

10,03

Обобщенные граничные условия для огибающих волновых функций на поверхности полупроводниковых нанокристаллов

© К.И. Русских, А.В. Родина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kirill.russkih99@gmail.com

Поступила в Редакцию 19 октября 2023 г.

В окончательной редакции 21 ноября 2023 г.

Принята к публикации 23 ноября 2023 г.

Представлен теоретический расчет энергетического спектра и волновых функций электрона в сферических полупроводниковых нанокристаллах (НК), окруженных диэлектрической средой. Рассмотрен случай высокого, но конечного потенциального барьера на поверхности НК, т.е. на границе полупроводника и диэлектрика, и большого различия эффективной массы электрона внутри и снаружи НК. Показано, что в рамках метода эффективной массы поверхность таких НК может быть рассмотрена как непроницаемая для электрона при ненулевом значении огибающих волновых функций на границе. Предложены обобщенные граничные условия, обеспечивающие непротиворечивое описание энергетического спектра квантово-размерных состояний локализованного электрона, и определены условия их применимости. Обобщенные граничные условия характеризуются одним поверхностным параметром, который зависит только от высоты потенциального барьера U и эффективной массы m_B электрона снаружи НК. Показано, что энергии электронных уровней при увеличении m_B понижаются, а вероятность обнаружения электрона на поверхности НК возрастает. Получены аналитические асимптотические выражения для зависимости энергии основного состояния электрона от U и m_B .

Ключевые слова: полупроводники, квантовые точки, нанокристаллы, граничные условия, метод эффективной массы.

DOI: 10.61011/FTT.2024.01.56946.232

1. Введение

Полупроводниковые нанокристаллы (НК), известные также как коллоидные квантовые точки, стали первой низкоразмерной полупроводниковой наносистемой, обеспечивающей пространственное ограничение носителей заряда во всех трех направлениях [1]. Спектры размерного квантования в нульмерных структурах были впервые исследованы для нанокристаллов CuCl в стеклянной матрице [2] и нанокристаллов CdS в водном растворе [3]. Теория спектров поглощения сферических НК в разных режимах размерного квантования была разработана в работе [4]. В настоящее время полупроводниковые НК являются одной из наиболее изученных низкоразмерных полупроводниковых наносистем [1]. Высокий оптический выход и контролируемое изменение энергий оптических переходов при изменении размера делают коллоидные полупроводниковые НК востребованными в широкой области приложений [5]: новые лазеры [6], различные оптоэлектронные приборы [7], кубиты для квантового компьютера [8,9]. Полупроводниковые НК широко применяются в биологических [10] и медицинских [11] целях.

Многие применения НК связаны с возможностью функционализации поверхности. Современный химический синтез позволяет контролировать пассивацию поверхности органическими молекулами (лигандами), а

также делать замену лигандов после окончания синтеза. Эксперименты показывают, что замена лигандов на поверхности НК приводит к изменению энергий оптических переходов и других наблюдаемых свойств [12]. Это создает потребность в теоретической модели, позволяющей учесть зависимость электронных состояний, локализованных внутри НК, не только от характеристик полупроводникового материала, но и от параметров окружающей диэлектрической среды и поверхности НК. В работе [13] как на основе численных расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT), так и с помощью анализа в рамках метода эффективной массы было показано, что длина туннелирования электрона из двумерных наноплателетов или сферических нанокристаллов в органическую оболочку почти полностью определяется свойствами лигандов.

Метод эффективной массы является одним из первых теоретических методов исследования полупроводниковых гетероструктур [14,15] и нанокристаллов [3,4] с резкими границами. Преимуществом этого метода по сравнению с более точными численными методами является возможность эффективного теоретического моделирования и анализа физических явлений. Однако применение метода эффективной массы к структурам с резкими границами требует корректного решения вопроса о граничных условиях на интерфейсах. Действительно, представление полной волновой функции

в виде разложения по базисным блоховским функциям для одной или нескольких энергетических зон возможно только в материале структуры слева и справа от границы, где определены огибающие волновые функции (коэффициенты разложения) и параметры эффективного гамильтониана \hat{H} . Поэтому для применения метода эффективной массы к структурам с резкими границами необходимо сформулировать граничные условия (ГУ) для огибающих волновых функций. Такие граничные условия должны обеспечивать самосопряженность \hat{H} , что эквивалентно непрерывности нормальной проекции вектора плотности потока вероятности через границу $J_n = (\hat{\mathbf{J}} \cdot \mathbf{n})$, где \mathbf{n} — единичный вектор нормали к поверхности границы [16].

Для однозонного метода эффективной массы в случае конечного потенциального барьера (например, в случае планарной гетероструктуры [14,15] или сферической системы типа ядро/оболочка [17]) стандартные граничные условия (СГУ) постулируют непрерывность волновой функции Ψ и Ψ'/m_e , где ' означает производную в направлении \mathbf{n} , m_e — эффективная масса электрона. Такие СГУ являются частным случаем обобщенных граничных условий (ОГУ), задаваемых с помощью интерфейсной матрицы [18]. Для многозонного метода эффективной массы аналогичный результат был получен в работе [16]. Существенно, что в случае многозонного метода СГУ не всегда применимы. Например, так происходит, если блоховские функции в различных материалах сильно различаются [19] или не существуют в граничной области [20]. Также СГУ не позволяют описать интерфейсные эффекты, например, индуцированное границей смешивание состояний с различными симметриями [21–24].

Поверхность полупроводниковых НК, окруженных диэлектрической матрицей или органической средой, как и в случае границы полупроводника с вакуумом, часто рассматривают как высокий непроницаемый барьер для электронов. Это соответствует условию $J_n = 0$ на границе. В рамках однозонного метода условие непроницаемости легко выполнить при условии Дирихле $\Psi = 0$ на границе [4]. Однако такие ГУ не позволяют учесть свойства поверхности, которые даже в случае высокого потенциального барьера могут влиять на электронный спектр. Например в [25,26] для учета влияния скачка эффективной массы электрона, т.е. различия значений m_e слева и справа от границы полупроводник/вакуум на фотоэмиссию применялись СГУ. Исследование влияния скачка масс на энергию двух нижних уровней электрона в сферических НК с конечной высотой потенциального барьера проводилось в [27], при этом эффективная масса электрона внутри была фиксирована, а масса снаружи варьировалась. СГУ или ОГУ с учетом конечного, хотя и высокого барьера для поверхности полупроводниковых НК применяются в тех случаях, когда необходимо в явном виде учесть вытекание волновой функции электрона в матрицу (например, при расчете темпа безызлучательной Оже рекомбинации [28] или транспортных

свойств массива нанокристаллов [29]). Даже в случае высокого потенциального барьера огибающая волновая функция электрона на границе полупроводника имеет ненулевое значение, что важно для описания многих эффектов, обусловленных поверхностью НК. Например, к таким эффектам относятся влияние поверхности на поглощение света в НК непрямозонных полупроводников [30], обменное взаимодействие электрона с оборванными связями на поверхности НК [31], индуцированное поверхностью спин-орбитальное взаимодействие и поверхностный вклад в магнитный момент электрона [32], локализованные у поверхности таммовские состояния.

Следует отметить, что в случае высокого потенциального барьера на границе полупроводник/диэлектрик СГУ могут предсказывать затухание огибающих волновых функций в барьере на расстояниях меньше порядка постоянной решетки. Поскольку метод эффективной массы предполагает медленное изменение огибающих волновых функций на масштабе элементарной ячейки, в таком случае их следует полагать равными нулю снаружи НК и рассматривать барьер как непроницаемый. Однако условие на исчезновение потока $J_n = 0$ для непроницаемого барьера не требует в обязательном порядке зануления огибающей волновой функции на границе НК. В [16,32] были предложены обобщенные граничные условия для непроницаемого потенциального барьера, которые содержат дополнительный к объемным параметрам \hat{H} поверхностный параметр. Этот параметр имеет размерность длины и характеризует ширину приповерхностного слоя, в котором огибающие волновые функции плохо определены. Такие ОГУ могут применяться и при наличии локализуемого короткодействующего потенциала у поверхности, в котором возможно существование поверхностных таммовских состояний [16,32]. В [32,33] значение поверхностного параметра было определено для НК CdSe по анализу экспериментально измеренной зависимости эффективного g -фактора электрона от диаметра НК. При этом область применения предложенных в [16,32] ОГУ для непроницаемого потенциального барьера, а также связь поверхностного параметра с величиной потенциального барьера и значением эффективной массы электрона в окружающей среде не была изучена.

Целью настоящей работы является теоретический анализ и сравнение спектров размерного квантования электрона в сферических НК с высоким потенциальным барьером, рассчитанных в рамках однозонной модели эффективной массы с применением как ОГУ для непроницаемого барьера, так и СГУ для конечного барьера. Такое сравнение позволяет определить связь поверхностного параметра ОГУ с высотой потенциального барьера и эффективной массой электрона в окружающей матрице, а также область применимости ОГУ.

2. Постановка задачи

Уравнение Шрёдингера $\hat{H}\Psi = E\Psi$ для нахождения состояний электрона в сферических нанокристаллах после подстановки волновых функций в виде $\Psi(\mathbf{r}) = R_l(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)$, где $Y_{l,m}$ — сферические гармоники (l — орбитальный момент и m — магнитное квантовое число), становится одномерным

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_l(r)}{dr} \right) + \frac{R_l(r)}{r^2} l(l+1) - \frac{2m_e(r)}{\hbar^2} (V(r) - E)R_l(r) = 0. \quad (1)$$

Здесь $V(r)$ и $m_e(r)$ описывают зависимость потенциальной энергии и массы электрона от расстояния r от центра НК радиуса a :

$$V(r) = \begin{cases} U & r > a \\ 0 & r \leq a \end{cases}, \quad m_e(r) = \begin{cases} m_B & r > a \\ m_A & r \leq a \end{cases}. \quad (2)$$

При этом радиальная компонента волновой функции $R_l(r)$ также может быть представлена в виде кусочно-непрерывной функции

$$R_l(r) = \begin{cases} R_l^B(r) & r > a \\ R_l^A(r) & r \leq a \end{cases} \quad (3)$$

и подчиняется условию нормировки

$$\int_0^a r^2 dr |R_l^A(r)|^2 + \int_a^\infty r^2 dr |R_l^B(r)|^2 = P_l^A + P_l^B = 1. \quad (4)$$

Значения P_l^A и P_l^B представляют собой вероятности нахождения электрона внутри НК и снаружи НК соответственно.

Стандартные ГУ $R_l^A(a) = 0$ в модели бесконечно высокого потенциального барьера $U \rightarrow \infty$ дают следующее выражение для энергетического спектра электрона

$$E_{l,n}^\infty = \frac{\hbar^2 \gamma_{l,n}^2}{2m_A a^2} = \frac{\gamma_{l,n}^2}{\pi^2} E_q, \quad E_q = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_A a^2}. \quad (5)$$

где $\gamma_{l,n}$ — n -й корень сферической функции Бесселя l -го порядка. Для изучения влияния разницы эффективных масс электрона m_A и m_B внутри и снаружи НК при произвольной высоте потенциального барьера U будет проведен расчет энергий $E_{l,n}$ и радиальных волновых функций $R_{l,n}(r)$ электрона для нижних четырех уровней размерного квантования с $l = 0$ ($n = 1, 2$), $l = 1$ ($n = 1$) и $l = 2$ ($n = 1$) с применением стандартных граничных условий

$$R_l^A(r)|_{r=a} = R_l^B(r)|_{r=a}, \quad \frac{1}{m_A} \frac{dR_l^A}{dr} \Big|_{r=a} = \frac{1}{m_B} \frac{dR_l^B}{dr} \Big|_{r=a}. \quad (6)$$

Особое внимание будет уделено изменению спектров при увеличении относительной высоты барьера U/E_q и

при уменьшении отношения эффективных масс внутри и снаружи НК $\mu = m_A/m_B$.

Для непроницаемого потенциального барьера, соответствующего области значений, $U/E_q \gg 1$ мы рассмотрим обобщенные граничные условия, предложенные в [16,32], в переформулированном виде

$$R_l^A(r)|_{r=a} = -\frac{m_B}{m_A} A \frac{dR_l^A}{dr} \Big|_{r=a}, \quad R_l^B(r > a) = 0. \quad (7)$$

Здесь A — параметр, имеющий размерность длины и не зависящий от a , l и n . Сравнение спектров и волновых функций, рассчитанных с помощью СГУ (6) и ОГУ (7), позволит найти связь параметра A с параметрами потенциального барьера U и m_B и определить область применимости ОГУ (7) для описания размерно-квантованных состояний электрона в НК с непроницаемым барьером.

3. Энергетический спектр и волновые функции при применении СГУ

3.1. Уравнения для уровней энергии

Волновые функции, отвечающие решению уравнения (1), имеют вид

$$R_l^A(r) = C_l 2k_l j_l(k_l r), \quad R_l^B(r) = C_l \mathcal{B}_l \chi_l h_l^{(1)}(i\chi_l r), \quad (8)$$

где волновые числа k_l и χ_l связаны с энергией уровня E_l как

$$E_l = \frac{\hbar^2 k_l^2}{2m_A}, \quad U - E_l = \frac{\hbar^2 \chi_l^2}{2m_B}, \quad (9)$$

$j_l(k_l r)$ и $h_l^{(1)}(i\chi_l r)$ — сферические функции Бесселя и Ганкеля соответственно [34]. Константа C_l определяется условием нормировки (4). Подстановка волновых функций (8) в первое ГУ из (6) позволяет определить константу

$$\mathcal{B}_l = \frac{2k_l j_l(k_l a)}{\chi_l h_l^{(1)}(i\chi_l a)}, \quad (10)$$

а подстановка уравнений (8) и (10) во второе ГУ из (6) приводит к уравнениям для определения уровней энергии

$$l = 0: \quad \tan(k_0 a) = \frac{k_0 a}{1 - \mu(1 + \chi_0 a)} \equiv F_0(k_0 a, \chi_0 a, \mu), \\ l = 1, 2: \quad \tan(k_l a) = F_l(k_l a, \chi_l a, \mu). \quad (11)$$

Явные выражения для функций $F_l(k_l a, \chi_l a, \mu)$ для $l = 1, 2$ приведены в Приложении 1А. Для упрощения записи мы опустили в приведенных выше формулах квантовое число n , обозначающее порядковый номер уровня с заданным значением l .

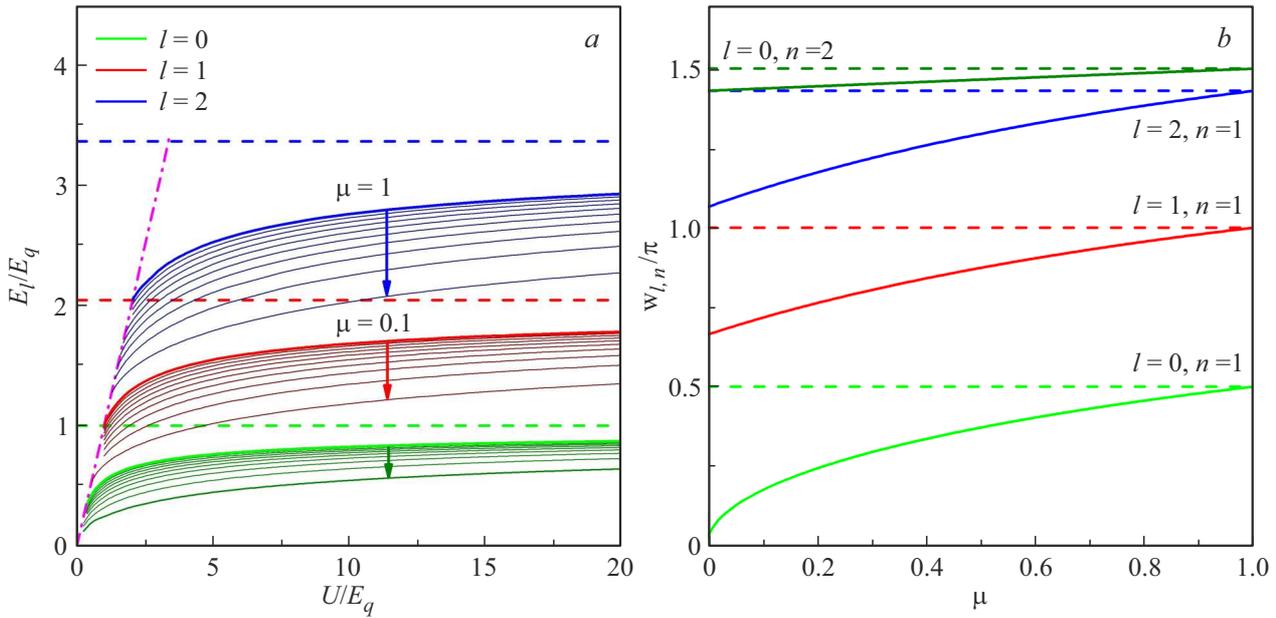


Рис. 1. (а) Зависимость энергии $E_{l,1}$ от высоты барьера U при различных значениях μ для орбитальных моментов $l = 0, 1, 2$ при применении СГУ (6). Горизонтальные штриховые линии соответствуют асимптотическим значениям энергии $E_{l,n}^\infty$. Энергии выражены в единицах E_q . (б) Зависимость критических значений мощностей сферической квантовой ямы $w_{l,1}$ ($l = 0, 1, 2$) и $w_{0,2}$ от отношения эффективных масс μ . Горизонтальные штриховые линии соответствуют асимптотическим значениям при $\mu = 1$.

3.2. Зависимость уровней энергии от высоты барьера и отношения эффективных масс

Результаты расчета энергетических уровней $E_{l,1}$ s -, p - и d -симметрии ($l = 0, 1, 2$) с использованием СГУ в зависимости от высоты потенциального барьера U в единицах энергии E_q представлены на рис. 1, а. Как видно из рисунка, с уменьшением отношения масс $\mu = m_A/m_B$ значения энергий E_l все больше отклоняются от асимптотических значений $E_{l,n}^\infty$, отвечающих $U \rightarrow \infty$. Энергетические уровни ограничены штрихпунктирной линией $E_l = U$, слева от которой не существует локализованных состояний электрона данной симметрии с энергией ниже потенциального барьера. Критические значения высоты локализуемого потенциального барьера для каждого уровня удобно выразить в виде условия на мощность квантовой ямы $w_u \leq w_{l,n}$, где

$$w_u = a \sqrt{\frac{2m_A U}{\hbar^2}} = k_u a. \quad (12)$$

Критические значения числа $w_{l,n}$ находятся из уравнений

$$\begin{aligned} l = 0: \quad w_{0,n} \cot(w_{l,n}) &= 1 - \mu \equiv W_0(\mu), \\ l = 1, 2: \quad w_{l,n} \cot(w_{l,n}) &= W_l(\mu, w_{l,n}), \end{aligned} \quad (13)$$

которые получаются из (11) при подстановке $k_{l,n} = k_u$ и $\varkappa_l = 0$ для $E_{l,n} = U$. Явные выражения для функций $W_l(\mu, w_{l,n})$ для $l = 1, 2$ даны в Приложении 1В.

На рис. 1, б представлена зависимость $w_{l,n}$ от отношения масс μ . Для $\mu = 1$ делокализация уровней

s -симметрии происходит при мощности сферической квантовой ямы меньше $w_{0,n} = \pi(n - 1/2)$. Для основного состояния $n = 1$ это условие совпадает с известным условием для критической глубины трехмерного (3D) потенциала, допускающего электронную локализацию при высоте барьера U больше $U^{cr} = E_q/4$. Однако большая эффективная масса электрона в матрице по сравнению с его массой в полупроводнике ($\mu < 1$) допускает электронную локализацию в ядре НК при меньших $w_{0,n} < \pi(n - 1/2)$. Делокализация электрона с орбитальными моментами $l = 1, 2$ для значения $\mu = 1$ происходит при $w_{l,n} = \gamma_{l-1,n}$. При уменьшении μ критические значения мощности ямы также уменьшаются.

На рис. 2 показано изменение энергетического спектра (энергий нижних четырех уровней электрона в единицах E_q) от отношения эффективных масс μ при фиксированном значении безразмерного потенциала $U/E_q = 20$ (рис. 2, а) и при фиксированном значении безразмерного потенциала $U/E_q^B = 200$ (рис. 2, б), где $E_q^B = \mu E_q$. Полученные зависимости инвариантны относительно способа изменения μ , т.е. увеличения m_B или уменьшения m_A . При этом случай $\mu = 1$ на панели (б) соответствует большему значению потенциала $U/E_q = U/E_q^B = 200$, чем на панели (а), что и обуславливает большие значения энергий электрона. Следует отметить, что хотя в единицах E_q безразмерная энергия $E_{l,n}/E_q$ всегда убывает с уменьшением μ , зависимость абсолютной энергии уровня $E_{l,n}$ меняет свое поведение в зависимости от варьруемой массы. Так, при фикси-

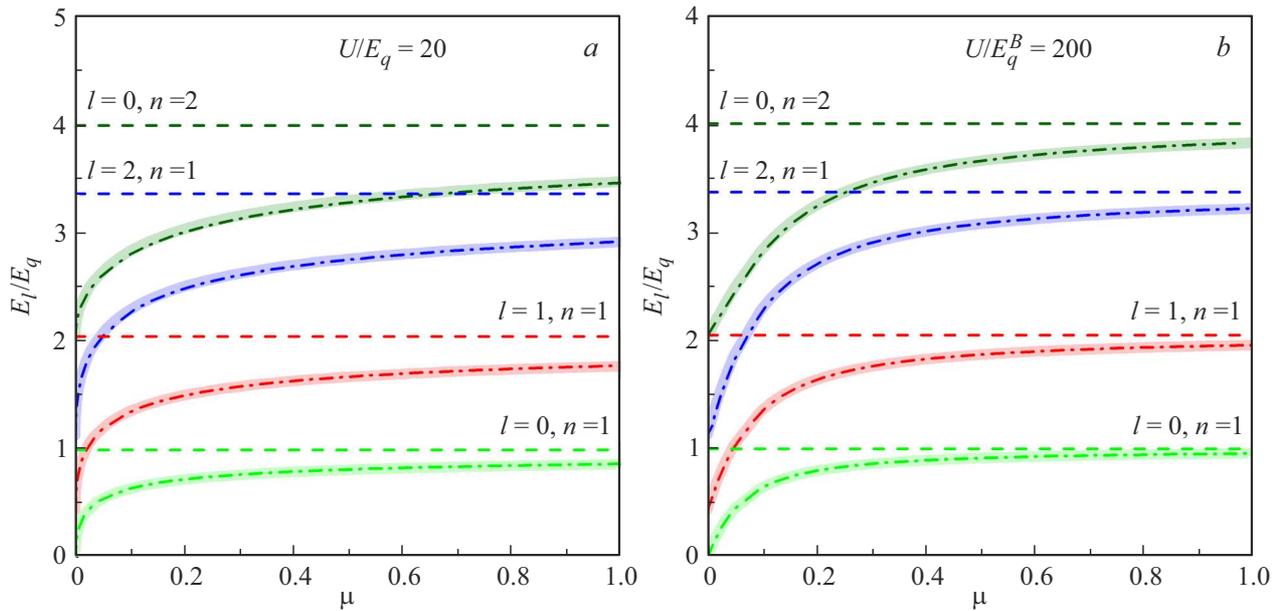


Рис. 2. Эволюция энергетического спектра в зависимости от отношения масс μ в универсальных координатах, дающих одинаковые энергии при двух способах изменения масс. Энергии измеряются в единицах E_q , безразмерная высота потенциала зафиксирована как $U/E_q = 20$ и $U/E_q^B = 200$ ($E_q^B = \mu E_q$) на панелях (а) и (b), соответственно. Горизонтальные штриховые линии соответствуют асимптотическим значениям энергии $E_{l,n}^\infty$. Энергетический спектр построен при использовании СГУ (6) (штрихпунктирные линии) и ОГУ (7) (широкие сплошные линии).

рованном значении массы m_A внутри НК и увеличении $m_B/m_0 \rightarrow +\infty$, где m_0 — масса свободного электрона, абсолютные энергии $E_{l,n}$ убывают. При этом абсолютная высота потенциального барьера U на рис. 2, а остается постоянной, а на 2, b понижается. Напротив, при фиксированном значении массы m_B и $m_A/m_0 \rightarrow 0$ энергии $E_{l,n}$ возрастают, однако медленнее, чем E_q . Как будет показано ниже, для основного уровня $l=0$ энергия $E_{0,0}$ всегда имеет конечное значение при $m_A/m_0 \rightarrow 0$ и определяется массой m_B .

Интересно проследить также влияние разницы эффективных масс электрона на положение энергетических уровней относительно постоянного потенциального барьера U , независимого от эффективных масс внутри НК и в диэлектрической среде. На рис. 3, а показаны зависимости энергетического спектра от отношения масс при фиксированной величине потенциального барьера $U/E_q^0 = 200$ (где $E_q^0 = E_q m_A/m_0$) для двух способов изменения $\mu = m_A/m_B$. Для постоянного значения $m_A = 0.1m_0$ поведение спектра при увеличении массы m_B совпадает с показанным на рис. 2, а. В то же время, для постоянного значения $m_B = m_0$ поведение спектра при уменьшении массы m_A совпадает с показанным на рис. 2, b. Видно, что при фиксированной величине потенциального барьера U/E_q^0 значения энергий при одном и том же значении отношения масс μ , реализуемым при разных значениях m_A и m_B , оказываются разными. Например, значение $\mu = 1$ на рис. 3, а реализовано при значениях $m_A = m_B = 0.1m_0$ и $m_A = m_B = m_0$. При этом увеличение массы снаружи НК приводит к понижению

энергии уровня $E_{l,n}$ относительно высоты барьера, а уменьшении массы m_A внутри НК — к повышению. Значение $\mu = 0.1$ реализовано при значениях $m_A = 0.1m_0$ и $m_B = m_0$ (ситуация, характерная для границы полупроводника с вакуумом или диэлектриком), при этом отклонения энергий $E_{l,n}$ от асимптотических значений $E_{l,n}^\infty$ для потенциального барьера значительны и уже не могут быть рассмотрены как малые поправки в рамках теории возмущений.

3.3. Вероятность обнаружения электрона на поверхности и за пределами НК

Рассмотрим далее влияние параметров потенциального барьера на поведение радиальных волновых функций электрона $R_l(r)$. На рис. 3, b показано распределение безразмерной плотности вероятности $a^3 |R_l(r)|^2$ при высоте барьера $U/E_q^0 = 200$ и массах $m_A = 0.1m_0$, $m_B = m_0$ ($\mu = 0.1$). Характерная длина туннелирования волновой функции за пределы НК может быть оценена как $\approx 1/\chi_{l,n}$. При этом, как видно из (9) [см. также рис. 3, b], в случае высокого потенциального барьера $U \gg E_{l,n}$ эта длина примерно одинакова для всех рассмотренных уровней и равна эффективной длине B , зависящей только от внешних параметров, т.е. массы внутри потенциального барьера m_B и его высоты U :

$$B = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_B U}}. \quad (14)$$

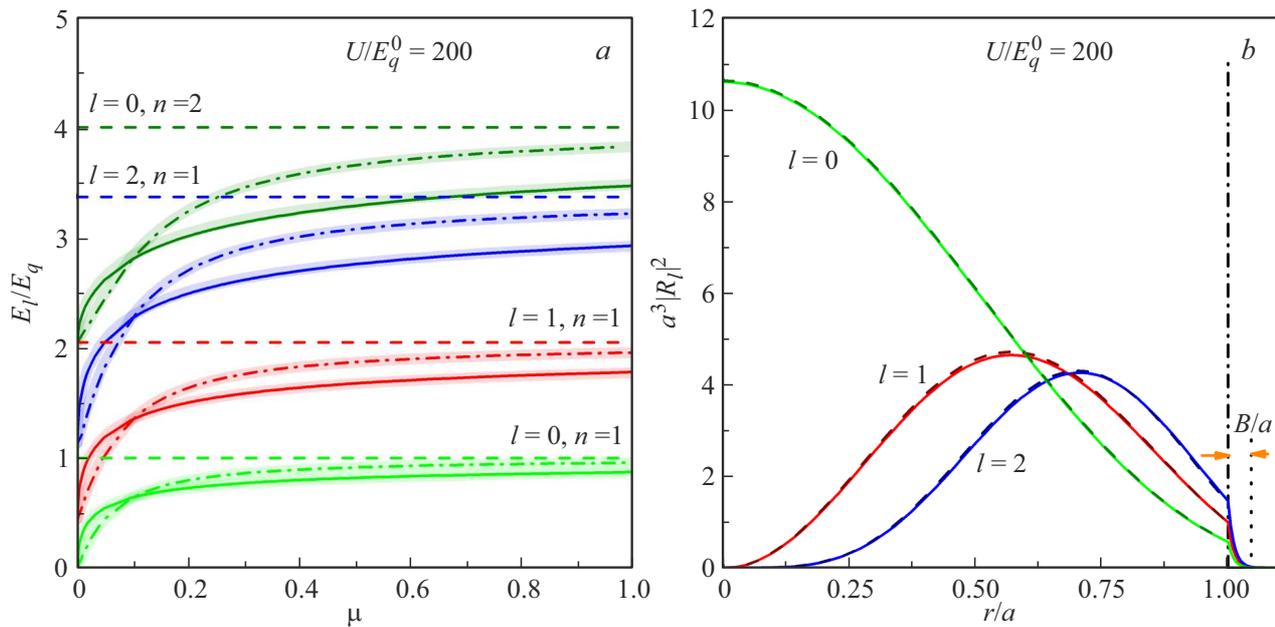


Рис. 3. (а) Эволюция энергетического спектра для двух способов изменения отношения масс μ : изменении массы m_A внутри НК при фиксированном значении $m_B = m_0$ (штрихпунктирные линии) и изменении массы m_B снаружи НК при фиксированном значении $m_A = 0.1m_0$ (сплошные линии). Расчет проведен при фиксированной высоте потенциального барьера $U/E_q^0 = 200$ с применением СГУ (6) (тонкие линии) и ОГУ (7) (широкие линии); горизонтальные штриховые линии соответствуют асимптотическим энергиям $E_{l,n}^\infty$. (б) Зависимости безразмерной плотности вероятности нахождения электрона на расстоянии r от центра НК радиуса a для трех уровней $l = 0, 1, 2$ ($n = 1$), рассчитанные при помощи СГУ (6) (сплошные линии) и ОГУ (7) (штриховые линии) в случае высокого потенциального барьера $U/E_q^0 = 200$ и значений эффективных масс $m_A = 0.1m_0$ и $m_B = m_0$ ($\mu = 0.1$).

В случае высокого потенциального барьера и большой эффективной массы электрона снаружи НК длина B оказывается порядка постоянной решетки. В этом случае описание с помощью огибающих волновых функций снаружи НК, строго говоря, не применимо. Для волновых функций, показанных на рис. 3, *b*, например, $B/a \approx 0.0225$. Для НК диаметром 5 nm это соответствует $B \approx 0.06$ nm. Такой порядок длины туннелирования характерен для НК, окруженных лигандами. В работе [13] показано, что длина туннелирования из наноплателетов CdSe в оболочку из органических лигандов не превышает значение 0.15 nm при значении эффективной массы в оболочке $m_B = 1.255m_0$ ($\mu \approx 0.1$) и высоте потенциального барьера U порядка 1–2 eV. При этом значение интеграла перекрытия волновых функций между двумя нанокристаллами убывает с увеличением расстояния между ними с характерной длиной $\approx 1/2\kappa_{l,n} \approx B/2$ в предельном случае большого потенциального барьера [13]. Высокие потенциальные барьеры порядка 10 eV могут формироваться в случае пассивации поверхности органическими соединениями типа алкановых цепей [35].

Заметим, однако, что и стандартное граничное условие исчезновения огибающей волновой функции на границе НК в модели $U \rightarrow \infty$ также не применимо для малых значений μ . Действительно, на рис. 3, *b*

хорошо видно, что безразмерная плотность вероятности $a^3|R_l(a)|^2$ для обнаружения электрона на границе $r = a$, особенно для возбужденных состояний, сопоставима со значениями внутри НК для $\mu = 0.1$. Зависимость $a^3|R_l(r = a)|^2$ от отношения μ при постоянной высоте потенциального барьера $U/E_q^0 = 200$ для двух способов изменения μ показана на рис. 4, *a*.

Рассмотрим изменение вероятности

$$P_l^B = \int_a^\infty r^2 dr |R_l^B(r)|^2$$

обнаружения электрона снаружи НК, показанное на рис. 4, *b* для двух способов изменения μ . В случае постоянной массы $m_A = 0.1m_0$ внутри НК вероятность P_l^B сначала слегка растет при увеличении m_B от 0.1 m_0 до m_0 , а затем резко падает при дальнейшем росте массы снаружи барьера. Немонотонность зависимости обусловлена конкуренцией двух факторов — ростом плотности вероятности на границе НК и одновременно уменьшением длины вытекания B с увеличением m_B . Во втором случае постоянной массы m_B вероятность туннелирования электрона за границу НК растет с уменьшением m_A . При этом для параметров, при которых выполняются условия локализации уровня энергии $E_l < U$, вероятность $P_l^B < 0.08$.

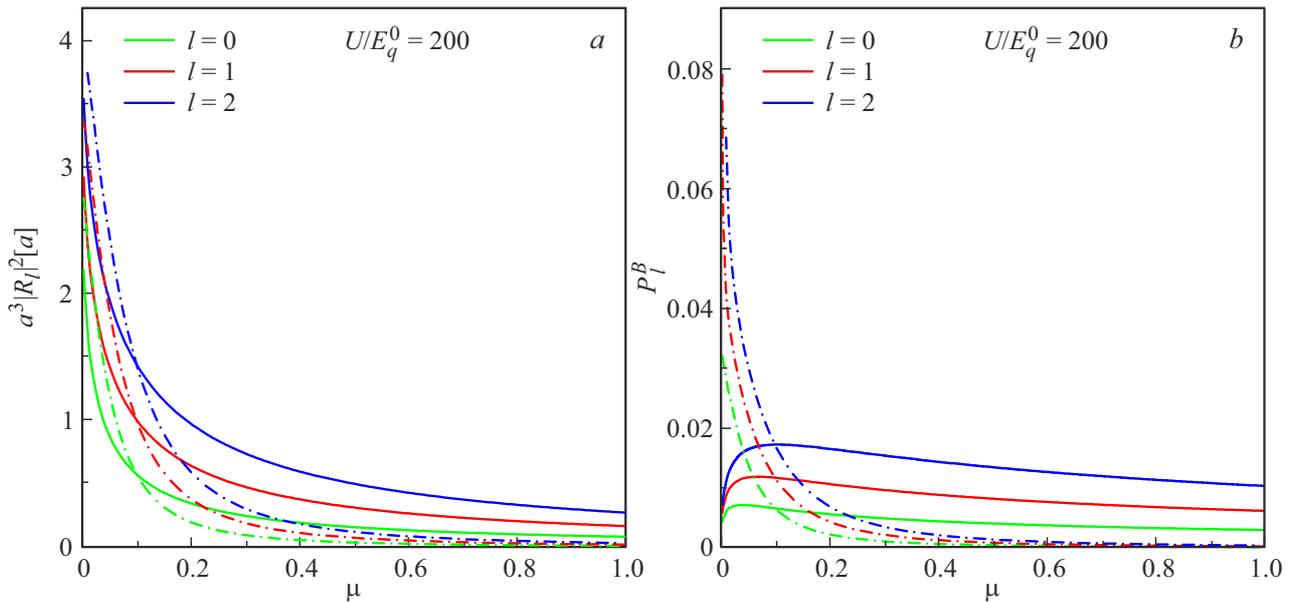


Рис. 4. Зависимость (а) безразмерной электронной плотности $a^3|R_l(r=a)|^2$ на границе НК и (б) вероятности локализации электрона P_l^B вне НК от отношения масс μ : при изменении массы m_A внутри НК при фиксированном значении $m_B = m_0$ (штрихпунктирная линия) и для изменения массы снаружи m_B НК при фиксированном значении $m_A = 0.1m_0$ (сплошная линия). Расчет проведен при фиксированной высоте потенциального барьера $U/E_q^0 = 200$ для трех уровней $l = 0, 1, 2$ ($n = 1$).

4. Результаты: Энергетический спектр и волновые функции при применении ОГУ

4.1. Определение поверхностного параметра и области применимости ОГУ

Рассмотрим возможность воспроизведения полученных при применении СГУ (6) результатов для случая высокого потенциального барьера с помощью ОГУ (7). В первую очередь, получим оценку для параметра A в уравнении (7), воспользовавшись найденными при помощи СГУ значениями энергий $E_{l,n}$ и подставляя соответствующие им значения $k_{l,n}$ в волновые функции $R_l(r)$, определенные внутри НК при $r = a$. Для каждого уровня энергии найдем величину $A_{l,n}$ из (7) как

$$A_{l,n} = -\mu \frac{R_l^A(a)}{R_l^{A'}(a)} = \frac{m_A}{m_B} \frac{j_l(k_{l,n}a)}{k_{l,n} [j_{l-1}(k_{l,n}a) - j_l(k_{l,n}a)(l+1)/(k_{l,n}a)]}, \quad (15)$$

где знак $'$ означает производную по координате. Для параметров $U/E_q^0 = 200$, $m_A = 0.1m_0$, $m_B = m_0$, получаем

$$A_{0,1}/a = 0.0223; \quad A_{1,1}/a = 0.0227;$$

$$A_{2,1}/a = 0.0233; \quad A_{0,2}/a = 0.0237.$$

Таким образом, $A_{l,n}/a \approx A/a \approx B/a$ для всех рассмотренных состояний электрона.

Условие $A_{l,n}/a \approx A/a \approx B/a$ можно рассматривать как достаточное условие для нахождения спектра и волновых функций электрона для состояний с квантовыми числами $l' = 0, 1, \dots, l$, $n' = 1, \dots, n$ при применении ОГУ (7) с поверхностным параметром $A = B$. Необходимым условием является существование локализованных состояний $E_{l,n} < U$. Это условие выполняется для $B/a < B_{l,n}^{cr}/a = \sqrt{\mu}/w_{l,n}$, где $w_{l,n}$ — критические значения мощности квантовой ямы [см. рис. 1, b]. Выполнение необходимого условия локализации уровня позволяет пренебречь вероятностью нахождения электрона вне НК, которая, как видно из рис. 4, а, возрастает при малых значениях μ .

Рассмотрим теперь зависимости $A_{l,n}/a$ от параметра B/a , приведенные на рис. 5, а для четырех нижних уровней электрона, найденных с помощью СГУ. Можно увидеть, что при уменьшении значения μ изменяется и зона совпадения всех $A_{l,n}/a \approx A/a = B/a$, то есть область достаточного условия для применения ОГУ. Однако эта область всегда находится внутри области $B/a < B_{l,n}^{cr}/a$, отвечающей за необходимое условие локализации уровня. Рассмотрим как область применимости ОГУ область значений $B/a \leq B_{l,n}/a$, при которых все значения $A_{l,n}$ при заданном μ отклоняются от B/a не более чем на 6%. На рис. 5, б штрихпунктирными линиями построены найденные аппроксимации для зависимостей $B_{l,n}/a$ от μ , описывающие область применимости ОГУ для спектра из нижних s , p и d уровней $l = 0, 1, 2$, ($B_{l,1}$) и с учетом возбужденного s уровня $l = 0, n = 2$ ($B_{0,2}$). Сплошные линии показывают зависимости $B_{l,n}^{cr}/a$ от μ .

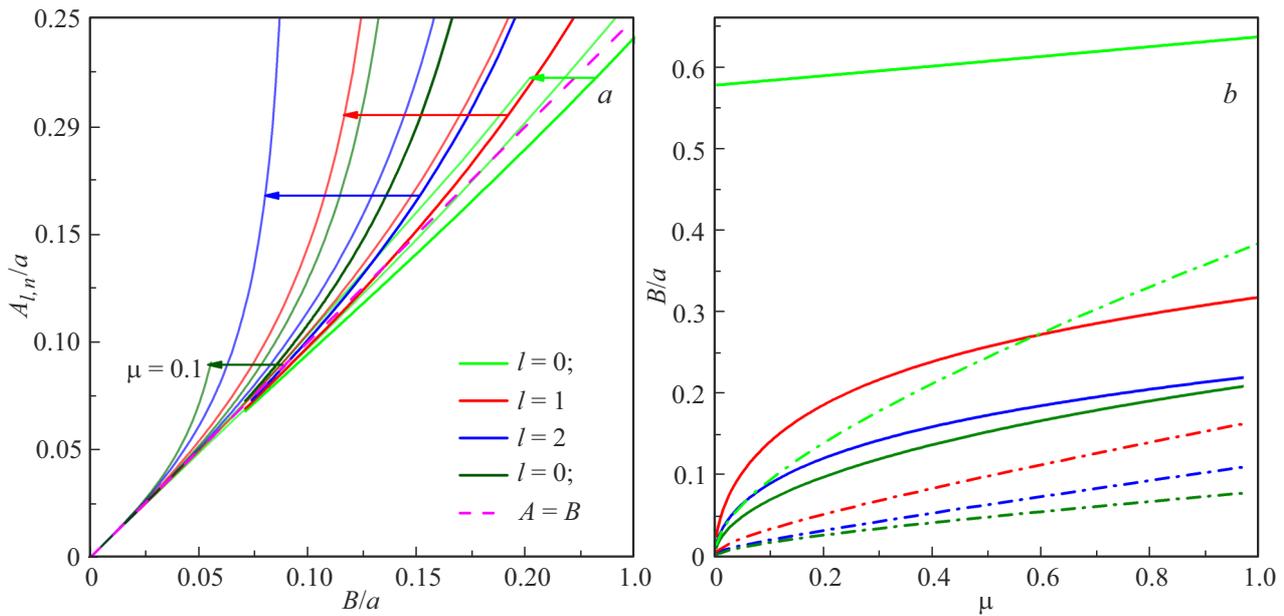


Рис. 5. (a) Зависимость безразмерного параметра ОГУ $A_{l,n}/a$ от B/a для четырех нижних уровней электрона при различных значениях μ . Штриховой линией показана линейная зависимость $A/a = B/a$. (b) — Область применимости ОГУ с поверхностным параметром $A = B$ на плоскости параметров B/a и μ : сплошные линии — зависимости $B_{l,n}^{cr}(\mu)$, задающие условие $B/a < B_{l,n}^{cr}$, необходимое для локализации электронных состояний; штрихпунктирные линии — зависимости $B_{l,n}(\mu)$ согласно аппроксимациям $B_{0,1} = 0.250\sqrt{\mu} + 0.133\mu + 0.002$, $B_{1,1} = 0.067\sqrt{\mu} + 0.097\mu + 0.004$, $B_{2,1}/a = 0.026\sqrt{\mu} + 0.082\mu + 0.005$ и $B_{0,2}/a = 0.042\sqrt{\mu} + 0.037\mu + 0.001$, задающие условие $B/a \leq B_{l,n}(\mu)/a$, достаточное для описания электронных состояний с точностью не хуже чем 6%.

4.2. Уравнения для уровней энергии

Получим теперь уравнения для нахождения энергий электрона при применении ОГУ (7). Волновые функции имеют вид (8), где константа $\mathcal{B}_l = 0$, а константа C_l находится из условия нормировки (7), которое сводится к условию $P_l^A = 1$.

Уравнения для определения уровней энергии при помощи ОГУ (7) имеют вид

$$l = 0: \quad \tan(k_0 a) = k_0 a \frac{A}{A - \mu a} \equiv f_0(k_0 a, \tilde{A}),$$

$$l = 1, 2: \quad \tan(k_l a) = f_l(k_l a, \tilde{A}), \quad \tilde{A} = \frac{A}{a \mu}. \quad (16)$$

Явный вид функций f_l приведен в Приложении 1А. Очевидно, что имеет место предельный переход $E_{l,n} \rightarrow E_{l,n}^\infty$ при $\tilde{A} \rightarrow 0$. Найденные с помощью ОГУ (7) с параметром $A = B$ энергии уровней $E_{l,n}$ совпадают с найденными ранее с помощью СГУ с точностью не хуже 6% при условии $B/a \leq B_{l,n}/a$. Зависимость нижних четырех уровней энергии от отношения масс μ для потенциальных барьеров $U/E_q = 20$, $U/E_q^B = 200$ и $U/E_q^0 = 200$ показаны светлыми широкими линиями на рис. 3, а, соответственно. Найденные с помощью ОГУ волновые функции для $U/E_q^0 = 200$, $m_A = 0.1m_0$, $m_B = m_0$ показаны темными штриховыми линиями на рис. 3, б.

5. Обсуждение результатов: влияние непроницаемой поверхности НК на энергетический спектр электрона

Таким образом, сопоставление энергий и волновых функций для четырех электронных состояний, найденных с применением СГУ (6) и ОГУ (7), позволило определить область параметров потенциального барьера, при которых барьер можно представлять как непроницаемый. Единственный поверхностный параметр ОГУ содержит информацию о параметрах барьера: высоте потенциального барьера и эффективной массе электрона снаружи НК. Это позволяет описать влияние окружающей НК диэлектрической среды на уровни энергии даже в модели непроницаемого потенциального барьера. Хотя энергии размерного квантования в первую очередь определяются массой электрона m_A внутри НК, увеличение массы электрона m_B в диэлектрической среде приводит к понижению уровней энергии электрона. С другой стороны, при уменьшении массы m_A уровни энергии возрастают медленнее, чем $E_l^\infty \propto 1/m_A$, так как безразмерные значения энергий $E_{l,n}/E_q$ понижаются с уменьшением $\mu = m_A/m_B$.

Полученные аналитические выражения для энергетического спектра при применении ОГУ имеют более простой вид, чем в случае СГУ, и позволяют найти аналитически асимптотическое поведение уровней энергии в предельных случаях. Случай $\mu \rightarrow 0$ соответствует

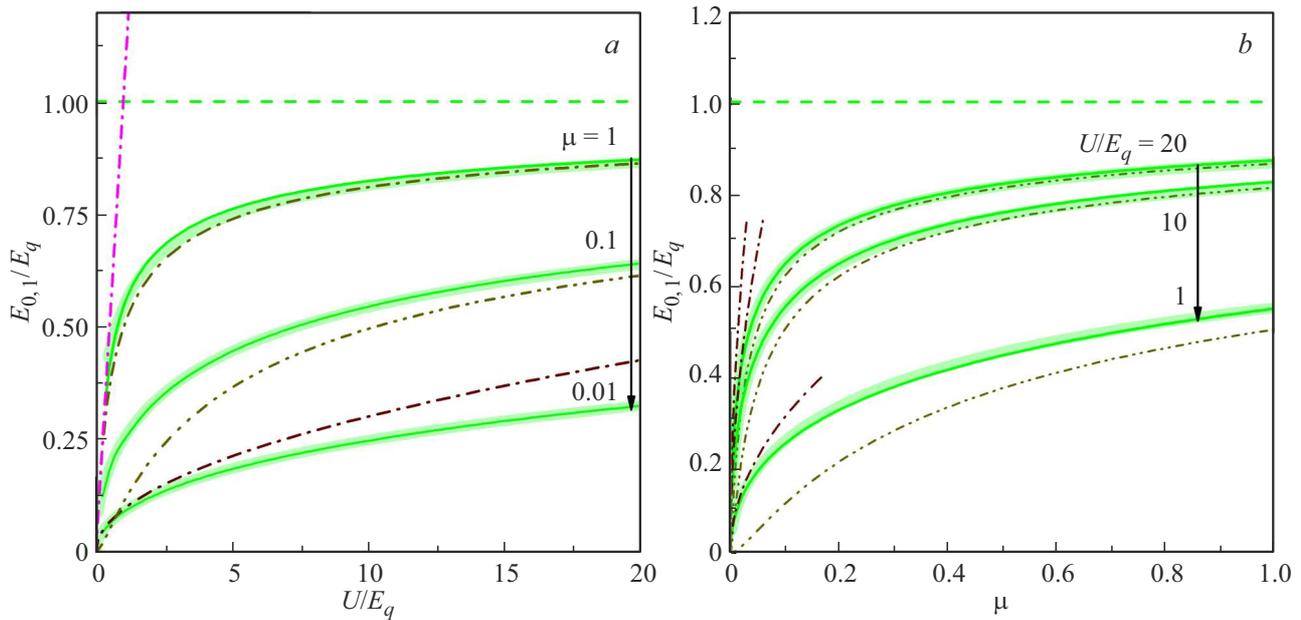


Рис. 6. Зависимости безразмерной энергии основного состояния $E_{0,1}/E_q$ (a) от высоты потенциального барьера U/E_q при трех различных значениях отношения масс μ , и (b) от отношения масс μ для трех разных значений U/E_q . Показаны результаты расчетов при помощи СГУ (сплошные линии), ОГУ (бледные широкие линии), асимптотических выражений (18) (коричневая штрихпунктирная линия) и (19) (штрихпунктирпунктирная линия). Розовая штрихпунктирная линия на панели (a) показывает границу области существования связанных состояний; штриховые линии соответствуют значению $E_{0,1}^\infty$.

случаю $\tilde{A} \rightarrow +\infty$ при $A/a \neq 0$ и может быть рассмотрен для малых значений поверхностного параметра, удовлетворяющих $A/a < B_{l,n}(\mu)/a$ [см. рис. 5, b]. При этом для уровней s -симметрии получаем

$$\lim_{\tilde{A} \rightarrow +\infty} f_0(k_0 a, \tilde{A}) = k_0 a. \quad (17)$$

Асимптотические выражения для функций f_l приведены в Приложении 1А. Безразмерные энергии возбужденных состояний $E_{0,2}/E_q = E_{1,1}^\infty/E_q \approx 2.046$, $E_{1,1}/E_q \approx 0.439$ и $E_{2,1}/E_q \approx 1.132$ имеют конечные значения при $\mu \rightarrow 0$. Хотя энергия E_q стремится к бесконечности при $m_A/m_0 \rightarrow 0$, уровни энергии возбужденных состояний всегда лежат ниже потенциального барьера U .

Рассмотрим подробнее основное состояние электрона. В пределе $\mu \rightarrow 0$ безразмерная энергия $E_{0,1}/E_q \rightarrow 0$. Покажем, что в данном пределе абсолютное значение энергии при этом остается ненулевым, а порядок уровней с орбитальным моментом $l = 0, 1, 2$ сохраняется. Разложив левую часть уравнения (16) в ряд Тейлора по малому параметру $k_0 a$ в окрестности точки $\mu = 0$ и правую часть по малому параметру $1/\tilde{A} = \mu a/A$, получим выражение для энергии

$$\frac{E_{0,1}}{E_q} \approx \frac{3}{\pi^2} \frac{1}{\tilde{A}} \Rightarrow E_{0,1} \approx 3 \sqrt{\frac{\hbar^2 U}{2m_B a^2}}. \quad (18)$$

Из выражения (18) видно, что энергия основного состояния $E_{0,1}$ зависит только от параметров потенциального барьера (высоты барьера и массы электрона

в барьере) и имеет конечное ненулевое значение даже при $m_A/m_B \rightarrow 0$. Область применимости полученного разложения ограничена очень малыми значениями μ , при которых в области применимости ОГУ для основного уровня $B/a < B_{0,1}(\mu)/a$ параметр $1/\tilde{A} = \mu a/B \ll 1$ можно рассматривать как малый.

Рассмотрим теперь отклонение энергии основного состояния $E_{0,1}$ от $E_{0,1}^\infty = E_q$ вблизи значений $\mu = 1$ для высоких потенциальных барьеров $U/E_q \geq 1$. Используя разложение левой части уравнения (16) по малому параметру $1 - E_{0,1}/E_q$ и малость $\tilde{A} \ll 1$, получаем

$$\begin{aligned} \frac{E_{0,1}}{E_q} &\approx \frac{1}{(\tilde{A} [\tilde{A} + 1] + 1)^2} \Rightarrow E_{0,1} \\ &\approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_A a^2 \left[1 + \sqrt{\frac{\hbar^2 m_B}{2m_A^2 U a^2} + \frac{\hbar^2 m_B}{2m_A^2 U a^2}} \right]^2}. \end{aligned} \quad (19)$$

Сравнение аналитически рассчитанных с помощью выражений (18) и (19) зависимостей $E_{0,1}/E_q$ от μ и U/E_q с зависимостями, полученными численно с помощью СГУ и ОГУ, показано на рис. 6. Видно, что асимптотическое выражение (18) для $\mu \rightarrow 0$ тем лучше описывает зависимость энергии от μ , чем меньше относительная высота барьера U/E_q . В случае высокого потенциального барьера $U/E_q = 20$ оно применимо только при $\mu < 0.005$. Напротив, выражение (19) применимо для высоких потенциальных барьеров. Например, для

$U/E_q = 20$ выражение (19) удовлетворительно описывает зависимость энергии от μ в широком интервале значений $0.03 < \mu \leq 1$.

Установим связь введенного нами в (7) поверхностного параметра A с поверхностным параметром a_c , введенным в работе [32] в рамках восьмизонной модели Кейна. Пренебрегая зависимостью эффективной массы электрона внутри НК от энергии, получим $a_c = -Am_B/m_0$. Используя экспериментальную оценку $a_c = -0.06 \text{ nm}$ для нанокристаллов CdSe из [32,33] и полагая $m_B = m_0$, можно оценить высоту потенциального барьера как $U \approx 10 \text{ eV}$. Отметим, что если высота потенциального барьера U и эффективная масса электрона m_B снаружи НК известны, ОГУ (7) с поверхностным параметром A или ОГУ для восьмизонной модели Кейна с параметром $a_c = -Am_B/m_0$ позволяют найти спектр электронных состояний и волновые функции внутри НК. Однако для оболочки, создаваемой органическими лигандами [12], высота потенциального барьера и значение эффективной массы известны не всегда. В этом случае a_c должен рассматриваться как параметр, характеризующий свойства поверхности и дополняющий набор известных параметров объемного полупроводника. Величина a_c может быть определена из сравнения с экспериментальными данными, например, как это было сделано в работах [32,33].

Следует отметить, что в рассмотренной модели поверхностный параметр ОГУ всегда положителен: $A = B > 0$ и $a_c < 0$. В таком случае спектр ОГУ, как и спектр СГУ, не содержит поверхностных таммовских состояний с энергией в запрещенной зоне [16,32]. Такие состояния могут быть получены в модели конечного потенциального барьера при добавлении $2\alpha R_B/\hbar^2$ к правой части второго условия в СГУ (6). Такое ГУ описывает наличие на гетерогранице притягивающего потенциала нулевого радиуса вида $-\alpha\delta(r-a)$ [36,37]. Короткодействующий потенциал может возникать, например, при переходе от многозонного к однозонному методу эффективной массы [38] и при учете узкого переходного интерфейсного слоя между слоями A и B , в котором не определены понятия эффективной массы и огибающей волновой функции [39]. Параметр α задает мощность короткодействующего интерфейсного потенциала, притягивающего ($\alpha > 0$) или отталкивающего ($\alpha < 0$). В случае притягивающего потенциала возможно существование интерфейсных таммовских состояний с энергией в запрещенной зоне. Рассмотрение таких состояний выходит за рамки данной статьи.

Как показали результаты расчетов и аналитического исследования, существенная разница эффективных масс электрона внутри полупроводникового НК и снаружи, характерная для диэлектрического окружения, приводит к понижению уровней размерного квантования электрона. С другой стороны, особенностью полупроводниковых НК в диэлектрической среде, не учтенной нами при нахождении спектра электрона, является влияние разницы значений диэлектрической константы внутри

полупроводника и в окружающей матрице, например, в оболочке из органических лигандов [12]. Эта разница приводит к усилению кулоновского взаимодействия между носителями, а также к увеличению энергии уровня даже одного электрона в результате проникновения электрического поля за пределы НК даже в случае бесконечного потенциального барьера [40–42]. При этом учет разницы диэлектрических констант в методе заряда изображения приводит к стремящемуся к бесконечности с уменьшением расстояния до поверхности НК потенциалу самодействия для электрона. Это, в свою очередь, требует регуляризации потенциала в случае конечного потенциального барьера для электрона [3,43,44]. Полученные в данной работе оценки для относительной длины туннелирования волновой функции в барьер B/a , при которой энергетический спектр может быть описан с помощью ОГУ, дают приблизительную оценку толщины поверхностного слоя, в котором необходима регуляризация потенциала самодействия.

Обсудим возможные экспериментальные проявления влияния разницы эффективных масс электрона на энергетический спектр и волновые функции. В сферических НК эффекты, обусловленные разницей диэлектрических констант, компенсируют друг друга и не влияют на энергию экситонного оптического поглощения. Поэтому, даже если добавочная энергия самодействия электрона, соответствующая отталкиванию от заряда-изображения, сопоставима с понижением энергии уровня, вызванного разницей эффективных масс, последний эффект будет влиять на энергию оптического перехода. Кроме того, различие эффективных масс влияет на разницу энергий уровней s и p симметрии, которая может быть определена при сравнении спектров однофотонного и двухфотонного поглощения. При увеличении массы электрона снаружи НК возрастает также вероятность нахождения электрона на поверхности. Это должно приводить к усилению взаимодействия электрона с поверхностью, в том числе к увеличению константы обменного взаимодействия с оборванными связями при неполной пассивации поверхности, и проявляться в эффектах, обусловленных индуцированным поверхностью магнетизмом.

6. Заключение

В работе рассмотрены сферические полупроводниковые нанокристаллы, находящиеся в диэлектрической среде или вакууме. Показано, что высокий потенциальный барьер на интерфейсе полупроводник/диэлектрик можно рассматривать как непроницаемый при ненулевом значении волновой функции на поверхности нанокристалла. Сформулированы обобщенные граничные условия с поверхностным параметром, в явном виде зависящим от величины потенциального барьера и эффективной массы электрона в диэлектрической среде. Определена область применимости обобщенных граничных условий, то есть область значений параметров

потенциального барьера и нанокристалла, в которой возможно согласованное описание энергетического спектра и волновых функций для нижних четырех уровней размерного квантования электрона. Проанализировано влияние эффективной массы электрона в диэлектрической среде на энергетический спектр и волновые функции локализованных в НК электронов и обсуждено возможное экспериментальное наблюдение такого влияния.

Разработанный метод определения области применимости ОГУ и поверхностного параметра имеет общий характер и может быть распространен на восьмизонную модель эффективной массы с учетом сложной структуры валентной зоны. Такое обобщение необходимо для применения разработанной нами модели непроницаемой поверхности НК к более широкому кругу полупроводниковых материалов. Открытым остается вопрос о связи параметра ОГУ в модели непроницаемой поверхности с параметрами обобщенных ГУ для конечного потенциального барьера. Последние позволяют учесть свойства поверхности, дополнительные к высоте барьера и эффективной массе за барьером, и описать возможное наличие поверхностных таммовских состояний.

Приложение

П1. Уравнения для нахождения энергетического спектра

При использовании СГУ:

$$\begin{aligned}\tan(k_0a) &= \frac{k_0a}{1 - \mu(1 + \chi_0a)} \equiv F_0(k_0a, \chi_0a, \mu), \\ \tan(k_1a) &= \frac{k_1a}{1 + \frac{k_1^2a^2(\chi_1a+1)}{\mu a^2\chi_1^2+2(\chi_1a+1)(\mu-1)}} \equiv F_1(k_1a, \chi_1a, \mu), \\ \tan(k_2a) &= \frac{k_2a}{1 - \frac{k_2^2a^2}{3} \left[1 + \frac{k_2^2a^2}{9 - k_2^2a^2 - 3\mu} \left(3 + \frac{\chi_2^2a^2(\chi_2a+1)}{\chi_2^2a^2+3\chi_2a+3} \right) \right]} \\ &\equiv F_2(k_2a, \chi_2a, \mu).\end{aligned}\quad (\text{П1})$$

При использовании ОГУ:

$$\begin{aligned}\tan(k_0a) &= \frac{k_0a}{1 - \frac{1}{\tilde{A}}} \equiv f_0(k_0a, \tilde{A}), \\ \tan(k_1a) &= \frac{k_1a}{1 - \frac{k_1^2a^2}{2 - \frac{1}{\tilde{A}}}} \equiv f_1(k_1a, \tilde{A}), \\ \tan(k_2a) &= \frac{k_2a}{\left[1 - \frac{k_2^2a^2}{3 - \frac{k_2^2a^2}{3 - \frac{1}{\tilde{A}}}} \right]} \equiv f_2(k_1a, \tilde{A}).\end{aligned}\quad (\text{П2})$$

Предельный переход:

$$\begin{aligned}\lim_{\tilde{A} \rightarrow +\infty} f_0(k_1a, \tilde{A}) &= k_0a, \\ \lim_{\tilde{A} \rightarrow +\infty} f_1(k_1a, \tilde{A}) &= \frac{k_1a}{1 - \frac{k_1^2a^2}{2}}, \\ \lim_{\tilde{A} \rightarrow +\infty} f_2(k_1a, \tilde{A}) &= \frac{k_2a}{1 - \frac{k_2^2a^2}{3} \left[1 + \frac{k_2^2a^2}{9 - k_2^2a^2} \right]}.\end{aligned}\quad (\text{П3})$$

П2. Уравнения для критической мощности сферической квантовой ямы

Выражение для $w_{0,n}$ примет вид

$$w_{0,n} \cot(w_{0,n}) = 1 - \mu \equiv W_0(\mu).\quad (\text{П4})$$

При $\mu = 1$ электронная локализация происходит, когда $w_{0,n} = \pi(n - 1/2)$.

Выражение для $w_{1,n}$ примет вид

$$\begin{aligned}w_{1,n} \cot(w_{1,n}) &= \frac{w_{1,n}^2 + 2(\mu - 1)}{2(\mu - 1)} \\ &= 1 - \frac{w_{1,n}^2}{2(1 - \mu)} \equiv W_1(\mu, w_{1,n}).\end{aligned}\quad (\text{П5})$$

При $\mu = 1$ электронная локализация происходит, когда $w_{1,n} = \pi n$.

Выражение для $w_{2,n}$ примет вид

$$\begin{aligned}w_{2,n} \cot(w_{2,n}) &= 1 - \frac{w_{2,n}^2}{3} \left[1 + \frac{w_{2,n}^2}{9(1 - \mu) - w_{2,n}^2} \right] \\ &= 1 - \frac{3w_{2,n}^2(1 - \mu)}{9(1 - \mu) - w_{2,n}^2} \equiv W_2(\mu, w_{2,n}).\end{aligned}\quad (\text{П6})$$

При $\mu = 1$ уравнение (П6) совпадает с уравнением для корней сферической функции Бесселя j_1 .

Благодарности

Авторы благодарны Ал.Л. Эфросу, обратившему их внимание на задачу исследования спектра размерного квантования электронов в нанокристаллах с учетом значительной разницы эффективной массы полупроводника и диэлектрика.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-12-00300, <https://rscf.ru/project/23-12-00300/>

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.I. Efros, L.E. Brus. *ACS Nano* **15**, 4, 6192 (2021).
- [2] А.И. Екимов, А.А. Онущенко. Письма в ЖЭТФ **40**, 8, 337 (1984).
- [3] L.E. Brus. *J. Chem. Phys.* **79**, 11, 5566 (1983).
- [4] Ал.Л. Эфрос, А.Л. Эфрос. ФТП **16**, 7, 1209 (1982).
- [5] F.P.G. de Arquer, D.V. Talapin, V.I. Klimov, Y. Arakawa, M. Bayer, E.H. Sargent. *Science* **373**, 640, 1 (2021)
- [6] Y.-S. Park, J. Roh, B.T. Diroll, R.D. Schaller, V.I. Klimov. *Nature Rev. Mater.* **6**, 382 (2021).
- [7] F. Meinardi, F. Bruni, S. Brovelli. *Nature Rev. Mater.* **2**, 17072 (2017).
- [8] J.H. Olshansky, S.M. Harvey, M.L. Pennel, M.D. Krzyaniak, M.R. Wasielewski, R.D. Schaller. *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 31, 13590 (2020).
- [9] C.R. Kagan, L.C. Bassett, C.B. Murray, S.M. Thompson. *Chem. Rev.* **121**, 3186 (2021).
- [10] A.P. Alivisatos. *Nature Biotechnology* **22**, 47 (2004).
- [11] A. Sukhanova, I. Nabiev. *Critical Rev. Oncology/Hematology* **68**, 39 (2008).
- [12] C. Giansante. *Chem. Eur. J.* **27**, 14358 (2021).
- [13] A.R. Khabibulin, A.I. Efros, S.C. Erwin. *Nanoscale* **12**, 23028 (2020).
- [14] J.W. Conley, C.B. Duke, G.D. Mahan, J.J. Tiemann. *Phys. Rev.* **150**, 2, 466 (1966).
- [15] D.J. Ben Daniel, C.B. Duke. *Phys. Rev.* **152**, 2, 683 (1966).
- [16] A. Rodina, A. Alekseev, A.I. Efros, M. Rosen, B.K. Meyer. *Phys. Rev. B* **65**, 12, 125302 (2002).
- [17] N. Yahyaoui, N. Zeiri, P. Baser, M. Said, S. Saadaoui. *Plasmonics* **18**, 1 (2023).
- [18] T. Ando, S. Mori. *Surf. Sci.* **113**, 124 (1982).
- [19] G.T. Einevoll, L.J. Sham. *Phys. Rev. B* **49**, 15, 10533 (1994).
- [20] B. Laikhtman. *Phys. Rev. B* **46**, 8, 4769 (1992).
- [21] T. Ando, H. Akera. *Phys. Rev. B* **40**, 17, 11619 (1989).
- [22] Y. Fu, M. Willander, E.L. Ivchenko, A.A. Kiselev. *Phys. Rev. B* **47**, 20, 13498 (1993).
- [23] E.L. Ivchenko, A.Yu. Kaminski, U. Rossler. *Phys. Rev. B* **54**, 8, 5852 (1996).
- [24] A.B. Foreman. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2, 425 (1998).
- [25] V.L. Alperovich, D.M. Kazantsev, A.G. Zhuravlev, L.D. Shvartsman. *Appl. Surf. Sci.* **561**, 149987 (2021).
- [26] Д.М. Казанцев, В.С. Хорошилов, Г.Э. Шайблер, В.Л. Альперович. ФТП **65**, 8, 1271 (2023).
- [27] D.B. Tran Thoai, Y.Z. Hu, S.W. Koch. *Phys. Rev. B* **42**, 17, 11261 (1990).
- [28] R. Vaxenburg, A. Rodina, A. Shabaev, E. Lifshitz, A.I. Efros. *Nano Lett.* **15**, 3, 2092 (2015).
- [29] A. Shabaev, A.I. Efros, A.L. Efros. *Nano. Lett.* **13**, 5454 (2013).
- [30] L.S. Braginsky. *Phys. Rev. B* **60**, 20, 13970 (1999).
- [31] A. Rodina, A.I. Efros. *Nano Lett.* **15**, 6, 4214 (2015).
- [32] A. Rodina, A.I. Efros, A. Alekseev. *Phys. Rev. B* **67**, 15, 155312 (2003).
- [33] J. Gupta, D. Awshalom, A.I. Efros, A. Rodina. *Phys. Rev. B* **66**, 12, 125307 (2002).
- [34] M. Abramowitz, I.A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. Dover Publications Inc, N.Y. (1992). 1046 p.
- [35] J.K. Tomfohr, O.F. Sankey. *Phys. Rev. B* **65**, 245105 (2002).
- [36] Ю.Н. Демков, В.Н. Островский. Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике. ЛГУ, Л. (1975). 240 с.
- [37] В.М. Галицкий, Б.М. Карнаков, В.И. Коган. Задачи по квантовой механике. Наука, М. (1992). 879 с.
- [38] Э.Е. Тахтамиров, В.А. Волков. ЖЭТФ **116**, 5, 1843 (1999).
- [39] A. Rodina, A. Alekseev. *Phys. Rev. B* **73**, 11, 115312 (2006).
- [40] Г.Б. Григорян, А.В. Родина, Ал.Л. Эфрос. ФТП **32**, 12, 3512 (1990).
- [41] Н.А. Ефремов, С.И. Покутний. ФТП **32**, 6, 1637 (1990).
- [42] A.V. Rodina, A.I. Efros. ЖЭТФ **149**, 3, 641 (2016).
- [43] L. Banyai, P. Gilliot, Y.Z. Hu, S.W. Koch. *Phys. Rev. B* **45**, 24, 14136 (1992).
- [44] Н.А. Ефремов, С.И. Покутний. ФТП **27**, 1, 48 (1985).

Редактор Ю.Э. Кутаев