

Атомная физика, физика кластеров и наноструктур

Научная статья

УДК 538.9

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16203>

ПЛАЗМОННЫЙ РЕЗОНАНС В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛАХ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ ЛЕГИРОВАНИЯ

А. Н. Ипатов^{1, 2}, Г. А. Куприянов¹ ✉

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия;

² Академический университет им. Ж. И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия
✉ henryweis3@gmail.com

Аннотация. Исследовано влияние типа легирования (поверхностное (I) либо объемное (II)) на характер дипольной плазмонной моды в полупроводниковых нанокристаллах CdSe. Установлено, что в I случае (доноры расположены на поверхности нанокристалла) коллективная мода имеет вращательный характер и возбуждаются только угловые степени свободы. Напротив, во II случае заряд легирующих примесей распределен по всему объему системы и плазмонное возбуждение – суть колебание делокализованных носителей заряда в направлении нормали к поверхности. Показано, что положение резонансной линии обусловлено не только концентрацией свободных зарядов, но и характером их коллективного движения, который определяется типом легирования.

Ключевые слова: полупроводниковый нанокристалл, селенид кадмия, легирование, плазмонный резонанс, многочастичное возбуждение

Для цитирования: Ипатов А. Н., Куприянов Г. А. Плазмонный резонанс в полупроводниковых нанокристаллах селенида кадмия с различным типом легирования // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 2. С. 27–51. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16203>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16203>

THE PLASMON RESONANCE IN THE CADMIUM SELENIDE SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS WITH DIFFERENT DOPING TYPES

A. N. Ipatov^{1, 2}, G. A. Kupriianov¹ ✉

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

² Alferov University of RAS, St. Petersburg, Russia

✉ henryweis3@gmail.com

Abstract. The effect of the type of doping (surface (I) or bulk (II) doping) on the character of the dipole plasmon mode in semiconductor CdSe nanocrystals has been studied. It was found that in case I (donors located on the surface of the nanocrystal) the collective mode had a rotational character and only the angular degrees of freedom were excited. On the contrary, in case II the charge of the dopant impurities was distributed throughout the system and plas-

mon excitation was the oscillation of delocalized charge carriers in the direction normal to the surface. It was shown that the position of the resonance line was determined not only by the concentration of free charges, but also by the character of their collective motion determining by the type of doping.

Keywords: semiconductor nanocrystal, cadmium selenide, doping, plasmon resonance, multiparticle excitation

For citation: Ipatov A. N., Kupriianov G. A., The plasmon resonance in the cadmium selenide semiconductor nanocrystals with different doping types, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 16 (2) (2023) 27–51. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16203>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

В течение последних десятилетий происходит интенсивное развитие нанотехнологий, наноэлектроники и нанофотоники, что, в свою очередь, требует создания новых материалов, физические и химические свойства которых отличаются от свойств соответствующих объемных компонентов. Одно из перспективных направлений исследований – это квантовая плазмоника, которая ориентирована на изучение квантовых свойств света и механизмов его взаимодействия с материей на наноразмерном уровне [1 – 3]. Характерной особенностью наноразмерных проводящих частиц является наличие дипольных резонансов в их оптических спектрах [2, 4 – 8]. Легированные полупроводниковые нанокристаллы можно отнести к перспективному типу подобных материалов [4, 5, 9 – 15]. При этом немаловажно, что положение резонансной линии в спектрах полупроводниковых наночастиц зависит не только от концентрации носителей, но и от типа легирования, который можно условно определить либо как объемный, либо как поверхностный [16 – 20]. В первом случае плотность заряда свободных носителей распределена по всему объему кристалла и при этом нейтрализована зарядом легирующих примесей, а во втором – свободные носители инжектированы в объем полупроводниковой наночастицы донорами/акцепторами, расположенными на ее поверхности [21, 22]. В случае полупроводниковых наночастиц, легированных по объемному типу [18 – 20, 23], в адиабатическом приближении [24, 25] дипольный плазмон можно описать как квазичастицу, совершающую гармонические колебания системы делокализованных электронов как единого целого относительно центра положительного остова в направлении нормали к его поверхности.

С другой стороны, как было продемонстрировано в работах [26, 27], у нанокристаллов с поверхностным типом легирования ситуация оказывается принципиально иной. При взаимодействии с внешним электромагнитным полем, особенности электронной конфигурации, обусловленные поверхностным механизмом легирования, порождают у дипольной коллективной моды состояния возбуждения только угловых степеней свободы. Движение же электронов в радиальном направлении не включается, и электроны осциллируют тангенциально по отношению к границе системы внутри сравнительно тонкого сферического слоя. Описанное явление подобно дипольным плазмонным колебаниям в фуллеренах [28 – 30].

Целями данной работы являются поиск и анализ влияния типа легирования, числа делокализованных носителей заряда, а также геометрических размеров системы на характер многочастичных возбужденных состояний в электронной системе легированных полупроводниковых нанокристаллов на примере нанокристаллов селенида кадмия CdSe.

Наш подход к анализу феномена основан на самосогласованном квантовомеханическом описании многочастичных возбуждений в системе делокализованных носителей заряда. Расчеты основного состояния системы проводились в приближении Хартри – Фока, с учетом нелокального межчастичного обменного взаимодействия. Для сравнения расчеты были также продублированы вычислениями, выполненными в приближении локальной плотности; спектры фотопоглощения нанокристаллов, содержащих различное число



свободных носителей заряда, были получены в рамках приближения случайных фаз (ПСФ, *англ.* Random Phase Approximation (RPA)) как с нелокальным (RPAE), так и с локальным (RPAX) обменными взаимодействиями [31, 32].

Теоретический подход

В представленном исследовании мы рассматриваем n -легированные нанокристаллы CdSe в диэлектрическом окружении с различным типом легирования, который, согласно подходу к проблеме в статьях [19, 20], определяет вид эффективного внешнего потенциала, в котором движутся делокализованные носители заряда, и, соответственно, их распределение в объеме нанокристалла.

Рассмотрим электронейтральную систему взаимодействующих фермионов, связанных между собой кулоновским взаимодействием. Будем в дальнейшем называть отрицательные частицы в зоне проводимости электронами с эффективной массой m_e .

Полный гамильтониан описываемой системы представляет собой оператор полной энергии системы из N электронов, взаимодействующих друг с другом посредством кулоновского потенциала V , во внешнем потенциале $U_{ext}(\mathbf{r})$, радиальная зависимость которого определяется типом легирования:

$$\hat{H} = \sum_i^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i}{2m_e} + \sum_i^N U_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (1)$$

Поскольку движение электронов внутри объема наночастицы лимитировано границей зоны проводимости вблизи поверхности [13], будем описывать $U_{ext}(\mathbf{r})$ как сферическую потенциальную яму, геометрический параметр R которой определяется заданными размерами нанокристалла, а профиль – выбранным типом легирования. Парное кулоновское взаимодействие между электронами в точках \mathbf{r}_a и \mathbf{r}_b экранируется в результате поляризации как собственно самого материала полупроводника, так и окружающей среды, так что мультипольное разложение потенциала межчастичного взаимодействия при $r_i, r_j < R$ может быть записано в следующем виде [33, 34]:

$$V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{LM} \frac{V_L}{2L+1} Y_{LM}(\mathbf{r}_i) Y_{LM}^*(\mathbf{r}_j), \quad (2)$$

$$V_L = \frac{4\pi e^2}{\epsilon_1} \left\{ \begin{array}{l} r_{<}^L \\ r_{>}^{L+1} + \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)(L+1)(r_i r_j)^L}{[L\epsilon_1 + (L+1)\epsilon_2] R^{2L+1}} \end{array} \right\},$$

где $r_{>,<}$ – наибольший и наименьший из радиусов r_{ij} , соответственно; ϵ_1, ϵ_2 – диэлектрические проницаемости материалов нанокристалла и его окружения, соответственно; L, M – полный угловой момент и его проекция, соответственно; Y_{LM}, Y_{LM}^* – комплексно-сопряженные сферические функции; $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ – радиусы-векторы взаимодействующих частиц.

При проведении численных расчетов мы полагали диэлектрическую константу селенида кадмия равной ее значению для соответствующего объемного материала: $\epsilon_1 = 6,25$, а диэлектрическую проницаемость окружения наночастицы выбирали типичной для ряда экспериментальных и теоретических работ [19, 21, 22]: $\epsilon_2 = 2,25$. Для сравнения с некоторыми выводами, сделанными в работе [19], численные расчеты проводились при значении $R = 2$ нм.

При этом важно отметить, что поскольку эффективная электронная масса электронов в селениде кадмия сравнительно мала по отношению к массе свободного электрона, а именно $m_e = 0,11m_0$, а эффективный боровский радиус a_0 оказывается больше, чем радиус исследуемых наночастиц R ,

$$a_0 = h^2 \epsilon_1 / m_e e^2 = 3 \text{ нм},$$

это принципиально отличается от ситуации с нанокристаллами оксида цинка ZnO, оптическим свойствам которых были посвящены статьи [21, 22, 26, 27].

Для описания межчастичного взаимодействия в основном состоянии системы было использовано приближение Хартри – Фока (HF), в рамках которого одночастичные волновые

функции электронов $\phi(\mathbf{r}_i)$ удовлетворяют самосогласованным уравнениям [35 – 37]:

$$-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} \phi_i(\mathbf{r}_i) + [U_{ext}(\mathbf{r}_i) + U_H(\mathbf{r}_i) + U_x(\mathbf{r}_i)] \phi_i(\mathbf{r}_i) = E_i \phi_i(\mathbf{r}_i), \quad (3)$$

где E_i – одночастичные энергии электронов, $U_H(\mathbf{r})$ – соответствующий хартриевский потенциал.

В случае системы, имеющей заполненные оболочки, они записываются в виде [37]:

$$U_H(\mathbf{r}) = \int V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_e(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (4)$$

где объемная концентрация электронов

$$\rho_e(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r})$$

вычисляется путем суммирования по всем заполненным одночастичным состояниям.

При этом вклад нелокального обменного потенциала $U_x(\mathbf{r})$ определяется как

$$U_x(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = -e^2 \sum_j \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_j(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Результаты расчетов сравнивались с соответствующими значениями, полученными в приближении локальной плотности (*англ.* Local Density Approximation (LDA)), в рамках которого одночастичные волновые функции электронов $\phi_i(\mathbf{r})$ удовлетворяют уравнениям Кона – Шема [38], где, в отличие от уравнения (3), используются локальные обменные потенциалы $U_x(\mathbf{r})$ в приближении Дирака – Слэтера [38]:

$$U_x(\mathbf{r}) = -(e^2 / \epsilon_1) (3\rho_e(\mathbf{r}) / \pi)^{1/3}. \quad (6)$$

Для сферически-симметричных систем с замкнутыми электронными оболочками и изотропными угловыми зависимостями $\rho(\mathbf{r})$ и $U_{ext}(\mathbf{r})$ совокупный индекс i обозначает $i = (n, l, m, \sigma)$, где n – радиальное квантовое число; l, m – орбитальный угловой момент и его проекция; σ – проекция спина, а сами одночастичные волновые функции записываются как произведение радиальной, угловой и спиновой компонент [39]:

$$\phi_{nlm\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{\sigma}. \quad (7)$$

Для описания многоэлектронных корреляций было использовано приближение случайных фаз с нелокальным обменным взаимодействием. В рамках этого подхода волновая функция возбужденного состояния $|\Phi_k\rangle$ представляется в виде суперпозиции одночастичных возбуждений типа частица-вакансия:

$$|\Phi_k\rangle = \sum_{im} (X_{im}^{(k)} \hat{a}_m^+ \hat{a}_i + Y_{im}^{(k)} \hat{a}_i^+ \hat{a}_m) |\Phi_0\rangle, \quad (8)$$

где $|\Phi_0\rangle$ – основное состояние комплекса; \hat{a}^+ , \hat{a} – одночастичные операторы рождения и уничтожения; индексы i, m используются (здесь и далее) для обозначения заполненных и незаполненных одночастичных состояний электронной подсистемы; коэффициенты $X_{im}^{(k)}$, $Y_{im}^{(k)}$ – амплитуды «вперед-во-времени» и «назад-во-времени» соответственно (они определяют вклады соответствующей пары частица-вакансия в многочастичное возбужденное состояние (8)).

Возбужденные состояния многочастичной системы с заполненными оболочками, обладающей сферической симметрией, в приближении Рассела – Саундерса (*LS*) связи характеризуются полным угловым моментом L и его проекцией M [41], поэтому все одночастичные возбуждения частица-вакансия в суперпозиции (8) имеют ту же мультипольность.

Для описания оптических свойств исследуемых комплексов достаточно рассмотреть только дипольные переходы из основного состояния $|\Phi_0\rangle$ в возбужденные многочастичные состояния $|\Phi_k\rangle$ с $L = 1, M = 0$.

Амплитудные коэффициенты $\mathbf{X}^{(k)}$ и $\mathbf{Y}^{(k)}$ в суперпозиции (8) определяются путем решения матричного уравнения ПСФО:

$$\mathbf{U}\mathbf{Z}^{(k)} = \hbar\Omega_k\mathbf{Z}^{(k)}, \quad (9)$$

где Ω_k – собственные числа матрицы \mathbf{U} ,

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ -\mathbf{B}^* & -\mathbf{A}^* \end{pmatrix}, \quad \mathbf{Z}^{(k)} = \begin{pmatrix} \mathbf{X}^{(k)} \\ \mathbf{Y}^{(k)} \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Элементы эрмитовых матриц \mathbf{A} , \mathbf{B} выражаются через одночастичные энергии E_i и кулоновские матричные элементы парного межчастичного взаимодействия, которые выражаются как

$$\langle \alpha\beta | V | \gamma\eta \rangle = \delta_{\sigma_\alpha\sigma_\gamma} \delta_{\sigma_\beta\sigma_\eta} \int \varphi_\alpha^*(\mathbf{r})\varphi_\beta^*(\mathbf{r}')V(\mathbf{r},\mathbf{r}')\varphi_\gamma(\mathbf{r})\varphi_\eta(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (11)$$

с одночастичными функциями, полученными в результате решения уравнений (3), где потенциал $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ определен согласно разложению (2).

Матрицы \mathbf{A} и \mathbf{B} связывают между собой одночастичные возбуждения внутри системы электронов [31, 37]:

$$A_{im,jn} = \delta_{ij}\delta_{mn}(E_n - E_i) + \langle in | U | mj \rangle, \quad (12)$$

$$B_{im,jn} = \langle ij | U | mn \rangle,$$

и включают в себя как прямое (хартриевское), так и нелокальное обменное взаимодействие, т. е.

$$\langle \alpha\beta | U | \gamma\eta \rangle = 2\langle \alpha\beta | V | \gamma\eta \rangle + \langle \alpha\beta | V_x | \gamma\eta \rangle, \quad (13)$$

где множитель 2 перед прямой компонентой в этом равенстве появляется в результате суммирования по спиновым переменным.

При проведении расчетов возбужденных состояний системы в приближении случайных фаз с локальным обменным ядром (RPAX) [38], слагаемое, содержащее нелокальное обменное взаимодействие, в формуле (13) заменялось матричным элементом

$$\langle \alpha\beta | U | \gamma\eta \rangle = 2\langle \alpha\beta | V | \gamma\eta \rangle + \langle \alpha\beta | V_x | \gamma\eta \rangle, \quad (14)$$

где

$$V_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta U_x[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (15)$$

(здесь локальный обменный потенциал U_x определен в соответствии с выражением (6)).

Положительные собственные числа Ω_k есть энергии переходов между основным состоянием $|\Phi_0\rangle$ и коррелированными возбужденными состояниями $|\Phi_k\rangle$. Спектры энергий возбужденных состояний и соответствующие волновые функции, полученные при решении уравнений (9), (10), позволяют описывать процессы, связанные с возбуждением системы под различными внешними воздействиями. Так, отклик системы на внешнее электромагнитное поле определяется спектром дипольных возбуждений.

Силы осцилляторов f_k для дипольных переходов между основным и k -м возбужденным состояниями равны

$$f_k = 2m_e D_k^2 \Omega_k, \quad (16)$$

и удовлетворяют правилу сумм Томаса – Райха – Куна [37], т. е. $\sum_k f_k = N$.

Дипольные матричные элементы D_k (в калибровке длины) вычисляются путем суммирования по всем одночастичным возбуждениям [35, 36, 40]:

$$D_k = \sum_{im} (X_{im}^{(k)} d_{im} + Y_{im}^{(k)} d_{mi}), \quad (17)$$

где $d_{\alpha\beta} = \langle \alpha | z | \beta \rangle$ – одночастичные дипольные амплитуды для пары частица-вакансия.

Амплитудные коэффициенты $\mathbf{X}^{(k)}$ и $\mathbf{Y}^{(k)}$ нормированы в соответствии с условием [37], а именно

$$\sum_{im} \left(|X_{im}^{(k)}|^2 - |Y_{im}^{(k)}|^2 \right) = 1. \quad (18)$$

Обсуждение результатов

Свободные носители заряда в полупроводниковых наночастицах формируют электронные оболочки вне зависимости от механизма легирования [42, 43]. В то же время, как было показано в статье [19] при анализе распределения электронных плотностей основных состояний нанокристаллов селенида и сульфида кадмия (CdSe и CdS), тип легирования определяет структуру оболочки и порядок ее заполнения, а значит – распределение плотности свободных носителей заряда в объеме кристаллов.

При поверхностном легировании кулоновское отталкивание между свободными электронами смещает их по направлению к внешней границе системы, а особенности электронной конфигурации, обусловленные поверхностным механизмом легирования, обеспечивают возбуждение только угловых степеней свободы при формировании дипольной коллективной моды в результате взаимодействия с внешним электромагнитным полем. Движение же электронов в радиальном направлении не включается, так как отсутствует эффективная возвращающая сила, действующая на делокализованные электроны со стороны положительно заряженного остова [26].

Напротив, для объемно-легированных полупроводниковых нанокристаллов характерно более равномерное распределение электронной плотности по всему объему, а колебание свободных зарядов носит трансляционный характер, подобно тому, как это происходит в металлических наночастицах.

Поверхностное легирование

В рамках модели ступенчатого потенциала [44, 45], где потенциалы отдельных атомов заменяются некоторым эффективным потенциалом, в котором двигаются делокализованные электроны проводимости [46 – 48], при поверхностном типе легирования электроны жестко ограничены в своем движении внутри объема наночастицы.

Примером поверхностного типа легирования служит метод фотолегирования нанокристаллов, использованный в работах [21, 22].

При этом внешний потенциал можно представить в виде сферической потенциальной ямы с непроницаемыми стенками [19, 22, 26]:

$$U_{ext}(r) = \begin{cases} -\frac{Ne^2}{\epsilon_2 R}, & 0 < r < R; \\ -\frac{Ne^2}{\epsilon_2 R} + U_0, & r > R, \end{cases} \quad (19)$$

где U_0 – некоторый феноменологический параметр, имеющий тот же порядок величины, что и работа выхода электрона из объемного материала полупроводника.

Проведенные расчеты основного состояния систем с замкнутыми электронными оболочками при различном числе электронов N показали, что распределение электронной плотности в поверхностно-легированных нанокристаллах имеет существенно неоднородное распределение, смещенное по направлению к поверхности (см. рис. 1), что качественно согласуется с предсказаниями, сделанными в работе [19] по результатам вычислений, основанных на теории функционала плотности. Это связано как с кулоновским межэлектронным отталкиванием, так и с особенностями электронной структуры системы.

В основном состоянии происходит первоначальное заполнение электронных оболочек с максимальными орбитальными моментами и образуется структура вида

$$1s^2 2p^6 3d^{10} \dots n_{\max} l_{\max}^{2(2l_{\max}+1)},$$

т. е. всем одночастичным волновым функциям (7) замкнутых оболочек при $N \lesssim 10^2$ соответствуют радиальные квантовые числа $n_r = n - l = 1$, при которых радиальные части волновых функций $P_{nl}(r)$ не имеют корней.

Эта электронная структура соответствует «магическим» числам N для систем с замкнутыми электронными оболочками:

$$N = 2(l_{\max} + 1)^2,$$

где l_{\max} – угловой момент высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) (англ. Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)).

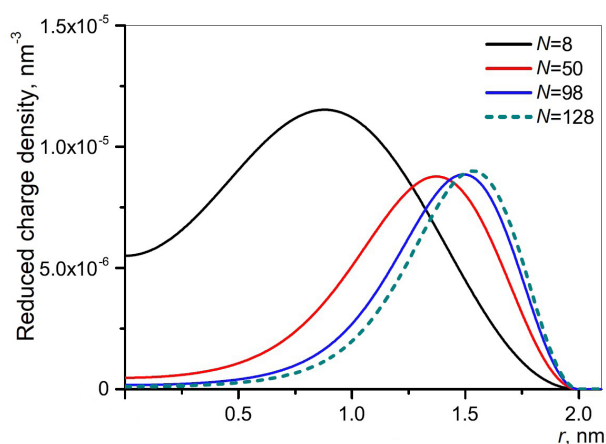


Рис. 1. Распределения приведенной плотности заряда электронов $\rho_e(r)/N$ в объеме поверхностно-легированного кристалла CdSe для различного числа электронов N

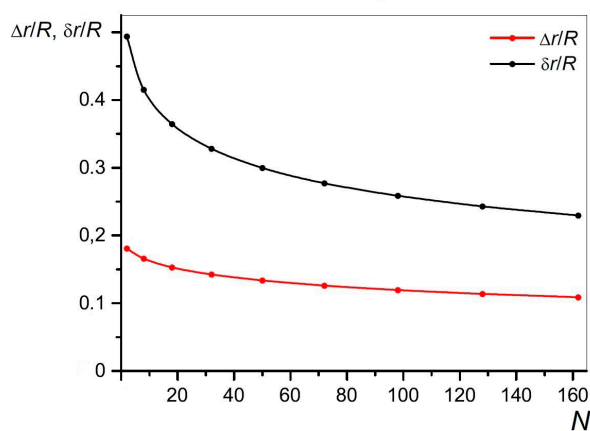


Рис. 2. Зависимости приведенного смещения среднего радиуса электронной системы $\Delta r = \langle r \rangle / R$ и приведенной эффективной ширины электронного слоя $\delta r = \sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2} / R$ в объеме поверхностно-легированного кристалла CdSe от числа электронов

На рис. 2 приведено отношение смещения среднего электронного радиуса к радиусу нанокристалла $\Delta r = R - \langle r \rangle / R$ и приведенная эффективная ширина распределения электронной плотности $\delta r = \sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2} / R$. Видно, что дисперсия электронного радиуса

убывает по мере увеличения числа электронов N , а электронная система приобретает сравнительно узкое радиальное распределение, что и определяет ее оптические свойства. При этом функции распределения $\rho_e(r)$, рассчитанные в приближении Хартри – Фока (3) и с использованием локального обменного потенциала Дирака (6), оказались практически идентичны при всех выбранных значениях N .

В работе [19] было высказано предположение, что дипольный резонанс, наблюдаемый в спектре фотопоглощения нанокристаллов селенида кадмия, будет трансформироваться при увеличении числа свободных носителей заряда в системе из возбужденного состояния, параметры которого определяются размерным квантованием, в возбуждение плазмонного типа даже при сравнительно малом радиусе кристалла ($R = 2$ нм). Действительно, в спектрах дипольных возбуждений фотолегированных нанокристаллов ZnO [21, 22], имеющих сходное радиальное распределение электронной плотности, также доминировал гармонический плазмонный резонанс вращательного типа. Коллективная природа этого резонанса хорошо описывалась как в рамках модели колебаний квантовой жидкости, так и в рамках квантовомеханического подхода на основе ПСФО [26, 27].

Однако ситуация с селенидом кадмия кардинально отличается. Как было показано в статье [27], необходимым условием для возникновения гармонических колебаний электронной плотности по типу вращательного плазмона является превышение размера наночастицы относительно значения эффективного боровского радиуса a_0 , что выполнялось для всех наночастиц, рассмотренных в работах [21, 22]. А для нанокристаллов CdSe это условие не выполняется, так как $R = 2$ нм.

С учетом этой разницы мы провели анализ оптических свойств нанокристаллов CdSe, который мы приводим далее. Он позволяет сделать заключение о природе доминирующего дипольного резонанса в спектрах фотопоглощения CdSe.

Как будет показано в следующем разделе, для наночастиц с равномерным распределением электронной плотности, таких как объемно-легированные полупроводниковые нанокристаллы, вклад в коллективное возбужденное состояние, описываемое волновой функцией $|\Psi_k\rangle$ (см. формулу (8)), дает достаточно большое число пар частица-вакансия, а распределение сил осцилляторов в оптическом спектре получается в результате численного решения уравнения (10) с учетом вклада всех одночастичных возбуждений.

В случае же с поверхностно-легированными нанокристаллами ситуация принципиально иная. Расчеты показали, что, благодаря эффективному разделению радиального и углового движений электронов, в суперпозиции (8) появляется доминирующий член разложения, соответствующий дипольному переходу между одночастичными состояниями на низшей свободной (LUMO) и высшей заполненной (НОМО) молекулярных орбиталях с энергией возбуждения Δ :

$$\Delta = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{НОМО}}.$$

Другими словами, только состояния с наименьшими радиальными квантовыми числами $n_r = 1$ принимают участие в процессе фотопоглощения, и для дипольных возбуждений оказывается эффективно разрешенным только переход между НОМО- и LUMO-электронными уровнями с максимальными угловыми моментами l_{max} и $l_{\text{max}} + 1$ соответственно, а корреляции между одночастичным возбуждением НОМО-LUMO и другими электронно-дырочными парами оказываются пренебрежимо малыми. Этот факт позволяет при описании плазмонной моды использовать двухуровневую модель (предложена в статье [27]), в рамках которой оказывается возможным пренебречь всеми одночастичными переходами, за исключением одного единственного НОМО-LUMO-возбуждения.

В этом случае уравнение ПСФО (10) сводится к системе из двух линейных уравнений:

$$\begin{aligned} (\Delta + V_{TF} - \hbar\Omega)X + V_{TR}Y &= 0, \\ (\Delta + V_{TR} + \hbar\Omega)Y + V_{TF}X &= 0, \end{aligned} \tag{20}$$

где $V_{TF} = \langle in | v | mj \rangle$ – матричный элемент «вперед-во-времени» между двумя одночастичными дипольными возбуждениями «частица-дырка»; $V_{TR} = \langle ij | v | mn \rangle$ – матричный элемент «назад-во-времени» между основным состоянием и возбуждением типа «две частицы-две дырки».

В случае локального обменного взаимодействия (15) эти матричные элементы оказываются равными между собой, $V_{TF} = V_{TR} = V$, и система уравнений RPAX (20) 2×2 имеет простое аналитическое решение:

$$\hbar\Omega = \sqrt{\Delta^2 + 2\Delta V}, \quad (21)$$

$$X = \frac{\hbar\Omega + \Delta}{2\sqrt{\hbar\Omega\Delta}}, \quad Y = -\frac{\hbar\Omega - \Delta}{2\sqrt{\hbar\Omega\Delta}}. \quad (22)$$

Как уже упоминалось, в статье [19] был поднят вопрос об изменении характера дипольного резонанса в нанокристаллах CdSe с режима размерного квантования к классическому плазмону по мере увеличения числа носителей заряда в системе даже при сравнительно малых ее геометрических размерах ($R = 2$ нм). Как было продемонстрировано в работах [26, 27], индикатором влияния кулоновского взаимодействия, которое определяет вклад межчастичных корреляций в формирование коллективного возбужденного состояния, служит безразмерный параметр, который с использованием обозначений (20) записывается в виде:

$$\lambda = \Delta^2 / 2\Delta V = \Delta / 2V.$$

В классическом пределе, при размерах системы, значительно превышающих боровский радиус, т. е. $R \gg a_0$, кулоновское взаимодействие преобладает и $\lambda \ll 1$. Напротив, в режиме размерного квантования, когда $R \ll a_0$, частота Ω в основном определяется одночастичной энергией Δ ($\lambda \gg 1$). При этом анализ уравнения (21) показывает, что учет кулоновских корреляций $2\Delta V$ приводит к смещению частоты плазмонного резонанса в сторону более высоких значений, по сравнению с энергией одночастичного возбуждения Δ . Важно, что сдвиг энергии возбуждения не сопровождается какой-либо трансформацией волновой функции $|\Psi_\nu\rangle$, поскольку она содержит только электронно-дырочные пары НОМО-LUMO, что не противоречит коллективной природе этого возбужденного состояния. Действительно, суперпозиция (8) содержит большое количество членов, хотя радиальные квантовые числа $n_r = 1$ и угловые моменты $l_n = l_p - 1$ остаются фиксированными, а суммирование происходит по проекциям углового момента. Таким образом, дипольное возбужденное состояние может рассматриваться как коллективная мода, если количество свободных электронов в заполненной НОМО-оболочке, участвующих в колебательном движении, достаточно велико: $2(2l_{\max} + 1) \gg 1$.

Другим важным параметром, который позволяет оценивать вклад кулоновских корреляций в процесс возбуждения дипольной моды, служит отношение амплитуд «назад-во-времени» и «вперед-во-времени» (Y и X , соответственно):

$$\frac{Y}{X} = -\frac{\hbar\Omega - \Delta}{\hbar\Omega + \Delta} = -\frac{\sqrt{\Delta + 2V} - \sqrt{\Delta}}{\sqrt{\Delta + 2V} + \sqrt{\Delta}}. \quad (23)$$

В случае малых размеров нанокристаллов, когда $R \ll a_0$ ($\lambda \gg 1$), роль кулоновских корреляций пренебрежимо мала, $X \approx 1$, $Y \ll 1$, поскольку мала энергия межэлектронного взаимодействия, по сравнению с кинетической энергией электронов, локализованных вблизи непроницаемого потенциального барьера у поверхности частицы. Роль указанных корреляций особенно важна в рассматриваемом случае нанокристаллов CdSe, когда эффективная масса носителей зарядов мала, по сравнению с массой свободного электрона.

В этом режиме размерного квантования приближение независимых одночастичных электронных состояний хорошо описывает как основное состояние, так и спектр дипольных возбуждений. В другом предельном случае, при $R \gg a_0$ ($\lambda \ll 1$), межэлектронное взаимодействие играет значительную роль, что подтверждается соотношением $X \approx -Y \approx 1$. Возрастание амплитуды «назад-во-времени» свидетельствует о существенном влиянии кулоновских корреляций в основном состоянии $|0\rangle$. Трансформация некоррелированного основного состояния системы, сформированного из заполненных одночастичных электронных состояний ниже уровня Ферми, в коррелированное многочастичное основное состояние происходит путем одновременного возникновения возбужденных

электронно-дырочных пар, которые в случае двухуровневой модели соответствуют переходам между одночастичными состояниями НОМО и LUMO. Эта трансформация приводит как к заметному сдвигу энергии возбуждения $\hbar\Omega$, так и к изменению дипольного матричного элемента D – перехода из основного состояния $|0\rangle$ в коллективное возбужденное состояние $|1\rangle$. В соответствии с формулой (21), кулоновские корреляции приводят к существенному увеличению энергии перехода $\hbar\Omega$, по сравнению с ее одночастичным значением Δ . Их соотношение можно оценить как $\hbar\Omega / \Delta \approx 2V / \Delta \approx 1 / \lambda$.

В то же время, как следует из уравнения (16), сам дипольный матричный элемент уменьшается. Поскольку при наличии корреляций выполняется соотношение $X \approx -Y$, два слагаемых в правой части этого уравнения компенсируют друг друга, что приводит к уменьшению многочастичного матричного элемента D , по сравнению с его одночастичным значением d . Согласно формуле (21), сумма амплитуд X и Y такова:

$$X + Y = \sqrt{\frac{\Delta}{\hbar\Omega}}. \quad (24)$$

Таким образом, одновременное уменьшение дипольного матричного элемента и увеличение энергии перехода $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ сохраняют неизменным значение силы осциллятора, т. е.

$$f = \frac{2m_e\Omega}{\hbar} |D|^2 = \frac{2m_e\Delta}{\hbar^2} |d|^2 = \frac{2}{3} N. \quad (25)$$

При этом сила осциллятора перехода $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ составляет 2/3 от правила сумм, что является характерным признаком того, что этот переход описывает вклад ротационного дипольного плазмона в оптический спектр системы. Такое заключение основывается на свойстве вращательной моды: она включает в себя только угловое движение электронов; радиальные же степени свободы остаются невозбужденными.

По той же причине квадрат частоты ротационного плазмона составляет 2/3 от квадрата частоты трансляционных плазменных колебаний, наблюдаемых в случае объемного типа легирования.

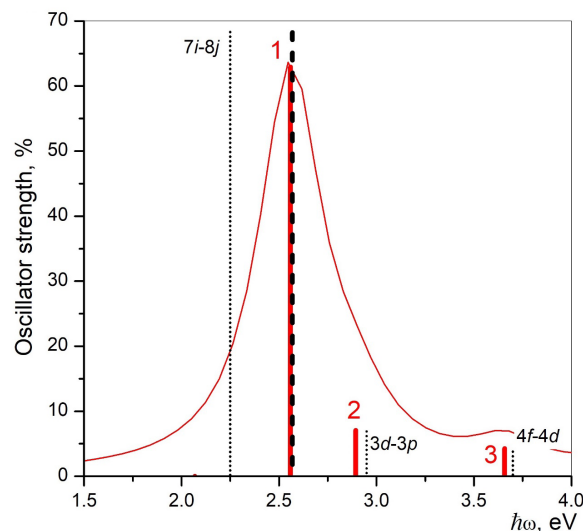


Рис. 3. Энергетическое распределение сил осцилляторов в окрестности дипольного резонанса нанокристалла CdSe ($N = 98$), согласно разным моделям: приближения RPAE и одночастичное Хартри – Фока (красные жирные сплошные и черные точечные линии соответственно), а также двухуровневая модель (черная жирная штриховая линия).

Спектральные линии пронумерованы: $k = 1, 2, 3$

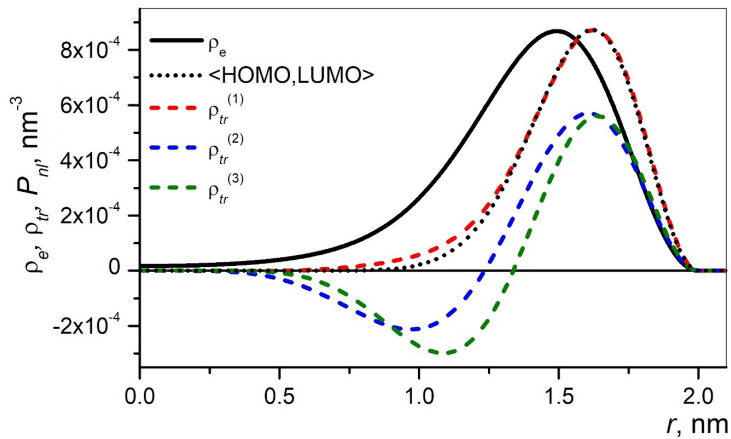


Рис. 4. Радиальные распределения электронной плотности $\rho_e(r)$ и плотности переходов $\rho_{tr}^{(k)}(r)$ для спектральных линий с $k=1, 2, 3$ (см. рис. 3), а также перекрытие волновых функций $P_{nl}^{(k)}(r)$ для молекулярных орбиталей $1i_{(\text{HOMO})}$ и $1j_{(\text{LUMO})}$

В качестве примера на рис. 3 представлено распределение сил осцилляторов в окрестности дипольного резонанса для нанокристалла селенида кадмия, содержащего 98 делокализованных электронов ($N = 98$) с конфигурацией замкнутых оболочек

$$1s^2 2p^6 3d^{10} 4f^{14} 5g^{18} 6h^{22} 7i^{26}$$

и максимальным орбитальным моментом $l_{\text{max}} = 6$ для НОМО-орбитали. Представлены графически результаты расчета в рамках приближения случайных фаз ПСФО (РФЭ), полученные через решение уравнения (10) с полным набором пар частица-вакансия. Для сравнения на этом же рисунке штриховой линией показана спектральная позиция силы осциллятора, соответствующей двухуровневой модели (20) для перехода НОМО $7i \rightarrow 8j$. Тонкой красной линией условно показан профиль сечения фотопоглощения, созданный путем искусственного уширения спектральных линий лоренцевыми профилями с шириной $0, 2\Omega$. Энергетическое положение на спектре доминирующей резонансной линии (отмечена номером 1) с высокой точностью совпадает с аналитическим решением (21), что подтверждает возможность описания резонансной моды как коррелированного возбужденного состояния, включающего в себя только переходы между орбиталями НОМО и LUMO при учете суммирования по всем возможным проекциям углового момента.

При этом следует отметить, что в обоих случаях сила осциллятора с достаточно высокой точностью включает в себя 2/3 от правила сумм, что позволяет классифицировать резонансную моду как чисто вращательные колебания. На графике рис. 3 также показаны силы осцилляторов, рассчитанные в одночастичном приближении. Сдвиг резонансной линии 1 в сторону более высоких энергий, по сравнению с исходным положением энергии $\Delta_{7i \rightarrow 8j}$, согласно формуле (21), свидетельствует о вкладе межчастичных корреляций в формирование резонансной моды и указывает на ее коллективную природу. Дипольные переходы, линии которых отмечены номерами 2 и 3 (содержат 6 и 5 % от правила сумм, соответственно), отвечают переходам с возбуждением радиальных степеней свободы и, судя по малому отличию их энергий от значений в приближении Хартри – Фока, носят одночастичный характер.

В качестве дополнения к анализу дипольного спектра на рис. 3, на рис. 4 приведены для сравнения радиальное распределение электронной плотности основного состояния системы $\rho_e(r)$ и радиальные распределения плотности переходов для спектральных линий 1, 2 и 3, чтобы продемонстрировать принципиальное различие между двумя типами возбужденных состояний. Указанные радиальные распределения для линий 1, 2 и 3 определяются как

$$\rho_{tr}^{(k)}(r) = \sum_{im} (X_{im}^{(k)} \phi_i(r) \phi_m^*(r) + Y_{im}^{(k)} \phi_i^*(r) \phi_m(r)). \quad (26)$$

На этом же графике (см. рис. 4) представлена плотность дипольного перехода для двухуровневой модели, которая в рассматриваемом случае определяется как

$$\langle \text{НОМО} | \text{LUMO} \rangle = P_{7i}(r) P_{8j}(r).$$

Из представленных зависимостей видно, что плотность переходов резонансной линии 1 практически полностью совпадает с данными двухуровневой модели и сосредоточена на внешней границе распределения электронной плотности, в то время как плотности одночастичных переходов 2 и 3 более равномерно распределены по всему объему системы, поскольку соответствуют возбуждению радиальных степеней свободы.

В то же время изменение характера резонансной дипольной моды в нанокристаллах CdSe по мере увеличения числа электронов при сравнительно малых геометрических размерах системы нельзя охарактеризовать, по нашему мнению, как переход от квантового к классическому режиму, как это сделано в работе [19]. Несмотря на увеличение сдвига

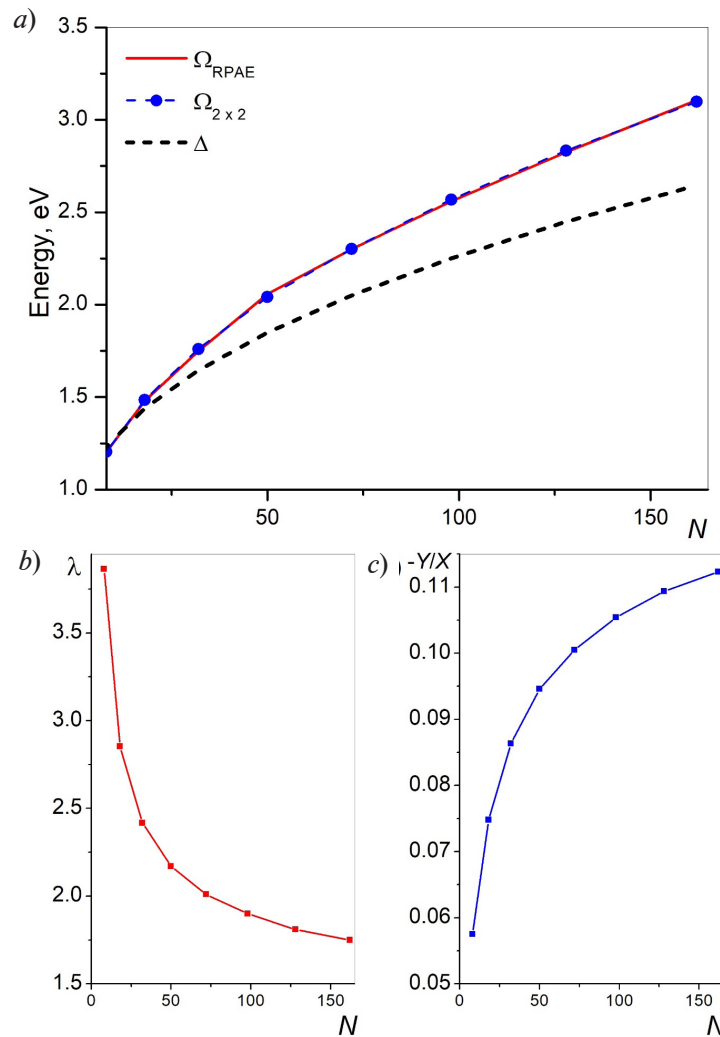


Рис. 5. Зависимости основных параметров резонансного возбужденного состояния нанокристалла от числа электронов N : энергии плазмона $\hbar\Omega$, полученные в разных приближениях (a); параметра λ (b) и отношения амплитуд $-X / Y$ (c). Использованы приближения RPAE, двухуровневая модель (2×2) и одночастичное приближение (Δ) (рис. 5, a)

позиции резонансной линии относительно энергии одночастичного перехода Δ , наблюдаемое на рис. 5, *a*, полученные значения параметра λ и отношения амплитуд $-X/Y$ (см. рис. 5, *b, c*), при всех $N \lesssim 10^2$ все еще не удовлетворяют условиям $\lambda \ll 1$ и $X \approx -Y \approx 1$, характерным для классического плазмонного колебания, когда энергия кулоновского межэлектронного взаимодействия в коррелированном многочастичном возбуждении преобладает над одночастичной энергией размерного квантования Δ . Это есть следствие сравнительно малой эффективной массы электрона в CdSe и, соответственно, большого эффективного боровского радиуса. Относительное возрастание амплитуды «назад-во-времени», наблюдаемое на рис. 5, *c*, свидетельствует об увеличении вклада кулоновских корреляций в основное состояние $|\Phi_0\rangle$ по мере роста числа частиц N , но оказывается недостаточным для перехода к классическому режиму колебаний электронной системы.

В таком случае для осуществления перехода резонансной моды от квантового к классическому режиму необходимо увеличение геометрических размеров нанокристалла, при котором, как минимум, выполнялось бы условие $R > a_0$. На рис. 6 приведены зависимости основных параметров резонансного возбужденного состояния от радиуса R для нанокристалла, содержащего 98 электронов ($N = 98$), для резонансной моды, соответствующей спектральной линии 1 на рис. 3. Видно, что о переходе вращательной плазмонной моды в классический режим в случае CdSe можно говорить при значениях R свыше 6 нм, т. е., как минимум, при $R \gtrsim a_0$.

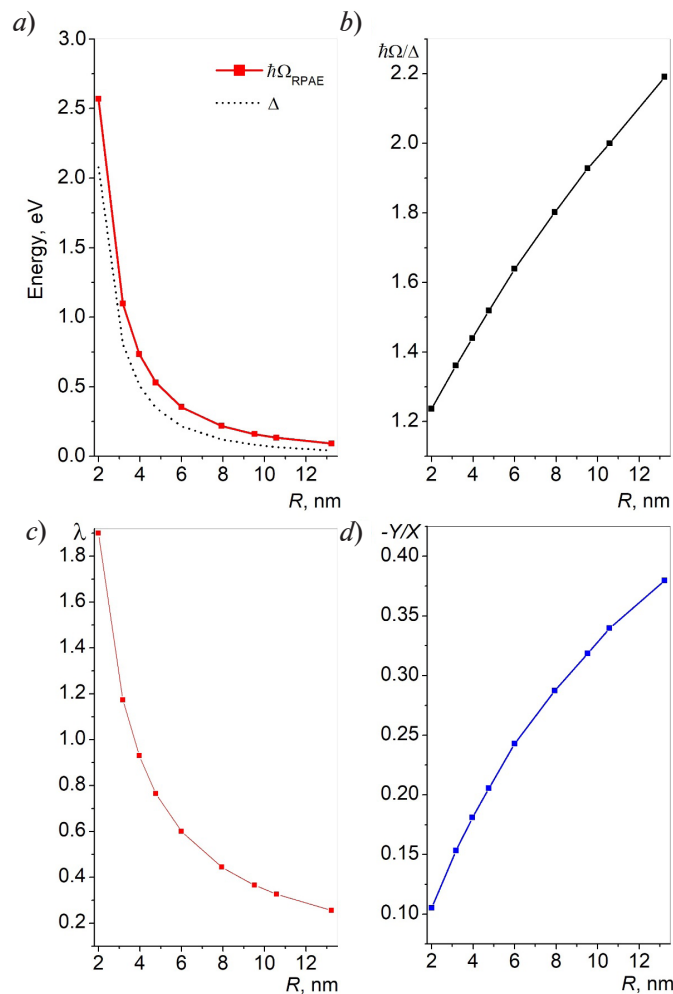


Рис. 6. Зависимости от радиуса R потенциальной ямы основных параметров резонансного возбужденного состояния нанокристалла CdSe ($N = 98$): энергии дипольного резонанса $\hbar\Omega$ и разности энергий одночастичных уровней Δ (*a*), отношения $\hbar\Omega / \Delta$ (*b*), параметра λ (*c*) и отношения $-Y / X$ для резонансной линии 1 (см. рис. 3) (*d*)

Объемное легирование

В случае объемного типа легирования полупроводниковых нанокристаллов положительный заряд предполагается равномерно распределенным по всему объему системы [19] и создаваемый им внешний потенциал в рамках используемой модели должен иметь вид потенциала равномерно заряженного шара с зарядом $Z = Ne$ в диэлектрическом окружении:

$$U_{ext}(r) = \begin{cases} \frac{Ne^2}{2\epsilon_1 R^3} \left[r^2 - \left(1 + \frac{2\epsilon_1}{\epsilon_2} \right) R^2 \right], & 0 < r < R; \\ -\frac{Ne^2}{\epsilon_2 r} + U_0, & r > R. \end{cases} \quad (27)$$

Изменение вида внешнего потенциала в случае объемного типа легирования, по сравнению с поверхностным, приводит к существенному изменению структуры электронных оболочек системы, порядка их заполнения и, как результат, распределения электронной плотности в объеме нанокристалла. Проведенные расчеты показали, что для объемно-легированных систем порядок заполнения оболочек как в приближении Хартри – Фока, так и при использовании локального обменного потенциала (6), должен быть подобным такому порядку для делокализованных электронов в кластерах атомов щелочных металлов в рамках модели желе [6, 9, 46, 49, 50], когда делокализованные электроны проводимости двигаются в поле эффективного потенциала равномерно заряженного ионного остова. Так, электронная структура основного состояния объемно-легированного нанокристалла, содержащего 124 электрона, записывается следующим образом:

$$1s^2 2p^6 3d^{10} 2s^2 4f^{14} 3p^6 5g^{18} 4d^{10} 6h^{22} 3s^2 7i^{26} 4p^6.$$

Другими словами, в отличие от ситуации с поверхностным типом легирования, рассмотренной в предыдущем подразделе, при заполнении оболочек происходит чередование орбиталей с бескорневыми радиальными волновыми функциями $P_{nl}(r)$ и орбиталей, волновые функции которых имеют корни, что, в свою очередь, приводит к более равномерному распределению электронной плотности $\rho_e(r)$ по объему системы (рис. 7). На рис. 8 следует обратить внимание на немонотонную зависимость среднего радиуса электронной системы от числа частиц. Появление ступенек на фоне медленного возрастания $\langle r \rangle$ связано с чередованием заполнения оболочек с бескорневыми радиальными волновыми функциями $P_{nl}(r)$, для которых характерно большее значение среднего радиуса и оболочек, волновые функции которых имеют корни (этого не было в случае поверхностно-легированных систем).

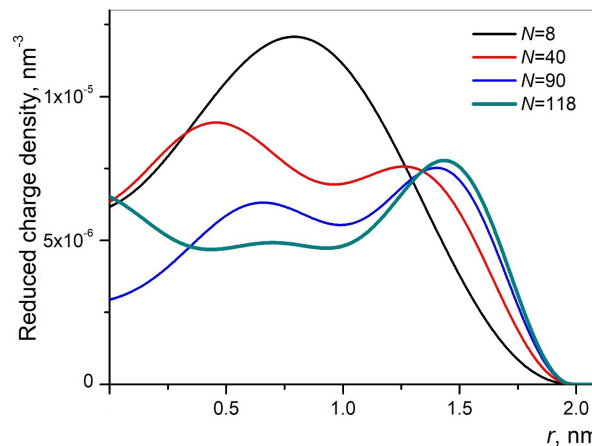


Рис. 7. Приведенные радиальные распределения электронной плотности $\rho_e(r) / N$ в объемно-легированных нанокристаллах CdSe, имеющих различное число электронов N

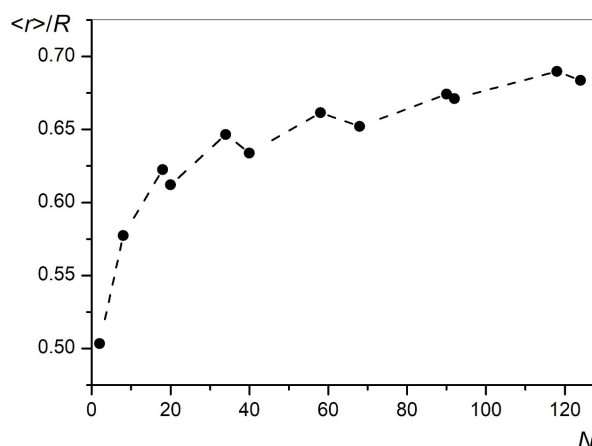


Рис. 8. Зависимость отношения среднего радиуса электронной системы к радиусу нанокристалла $\langle r \rangle / R$ от числа ее частиц

Как и в случае поверхностного легирования, в спектре дипольных возбуждений объемно-легированных нанокристаллов доминирует резонансная мода, частота которой существенно сдвинута относительно положения частот одночастичных переходов.

На рис. 9 показаны распределения сил осцилляторов кристалла CdSe с 90 электронами ($N = 90$) и конфигурацией основного состояния

$$1s^2 2p^6 3d^{10} 2s^2 4f^{14} 3p^6 5g^{18} 4d^{10} 6h^{22}$$

в окрестности дипольного резонанса, рассчитанные в приближении случайных фаз как с учетом нелокального обменного взаимодействия (RPAE), так и с локальным обменным потенциалом (15) (RPAX). Следует отметить, что при объемном легировании, в отличие от поверхностного, при дипольном резонансе происходит движение электронов в направлении нормали к поверхности системы при незначительных отклонениях распределения электронной плотности относительно ее основного состояния. При поверхностном же типе легирования колебания электронной системы носят компрессионный характер, при котором в процессе движения происходит существенное изменение плотности заряда [27]. Это связано с тем, что, как указывалось выше, при поверхностном типе легирования, при возбуждении коллективной моды принимают участие только угловые (вращательные) степени свободы.

Движение электронов в направлении нормали к поверхности системы в случае объемного легирования связано с тем, что в параболическом потенциале, создаваемом объемным распределением положительного заряда в нанокристалле, возникает эффективная возвращающая сила, действующая на делокализованные электроны.

В адиабатическом приближении [24, 25] такое коллективное возбуждение идентично по своей природе поверхностному плазмону в спектрах металлических кластеров [6, 9, 46] и может быть описано как гармонические колебания центра масс электронного облака в параболическом потенциале положительно заряженного остова. При этом (см. рис. 9) у резонансной линии наблюдается заметная фрагментация, обусловленная взаимодействием гармонической моды с одночастичными возбуждениями. В отличие от ситуации, рассмотренной в предыдущем разделе, появилось различие в положении боковых максимумов, связанное с применением разных обменных потенциалов, при сохранении практически неизменного положения центрального пика и его силы осциллятора. Этот результат подтверждает связь фрагментации резонансной линии с межчастичным взаимодействием, включающим обменную компоненту.

На рис. 10 показаны радиальные распределения электронной плотности основного состояния $\rho_e(r)$ и плотности дипольных переходов для спектральных линий, пронумерованных на рис. 9. Важно отметить, что для всех трех спектральных линий, включая основную под номером 1, плотность переходов заметно отличается от нуля во всем объеме системы. Это свидетельствует о том, что в формировании коллективных мод (8) участвуют, как минимум, несколько пар «частица-вакансия» и двухуровневая модель (20) уже не применима.

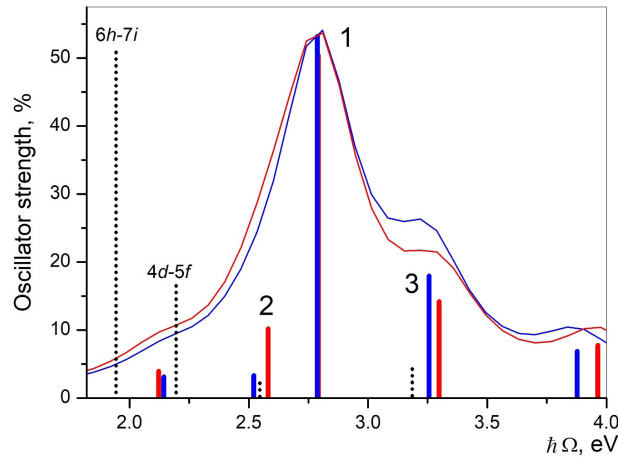


Рис. 9. Энергетические распределения сил осцилляторов в окрестности дипольного резонанса в спектре объемно-легированного нанокристалла CdSe ($N = 90$), полученные в разных приближениях: RPAE и RPAH (вертикальные красные и синие отрезки соответственно), одночастичное приближение Хартри – Фока (черные точечные вертикальные линии).

Спектральные линии пронумерованы: $k = 1, 2, 3$

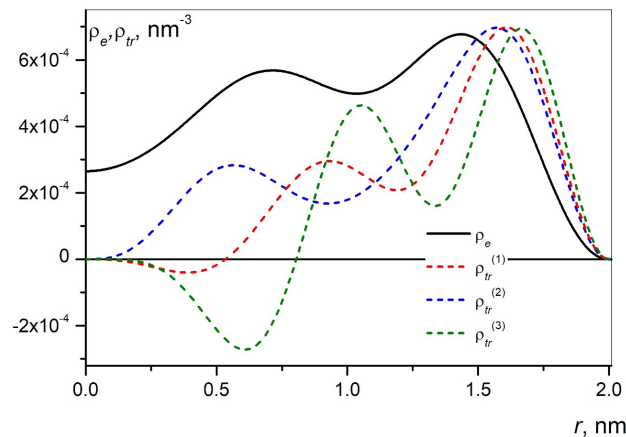


Рис. 10. Радиальные распределения электронной плотности $\rho_e(r)$ и плотности переходов $\rho_{tr}^{(k)}(r)$ для спектральных линий с $k = 1, 2, 3$ (см. рис. 9)

Таблица

Расчетные значения амплитуд основных одночастичных переходов, дающих вклад в спектр возбужденных состояний нанокристалла CdSe (см. рис. 9)

Номер линии спектра	Значение амплитуды, отн. ед., или их отношение для перехода					
	$6h \rightarrow 7i$			$4d \rightarrow 5f$		
	X	$-Y$	$-Y/X$	X	$-Y$	$-Y/X$
1	0,60	0,12	0,20	0,54	0,07	0,13
2	0,36	0,05	0,14	0,44	0,04	0,09
3	0,22	0,05	0,23	0,15	0,03	0,20

Обозначения: X, Y – амплитуды «вперед-во-времени» и «назад-во-времени» соответственно.

Примечание. Число электронов в электронной оболочке было принято $N = 90$.

В таблице приведены значения амплитуд «вперед-во-времени» и «назад-во-времени» для основных одночастичных переходов, дающих вклад в соответствующие линии в спектре возбужденных состояний нанокристалла селенида кадмия с числом электронов $N = 90$, представленном на рис. 9. Как видно из данных таблицы, все три дипольных возбуждения (включая главную резонансную линию 1 с энергией $\hbar\Omega = 2,8$ эВ и силой осциллятора, составляющую примерно 52 % от правила сумм) представляют собой линейные комбинации (8), основной вклад в которые дают два одночастичных перехода: $6h \rightarrow 7i$ и $4d \rightarrow 5f$. Влияние других пар частица-вакансия оказалось незначительным. При этом, судя по значениям отношений амплитуд $-Y/X \sim 1$, во всех случаях заметную роль играют корреляции в основном состоянии, и значит можно заключить, что все три линии можно рассматривать как результат фрагментации одной гармонической моды.

На рис. 11, *a* представлены зависимости энергии резонансной моды $\hbar\Omega_{\text{RPAE}}$ от числа делокализованных электронов, рассчитанной в приближении случайных фаз с полным базисом одночастичных возбуждений, а также результаты расчетов в рамках двухуровневой модели для переходов с максимальной силой осциллятора $\Omega_{2 \times 2}$ и энергией соответствующих одночастичных переходов Δ от числа электронов в объемно-легированных нанокристаллах CdSe. В отличие от ситуации с поверхностным типом легирования, где, согласно данным, представленным на рис. 5, результаты двухуровневой модели и расчета с учетом полного базиса практически совпадали, здесь наблюдается существенное расхождение между этими подходами при любом числе электронов в системе. Это подтверждает

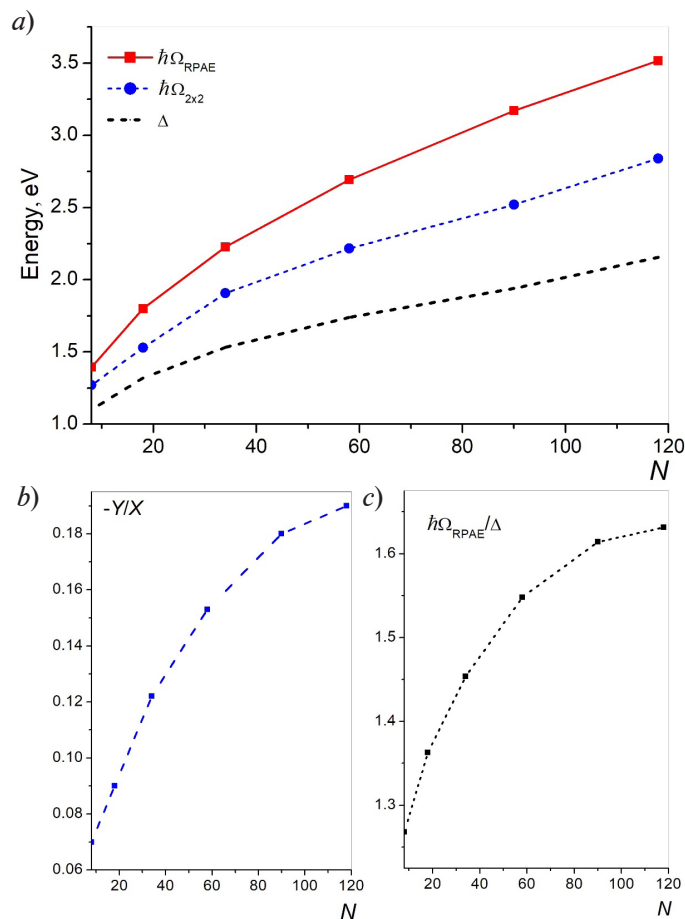


Рис. 11. Зависимости основных параметров резонансного возбужденного состояния объемно-легированного нанокристалла CdSe от числа электронов N : частоты дипольного резонанса Ω , полученные в разных приближениях (а); отношения амплитуд $-Y/X$ (b) и отношения $\hbar\Omega_{\text{RPAE}}/\Delta$ (c).

Использованы приближения RPAE, двухуровневая модель (2×2) и одночастичное приближение (Δ) (рис. 11, а)

существенное влияние корреляций между одночастичными каналами на формирование коллективного возбужденного состояния (8). На такое влияние указывает и наблюдаемое почти двукратное превышение частоты Ω_{RPAE} по отношению к частоте одночастичного перехода Δ , а также более высокое, чем вдвое (по сравнению с результатами на рис. 5, *a*) значение отношения амплитуд $-Y/X$ для основных дипольных переходов. Напомним, что это отношение служит индикатором корреляций в основном состоянии.

Таким образом, коллективная дипольная мода в нанокристаллах CdSe с объемным типом легирования проявляет все свойства коррелированного многочастичного возбужденного состояния. Значит, ее можно описать как поверхностный плазмонный резонанс, несмотря на невыполнение условия $X \approx -Y \approx 1$ для рассмотренного случая, когда $R = 2$ нм при $N \lesssim 10^2$.

Как и в случае поверхностного легирования, при увеличении геометрических размеров объемно-легированного нанокристалла коллективная резонансная мода по своим свойствам все более приближается к классическому плазмону. На рис. 12, *a* приведены зависимости энергии резонансного возбужденного состояния $\hbar\Omega_{\text{RPAE}}$ и разности одночастичных уровней энергии Δ для одночастичного перехода $6h \rightarrow 7i$ (HOMO \rightarrow LUMO) от радиуса R для нанокристалла, содержащего $N = 90$ электронов для резонансной моды, соответствующей линии 1 на рис. 9, *a*. На рис. 12, *a* приведен также график аналитической радиальной зависимости классической частоты плазмонных колебаний Ω_{cl} для

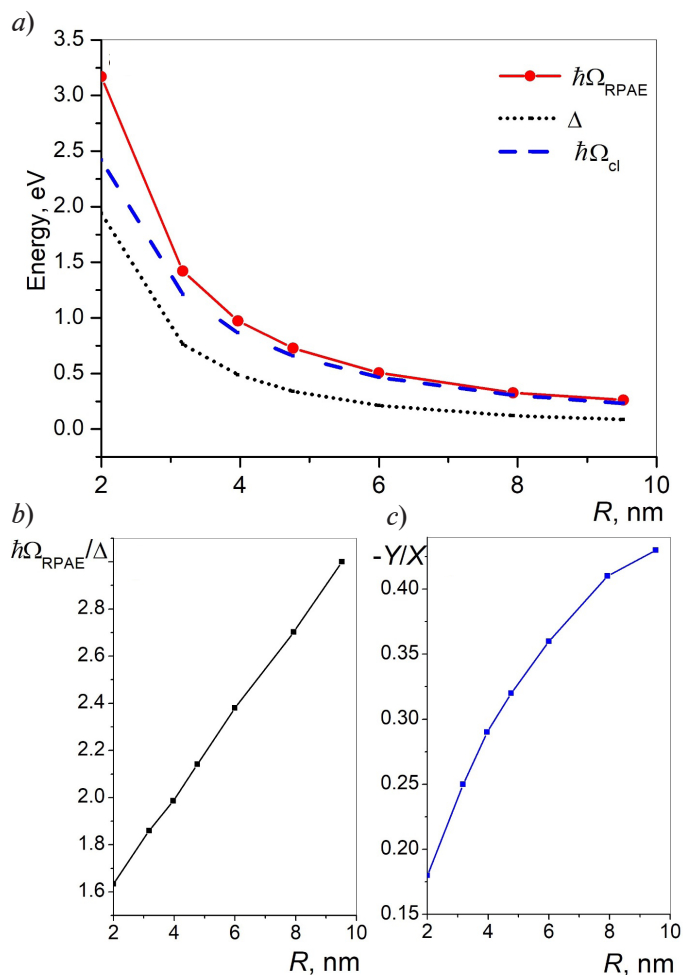


Рис. 12. Радиальные зависимости основных параметров резонансного возбужденного состояния объемно-легированного нанокристалла CdSe ($N = 90$): энергии дипольного резонанса $\hbar\Omega_{\text{RPAE}}$ по разным моделям (*a*), а также отношений $\hbar\Omega_{\text{RPAE}}/\Delta$ (*b*) и амплитуд $-Y/X$ (*c*). Использованы приближения RPAE и одночастичное (Δ), а также показаны соответствующие значения классической частоты плазмонного резонанса Ω_{cl} (рис. 12, *a*)

проводящего сферического проводника в диэлектрическом окружении; график построен в соответствии с формулой [12]:

$$\Omega_{cl} = \sqrt{\frac{3e^2 N}{m(\epsilon_1 + 2\epsilon_2) R^3}}. \quad (28)$$

Из этого графика видно, что при $R = 2$ нм еще наблюдается заметное расхождение между частотой дипольного резонанса, полученной путем квантовомеханического расчета, и классической оценкой, однако его величина быстро убывает, и уже при $R \gtrsim 4$ нм можно говорить о том, что произошел переход от квантового режима плазменных колебаний к классическому, когда влияние межчастичного взаимодействия в электронной системе преобладает над эффектами размерного квантования, а основное состояние при этом представляет собой сильно коррелированную систему. Об этом же свидетельствуют и представленные на рис. 12, b и c зависимости отношения энергий $\hbar\Omega_{\text{RPAE}} / \Delta$ и амплитуд $-Y / X$ для электронного перехода $6h \rightarrow 7i$, дающего основной вклад в сумму (8).

Таким образом, можно сделать вывод, что условия для перехода коллективного дипольного возбуждения от квантового режима к классическому в значительной степени зависят не только от геометрических размеров нанокристалла и числа свободных носителей заряда, но и от типа легирования нанокристалла, причем при объемном легировании переход наблюдается при сравнительно меньших значениях радиуса системы.

Заключение

В работе теоретически исследованы оптические свойства полупроводниковых нанокристаллов с различным типом легирования. В качестве объекта исследования были выбраны нанокристаллы селенида кадмия CdSe, содержащие различное число делокализованных носителей заряда. Для описания процессов взаимодействия электронов между собой и с внешним электромагнитным полем был использован теоретический подход, основанный на приближении Хартри – Фока и приближении случайных фаз с обменом (ПСФО). Для сравнения также были представлены результаты расчетов в приближении локальной плотности с потенциалом Дирака – Слэтера.

Было установлено, что в оптических спектрах нанокристаллов, полученных с применением обоих подходов, наблюдается доминирующая резонансная линия, положение которой практически не зависит от метода описания обменного взаимодействия между электронами при всех рассмотренных значениях числа частиц в системе. Возбужденное состояние, соответствующее резонансному дипольному переходу, имеет при этом коллективную природу как при поверхностном, так и при объемном механизмах легирования, о чем свидетельствует существенный вклад многочастичных корреляций в формирование волновой функции.

В случае же поверхностного типа легирования электронная структура основного состояния имеет существенно неоднородное распределение плотности заряда, когда максимум функции распределения оказывается смещенным к поверхности нанокристалла, что, в свою очередь, определяет характер колебаний дипольной резонансной моды.

Анализ распределения сил осцилляторов в окрестности резонансной линии, а также соответствующих дипольных амплитуд и распределения плотности дипольных переходов показал, что колебания электронной плотности коллективной моды носят вращательный характер, при котором оказываются возбужденными только угловые степени свободы, в то время как движение в радиальном направлении практически заморожено, поскольку во внешнем потенциале отсутствует действующая на носители заряда возвращающая сила, направленная по нормали к поверхности.

Этот же вывод подтверждается результатами, полученными в рамках двухуровневой модели, которая описывает дипольный резонанс при поверхностном легировании как коррелированное возбужденное состояние, составленное из пар частица-вакансия, включающих только переходы между орбиталями НОМО и LUMO при всех возможных проекциях углового момента. Расчеты показали, что значения резонансной частоты, полученные при учете всех возможных одночастичных переходов и в рамках двухуровневой модели, оказываются практически идентичными для всех рассмотренных нанокристаллов CdSe, содержащих от 8 до 162 делокализованных электронов. Слабая связь между

вращательной модой и одночастичными возбуждениями, в которых задействованы радиальные степени свободы, приводит к тому, что резонансная линия оказывается практически не фрагментированной. При этом обнаружено, что для сравнительно малых размеров системы, когда радиус нанокристалла оказывается меньше эффективного боровского, при увеличении числа электронов еще не происходит перехода резонансной моды от режима размерного квантования к классическим плазмонным колебаниям, несмотря на возрастающий вклад кулоновского межэлектронного взаимодействия. Тенденция к переходу в классический режим проявляется лишь при увеличении радиуса системы до размера эффективного боровского радиуса, и при этом сохраняется вращательный характер колебательного движения.

При объемном легировании, как показали расчеты, электронная структура основного состояния оказывается существенно иной, по сравнению с поверхностно-легированными системами. При этом радиальное распределение электронной плотности по объему нанокристалла становится более равномерным, а параболический характер потенциала положительно заряженного остова приводит к возникновению радиально направленной возвращающей силы, действующей на электроны. В результате коллективное возбужденное состояние можно описать как гармонические колебания электронного облака как единого целого в направлении нормали к поверхности системы при незначительных отклонениях распределения плотности, по сравнению с основным состоянием.

Таким образом, при объемном легировании дипольный резонанс можно описывать как коллективную моду трансляционного типа, в которой, в отличие от ситуации с поверхностным легированием, одновременно скоррелированы несколько одночастичных дипольных переходов. Это подтверждается тем, что результаты, полученные на основе двухуровневой модели, существенно отличаются от таковых, учитывающих полный одночастичный базис, причем разница возрастает по мере увеличения числа частиц в системе. Кроме того, взаимодействие гармонической моды с одночастичными возбужденными состояниями приводит к фрагментации резонансной линии, поскольку степени свободы, которыми обладает колебательная электронная система, в данной ситуации не разделены. В формировании коллективной моды также преобладают квантовые эффекты при сравнительно малых размерах нанокристаллов, однако переход в режим классического плазмонного колебания происходит при меньших радиусах системы, чем при поверхностном типе легирования. В результате уже при размерах, сопоставимых с эффективным боровским радиусом, дипольные колебания электронного облака можно описать как плазмонную моду, частота которой стремится к классической частоте плазменных колебаний в сферическом проводнике.

Итак, можно сделать вывод, что вне зависимости от использованного метода легирования полупроводниковых нанокристаллов, в их оптическом спектре доминирует резонансная дипольная мода. Характер последней определяется размерами самой системы, а также типом легирования и его степенью, т. е. числом делокализованных носителей заряда. По мере увеличения геометрических размеров электронной системы (в первую очередь) и числа ее электронов происходит постепенный переход коллективного возбужденного состояния от режима размерного квантования к классическому плазмонному колебательному движению этой системы. При этом характер движения, зависящий от числа возбужденных степеней свободы, определяется электронной структурой основного состояния. Электронная же структура этого состояния формируется в соответствии с распределением потенциала положительного заряда, т. е. с типом легирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Климов В. В.** Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.
2. **Bozhevolniy S. I., Martin-Moreno L., Garcia-Vidal F.** (Eds.) Quantum plasmonics. (Springer Series in Solid-State Sciences. Vol. 185). Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2017. 327 p.
3. **Enoch S., Bonod N.** Plasmonics: From basics to advanced topics. (Springer Series in Optical Sciences. Vol. 167). Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 2012. 321 p.

4. **Tame M. S., McEnery K. R., Özdemir Ş. K., Lee J., Maier S. A., Kim M. S.** Quantum plasmonics // *Nature Physics*. 2013. Vol. 9. June. Pp. 329–340.
5. **Scholl J. A., Koh A. L., Dionne J. A.** Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles // *Nature*. 2012. Vol. 483. 22 March. Pp. 421–427.
6. **Brack M.** The physics of simple metal clusters: Self-consistent jellium model and semiclassical approaches // *Reviews of Modern Physics*. 1993. Vol. 65. No. 3. Pp. 677–732.
7. **Harb M., Rabilloud F., Simon D., Rydlo A., Lecoutre S., Conus F., Rodrigues V., Félix C.** Optical absorption of small silver clusters: Ag_n ($n = 4–22$) // *The Journal of Chemical Physics*. 2008. Vol. 129. No. 19. P. 194108.
8. **Xuan F., Guet C.** Core-polarization-corrected random-phase approximation with exchange for dipole surface plasmons in silver clusters // *Physical Review A*. 2016. Vol. 94. No. 4. P. 043415.
9. **Kreibig U., Vollmer M.** Optical properties of metallic clusters. (Springer Series in Materials Science. Vol. 65). Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 1995. 535 p.
10. **Kreibig U., Zacharias P.** Surface plasma resonances in small silver and gold particles // *Zeitschrift für Physik*. 1970. Vol. 231. No. 2. Pp. 128–143.
11. **Kriegel I., Scotognella F., Manna L.** Plasmonic doped semiconductor nanocrystals: Properties, fabrication, applications and perspectives // *Physics Reports*. 2017. Vol. 674. 28 February. Pp. 1–52.
12. **Klimov V. I.** Nanocrystal quantum dots. Second edition. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 2010. 485 p.
13. **Monreal R. C., Antosiewicz T. J., Appel S. P.** Competition between surface screening and size quantization for surface plasmons in nanoparticles // *New Journal of Physics*. 2013. Vol. 15. No. 8. P. 083044.
14. **Scotognella F., Della Valle G., Kandada A. R. S., Zavelani-Rossi M., Longhi S., Lanzani G., Tassone F.** Plasmonics in heavily-doped semiconductor nanocrystals // *The European Physical Journal B*. 2013. Vol. 86. No. 4. P. 154.
15. **Xie Y., Carbone L., Nobile C., et al.** Metallic-like stoichiometric copper sulfide nanocrystals: Phase- and shape-selective synthesis, near-infrared surface plasmon resonance properties, and their modeling // *ACS Nano* (The American Chemical Society). 2013. Vol. 7. No. 8. Pp. 7352–7369.
16. **Routzahn A. L., White S. L., Fong L.-K., Jain P. K.** Plasmonics with doped quantum dots // *Israel Journal of Chemistry*. 2012. Vol. 52. No. 11–12. Pp. 983–991.
17. **Luther J. M., Jain P. K., Ewers T., Alivisatos A. P.** Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots // *Nature Materials*. 2011. Vol. 10. May. Pp. 361–366.
18. **Faucheaux J. A., Stanton A. L. D., Jain P. K.** Plasmon resonances of semiconductor nanocrystals: Physical principles and new opportunities // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2014. Vol. 5. No. 6. Pp. 976–985.
19. **Zhang H., Kulkarni V., Prodan E., Nordlander P., Govorov A. O.** Theory of quantum plasmon resonances in doped semiconductor nanocrystals // *The Journal of Physical Chemistry. C*. 2014. Vol. 118. No. 29. Pp. 16035–16042.
20. **Lounis S. D., Runnerstrom E. L., Bergerud A., Nordlund D., Milloron D. J.** Influence of dopant distribution on the plasmonic properties of indium tin oxide nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. 2014. Vol. 136. No. 19. Pp. 7110–7116.
21. **Schimpf A. M., Thakkar N., Gunthardt C. E., Masiello D. J., Gamelin D. R.** Charge-tunable quantum plasmons in colloidal semiconductor nanocrystals // *ACS Nano* (The American Chemical Society). 2014. Vol. 8. No. 1. Pp. 1065–1072.
22. **Schimpf A. M., Gunthardt C. E., Rinehart J. D., Mayer J. M., Gamelin D. R.** Controlling carrier densities in photochemically reduced colloidal ZnO nanocrystals // *Journal of the American Chemical Society*. 2013. Vol. 135. No. 44. Pp. 16569–16577.
23. **Liu X., Swihart M. T.** Heavily-doped colloidal semiconductor and metal oxide nanocrystals, an emerging new class of plasmonic nanomaterials // *Chemical Society Reviews*. 2014. Vol. 43. No. 11. Pp. 3908–3920.
24. **Gerchikov L. G., Guet C., Ipatov A. N.** Multiple plasmons and anharmonic effects in small metallic clusters // *Physical Review A*. 2002. Vol. 66. No. 5. P. 053202.
25. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G., Guet C.** Resonant photoabsorption of metallic clusters in a strong laser field // *Computational Materials Science*. 2006. Vol. 35. No. 3. Pp. 347–353.
26. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G., Guet C.** Plasmon resonance in photoabsorption of colloidal highly doped ZnO nanocrystals // *Nanoscale Research Letters*. 2018. Vol. 13. No. 1. P. 297.

27. **Ипатов А. Н., Герчиков Л. Г.** Вращательная дипольная плазменная мода в наноразмерных полупроводниковых частицах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2021. Т. 159. № 6. С. 1047–1069.
28. **Yabana K., Bertsch G. F.** Electronic structure of C_{60} in a spherical basis // *Physica Scripta*. 1993. Vol. 48. No. 5. Pp. 633–637.
29. **Ju N., Bulgac A., Keller J. W.** Excitation of collective plasmon states in fullerenes // *Physical Review B*. 1993. Vol. 48. No. 12. Pp. 9071–9079.
30. **Ostling P., Apell P., Rosén A.** Theory for collective resonances of the C_{60} molecule // *Europhysics Letters*. 1993. Vol. 21. No. 5. Pp. 539–544.
31. **Madjet M., Guet G., Johnson W. R.** Comparative study of exchange-correlation effects on electron and optical properties of alkali-metal clusters // *Physical Review A*. 1995. Vol. 51. No. 2. Pp. 1327–1339.
32. **Mukherjee D.** Applied many-body methods in spectroscopy and electronic structure. New York, USA: Springer, 1992. 299 p.
33. **Serra Ll., Garcias F., Navarro J., Barberán N., Barranco M., Pi M.** Electronic surface excitations of cavities in metals // *Physical Review B*. 1992. Vol. 46. No. 15. Pp. 9369–9379.
34. **Варшалович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К.** Квантовая теория углового момента. Ленинград: Наука, 1975. 439 с.
35. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G.** Many-particle correlations in microscopic electron-hole droplets // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. 2014. Vol. 47. No. 18. P. 185101.
36. **Герчиков Л. Г., Ипатов А. Н.** Коллективные возбуждения в оптических спектрах наноразмерных экситонных и электрон-позитронных капель // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2014. Т. 146. № 5. С. 1014–1025.
37. **Амусья М. Я., Чернышева Л. Я., Яржемский В. Г.** Поглощение фотонов, рассеяние электронов, распад вакансий. Атомные данные. СПб.: Наука, 2010. 314 с.
38. **Dreizler R. M., Gross E. K. U.** Density functional theory: An approach to the quantum many-body problem. Berlin: Springer, 1990. 302 p.
39. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Теоретическая физика. В 10 тт. Т. 3. Квантовая механика (нерелятивистская теория). 4-е изд., испр. М.; Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит.-ры, 1989. 768 с.
40. **Ипатов А. Н., Герчиков Л. Г.** Стабильность и свойства конечных Ферми-систем, содержащих частицы разной массы // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2014. Т. 145. № 1. С. 108–119.
41. **Собельман И. И.** Введение в теорию атомных спектров. М.: Наука. Главная редакция физ.-мат. лит.-ры, 1977. 320 с.
42. **Banin U., Cao Y., Katz D., Millo O.** Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots // *Nature*. 1999. Vol. 400. 5 August. Pp. 542–544.
43. **Kouwenhoven L. P., Austing D. G., Tarucha S.** Few electron quantum dots // *Reports on Progress in Physics*. 2001. Vol. 64. No. 6. Pp. 701–736.
44. **Bimberg D., Grundmann M., Ledentsov N. N.** Quantum dot heterostructures. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 1999. 338 p.
45. **Shelawati T., Nurisya M. S., Kar Tim C., Mazliana A. K.** Effects of step-potential on confinement strength of strain-induced type-I core-shell quantum dots // *Superlattices and Microstructures*. 2019. Vol. 131. July. Pp. 95–103.
46. **Guet C., Johnson W. R.** Dipole excitations of closed-shell alkali-metal clusters // *Physical Review B*. 1992. Vol. 45. No. 19. Pp. 11283–11287.
47. **Ekardt W.** Size-dependent photoabsorption and photoemission of small metal particles // *Physical Review B*. 1985. Vol. 31. No. 10. Pp. 6360–6370.
48. **Beck D. E.** Self-consistent calculation of the eigen frequencies for the electronic excitations in small jellium spheres // *Physical Review B*. 1987. Vol. 35. No. 14. Pp. 7325–7333.
49. **Haberland H.** Clusters of atoms and molecules. Theory, experiment, and clusters of atoms (Springer Series in Chemical Physics. Chemical, Vol. 52), Berlin, Heidelberg: Springer, 1994. 422 p.
50. **De Heer W. A.** The physics of simple metal clusters: Experimental aspects and simple models // *Reviews of Modern Physics*. 1993. Vol. 65. No. 3. Pp. 611–676.

REFERENCES

1. **Klimov V. V.**, Nanoplasmonics, Jenny Stanford Publishing, New York, 2014.
2. **Bozhevolniy S. I., Martin-Moreno L., Garcia-Vidal F.** (Eds.), Quantum plasmonics (Springer Series in Solid-State Sciences. Vol. 185), Springer International Publishing, Cham, Switzerland, 2017.
3. **Enoch S., Bonod N.**, Plasmonics: From basics to advanced topics. (Springer Series in Optical Sciences. Vol. 167), Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin, 2012.
4. **Tame M. S., McEneaney K. R., Özdemir Ş. K., et al.**, Quantum plasmonics, *Nat. Phys.* 9 (June) (2013) 329–340.
5. **Scholl J. A., Koh A. L., Dionne J. A.**, Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles, *Nature*. 483 (22 March) (2012) 421–427.
6. **Brack M.**, The physics of simple metal clusters: Self-consistent jellium model and semiclassical approaches, *Rev. Mod. Phys.* 65 (3) (1993) 677–732.
7. **Harb M., Rabilloud F., Simon D., et al.**, Optical absorption of small silver clusters: Ag_n ($n = 4–22$), *J. Chem. Phys.* 129 (19) (2008) 194108.
8. **Xuan F., Guet C.**, Core-polarization-corrected random-phase approximation with exchange for dipole surface plasmons in silver clusters, *Phys. Rev. A*. 94 (4) (2016) 043415.
9. **Kreibig U., Vollmer M.**, Optical properties of metallic clusters (Springer Series in Materials Science. Vol. 65), Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin, 1995.
10. **Kreibig U., Zacharias P.**, Surface plasma resonances in small silver and gold particles, *Z. Physik*. 231 (2) (1970) 128–143.
11. **Kriegel I., Scotognella F., Manna L.**, Plasmonic doped semiconductor nanocrystals: Properties, fabrication, applications and perspectives, *Phys. Rep.* 674 (28 February) (2017) 1–52.
12. **Klimov V. I.**, Nanocrystal quantum dots, Second edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2010.
13. **Monreal R. C., Antosiewicz T. J., Appel S. P.**, Competition between surface screening and size quantization for surface plasmons in nanoparticles, *New J. Phys.* 15 (8) (2013) 083044.
14. **Scotognella F., Della Valle G., Kandada A. R. S., et al.**, Plasmonics in heavily-doped semiconductor nanocrystals, *Eur. Phys. J. B*. 86 (4) (2013) 154.
15. **Xie Y., Carbone L., Nobile C., et al.**, Metallic-like stoichiometric copper sulfide nanocrystals: Phase- and shape-selective synthesis, near-infrared surface plasmon resonance properties, and their modeling, *ACS Nano*. 7 (8) (2013) 7352–7369.
16. **Routzahn A. L., White S. L., Fong L.-K., Jain P. K.**, Plasmonics with doped quantum dots, *Isr. J. Chem.* 52 (11–12) (2012) 983–991.
17. **Luther J. M., Jain P. K., Ewers T., Alivisatos A. P.**, Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots, *Nat. Mater.* 10 (May) (2011) 361–366.
18. **Faucheaux J. A., Stanton A. L. D., Jain P. K.**, Plasmon resonances of semiconductor nanocrystals: Physical principles and new opportunities, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (6) (2014) 976–985.
19. **Zhang H., Kulkarni V., Prodan E., et al.**, Theory of quantum plasmon resonances in doped semiconductor nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*. 118 (29) (2014) 16035–16042.
20. **Lounis S. D., Rønnestrom E. L., Bergerud A., et al.**, Influence of dopant distribution on the plasmonic properties of indium tin oxide nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (19) (2014) 7110–7116.
21. **Schimpf A. M., Thakkar N., Gunthardt C. E., et al.**, Charge-tunable quantum plasmons in colloidal semiconductor nanocrystals, *ACS Nano*. 8 (1) (2014) 1065–1072.
22. **Schimpf A. M., Gunthardt C. E., Rinehart J. D., et al.**, Controlling carrier densities in photochemically reduced colloidal ZnO nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (44) (2013) 16569–16577.
23. **Liu X., Swihart M. T.**, Heavily-doped colloidal semiconductor and metal oxide nanocrystals, an emerging new class of plasmonic nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.* 43 (11) (2014) 3908–3920.
24. **Gerchikov L. G., Guet C., Ipatov A. N.**, Multiple plasmons and anharmonic effects in small metallic clusters, *Phys. Rev. A*. 66 (5) (2002) 053202.
25. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G., Guet C.**, Resonant photoabsorption of metallic clusters in a strong laser field, *Comput. Mater. Sci.* 35 (3) (2006) 347–353.
26. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G., Guet C.**, Plasmon resonance in photoabsorption of colloidal highly doped ZnO nanocrystals, *Nanoscale Res. Lett.* 13 (1) (2018) 297.

27. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G.**, Rotational dipole plasmon mode in nanoscale semiconductor particles, *J. Exp. Theor. Phys.* 132 (6) (2021) 922–940.
28. **Yabana K., Bertsch G. F.**, Electronic structure of C_{60} in a spherical basis, *Phys. Scr.* 48 (5) (1993) 633–637.
29. **Ju N., Bulgac A., Keller J. W.**, Excitation of collective plasmon states in fullerenes, *Phys. Rev. B.* 48 (12) (1993) 9071–9079.
30. **Ostling P., Apell P., Rosén A.**, Theory for collective resonances of the C_{60} molecule, *Europhys. Lett.* 21 (5) (1993) 539–544.
31. **Madjet M., Guet G., Johnson W. R.**, Comparative study of exchange-correlation effects on electron and optical properties of alkali-metal clusters, *Phys. Rev. A.* 51 (2) (1995) 1327–1339.
32. **Mukherjee D.**, *Applied many-body methods in spectroscopy and electronic structure*, Springer, NY, 1992.
33. **Serra Ll., Garcias F., Navarro J., et al.**, Electronic surface excitations of cavities in metals, *Phys. Rev. B.* 46 (15) (1992) 9369–9379.
34. **Varshalovich D. A., Moskalev A. N., Khersonskii V. K.**, *Quantum theory of angular momentum*, World Scientific, Singapore, 1988.
35. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G.**, Many-particle correlations in microscopic electron-hole droplets, *J. Phys. B. – At. Mol. Opt.* 47 (18) (2014) 185101.
36. **Gerchikov L. G., Ipatov A. N.**, Collective excitations in the optical spectra of nanoscale exciton and electron-positron droplets, *J. Exp. Theor. Phys.* 119 (5) (2014) 891–901.
37. **Amusia M. Y., Chernysheva L.V.**, *Computation of atomic processes. A handbook for the atom programs*, CRC Press, Boca Raton, 1997.
38. **Dreizler R. M., Gross E. K. U.**, *Density functional theory: An approach to the quantum many-body problem*, Springer, Berlin, 1990.
39. **Landau L. D., Lifshitz E. M.**, *Quantum mechanics. Non-relativistic theory. (Course of theoretical physics. Vol. 3)*, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1965.
40. **Ipatov A. N., Gerchikov L. G.**, Stability and properties of finite Fermi-systems with different masses, *J. Exp. Theor. Phys.* 118 (1) (2014) 93–103.
41. **Sobel'man I. I.**, *Introduction to the theory of atomic spectra (International Series in Natural Philosophy, Vol. 40)*, Pergamon Press, Oxford, UK, 1972.
42. **Banin U., Cao Y., Katz D., Millo O.**, Identification of atomic-like electronic states in indium arsenide nanocrystal quantum dots, *Nature.* 400 (5 August) (1999) 542–544.
43. **Kouwenhoven L. P., Austing D. G., Tarucha S.**, Few electron quantum dots, *Rep. Progr. Phys.* 64 (6) (2001) 701–736.
44. **Bimberg D., Grundmann M., Ledentsov N. N.**, *Quantum dot heterostructures*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1999.
45. **Shelawati T., Nurisya M. S., Kar Tim C., Mazliana A. K.**, Effects of step-potential on confinement strength of strain-induced type-I core-shell quantum dots, *Superlattices Microstruct.* 131 (July) (2019) 95–103.
46. **Guet C., Johnson W. R.**, Dipole excitations of closed-shell alkali-metal clusters, *Phys. Rev. B.* 45 (19) (1992) 11283–11287.
47. **Ekardt W.**, Size-dependent photoabsorption and photoemission of small metal particles, *Phys. Rev. B.* 31 (10) (1985) 6360–6370.
48. **Beck D. E.**, Self-consistent calculation of the eigen frequencies for the electronic excitations in small jellium spheres, *Phys. Rev. B.* 35 (14) (1987) 7325–7333.
49. **Haberland H.**, *Clusters of atoms and molecules. Theory, experiment, and clusters of atoms (Springer Series in Chemical Physics. Chemical, Vol. 52)*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1994.
50. **De Heer W. A.**, *The physics of simple metal clusters: Experimental aspects and simple models*, *Rev. Mod. Phys.* 65 (3) (1993) 611–676.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ИПАТОВ Андрей Николаевич – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого и профессор кафедры физики и технологии наногетероструктур Санкт-Петербургского академического университета им. Ж. И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

andrei_ipatov@mail.ru

КУПРИЯНОВ Генрих Александрович – ассистент кафедры физики Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

henryweis3@gmail.com

THE AUTHORS

IPATOV Andrei N.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University;

Alferov University of RAS

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

andrei_ipatov@mail.ru

KUPIRIANOV Genrikh A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

henryweis3@gmail.com

*Статья поступила в редакцию 31.03.2023. Одобрена после рецензирования 21.04.2023.
Принята 21.04.2023.*

Received 31.03.2023. Approved after reviewing 21.04.2023. Accepted 21.04.2023.