если учесть сходство дискретных спектров электронных состояний КТ и атомов [1, 2, 14–19, 27–30], а также подобие их химической активности [6, 7].

В работах [1, 2] описана модель квазиатомной наноразмерной гетероструктуры (сверхатома), состоящей из сферического ядра (КТ) радиуса  $a$  с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_2$ , в объёме которой содержится полупроводниковый материал, селективно легированный донорами, окружённой беспримесной полупроводниковой матрицей с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_1$  (с шириной запре-

щённой зоны меньшей, чем ширина запрещённой зоны КТ) [1, 2]. Электроны доноров стекают в матрицу, при этом в КТ возникает положительный заряд, определяющийся количеством доноров  $N$  (тяжёлые дырки, эффективная масса которых намного больше эффективной массы электронов, остаются в объёме КТ). При радиусе КТ  $a$  порядка 5 нм, в зависимости от предела растворимости примеси в полупроводниковом материале КТ, величина  $N$  может принимать значения порядка нескольких десятков и даже превосходить порядковые номера всех известных элементов таблицы Д. И. Менделеева [1, 2]. Минимальный радиус  $a$  КТ, который позволяет описывать сверхатом с помощью мезоскопического подхода, составляет размер порядка 1,5 нм [1, 2]. Энергия ионизации искусственного атома не превышает величины 10–100 мэВ, что даёт возможность изменять его квантовые состояния с помощью слабых электромагнитных полей [1, 2].

В работах [27–30] предложена новая модель искусственного атома, представляющая собой квазиультимерную наносистему, состоящую из нейтральной сферической КТ (ядро сверхатома) радиуса  $a$ , которая содержит в своём объёме полупроводник (диэлектрик) с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_2$ , окружённую диэлектрической матрицей с  $\epsilon_1$ . В объёме КТ движется дырка «h» с эффективной массой  $m_h$ , а электрон «e» с эффективной массой  $m_e^{(1)}$  находится в диэлектрической матрице. В такой НС нижайший электронный уровень расположен в матрице, а нижайший дырочный уровень находится в объёме КТ. Большой сдвиг валентной зоны (порядка 700 мэВ) вызывает локализацию дырок в объёме КТ. Большой сдвиг зоны проводимости (порядка 400 мэВ) является потенциальным барьером для электронов (электроны движутся в матрице и не проникают в объём КТ) [38–39]. Поскольку диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_2$  КТ намного превосходит диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_1$  матрицы окружающую КТ, то энергия поляризационного взаимодействия электрона с поверхностью раздела (КТ–матрица) вызывает локализацию электрона в поляризационной яме вблизи внешней поверхности КТ [14–37, 40–43]. Поэтому существует вероятность стекания электрона из объёма КТ в матрицу и локализации электрона в поляризационной яме вблизи внешней поверхности КТ (дырка движется в объёме КТ) [14–37, 40–43].

Экспериментально установлено существование поверхностных состояний носителей зарядов на сферической поверхности раздела двух сред, из которых одна является, например, полупроводником, а другая — диэлектриком или металлом, если на границе раздела имеется потенциальный барьер, препятствующий проникновению носителя заряда через границу раздела [3–5, 38–44]. Природа такого барьера может быть связана со структурой двойного электрического нанослоя и зависеть от контактной разницы потенциалов [3–5, 38–

44]. Кроме того, такой барьер обуславливается загрязнениями или продуктами химических реакций на поверхности [3–5, 38–44], а также неоднородностью легирования и дефектами кристаллической решётки [8–13]. Не вдаваясь в более подробное обсуждение причин его возникновения, мы будем предполагать существование барьера на границе раздела диэлектрических сред. Для наших целей необходимо, чтобы такой барьер обеспечивал достаточно малую ширину энергетического локального уровня относительно туннелирования в соседнюю среду для того, чтобы можно было говорить о таком состоянии и обнаружить его в эксперименте.

Особый интерес представляет локализация носителей заряда в НС на макронеоднородностях, которые в ряде случаев можно рассматривать как диэлектрические наночастицы, погруженные в среду с другой диэлектрической проницаемостью. Образование таких макронеоднородностей, обусловленное, в частности, легированием, флуктуациями состава, условиями выращивания в многокомпонентных материалах, играет особую роль в нанофизике и нанохимии, где образование сверхатомов (а также макрокластерных атомов) сопровождается возникновением в электронных спектрах акцепторных уровней, природа которых в большинстве случаев неизвестна [3–5, 38–44], и резким падением подвижности носителей зарядов [3–5, 38–44]. Представляет также интерес акцепторный характер макрокластеров  $Ag_m(Ag_mS)_n$  в фотоэмульсиях, установленный в [3–5, 38–44]. В работах [3–5] экспериментально изучена локализация носителей заряда и экситонов большого радиуса в изоэлектронных твёрдых растворах соединений  $A_2B_6$ . При этом было установлено, что в твёрдых растворах  $ZnSe_{1-x}Se_x$ ,  $CdS_{1-x}Se_x$  на макрокластерах (которые можно рассматривать как сверхатомы), образующих узкозонную компоненту раствора, возникали связанные состояния дырки. В этой связи, изучение сверхатомов, в которых носители заряда локализованы в окрестностях наночастиц, является актуальным. В равной степени такие исследования представляют интерес и для аэрозольных наносистем [3–7].

Энергетический спектр сверхатома (экситона с пространственно разделённых электрона и дырки), начиная с радиуса КТ  $a \geq a_c^{(1)}$  (порядка 4 нм), будет полностью дискретным [14–30]. Такой сверхатом назовём водородоподобным. Энергетический спектр искусственного атома состоит из квантоворазмерных дискретных уровней энергий, расположенных в запрещённых зонах КТ. Электроны в сверхатоме связаны на хорошо определённых атомных орбиталях и локализованы в окрестности ядра (КТ) [1, 2, 14–30]. В качестве ядра выступают КТ, содержащие в своём объёме полупроводники [1–5, 43–47] и диэлектрики [40–42]. Энергии ионизации сверхатомов принимают большие значения (порядка 2,5 эВ), которые почти на три порядка превышают энергии связи экситонов в полупроводниках [27–30].

Применению полупроводниковых НС в качестве активной области нанолазеров препятствует малая энергия связи экситона в КТ [3–5]. Поэтому исследования, направленные на поиск НС, в которых наблюдалось бы существенное увеличение энергии связи экситона в КТ, являются актуальными [16, 28–30]. Эффект существенного увеличения энергии связи электрона в водородоподобном сверхатоме [27–30] позволяет экспериментально обнаружить существование таких сверхатомов при комнатных температурах и будет стимулировать экспериментальные исследования НС, содержащих сверхатомы, которые можно использовать в качестве активной области нанолазеров, работающих на экситонных переходах.

Проведённый нами анализ показывает, что характерной особенностью возникновения электронных состояний в таких сверхатомах (т.е. образование самих сверхатомов) является существование макроскопического критического размера наночастицы  $a_c$  (порядка десяти нм) [27–30]. В связи с этим, необходимо отметить, что для веществ, которые способны образовывать атомы, должна существовать область размеров сферических наночастиц

$$a_\alpha < a < a_c$$

(где  $a_\alpha$  имеет атомные размеры), в которой невозможно образование сверхатомов. Поэтому возможность непрерывного перехода от состояний обычного атома к макроскопическим состояниям сверхатомов может осуществляться лишь при некоторых условиях, связанных либо с возможностью проникновения носителя через границу раздела (наночастица–матрица) в приповерхностный слой, либо при атомных размерах  $a_c$  (порядка 1 нм), при которых проведённое выше рассмотрение неприменимо.

Таким образом, в эффекте возникновения искусственного атома и в эффекте существенного увеличения энергии связи основного состояния сверхатома кардинальную роль играет поверхность раздела (КТ–диэлектрическая (полупроводниковая) матрица) [27–30].

При определённых соотношениях между параметрами НС, такими как диэлектрические проницаемости  $\epsilon_2$  КТ и окружающей её матрицы  $\epsilon_1$ , высота потенциальных барьеров для электрона и дырок в КТ и в матрице, значения эффективных масс электрона  $m_e$  и дырки  $m_h$  в КТ и в матрице, а также радиус  $a$  КТ, может возникнуть заметное пространственное разделение волновых функций электрона и дырки, вплоть до локализации одной из квазичастиц на поверхности КТ [27–30, 49, 50] или на глубокой ловушке матрицы [44]. Такое пространственное разделение носителей заряда приводит к изменению ряда оптических свойств НС, содержащих сверхатомы: зависимостей спектров поглощения (излучения) и пропускания НС, как от радиуса КТ  $a$ , так и от параметров НС [27–30, 40–44, 49, 50],

а также к увеличению дипольного момента и силы осциллятора перехода электронно-дырочной пары (экситона) [15, 18–26, 49, 50], сечения поглощения света [15, 18–26, 49, 50], интенсивности оптических линий межзонных переходов и коэффициента межзонного поглощения света НС [15, 18–26, 49, 50], интенсивности протекания фотохимических реакций в НС, содержащих КТ CdS [51–54].

Данный обзор посвящён исследованиям некоторых аспектов теории сверхатома с разделёнными пространственно электроном и дыркой. Показано, что эффект существенного увеличения энергии связи электрона в сверхатоме, содержащем КТ ZnSe [28, 29], позволяет экспериментально обнаружить существование водородоподобных сверхатомов при комнатных температурах и будет стимулировать экспериментальные исследования НС, которые можно использовать в качестве активной области нанолазеров, работающих на экситонных переходах. Установлено, что из сверхатомов возможно построение квазимолекул и квазикристаллов, обладающих наперёд заданными физическими и химическими свойствами. Это обстоятельство позволит моделировать и исследовать физические и химические эффекты, которые трудно реализовать в природных твёрдых телах. Обсуждается также возможность экспериментального изучения искусственных атомов и их роль в различных явлениях физики и химии, а также в технических применениях.

## 2. ИСКУССТВЕННЫЙ АТОМ ИЗ ПРОСТРАНСТВЕННО РАЗДЕЛЁННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК В НАНОСИСТЕМАХ

Исследованиям квазиульмерных наносистем, состоящих из полупроводниковых (или диэлектрических) нанокристаллов сферической формы — так называемых КТ с радиусами  $a = 1–10$  нм, содержащих в своём объёме CdS, GaAs, Ge, Si, ZnSe и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезированных в диэлектрических матрицах, уделяется повышенное внимание в связи с их уникальными фотолюминесцентными свойствами, способностью эффективно излучать свет в видимом или ближком инфракрасном диапазонах при комнатной температуре [1–26]. Оптические и электрооптические свойства таких квазиульмерных НС в значительной мере определяются энергетическим спектром пространственно ограниченной электронно-дырочной пары (экситона) [14–26].

В работах [28–30], в рамках модифицированного метода эффективной массы [14–17, 20], развита теория экситона с пространственно разделёнными электроном и дыркой (дырка находится в объёме полупроводниковой КТ, а электрон локализован на внешней сферической поверхности раздела (КТ–матрица)). Такая модель экситона с пространственно разделёнными электроном и дыркой аналогична модели сверхатома. В качестве ядра выступает

КТ, содержащая в своём объёме полупроводник. Энергетический спектр такого сверхатома (экситона из пространственно разделённых электрона и дырки), начиная со значения критического радиуса КТ  $a \geq a_c^{(1)}$  (порядка 4 нм), будет полностью состоять с квантоворазмерных дискретных уровней [28–30]. При этом квантоворазмерные дискретные уровни энергий сверхатома расположены в запрещённых зонах КТ (диэлектрических или полупроводниковых). Электроны в сверхатоме связаны на хорошо определённых атомных орбиталях и локализованы в окрестностях КТ.

В большинстве теоретических моделей, в которых рассчитываются энергетические спектры квазичастиц в квазинульмерных наносистемах, авторы используют приближение эффективной массы, которому приписывалась применимость к КТ по аналогии с монокристаллами [28–30]. Вопрос о применимости приближения эффективной массы к описанию полупроводниковых КТ является до сих пор нерешённым [20, 27, 30].

В работе [20] предложен новый модифицированный метод эффективной массы, с помощью которого описывался энергетический спектр экситона в полупроводниковых КТ с радиусами  $a \approx a_{\text{ex}}$  ( $a_{\text{ex}}$  — боровский радиус экситона в полупроводниковом материале, который содержится в объёме КТ). Показано, что в рамках модели КТ, в которой КТ моделируется бесконечно глубокой потенциальной ямой, приближение эффективной массы можно применять к описанию экситона в КТ с радиусами  $a$ , сравнимыми с боровским радиусом экситона  $a_{\text{ex}}$ , считая, что приведённая масса экситона  $\mu = \mu(a)$  является функцией радиуса  $a$  КТ.

В адиабатическом приближении, а также в рамках модифицированного метода эффективной массы [20], в [16] получено выражение для энергии связи экситона, электрон и дырка которого движутся в объёме полупроводниковой КТ. В [16] также обнаружен эффект существенного увеличения энергии связи экситона в КТ CdS и CdSe с радиусами  $a \approx a_{\text{ex}}$  относительно энергии связи экситона в монокристаллах CdS и CdSe (в 7,4 и 4,5 раз соответственно).

В экспериментальной работе [44] установлено, что неравновесные электроны, создаваемые при межзонном возбуждении КТ CdS, имеют конечную вероятность преодоления потенциального барьера и выхода в матрицу боросиликатного стекла, в которую погружена КТ. При исследовании образцов стёкол с КТ CdS и ZnSe в экспериментальной работе [43] (так же, как и в [44]) обнаружено, что электрон может локализоваться в поляризационной яме вблизи внешней поверхности КТ, а дырка при этом движется в объёме КТ.

В [40–42] экспериментально исследовались наносистемы, состоящие из диэлектрических КТ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезированных в диэлектрических матрицах (вакуумных масел). Поскольку значения ширины запрещённых зон диэлектрических матриц (3,3 эВ) меньше шири-

ны запрещённой зоны КТ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7,2 эВ), то существует вероятность стекания электрона из объёма КТ в матрицу и локализации электрона в поляризационной яме вблизи внешней поверхности КТ (дырка при этом движется в объёме КТ) [14–37].

Таким образом, в работах [40–44] экспериментально установлено возникновение сверхатомов в качестве ядер содержащих КТ оксида алюминия, CdS и ZnSe, помещённых в диэлектрические (полупроводниковые) матрицы.

## 2.1. Гамильтониан сверхатома

В [28–30] предложена новая модель сверхатома: нейтральная полупроводниковая сферическая КТ радиуса  $a$ , которая содержит в своём объёме полупроводниковый (или диэлектрический) материал с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2$ , окружённая диэлектрической матрицей с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_1$ . В объёме КТ движется дырка с эффективной массой  $m_h$ , а электрон с эффективной массой  $m_e^{(1)}$  находится в матрице ( $r_e$  и  $r_h$  — расстояния электрона и дырки от центра КТ соответственно). Предположим, что валентная зона в КТ имеет параболическую форму. Предположим также, что на сферической поверхности раздела (КТ–матрица) существует бесконечно высокий потенциальный барьер. Поэтому в изучаемой модели дырка не может выйти из объёма КТ, а электрон не может проникнуть в объём КТ. В качестве ядра в сверхатоме выступает полупроводниковая (или диэлектрическая) КТ. Такая модель искусственного атома аналогична модели экситона с пространственно разделёнными электроном и дыркой [28–30].

Характерными размерами задачи являются величины:

$$a_h = \varepsilon_2 \hbar^2 / m_h e^2, \quad a_{\text{ex}} = \varepsilon_2 \hbar^2 / \mu e^2, \quad a_e = \varepsilon_1 \hbar^2 / m_e^{(1)} e^2, \quad (1)$$

где  $a_h$  и  $a_{\text{ex}}$  — боровские радиусы дырки и экситона соответственно в полупроводнике с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2$ ;  $e$  — заряд электрона;  $\mu = m_e^{(2)} m_h / (m_e^{(2)} + m_h)$  — приведённая масса экситона;  $m_e^{(2)}$  — эффективная масса электрона в полупроводнике с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2$ ;  $a_e$  — боровский радиус электрона в диэлектрической матрице с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_1$ . То обстоятельство, что все характерные размеры задачи

$$a, a_e, a_h, a_{\text{ex}} \gg a_0 \quad (1a)$$

значительно больше межатомных расстояний  $a_0$ , позволяет рассматривать движение электрона и дырки в квазиуменьшенной наносистеме в приближении эффективной массы [14–18, 49, 50].

Условия локализации носителя заряда в окрестностях сфериче-

ской диэлектрической частицы радиуса  $a$  с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2$  проанализированы нами в работах [31–37], где решена в конечном аналитическом виде задача о поле, индуцированном носителем заряда вблизи диэлектрической частицы, погруженной в диэлектрическую среду с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_1$ , и приводятся аналитические выражения для потенциальной энергии взаимодействия носителя заряда со сферической поверхностью раздела двух сред.

Решая уравнение Пуассона с обычными электростатическими граничными условиями

$$\phi(\mathbf{r}', j | \mathbf{r}, i) \Big|_{r'=a} = \phi(\mathbf{r}', j) \Big|_{r'=a}, \quad \varepsilon_1 \frac{\partial \phi(\mathbf{r}', j | \mathbf{r}, i)}{\partial \mathbf{r}'} \Big|_{r'=a} = \varepsilon_2 \frac{\partial \phi(\mathbf{r}', j)}{\partial \mathbf{r}'} \Big|_{r'=a}, \quad (2)$$

потенциал  $\phi(\mathbf{r}', j | \mathbf{r}, i)$  в точке наблюдения  $\mathbf{r}'$  в среде с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_j$ , создаваемый зарядом  $e$ , находящимся в точке  $\mathbf{r}$  в среде с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_i$ , можно представить в виде суммы потенциалов, создаваемых точечным зарядом изображения  $e'(\mathbf{r}_{ij} | \mathbf{r})$  в точке  $\mathbf{r}_{ij} = (a/r)^2 \mathbf{r} \delta_{ij} + \mathbf{r}(1 - \delta_{ij})$  и линейным распределением с плотностью  $\rho_{ij}(y, \mathbf{r})$  заряда изображения по прямой, проходящей через центр диэлектрической частицы радиуса  $a$ , и заряд в точке  $\mathbf{r}$  [31–37]:

$$\phi(\mathbf{r}', j | \mathbf{r}, i) = \frac{e}{\varepsilon_j |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + \frac{e'(\mathbf{r}_{ij} | \mathbf{r})}{\varepsilon_j |\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{ij}|} + \frac{1}{\varepsilon_j} \int_0^\infty \frac{dy \rho_{ij}(y, \mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - y(\mathbf{r}/r)|}, \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{11} &= (a^2/r^2)\mathbf{r}, \quad e'(\mathbf{r}_{11} | \mathbf{r}) = -\beta(a/r)e, \\ \rho_{11}(y, r) &= \beta\alpha(a^2/ry)^{(1-\alpha)}(e/a)\theta((a^2/r) - y); \end{aligned} \quad (3a)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{22} &= (a^2/r^2)\mathbf{r}, \quad e'(\mathbf{r}_{22} | \mathbf{r}) = \beta(a/r)e, \\ \rho_{22}(y, r) &= \beta(1-\alpha)(a^2/ry)^\alpha(e/a)\theta(y - (a^2/r)); \end{aligned} \quad (3b)$$

$$\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}, \quad e'(\mathbf{r}_{12} | \mathbf{r}) = \beta e, \quad \rho_{12}(y, r) = \beta(1-\alpha)(r/y)^\alpha(e/r)\theta(y - r); \quad (3в)$$

$$r_{21} = r, \quad e'(r_{12} | r) = -\beta e, \quad \rho_{21}(y, r) = \beta\alpha(r/y)^{(1-\alpha)}(e/r)\theta(r - y); \quad (3г)$$

где  $\theta(x)$  — функция Хевисайда. Здесь параметры наносистемы

$$\beta = \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_1)}, \quad \alpha = \frac{\varepsilon_1}{(\varepsilon_2 + \varepsilon_1)}. \quad (4)$$

Используя выражения (3)–(3г), энергию поляризационного взаимодействия  $U(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a)$  электрона и дырки со сферической поверхно-

стью раздела (КТ–матрица) при относительной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon = (\varepsilon_2/\varepsilon_1) \gg 1$  можно представить в виде алгебраической суммы энергий взаимодействия дырки и электрона со своими  $V_{hh}(\mathbf{r}_h, a)$ ,  $V_{ee}(\mathbf{r}_e, a)$  и «чужими»  $V_{eh}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a)$ ,  $V_{he}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a)$  изображениями соответственно [14–26, 49, 50]:

$$U(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a, \varepsilon) = V_{hh'}(\mathbf{r}_h, a, \varepsilon) + V_{ee'}(\mathbf{r}_e, a, \varepsilon) + V_{eh'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a, \varepsilon) + V_{he'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a, \varepsilon), \quad (5)$$

где:

$$V_{hh'}(\mathbf{r}_h, a, \varepsilon) = \frac{e^2\beta}{2\varepsilon_2 a} \left( \frac{a^2}{a^2 - r_h^2} + \varepsilon \right), \quad (6)$$

$$V_{ee'}(\mathbf{r}_e, a, \varepsilon) = -\frac{e^2\beta}{2\varepsilon_1 a} \frac{a^4}{r_e^2(r_e^2 - a^2)}, \quad (7)$$

$$V_{he'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a, \varepsilon) = \frac{e^2\beta}{2\varepsilon_2 a} \frac{a^2}{r_e \left| \mathbf{r}_h - (a/r_e)^2 \mathbf{r}_e \right|}, \quad (8)$$

$$V_{eh'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a, \varepsilon) = -\frac{e^2\beta}{2\varepsilon_1 a} \frac{a^2}{r_h \left| \mathbf{r}_e - (a/r_h)^2 \mathbf{r}_h \right|}. \quad (9)$$

В изучаемой модели сверхатома, в рамках вышеизложенных приближений, а также в приближении эффективной массы, с использованием системы триангулярных координат,  $r_e = |\mathbf{r}_e|$ ,  $r_h = |\mathbf{r}_h|$ ,  $r = |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|$  с началом в центре КТ, гамильтониан сверхатома (с пространственно разделёнными дыркой, движущейся в объёме КТ, и электроном, находящемся в диэлектрической матрице) принимает вид:

$$\begin{aligned} H(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, r, a) = & -\frac{\hbar^2}{2m_e^{(1)}} \left( \frac{\partial^2}{\partial r_e^2} + \frac{2}{r_e} \frac{\partial}{\partial r_e} + \frac{r_e^2 - r_h^2 + r^2}{r_e r} \frac{\partial^2}{\partial r_e \partial r} \right) - \quad (10) \\ & -\frac{\hbar^2}{2m_h} \left( \frac{\partial^2}{\partial r_h^2} + \frac{2}{r_h} \frac{\partial}{\partial r_h} + \frac{r_h^2 - r_e^2 + r^2}{r_h r} \frac{\partial^2}{\partial r_h \partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu_0} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \\ & + V_{eh}(r) + U(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a, \varepsilon) + V_e(\mathbf{r}_e) + V_h(\mathbf{r}_h) + E_g, \end{aligned}$$

где первые три члена являются операторами кинетической энергии электрона, дырки и экситона соответственно;  $E_g$  — ширина запрещённой зоны в полупроводнике с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2$ ;  $\mu_0 = m_e^{(1)} m_h / (m_e^{(1)} + m_h)$  — приведённая масса экситона (с пространственно разделёнными дыркой и электроном). В (10) энер-

гия поляризационного взаимодействия  $U(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a, \varepsilon)$  определяется с помощью формул (6)–(9), а энергия кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой  $V_{eh}(r)$  описывается формулой [28, 29]

$$V_{eh}(r) = -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} \right) \frac{e^2}{r}. \quad (11)$$

В гамильтониане (10) потенциалы  $V_h(\mathbf{r}_h)$  и  $V_e(\mathbf{r}_e)$  описывают движение квазичастиц с помощью модели бесконечно глубокой потенциальной ямы.

## 2.2. Вариационный расчёт энергии основного состояния сверхатома

С ростом радиуса  $a$  КТ (так, что  $a \gg a_{ex}^0$ ) сферическая поверхность раздела (КТ–матрица) переходит в плоскую поверхность раздела полупроводниковый материал с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2$ –матрица. В такой наносистеме экситон с пространственно разделёнными электроном и дыркой (дырка двигается в полупроводниковом материале, а электрон находится в матрице стекла) становится двумерным. При этом в сверхатоме электрон, локализованный над поверхностью (КТ–матрица), будет двумерным.

В потенциальную энергию гамильтониана (10), описывающего движение электрона в сверхатоме, содержащем в качестве ядра КТ большого радиуса  $a \gg a_{ex}^0$ , основной вклад вносит энергия кулоновского взаимодействия  $V_{eh}(r)$  (11) электрона с дыркой [28, 29]. Энергии взаимодействия дырки и электрона со своими  $V_{hh}(\mathbf{r}_h, a, \varepsilon)$  (6),  $V_{ee}(\mathbf{r}_e, a, \varepsilon)$  (7) и «чужими»  $V_{eh}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a, \varepsilon)$  (9),  $V_{he}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, a, \varepsilon)$  (8) изображениями дают существенно меньший вклад в потенциальную энергию гамильтониана (10). Этим вкладом в первом приближении можно пренебречь [28, 29]. При этом в потенциальной энергии гамильтониана (10) остаётся только энергия кулоновского взаимодействия (11) электрона с дыркой. Уравнение Шредингера с таким гамильтонианом описывает двумерный экситон с пространственно разделёнными электроном и дыркой (электрон двигается в матрице, а дырка находится в полупроводниковом материале с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2$ ), энергетический спектр которого принимает вид [55, 56]

$$E_n = -\frac{Ry_{ex}^0}{(n + (1/2))^2}, \quad Ry_{ex}^0 = \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^2}{4\varepsilon_1^2\varepsilon_2^2} \left( \frac{\mu_0}{m_0} \right) Ry_0, \quad (12)$$

где  $n = 0, 1, 2$  — главное квантовое число экситона,  $Ry_0 = 13,606$  эВ — постоянная Ридберга,  $m_0$  — масса электрона в вакууме. Боровский радиус такого двумерного экситона описывается формулой:

$$a_{\text{ex}}^0 = \frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{\hbar^2}{\mu_0 e^2}, \quad (13)$$

а энергия связи основного состояния двумерного экситона, согласно (12), определяется выражением:

$$E_{\text{ex}}^0 = -4Ry_{\text{ex}}^0. \quad (14)$$

Под энергией связи (14) основного состояния такого двумерного экситона подразумевается энергия, необходимая для распада связанного состояния электрона и дырки (в состоянии с  $n = 0$ ).

Для определения энергии основного состояния сверхатома (с пространственно разделёнными электроном и дыркой), содержащем КТ с радиусом  $a$ , используем вариационный метод. При выборе вариационной волновой функции экситона используем подход, аналогичный подходу, развитому в [20]. Вариационную радиальную волновую функцию основного состояния экситона (1s-состояния электрона и 1s-состояния дырки) в изучаемой наносистеме запишем в таком виде [28–30]:

$$\begin{aligned} \psi_0(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, r, a) = A \exp\left(-\frac{\mu(a)}{\mu_0} \frac{r}{a_{\text{ex}}^0}\right) \frac{(a^2 - r_h^2)(r_e^2 - a^2)}{a^2} \frac{r}{a} \times \\ \times \frac{|\mathbf{r}_e - (a/r_h)^2 \mathbf{r}_h| r_h}{a^2} \frac{|\mathbf{r}_h - (a/r_e)^2 \mathbf{r}_e| r_e}{a^2}, \end{aligned} \quad (15)$$

где  $A$  определяется из условия нормировки волновой функции экситона (15), а приведённая масса экситона  $\mu(a)$  является вариационным параметром.

С ростом радиуса  $a$  КТ (так, что  $a \gg a_{\text{ex}}^0$ ) в наносистеме возникает двумерный экситон. Это обстоятельство приводит к тому, что вариационная волновая функция экситона (15) содержит в себе собственную волновую функцию двумерного экситона Ваннье–Мотта [55, 56]. Кроме того, в вариационную функцию экситона (15) входят полиномы от  $r_e$  и  $r_h$ , дающие возможность устранить сингулярности в функционале  $E_0(a, \mu(a))$ .

Для определения вариационным методом энергии основного состояния сверхатома  $E_0(a, \varepsilon)$  запишем среднее значение гамильтониана (10) на волновых функциях (15) в следующем виде [28–30]:

$$\begin{aligned} E_0(a, \mu(a)) = \langle \psi_0(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, r, a) | H(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, r, a) | \psi_0(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, r, a) \rangle = \\ = \int_0^a dr_e \int_0^a dr_h \int_r^{r_e+r_h} dr r_e r_h r \psi_0(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, r, a) H(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, r, a) \psi_0(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h, r, a). \end{aligned} \quad (16)$$

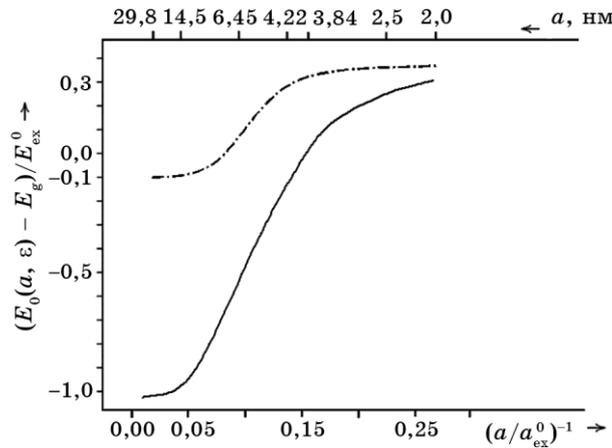
Расчёт зависимости полной энергии  $E_0(a)$  основного состояния

сверхатома ( $n_e = 1, l_e = m_e = 0; n_h = 1, l_h = m_h = 0$ ), (где  $n_e, l_e, m_e$  и  $n_h, l_h, m_h$  — главные, орбитальные и магнитные квантовые числа электрона и дырки соответственно) от радиуса КТ  $a$  получен в [28–30] путём минимизации функционала  $E_0(a, \mu(a))$  (16), при изменении радиуса КТ  $a$  в области

$$2,0 \leq a \leq 29,8 \text{ нм.} \tag{17}$$

При этом приведённая масса экситона  $\mu(a)$  в наносистеме слабо отличалась от приведённой массы экситона (с пространственно разделёнными дыркой и электроном)  $\mu_0 = 0,304m_0$  — на величину  $(\mu(a) - \mu_0) / \mu_0 \leq 0,18$  при изменении радиуса  $a$  КТ в интервале (17) [28–30]. Результаты вариационного расчёта энергии основного состояния сверхатома  $E_0(a, \varepsilon)$  (16) (см. рис. 1) получены в [28–30] для наносистемы, содержащей КТ ZnSe, синтезированные в матрице боросиликатного стекла, которая исследовалась в экспериментальных работах [43, 44].

В работе [43] исследовались оптические свойства образцов боросиликатного стекла, содержащих КТ ZnSe. Согласно рентгенографическим измерениям средние радиусы  $\bar{a}$  КТ ZnSe находились в диапазоне  $\bar{a} \approx 2,0\text{--}4,8$  нм. При этом значение  $\bar{a}$  соизмеримы с бо-



**Рис. 1.** Зависимости энергии  $E_0(a, \varepsilon) - E_g$  (16) (сплошная линия) и энергии связи основного состояния электрона  $E_{ex}(a, \varepsilon) - E_g$  (18) (пунктир) в сверхатоме от радиуса  $a$  КТ селенида цинка (в модели экситона с пространственно-разделёнными электроном и дыркой). Зависимость энергии основного состояния экситона  $E_0(a, \varepsilon) - E_g$  (штрих-пунктир) от радиуса  $a$  КТ ZnSe (в модели экситона, в которой электрон и дырка движутся в объёме КТ) [28]. Здесь  $E_g = 2,823$  эВ — ширина запрещённой зоны в монокристалле ZnSe,  $E_{ex}^0 = 1,5296$  эВ (14) и  $a_{ex}^0 = 0,573$  нм (13) — энергия связи основного состояния и боровский радиус двумерного экситона соответственно.

ровским радиусом экситона  $a_{\text{ex}} \approx 3,7$  нм в монокристалле ZnSe. При малых концентрациях КТ ( $x = 0,003\%$  и  $x = 0,06\%$ ) их взаимодействием можно пренебречь. Оптические свойства таких НС в основном определялись энергетическими спектрами электрона и дырки, локализованных вблизи сферической поверхности одиночных КТ, синтезированных в матрице стекла. В [43] обнаружен максимум (пик) спектра низкотемпературной люминесценции  $\bar{E} \cong 2,66$  эВ при температуре  $T = 4,5$  К в образцах с  $x = 0,06\%$ , который находился ниже потолка запрещённой зоны ( $E_g = 2,823$  эВ) монокристалла ZnSe. Сдвиг пика  $\bar{E}$  спектра низкотемпературной люминесценции, по отношению к ширине запрещённой зоны монокристалла ZnSe в коротковолновую область, равнялся  $\Delta\bar{E} = \bar{E} - E_g \cong -165$  мэВ.

Сравнивая энергию основного состояния экситона  $E_0(a, \varepsilon) - E_g$  (16) со значениями пика спектра люминесценции  $\Delta\bar{E} \cong -165$  мэВ, в [28, 29] получен средний радиус  $\bar{a}_0 \cong 4,22$  нм КТ ZnSe (см. рис. 1). Значение радиуса КТ  $\bar{a}_0$  может быть несколько завышенным, поскольку вариационный расчёт энергии основного состояния экситона может давать несколько завышенные значения энергии [57]. Найденное значение среднего радиуса  $\bar{a}_0$  КТ находилось в диапазоне средних радиусов ( $\bar{a} \approx 2,0-4,8$  нм) КТ ZnSe, исследованных в условиях экспериментов [43].

Следует отметить, что в энергию основного состояния сверхатома (16), содержащем КТ ZnSe с радиусами  $a \geq \bar{a}_0$ , основной вклад вносило среднее значение энергии кулоновского взаимодействия  $\bar{V}_{\text{eh}}(a, \varepsilon) = \langle \psi_0(r_e, r_h, r, a) | V_{\text{eh}}(r) | \psi_0(r_e, r_h, r, a) \rangle$  между электроном и дыркой. При этом среднее значение энергии взаимодействия электрона и дырки со своими и «чужими» изображениями,

$$\begin{aligned} & \bar{V}_{\text{ee}}(a, \varepsilon) + \bar{V}_{\text{hh}}(a, \varepsilon) + \bar{V}_{\text{eh}}(a, \varepsilon) + \bar{V}_{\text{he}}(a, \varepsilon) = \\ & = \langle \psi_0(r_e, r_h, r, a) | V_{\text{ee}}(r_e, a, \varepsilon) + V_{\text{hh}}(r_h, a, \varepsilon) + V_{\text{eh}}(r_e, r_h, a, \varepsilon) + \\ & \quad + V_{\text{he}}(r_e, r_h, a, \varepsilon) | \psi_0(r_e, r_h, r, a) \rangle, \end{aligned}$$

давало в энергию основного состояния атома (16) существенно меньший вклад [28–30]:

$$0,04 \leq |(V_{\text{ee}}(a, \varepsilon) + V_{\text{hh}}(a, \varepsilon) + V_{\text{eh}}(a, \varepsilon) + V_{\text{he}}(a, \varepsilon)) / \bar{V}_{\text{eh}}(a, \varepsilon)| \leq 0,12.$$

Таким образом, коротковолновый сдвиг  $\Delta\bar{E}$  пика спектра низкотемпературной люминесценции обусловлен перенормировкой энергии кулоновского взаимодействия  $V_{\text{eh}}(r)$  (11) электрона с дыркой, а также энергии поляризационного взаимодействия  $U(r_e, r_h, r, a, \varepsilon)$  (5) электрона и дырки со сферической поверхностью раздела (КТ–матрица), связанной с пространственным ограничением области квантования объёмом КТ [28–30]. При этом дырка движется в объёме КТ, а электрон локализован на внешней сферической поверхно-

сти раздела (КТ–матрица).

### 2.3. Энергия связи основного состояния сверхатома

Энергия связи основного состояния сверхатома (с пространственно разделёнными электроном и дыркой)  $E_{\text{ex}}(a, \varepsilon)$ , содержащего КТ ZnSe радиусом  $a$ , является решением радиального уравнения Шредингера с гамильтонианом, содержащем в энергии поляризационного взаимодействия  $U(r_e, r_h, r, a, \varepsilon)$  (5), в отличие от гамильтониана (10), только члены  $V_{\text{he}}(r_e, r_h, r, a, \varepsilon)$  (8) и  $V_{\text{eh}}(r_e, r_h, r, a, \varepsilon)$  (9), описывающие энергии взаимодействия дырки и электрона с «чужими» изображениями соответственно. Поэтому энергия связи основного состояния сверхатома  $E_{\text{ex}}(a, \varepsilon)$  определялась в [28, 29] таким выражением:

$$E_{\text{ex}}(a, \varepsilon) = E_0(a, \varepsilon) - \langle \psi_0(r_e, r_h, r, a) | (V_{\text{hh}}(r_h, a, \varepsilon) + V_{\text{ee}}(r_e, a, \varepsilon)) | \psi_0(r_e, r_h, r, a) \rangle, \quad (18)$$

где второе слагаемое в правой части уравнения описывает среднее значение энергий взаимодействия дырки и электрона со своими изображениями. Поскольку величины средних энергий взаимодействия дырки и электрона со своими изображениями вносят в (18) вклады с разными знаками, то они, в значительной степени, компенсируются между собой. Поэтому величины энергий связи основного состояния искусственного атома  $E_{\text{ex}}(a, \varepsilon)$  (18) слабо отличаются от соответствующих значений полной энергии основного состояния экситона  $E_0(a, \varepsilon)$  (16) [28, 29]. Величина такого отличия

$$\Delta = |(E_{\text{ex}}(a, \varepsilon) - E_0(a, \varepsilon)) / E_{\text{ex}}(a, \varepsilon)|$$

меняется в пределах  $\Delta \leq 4\%$ , при изменении радиусов  $a$  КТ в интервале  $3,84 \leq a \leq 8,2$  нм (см. рис. 1).

Из рисунка 1 (полученного в [28, 29]), на котором приведены зависимости полной энергии  $E_0(a, \varepsilon)$  (16) и энергии связи  $E_{\text{ex}}(a, \varepsilon)$  (18) основного состояния сверхатома (с пространственно разделёнными электроном и дыркой), содержащем КТ ZnSe радиусом  $a$  следует, что связанные состояния электронно-дырочной пары возникают вблизи сферической поверхности раздела КТ–матрица, начиная со значения критического радиуса КТ  $a \geq a_c^{(1)} \cong 3,84$  нм [28, 29]. При этом дырка локализована вблизи внутренней поверхности КТ, а электрон локализован на внешней сферической поверхности раздела (КТ–матрица). Состояния электронно-дырочной пары, начиная с радиуса КТ  $a \geq a_c^{(1)}$  находятся в области отрицательных энергий (отсчитанных от потолка запрещённой зоны  $E_g$  монокристалла ZnSe),

что соответствует связанному состоянию электрона и дырки. В этом случае энергия кулоновского взаимодействия  $V_{eh}(r)$  (11) между электроном и дыркой, а также энергия поляризационного взаимодействия  $U(r_e, r_h, r, a, \varepsilon)$  (5) электрона и дырки со сферической поверхностью раздела КТ–матрица преобладают над энергией размерного квантования электрона и дырки в изучаемой НС. Таким образом, в [28, 29] установлено, что возникновение сверхатома носит пороговый характер, и, возможно, лишь начиная с радиуса КТ  $a \geq a_c^{(1)} \cong 3,84$  нм.

С ростом радиуса  $a$  КТ наблюдалось увеличение полной энергии  $|E_0(a, \varepsilon)|$  (16), а также энергии связи  $|E_{ex}(a, \varepsilon)|$  (18) основного состояния сверхатома (с пространственно разделёнными электроном и дыркой). В интервале радиусов

$$4,0 \leq a \leq 29,8 \text{ нм} \quad (19)$$

энергия связи  $|E_{ex}(a, \varepsilon)|$  (18) основного состояния сверхатома существенно превышает (в 4,1–76,2 раз) значение энергии связи экситона  $E_{ex}^0 \approx 21,07$  мэВ в монокристалле ZnSe [28, 29]. Начиная с радиуса КТ  $a \geq a_c^{(2)} \cong 29,8$  нм, полная энергия (16), а также энергия связи (18) основного состояния сверхатома асимптотически следуют к значению  $E_{ex}^0 = -1,5296$  эВ, характеризующему энергию связи основного состояния двумерного экситона (с пространственно разделёнными электроном и дыркой) (см. рис. 1).

Полученные в [28, 29] значения полной энергии основного состояния сверхатома  $E_0(a, \varepsilon)$  (16) в наносистеме удовлетворяют неравенству

$$(E_0(a, \varepsilon) - E_g) \ll \Delta V(a), \quad (20)$$

где  $\Delta V(a)$  глубина потенциальной ямы для электрона в КТ. Для широкого класса полупроводников  $A_2B_6$  КТ в области размеров  $a \geq a_{ex}^{(0)}$  величина  $\Delta V(a) = (2,3 - 2,5)$  эВ [44]. Выполнение условия (20) даёт, по-видимому, возможность при получении полной энергии (16), а также энергии связи (18) основного состояния сверхатома не учитывать влияние сложной структуры валентной зоны КТ на значения полной энергии (16) и энергии связи (18).

Эффект существенного увеличения энергии связи  $|E_{ex}(a, \varepsilon)|$  (18) основного состояния сверхатома согласно формулам (5)–(9), (11), (12)–(14), (16), (18) определяется, в основном, двумя факторами [28, 29]: 1) существенным увеличением энергии кулоновского взаимодействия  $|V_{eh}(r)|$  (11) электрона с дыркой (эффект «диэлектрического усиления» [48]); 2) пространственным ограничением области квантования объёмом КТ, при этом с увеличением радиуса  $a$  КТ, начиная с радиуса КТ  $a \geq a_c^{(2)} \cong 52a_{ex}^{(0)} \cong 29,8$  нм сверхатом становится

ся двумерным с энергией связи основного состояния  $E_{\text{ex}}^0$  (14), значение которой почти на два порядка превышает энергию связи экситона  $E_{\text{ex}}$  в монокристалле ZnSe.

Эффект «диэлектрического усиления» обусловлен тем, что в случае, когда диэлектрическая проницаемость матрицы  $\epsilon_1$  значительно меньше, чем диэлектрическая проницаемость КТ  $\epsilon_2$ , существенную роль во взаимодействии между электроном и дыркой в сверхатоме играет поле, создаваемое этими квазичастицами в матрице. При этом взаимодействие между электроном и дыркой в сверхатоме оказывается значительно больше, чем в полупроводнике с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_2$  [48].

#### 2.4. Сравнение двух квазинульмерных моделей наносистем: сверхатома и квантовой точки, в объёме которой движутся электрон и дырка

В работе [17] для НС, исследуемой в [43], изучалась модель экситона, в которой электрон и дырка движутся в объёме КТ ZnSe. Вариационным методом, в рамках модифицированного метода эффективной массы, в [17] получена зависимость энергии основного состояния экситона  $E_0(a, \epsilon)$  от радиуса  $a$  КТ в интервале (18) (рис. 1). Показано, что с ростом радиуса  $a$ , начиная с  $a \geq a_c = 3,90 \tilde{a}_{\text{ex}}^0 = 1,45$  нм, в объёме КТ возникал объёмный экситон с энергией связи

$$\tilde{E}_{\text{ex}}^0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu(\tilde{a}_{\text{ex}}^0)^2} \quad (21)$$

равной  $|\tilde{E}_{\text{ex}}^0| = 21,07$  мэВ (тут  $\mu = 0,132m_0$  и  $\tilde{a}_{\text{ex}}^0 = 3,7$  нм — приведённая масса и боровский радиус экситона в ZnSe, который содержался в объёме КТ, соответственно). Под объёмным экситоном в КТ подразумевался экситон, структура которого (приведённая масса, боровский радиус, энергия связи) в КТ не отличалась от таковой структуры экситона в полупроводниковом материале. С увеличением радиуса  $a$  (так, что  $a \geq a_c$ ) энергия основного состояния экситона  $E_0(a)$  асимптотически следует к энергии связи объёмного экситона (21) (см. рис. 1). Таким образом, с помощью модели экситона (в которой электрон и дырка движутся в объёме КТ) невозможно интерпретировать механизм возникновения пика спектра люминесценции  $\Delta\bar{E} \cong -165$  мэВ НС [43].

Из сравнения зависимостей энергии основного состояния  $E_0(a)$  экситона в наносистеме [43], полученных с использованием двух моделей экситона [28, 29] (см. рис. 1) — модели, в которой электрон и дырка движутся в объёме КТ ZnSe [17] (модель  $I$ ), а также модели сверхатома, в которой дырка движется в объёме КТ, а электрон локализован в матрице стекла вблизи сферической поверхности КТ

(модель  $II$ ), — следует, что: в модели  $I$  с увеличением радиуса КТ  $a$ , начиная с  $a \geq a_c \cong 14,5$  нм, энергия основного состояния экситона  $E_0(a)$  асимптотически следует к энергии связи объёмного экситона  $\tilde{E}_{ex}^0 \cong -21,07$  мэВ (21); в модели  $II$  с ростом радиуса КТ  $a$ , начиная с  $a \geq a_c^{(2)} \cong 29,8$  нм, энергия основного состояния экситона (16) также асимптотически следует к значению  $E_{ex}^0 = -1,5296$  эВ (14) (характеризующему энергию связи основного состояния двумерного экситона (с пространственно разделёнными электроном и дыркой)), которое лежит существенно ниже по сравнению со значением  $\tilde{E}_{ex}^0 \cong -21,07$  мэВ.

Таким образом, предложенная нами в [28, 29] модель сверхатома позволила интерпретировать механизм возникновения пика спектра люминесценции  $\Delta E \cong -165$  мэВ наносистемы, полученного в экспериментальной работе [43].

### 3. О ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОБНАРУЖЕНИЯ СВЕРХАТОМОВ

Образование сверхатомов (макроскопических локальных состояний носителей заряда (электронов и дырок) вблизи сферических поверхностей раздела сред) представляет особый интерес для физики НС. Разработаны разнообразные методы получения наночастиц различных веществ [1, 2, 14–16], которые позволяют контролировать размер наночастиц в пределах от нескольких ангстрем до макроскопических величин (порядка десятков нм). Во многих случаях форма наночастиц близка к сферической. В последние годы возрастает интерес к изучению электронных состояний в НС с размерами наночастиц  $a$  вплоть до  $\approx 1$ –10 нм. Наночастицы в ряде случаев можно рассматривать как сверхатомы [28, 29]. Такие размеры  $a$  наночастиц (которые выступают в качестве ядер сверхатомов) сравнимы с характерными размерами объёмных или поверхностных состояний в целом ряде веществ, в частности, полупроводниках. В этих условиях становится существенным влияние границы наночастицы на её электронный спектр. Это может быть обусловлено размерными квантовыми эффектами, связанными как с чисто пространственным ограничением области квантования, так и с поляризационным взаимодействием носителя заряда с поверхностью наночастицы [14–26]. Такие изменения наблюдались в электронных спектрах наночастиц ряда полупроводников в диэлектрических средах [53, 54], а также в фотохимических поверхностных реакциях в коллоидных растворах [53, 54]. Уменьшение в плотных парах подвижности электронов связывалось в [54] с их локализацией на макрокластерах, а сверхатомы рассматривались как возможные источники излучения космической пыли [53, 54].

Проведённый нами анализ показывает, что в НС возможно суще-

ствование искусственных атомов. В изучаемой нами модели сферическая наночастица (полупроводниковая или диэлектрическая, выступающая в качестве ядра сверхатома), содержащая  $\geq 10^2$  атомов, т.е. с радиусом  $a \geq 2,5$  нм, будет обладать свойствами массивного материала [14–26, 28–37]. В такой наночастице её оптические параметры (диэлектрическая проницаемость, ширина запрещённой зоны и др.) будут такими же, как и в массивном материале [28–37]. Поэтому в рамках рассмотренной модели НС макроскопические локальные одночастичные состояния носителей заряда могут возникать (т.е. образовывать сверхатом) лишь вблизи наночастиц с размерами  $a \geq a_c \geq 2,5$  нм. При этом одночастичные состояния, локализованные на внешней поверхности наночастиц, возможны при концентрации в матрице носителей заряда одного знака  $n_e \approx 10^{14}–10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Эти значения величин средней плотности носителей заряд  $n_e$  являются типичными для целого ряда полупроводников [1–5]. Таким образом, в полупроводниковых матрицах возможно возникновение сверхатомов, в качестве ядер в которых выступают полупроводниковые (металлические или диэлектрические) наночастицы.

Масштаб энергий рассмотренных состояний носителей заряда в таких сверхатомах имеет порядок от десятков мэВ до 1,5 эВ [28–30]. Эти значения энергии близки к энергиям связи экситона большого радиуса, а также состояний электронов и дырок, связанных на различных локальных центрах в полупроводниках. Поэтому изучение электронных состояний в искусственных атомах находится в пределах тех же экспериментальных возможностей, которые необходимы для исследования экситонов Ваннье–Мотта и локальных состояний электронов и дырок в полупроводниковых кристаллах при низких и даже комнатных температурах [1–5].

В связи с этим заметим, что при таких энергиях связи необходимо использовать значения диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  на частотах, соответствующим энергиям связи определённого состояния (однако, вдали от резонансов, где справедливо проведённое рассмотрение). Энергия связи носителей заряда в сверхатоме, при этом, может как возрастать, так и уменьшаться. Поэтому, необходимо согласованное определение энергии связи с учётом зависимостей диэлектрических проницаемостей  $\varepsilon(\omega)$  от частоты  $\omega$  (что выходит за рамки простых оценок, которыми мы здесь ограничиваемся).

В заключение кратко обсудим возможные физические эффекты, для которых актуальны полученные результаты. В предложенной нами [27–30] модели водородоподобного сверхатома, локализованный над поверхностью КТ электрон является валентным. В квазиатомных структурах такой внешний валентный электрон может принимать участие в различных физических процессах, аналогично атомным валентным электронам в атомных структурах. При сближении двух водородоподобных искусственных атомов, начи-

ная с некоторого критического расстояния  $D_c$  между поверхностями КТ, которое будет меньше величины двух боровских радиусов экситона  $a_{ex}$  в сверхатоме, атомные орбитали двух валентных электронов перекрываются и образуют ковалентную связь. В результате возникает квазимолекула [27–30].

Из таких сверхатомов возможно построение квазимолекул, а также квазикристаллов (или сверхкристаллов) [27–30]. Очень важно, что в таких квазикристаллах существует возможность управлять периодом и симметрией «сверхкристаллической» решётки. В результате можно синтезировать квазикристаллы (квазиодномерные и квазидвумерные), обладающие наперёд заданными физическими (оптическими, электрическими и др.) и химическими (типы химических связей, фотохимические и окислительные процессы, катализ, адсорбция) свойствами. Это обстоятельство, по-видимому, позволит моделировать и исследовать физические и химические эффекты, которые трудно реализовать в природных твёрдых телах. Например, такие как: вигнеровская кристаллизация электронного газа малой плотности, металлическая связь между сверхатомами, которая может образовывать квазимолекулу (состоящую из КТ, соединённых между собой посредством металлической связи), исследования электронно-дырочной (экситонной и биекситонной) жидкости, а также способность сверхатомов образовывать множество новых химических соединений с уникальными свойствами.

В рассмотренных моделях [1, 2, 28–30] искусственные атомы обладают способностью присоединять на свои электронные орбитали  $N$  электронов (где  $N$  может меняться от одного до нескольких десятков). При этом сверхатомы будут  $N$ -валентными. Такой новый эффект вызывает высокую химическую активность и открывает новые возможности сверхатомов, связанные с их сильными окислительными свойствами, возможностью существенного увеличения интенсивности протекания фотохимических реакций в процессе катализа и адсорбции, а также с их способностью образовывать множество новых химических соединений с уникальными свойствами (в частности квазимолекулы и квазикристаллы (квазиодномерные и квазидвумерные)). Такие многочастичные эффекты могут быть связаны с локализацией многих зарядов на полупроводниковой (металлической или диэлектрической) наночастице в НС [31–36]. В частности, для зарядов одного знака из-за кулоновского отталкивания такая локализация может происходить лишь на наночастицах с размером  $a > a_c^n$  (где  $n$  — зарядный критический радиус  $a_c^n$ , который монотонно растёт с ростом числа зарядов  $n$ ). Таким образом, возможно существование квазидвумерных многоэлектронных сферических наносистем (т.е. гигантских сверхатомов), начинающая с однозарядных при  $a > a_c$  до многоэлектронных над плоской

поверхностью [31–36, 39, 40]. Такие многочастичные эффекты могут иметь место на наночастицах, синтезированных в полупроводниковых матрицах, где в таких процессах могут участвовать носители разных знаков [28–30]. В случае, когда для носителей заряда одного знака существуют условия для проникновения внутрь объёма наночастицы, а для других нет, возможно образование макроскопических многоэлектронных сверхатомов (подобных кластерным атомам [39, 40]), способных удерживать на орбитах большое число электронов. Таким образом, искусственные атомы обладают рядом свойств, по-видимому, присущих квазинульмерным НС, вызванных, в основном, влиянием поверхностных эффектов, в частности наличием поверхности раздела (КТ–диэлектрическая (полупроводниковая) матрица).

Наиболее простыми методами обнаружения и изучения рассматриваемых состояний носителей заряда в сверхатомах, в качестве ядер в которых выступают полупроводниковые (металлические или диэлектрические) наночастицы, помещённые в полупроводниковые матрицы, могут быть исследования межзонного поглощения света с образованием одного из носителей заряда в связанном состоянии. Благодаря сильному различию в энергиях связи и критических размерах для разных носителей энергия кванта для таких переходов меньше ширины запрещённой зоны КТ, поскольку в таком процессе имеются условия для локализации только одного из носителей. Зависимость энергетического спектра носителей заряда от размера наночастицы  $a$  и её пороговый характер дают возможность селективировать методами лазерной спектроскопии наночастицы в полупроводниковых (диэлектрических) матрицах.

Полупроводниковые (металлические или диэлектрические) наночастицы со связанными носителями заряда (т.е. сверхатомы) представляют собой интересный объект в различных областях физических явлений и возможных технических применениях. Например, при определённых условиях на плотность числа наночастиц и их размеры в полупроводниковых матрицах локализация носителей заряда одного знака может приводить либо к инвертированию типа проводимости, либо к образованию зоны локальных состояний, аналогичной обычной примесной зоне [31–36]. НС, содержащие сверхатомы в определённых условиях, могут обладать как полупроводниковыми, так и диэлектрическими свойствами. Можно предположить, что с уменьшением концентрации носителей в полупроводниковой матрице, содержащей наночастицы с  $\epsilon_2 > \epsilon_1$  (т.е. сверхатомы), локализация над поверхностью наночастиц будет препятствовать их участию в проводимости, и такая НС может испытывать фазовый переход в непроводящее состояние, аналогичный переходу Мотта (при этом подвижность носителей, участвующих в локализованном вокруг наночастицы движении, сохраняет-

ся) [27–36]. Очевидно, на такой переход можно влиять постоянным и переменным электрическим и магнитным полями, деформируя и изменяя размеры локализации носителей зарядов. Обнаруженные в сверхатоме особенности локальных зарядовых состояний, связанные с зависимостью их энергии связи от размеров наночастиц, и в частности существование критического размера наночастицы, могут представлять интерес для разработки новых методов спектроскопического контроля степени дисперсности сред. Особый интерес разработка таких новых спектроскопических методов может представлять для контроля образования зародышей новой фазы при радиационных или тепловых воздействиях на многокомпонентные наноматериалы [1–5].

В НС материалах существенную роль на формирование их свойств оказывают квантовые размерные эффекты. Эти эффекты кардинально влияют на формирование поверхностных слоёв фрактальных агрегатов, состоящих из наночастиц, зёрен, кластеров или нанопленок, размер которых не превышает 10–5 нм [6, 7]. Такие НС материалы (которые в ряде случаев можно считать искусственными атомами) являются высокоэффективными катализаторами. Наноматериалы, состоящие из сверхатомов, в качестве ядер, в которых выступают наночастицы (металла, полупроводника или диэлектрика), а также из фуллеренов, являются сильно поглощающими наносистемами в широком диапазоне длин волн (от инфракрасной до ультрафиолетовой, включая также и видимую область) [15–26, 49, 50]. Квантовые размерные эффекты также формируют специфику кинетики фотохимических процессов на поверхностях межфазных границ (наночастица–матрица, наночастица–полимер, фуллерен–матрица). Именно границы между фазами ответственны за протекание таких важных фотохимических процессов, как адсорбция и катализ [6, 7].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре обобщены результаты исследований по теоретической спектроскопии сверхатома (с пространственно разделёнными электроном и дыркой).

Эффект существенного увеличения энергии связи электрона в сверхатомах [28, 29] позволяет экспериментально обнаружить существование таких сверхатомов при комнатных температурах и будет стимулировать экспериментальные исследования НС, содержащих сверхатомы, которые можно использовать в качестве активной области нанолазеров, работающих на экситонных переходах. Из сверхатомов возможно построение квазимолекул и квазикристаллов [27–30]. В таких квазикристаллах существует возможность управлять периодом и симметрией «сверхкристалличе-

ской» решётки. В результате можно синтезировать квазикристаллы (квазиодномерные и квазидвумерные), обладающие заданными физическими и химическими свойствами. Это позволит моделировать и исследовать физические и химические эффекты, которые трудно реализовать в природных твёрдых телах. Искусственные атомы [1, 2, 28–30] обладают способностью присоединять на свои электронные орбитали  $N$  электронов (где  $N$  может меняться от одного до нескольких десятков). Этот новый эффект вызывает высокую химическую активность и открывает новые возможности сверхатомов, связанные с их сильными окислительными свойствами, возможностью существенного увеличения интенсивности протекания фотохимических реакций в процессе катализа и адсорбции, а также с их способностью образовывать множество новых соединений с уникальными свойствами (в частности квазимолекулы и квазикристаллы (квазиодномерные и квазидвумерные)).

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Андриюшин, А. А. Быков, *Успехи физ. наук*, **154**, № 1: 123 (1988).
2. H. Watanabe and T. Inoshita, *Optoelectron. Device Techol.*, **1**: 33 (1986).
3. Ж. И. Алферов, *Успехи физ. наук*, **32**, № 1: 3 (1998).
4. Н. Н. Леденцов, В. М. Устинов, Ж. И. Алферов, *Физика и техника полупроводников*, **32**, № 4: 385 (1998).
5. Ж. И. Алферов, *Успехи физ. наук*, **172**, № 9: 1068 (2002).
6. А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. Л. Карбовский, *Кластерные и наноструктурные материалы. Т. 2* (Киев: Академперіодика: 2001).
7. А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. И. Лысов, *Кластерные и наноструктурные материалы. Т. 1* (Киев: Академперіодика: 2002).
8. П. П. Горбик, А. А. Дадыкин, И. В. Дубровин, *Химия, физика и технология поверхности*, вып. 11, 12: 261 (2006).
9. П. П. Горбик, А. А. Дадыкин, И. В. Дубровин, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології*, **1**, № 2: 475 (2003).
10. П. П. Горбик, А. А. Дадыкин, И. В. Дубровин, *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**, № 3: 552 (2004).
11. S. V. Kondratenko, Yu. N. Kozyrev, and A. G. Naumovets, *J. Mater. Sci.*, **46**: 5737 (2011).
12. Ю. М. Козирев, М. Т. Картель, М. Ю. Рубежанська, *Доповіди НАНУ*, **1**: 71 (2010).
13. С. В. Кондратенко, О. В. Вакуленко, А. Г. Наумовець, *Укр. физ. журн.*, **55**, № 4: 381 (2010).
14. S. I. Pokutnyi, *Phys. Express*, **1**, No. 3: 158 (2011).
15. S. I. Pokutnyi, *J. Nanoscienc. Lett.*, **1**, No. 3: 191 (2011).
16. С. И. Покутний, *Физика и техника полупроводников*, **44**, No. 4: 507 (2010).
17. С. И. Покутний, *Физика и техника полупроводников*, **46**, No. 2: 174 (2012).
18. S. I. Pokutnyi, *Ukr. J. Phys. Rev.*, **3**, No. 1: 46 (2006).
19. А. П. Шпак, С. И. Покутний, *Успехи физики металлов*, **6**, № 2: 105 (2005).
20. С. И. Покутний, *Физика и техника полупроводников*, **41**, № 11: 1341

- (2007).
21. А. П. Шпак, С. И. Покутний, *Успехи физики металлов*, **6**, No. 2: 105 (2005).
  22. А. П. Шпак, С. И. Покутний, В. Р. Уваров, *Успехи физики металлов*, **8**, No. 2: 157 (2007).
  23. А. П. Шпак, С. И. Покутний, В. Р. Уваров, *Успехи физики металлов*, **8**, No. 1: 1 (2007).
  24. А. П. Шпак, С. И. Покутний, В. Р. Уваров, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, No. 4: 459 (2008).
  25. С. И. Покутний, *Металлофиз. новейшие технол.*, **32**, No. 4: 724 (2010).
  26. С. И. Покутний, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, No. 6: 743 (2012).
  27. S. I. Pokutnyi, *Phys. Express*, **2**, No. 1: 20 (2012).
  28. С. И. Покутний, *Журнал технической физики*, **39**, No. 3: 233 (2013).
  29. С. И. Покутний, *Физика и техника полупроводников*, **47**, No. 6: 780 (2013); С. И. Покутний, *Физика и техника полупроводников*, **47**, No. 12: 1653 (2013).
  30. S. I. Pokutnyi, *J. Nanostruct. Chem.*, **1**, No. 5: 202 (2013).
  31. Н. А. Ефремов, С. И. Покутний, *Физ. твердого тела*, **27**, № 1: 48 (1985).
  32. Н. А. Ефремов, С. И. Покутний, *Физ. твердого тела*, **32**, № 10: 2921 (1990).
  33. Н. А. Ефремов, С. И. Покутний, *Физ. твердого тела*, **33**, № 10: 2845 (1991).
  34. S. I. Pokutnyi, *phys. stat. sol. (b)*, **165**, No. 1: 109 (1991).
  35. S. I. Pokutnyi, *phys. stat. sol. (b)*, **172**, No. 2: 573 (1992).
  36. С. И. Покутний, *Физ. твердого тела*, **35**, № 2: 257 (1993).
  37. С. И. Покутний, *ФТП*, **31**, № 12: 1443 (1997).
  38. А. В. Двуреченский, А. И. Якимов, *Физика и техника полупроводников*, **35**, № 9: 1143 (2001).
  39. A. I. Yakimov, N. P. Stepina, A. V. Dvurechenskii, A. I. Nikiforov, and A. V. Nenashev, *Semicond. Sci. Technol.*, **15**: 1125 (2000).
  40. Yu. N. Kulchin and V. P. Dzyuba, *Quantum Electr.*, **38**, No. 2: 154 (2008).
  41. Yu. N. Kulchin and V. P. Dzyuba, *Techn. Phys. Lett.*, **36**, No. 21: 1 (2010).
  42. Yu. N. Kulchin and V. P. Dzyuba, *Pacific Science Rev.*, **12**, No. 1: 102 (2010).
  43. Н. В. Бондарь, М. С. Бродин, *Физика и техника полупроводников*, **44**, № 7: 915 (2010).
  44. В. Я. Грабовскис, Я. Я. Дзенис, А. И. Екимов, *Физ. твердого тела*, **31**, № 1: 272 (1989).
  45. А. О. Podolian and Yu. N. Kozurev, *Adv. Mater. Research*, **276**: 159 (2011).
  46. V. S. Lysenko, Yu. V. Gomeniuk, and Yu. N. Kozurev, *Phys. Rev. B*, **86**: 115425 (2011).
  47. Ю. Н. Козырев, М. Ю. Рубежанская, А. А. Чуйко, *Структурные особенности эпитаксиальных гетероструктур с квантовыми точками Ge на Si* (Киев: Институт химии поверхности НАН Украины: 2004).
  48. Л. В. Келдыш, *Письма в ЖЭТФ*, **29**, № 11: 776 (1979).
  49. S. I. Pokutnyi, *J. Appl. Phys.*, **96**, No. 2: 11115 (2004).
  50. S. I. Pokutnyi, *Phys. Lett. A*, **342**: 347 (2005).
  51. S. I. Pokutnyi, *J. Appl. Chem.*, **1**, No. 1: 5 (2013).
  52. S. I. Pokutnyi and P. P. Gorbyk, *Optics*, **2**, No. 4: 47 (2013).
  53. Э. А. Манькин, *Письма в ЖТФ*, **43**, № 3: 172 (2008).
  54. P. Krebs, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, No. 3: 211 (2004).
  55. В. Л. Гинзбург, В. В. Келле, *Письма в ЖЭТФ*, **17**: 428 (1973).

56. Ю. Е. Лозовик, В. Н. Нишанов, *Физ. твердого тела*, **18**: 3267 (1976).  
 57. А. Б. Мигдал, *Качественные методы в квантовой теории* (Москва: Наука: 1975).

## REFERENCES

1. E. A. Andryushin and A. A. Bykov, *Phys. Uspekhi*, **154**, No. 1: 123 (1988) (in Russian).
2. H. Watanabe and T. Inoshita, *Optoelectron. Device Techol.*, **1**: 33 (1986).
3. Zh. I. Alferov, *Phys. Uspekhi*, **32**, No. 1: 3 (1998) (in Russian).
4. N. N. Ledentsov, V. M. Ustinov, and Zh. I. Alferov, *Semiconductors*, **32**, No. 4: 385 (1998).
5. Zh. I. Alferov, *Phys. Uspekhi*, **172**, No. 9: 1068 (2002) (in Russian).
6. A. P. Shpak, Yu. A. Kunitskiy, and V. L. Karbovskiy, *Klasternye i Nanostrukturnye Materialy. T. 2* [Cluster and Nanostructured Materials. Vol. 2] (Kiev: Akademperiodika: 2002) (in Russian).
7. A. P. Shpak, Yu. A. Kunitskiy, and V. L. Karbovskiy, *Klasternye i Nanostrukturnye Materialy. T. 1* [Cluster and Nanostructured Materials. Vol. 1] (Kiev: Akademperiodika: 2001) (in Russian).
8. P. P. Gorbik, A. A. Dadykin, and I. V. Dubrovin, *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, Iss. 11, 12: 261 (2006) (in Russian).
9. P. P. Gorbik, A. A. Dadykin, and I. V. Dubrovin, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **1**, No. 2: 475 (2003) (in Russian).
10. P. P. Gorbik, A. A. Dadykin, and I. V. Dubrovin, *Physics and Chemistry of a Solid State*, **5**, No. 3: 552 (2004).
11. S. V. Kondratenko, Yu. N. Kozyrev, and A. G. Naumovets, *J. Mater. Sci.*, **46**: 5737 (2011).
12. Yu. N. Kozyrev, M. T. Kartel', and M. Yu. Rubezhanska, *Dopovidi NANU*, **1**: 71 (2010) (in Ukrainian).
13. S. V. Kondratenko, O. V. Vakulenko, and A. G. Naumovets', *Ukr. J. Phys.*, **55**, No. 4: 381 (2010) (in Ukrainian).
14. S. I. Pokutnyi, *Phys. Express*, **1**, No. 3: 158 (2011).
15. S. I. Pokutnyi, *J. Nanoscienc. Lett.*, **1**, No. 3: 191 (2011).
16. S. I. Pokutnyi, *Semiconductors*, **44**, No. 4: 488 (2010).
17. S. I. Pokutnyi, *Semiconductors*, **46**, No. 2: 165 (2012).
18. S. I. Pokutnyi, *Ukr. J. Phys. Rev.*, **3**, No. 1: 46 (2006).
19. A. P. Shpak and S. I. Pokutnyi, *Uspehi Fiz. Met.*, **6**, No. 2: 105 (2005) (in Russian).
20. S. I. Pokutnyi, *Semiconductors*, **41**, No. 11: 1341 (2007).
21. A. P. Shpak and S. I. Pokutnyi, *Uspehi Fiz. Met.*, **6**, No. 2: 105 (2005) (in Russian).
22. A. P. Shpak, S. I. Pokutnyi, and V. N. Uvarov, *Uspehi Fiz. Met.*, **8**, No. 2: 157 (2007) (in Russian).
23. A. P. Shpak, S. I. Pokutnyi, and V. N. Uvarov, *Uspehi Fiz. Met.*, **8**, No. 1: 1 (2007) (in Russian).
24. A. P. Shpak, S. I. Pokutnyi, and V. N. Uvarov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**, No. 4: 459 (2008) (in Russian).
25. S. I. Pokutnyi, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **32**, No. 4: 724 (2010) (in Rus-

- sian).
26. S. I. Pokutnyi, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 6: 743 (2012) (in Russian).
  27. S. I. Pokutnyi, *Phys. Express*, **2**, No. 1: 20 (2012).
  28. S. I. Pokutnyi, *Techn. Phys. Lett.*, **39**, No. 3: 233 (2013).
  29. S. I. Pokutnyi, *Semiconductors*, **47**, No. 6: 780 (2013);  
S. I. Pokutnyi, *Semiconductors*, **47**, No. 12: 1653 (2013).
  30. S. I. Pokutnyi, *J. Nanostruct. Chem.*, **1**, No. 5: 202 (2013).
  31. N. A. Efremov and S. I. Pokutnyi, *Solid State Physics*, **27**, No. 1: 27 (1985).
  32. N. A. Efremov and S. I. Pokutnyi, *Solid State Physics*, **32**, No. 10: 2911 (1990).
  33. N. A. Efremov and S. I. Pokutnyi, *Solid State Physics*, **33**, No. 10: 2841 (1991).
  34. S. I. Pokutnyi, *phys. stat. sol. (b)*, **165**, No. 1: 109 (1991).
  35. S. I. Pokutnyi, *phys. stat. sol. (b)*, **172**, No. 2: 573 (1992).
  36. S. I. Pokutnyi, *Solid State Physics*, **35**, No. 2: 244 (1993).
  37. S. I. Pokutnyi, *Semiconductors*, **31**, No. 12: 1430 (1997).
  38. A. V. Dvurechenskii and A. I. Yakimov, *Semiconductors*, **35**, No. 9: 1143 (2001).
  39. A. I. Yakimov, N. P. Stepina, A. V. Dvurechenskii, A. I. Nikiforov, and  
A. V. Nenashev, *Semicond. Sci. Technol.*, **15**: 1125 (2000).
  40. Yu. N. Kulchin and V. P. Dzyuba, *Quantum Electr.*, **38**, No. 2: 154 (2008).
  41. Yu. N. Kulchin and V. P. Dzyuba, *Techn. Phys. Lett.*, **36**, No. 21: 1 (2010).
  42. Yu. N. Kulchin and V. P. Dzyuba, *Pacific Science Rev.*, **12**, No. 1: 102 (2010).
  43. N. V. Bondar' and M. S. Brodyn, *Semiconductors*, **44**, No. 7: 915 (2010).
  44. V. Ya. Hrabovskis, Ya. Ya. Dzenis, and A. I. Ekimov, *Solid State Physics*, **31**,  
No. 1: 272 (1989).
  45. A. O. Podolian and Yu. N. Kozyrev, *Adv. Mater. Research*, **276**: 159 (2011).
  46. V. S. Lysenko, Yu. V. Gomeniuk, and Yu. N. Kozyrev, *Phys. Rev. B*, **86**: 115425  
(2011).
  47. Yu. N. Kozyrev, M. Yu. Rubezhanskaya, and A. A. Chuyko, *Strukturnyye Oso-  
bennosti Epitaksialnykh Geterostruktur s Kvantovymi Tochkami Ge na Si*  
[Structural Features of Epitaxial Heterostructures with Quantum Dots Ge on  
Si] (Kiev: Institut Khimii Poverkhnosti NAN Ukrainy: 2004) (in Russian).
  48. L. V. Keldysh, *JETP Letters*, **29**, No. 11: 754 (1979).
  49. S. I. Pokutnyi, *J. Appl. Phys.*, **96**, No. 2: 11115 (2004).
  50. S. I. Pokutnyi, *Phys. Lett. A*, **342**: 347 (2005).
  51. S. I. Pokutnyi, *J. Appl. Chem.*, **1**, No. 1: 5 (2013).
  52. S. I. Pokutnyi and P. P. Gorbyk, *Optics*, **2**, No. 4: 47 (2013).
  53. E. A. Manykin, *Techn. Phys. Lett.*, **34**, No. 3: 172 (2008).
  54. P. Krebs, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, No. 3: 211 (2004).
  55. V. L. Hinzburg and V. V. Kelle, *JETP Letters*, **17**: 404 (1973).
  56. Yu. E. Lozovik and V. N. Nishanov, *Solid State Physics*, **18**: 3224 (1976).
  57. A. B. Migdal, *Kachestvennyye Metody v Kvantovoy Teorii* [Qualitative Meth-  
ods in Quantum Theory] (Moscow: Nauka: 1975) (in Russian).