

Теоретическая физика

Научная статья


УДК 538.9

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.19113>

ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ОБЪЕМНО-ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ ОТ ИХ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ И ЧИСЛА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

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. Продолжено теоретическое исследование дипольных плазмонных резонансов в объемно-легированных полупроводниковых нанокристаллах CdS. Рассмотрен случай большего числа свободных носителей в нанокристалле. Показано, что в спектрах фотопоглощения систем, рассмотренных на данном этапе исследования, доминирует гигантский дипольный резонанс. Установлено, что для рассмотренного случая сохраняются все тенденции и зависимости, выявленные ранее. Таким образом, характер коллективной моды может изменяться от режима классического дипольного плазмона к режиму размерного квантования при варьировании высоты потенциального барьера на границе наночастицы. При этом характер и скорость указанного изменения зависят от числа свободных носителей и размеров нанокристалла.

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

Для цитирования: Ипатов А. Н., Куприянов Г. А. Зависимость оптических спектров объемно-легированных полупроводниковых нанокристаллов сульфида кадмия от их геометрических размеров и числа носителей заряда // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2026. Т. 19. № 1. С. 158–169. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.19113>

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.19113>

DEPENDENCE OF OPTICAL SPECTRA OF BULK-DOPED CADMIUM SULFIDE SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS ON THEIR GEOMETRICAL DIMENSIONS AND NUMBER OF CHARGE CARRIERS

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

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

² Alferov University, St. Petersburg, Russia

 henryweis3@gmail.com

Abstract. The theoretical study of dipole plasmon resonances in bulk-doped CdS semiconductor nanocrystals has been continued. In this paper, the case of a larger number



of free carriers in a nanocrystal was considered. It was demonstrated that the giant dipole resonance dominated in the photoabsorption spectra of the systems considered. For this case, all the trends and dependencies revealed earlier were established to remain the same. Thus, the character of the collective mode can change from the classical dipole plasmon regime to the size quantization one when varying the height of the potential barrier at the nanoparticle boundary. In so doing, the character and rate of this change depend on the number of free carriers and the nanocrystal size.

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

For citation: Ipatov A. N., Kupriianov G. A., Dependence of optical spectra of bulk-doped cadmium sulfide semiconductor nanocrystals on their geometrical dimensions and number of charge carriers, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 19 (1) (2026) 158–169. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.19113>

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

Введение

В последнее время происходит активное развитие наноэлектроники и нанофотоники, что, в свою очередь, стимулирует создание новых материалов, свойства которых принципиально отличаются от соответствующих свойств аналогичных объемных соединений. Одно из направлений, подающее большие надежды, — это квантовая плазмоника, которая изучает взаимодействие света с веществом на наноразмерном уровне [1 – 7]. В число перспективных материалов наноплазмоники входят легированные полупроводниковые нанокристаллы, для которых характерно наличие дипольных плазмонных резонансов в их оптических спектрах [8 – 11]. Свойства последних зависят от ряда параметров, и среди них параметры внешней среды, концентрация носителей, а также тип легирования, которое можно условно назвать поверхностным или объемным [12 – 16].

Так, у нанокристаллов с первым типом легирования при взаимодействии с электромагнитным излучением возбуждаются только угловые степени свободы [17 – 19]. В случае же объемного типа легирования включаются радиальные степени свободы и дипольный плазмон представляет собой гармонические колебания всей системы электронов как единого целого вдоль нормали к поверхности кристалла [14 – 16, 20].

Согласно результатам, представленным в работах [17, 18], для описания возбужденных состояний электронной системы полупроводниковых нанокристаллов с поверхностным типом легирования можно использовать простую двухуровневую модель [18, 21]. Это возможно благодаря тому, что для плазмонных мод их частоты и силы осцилляторов практически полностью определяются вкладом коррелированных возбуждений одного дипольного перехода одночастичными уровнями НОМО и LUMO.

Ситуация с объемно-легированными кристаллами значительно отличается от вышеописанной. Как оказалось, в данном случае описание возбужденных состояний электронной системы требует учета вкладов, как минимум, двух одночастичных дипольных переходов, связанных друг с другом корреляционным взаимодействием. Кроме того, при наличии на поверхности кристалла потенциального барьера доминирующая резонансная мода также расщепляется на несколько отдельных спектральных линий [21].

Цель данной работы — анализ зависимостей характера многочастичных возбужденных состояний системы свободных электронов в полупроводниковых нанокристаллах сульфида кадмия CdS с объемным типом легирования от ряда параметров: геометрических размеров нанокристаллов и высоты потенциального барьера на их границе.

Основное состояние системы рассчитывалось при помощи численного решения самосогласованных уравнений Кона — Шема [22]. Для получения спектров фотопоглощения рассматриваемых систем было использовано приближение случайных фаз (*англ.* Random Phase Approximation (RPA)) с локальным обменным взаимодействием (RPAX) [23, 24].

Исследование возбужденных состояний в объемно-легированных сферических нанокристаллах CdS различного радиуса, содержащих 8 делокализованных носителей заряда,

показало ряд тенденций и зависимостей [25]. Так, было выявлено наличие двух основных дипольных резонансов с частотами Ω_1 и Ω_2 . В пределе свободных систем доминирует первый из них. При появлении потенциального барьера на границе нанокристалла, с ростом высоты барьера у нанокристаллов малых радиусов (от $R = 1$ нм до $R = 4$ нм) происходит смена мод местами, так что доминировать начинает вторая (Ω_2). Однако при этом уже у нанокристаллов радиуса $R = 4$ нм явного доминирования не достигает ни одна из мод при достаточно больших значениях высоты барьера. Для нанокристаллов больших радиусов, при любой высоте барьера доминирует первая мода (Ω_1). Кроме того, следует отметить, что обе основные моды имеют многочастичный характер, причем с увеличением размера системы вклад межчастичных корреляций в формирование возбужденного состояния растет.

Стоит также отметить, что переход к режиму размерного квантования с ростом высоты барьера происходит только у моды Ω_1 , причем только при сравнительно малых размерах системы. Для нанокристаллов радиуса $R = 4$ нм такой переход уже не наблюдается ни для одной моды.

Чтобы удостовериться в том, что выявленные тенденции поведения зависимости спектральных характеристик исследуемых наночастиц от высоты потенциального барьера на их границе имеют достаточно общий характер, рассмотрим систему с существенно большим числом свободных носителей заряда, например, с $N = 58$ электронов. Основное состояние такой системы имеет конфигурацию

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

с семью заполненными электронными оболочками.

Теоретический подход

В проведенном исследовании рассматривались нанокристаллы CdS с объемным n -типом легирования в диэлектрическом окружении. Расчеты проводились таким же образом, как описано в статье [25]. Исследуемые нанокристаллы рассматривались как электронейтральные системы взаимодействующих фермионов, которые связаны друг с другом кулоновским взаимодействием, и их движение ограничено объемом потенциальной ямы. Соответствующий гамильтониан приведен в формуле (1) статьи [25]. При этом в связи с формой нанокристаллов, которая условно считается шарообразной, модельный внешний потенциал в гамильтониане имеет вид потенциала равномерно заряженного шара. В качестве свободных частиц выступают электроны в зоне проводимости. Вследствие экранирования парного кулоновского взаимодействия, потенциал межчастичного взаимодействия принимает вид, представленный в уравнении (3) в статье [25].

Межчастичное взаимодействие в основном состоянии описывалось в рамках приближения локальной плотности (LDA), которое подразумевает, что одночастичные волновые функции свободных электронов должны удовлетворять самосогласованным уравнениям Кона – Шема (см. уравнение (5) в статье [25]). При этом предполагаемая сферическая симметрия системы позволяет представить вышеописанные одночастичные волновые функции как произведение радиальной, угловой и спиновой компонент (см. уравнение (7) в статье [25]).

Многоэлектронные корреляции описывались в рамках приближения случайных фаз с локальным обменным взаимодействием (RPAX), где суперпозиция одночастичных возбуждений типа частица-вакансия используется для представления волновой функции возбужденного состояния, как это записано в [25, формула (8)]. Кроме того, в связи с тем, что рассматриваемая система сферически симметрична, в приближении связи Рассела – Саундерса (LS -связь) для того, чтобы описать оптические свойства нанокристаллов, оказывается достаточно рассмотреть дипольные переходы из основного состояния в k - ϵ возбужденное, у которого полный орбитальный момент $L = 1$, а его проекция $M = 0$ [25].

Амплитудные коэффициенты «вперед-во-времени» ($X^{(k)}$) и «назад-во-времени» ($Y^{(k)}$) в вышеупомянутой суперпозиции находятся из матричного уравнения RPAX (9) в статье [25]. Энергии оптических переходов и соответствующие им силы осцилляторов, которые получаются при решении этого уравнения, позволяют описать возбужденные состояния

системы, возникающие в результате различных внешних воздействий. Так, например, в системе возникают дипольные возбуждения как отклик на действие внешнего электромагнитного поля. При этом силы осцилляторов дипольных переходов между основным и k -м возбужденным состояниями подчиняются правилу сумм Томаса – Райха – Куна и определяются уравнением (15) в статье [25].

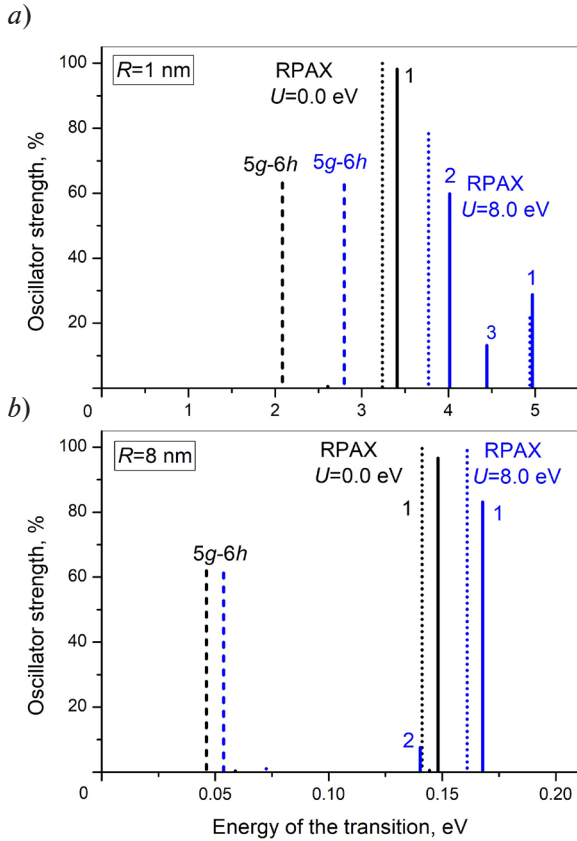


Рис. 1. Распределение сил осцилляторов для квантовых точек CdS с $N = 58$ электронов с радиусами нанокристаллов $R = 1$ нм (a) и $R = 8$ нм (b) при двух различных значениях высоты U потенциального барьера.

Показаны результаты точного расчета RPAX (9) (сплошные линии) и учитывающего только два основных перехода (37) (пунктиры), а также силы осцилляторов для переходов $5g \rightarrow 6h$ в одночастичном приближении (штриховые линии). Формулы под указанными номерами см. в работе [25]

корреляций между этими двумя каналами при формировании коллективных возбуждений (см. формулу (8) в статье [25]) в дипольных спектрах нанокристаллов. Об этом же свидетельствует наблюдаемое существенное различие между спектрами RPAX и распределениями сил осцилляторов, соответствующих основным одночастичным переходам.

Вследствие изменения высоты потенциального барьера происходит изменение характера радиальных зависимостей плотностей переходов, в особенности для частиц меньшего размера (рис. 2), как это происходило и для нанокристалла с восемью свободными носителями заряда. Это также свидетельствует о перераспределении между вкладами одночастичных каналов при формировании возбужденного состояния (8), в первую очередь между основными каналами $5g \rightarrow 6h$ и $5g \rightarrow 5f$. В случае «свободной» системы для мод с частотой Ω_1 максимум плотности переходов по-прежнему приходится на область вблизи

Проведенные расчеты возбужденных состояний нанокристаллов CdS при различных значениях радиуса R показали, что, как и в случае системы с меньшим числом электронов, в спектре доминируют две основных линии, соответствующие коллективным дипольным возбуждениям. При этом влияние потенциального барьера приводит как к перераспределению сил осцилляторов между ними, так и к перераспределению вкладов основных одночастичных каналов между этими модами.

На рис. 1 представлены распределения сил осцилляторов, вычисленные для радиусов нанокристаллов $R = 1$ нм и $R = 8$. На графиках видно, что в пределе «свободных» систем, при высоте барьера $U = 0$ эВ, в обоих случаях спектр представляет собой одну доминирующую «плазмонную» линию, как и при $N = 8$, содержащую в себе более 90% суммы сил осцилляторов. При появлении потенциального барьера также наблюдается фрагментация резонансной линии на две компоненты, причем перераспределение сил осцилляторов между ними в процентном соотношении зависит от высоты барьера. Результаты расчетов с учетом полного базиса по-прежнему оказались близкими к результатам, полученным с учетом только двух основных переходов: $5g \rightarrow 6h$ и $5g \rightarrow 5f$. Некоторое наблюдаемое различие между ними свидетельствует о влиянии вкладов других одночастичных каналов, что обусловлено более сложной электронной структурой системы, по сравнению с ситуацией при $N = 8$. Качественное сходство расчетов в рамках этих двух моделей также сохраняется во всем диапазоне изменения высоты барьера U , что свидетельствует о преобладающем влиянии многочастичных

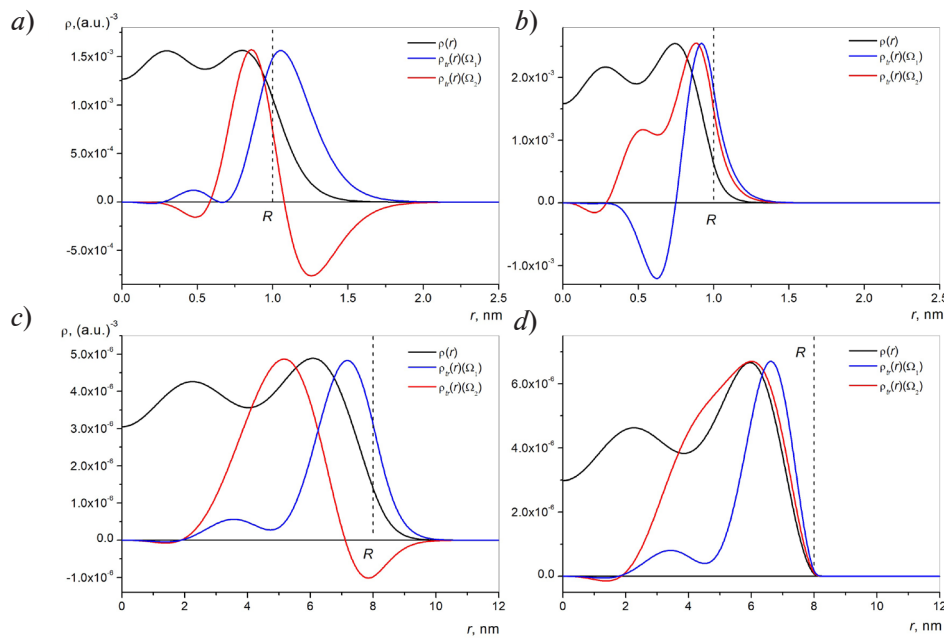


Рис. 2. Распределения электронной плотности основного состояния квантовых точек CdS с $N = 58$ электронах с радиусами нанокристаллов $R = 1$ нм (a, b) и $R = 8$ нм (c, d) при значениях высоты потенциального барьера $U = 0$ эВ (a, c) и $U = 8$ эВ (b, d).

Также показаны радиальные распределения плотности дипольных переходов, соответствующие спектральным линиям RPAХ с частотами Ω_1 и Ω_2

границы раздела, что позволяет характеризовать данное возбужденное состояние как дипольный поверхностный плазмон, линия которого доминирует в спектре, составляя более 90% сил осцилляторов. Колебания с частотой Ω_2 , радиальная плотность которых, как и при $N = 8$, в значительной степени распределена по объему системы, при $U = 0$ эВ практически не возбуждаются (о чем свидетельствуют графики на рис. 1).

При возникновении потенциального барьера на границе наночастицы, в спектре ее дипольных возбуждений также наблюдаются две основные линии с частотами Ω_1 и Ω_2 , но соотношение их сил осцилляторов оказывается различным для систем разного размера. В случае системы меньшего радиуса, $R = 1$ нм, происходит существенное перераспределение вкладов одночастичных каналов в коллективные моды, что, как будет показано ниже, приведет к разделению резонансных дипольных колебаний электронной плотности на две моды с преимущественно трансляционным и преимущественно вращательным характером движения. При этом характер колебаний с частотой Ω_1 претерпевает изменение от гармонической плазмонной моды к режиму размерного квантования, а мода с частотой Ω_2 , спектральный вклад которой начинает преобладать, в свою очередь, проявляет черты, характерные для вращательного плазмона. Напротив, для наночастицы большего размера, с $R = 8$ нм, существенного перераспределения сил осцилляторов между двумя спектральными линиями не происходит. Доминирование возбужденного состояния с частотой Ω_1 сохраняется, но при этом обе моды проявляют свойства плазмонных колебаний, у которых существенный вклад в волновую функцию возбужденного состояния (см. формулу (8) в работе [25]) дают амплитуды «назад-во-времени» $Y_{eh}^{(k)}$.

Проанализируем влияние потенциального барьера на дипольные спектры систем с $N = 58$ более детально.

Возбужденные состояния в нанокристаллах разного радиуса, содержащих 58 свободных носителей

Нанокристаллы радиуса $R = 1$ нм. На основании графиков на рис. 1, a и 3, a, b можно сделать вывод, что увеличение высоты U потенциального барьера не только приводит к фрагментации резонансной линии на две компоненты, как это было при $N = 8$, но и сопровождается появлением третьего сателлита с частотой Ω_3 при $U \gtrsim 4$ эВ. Сравнение

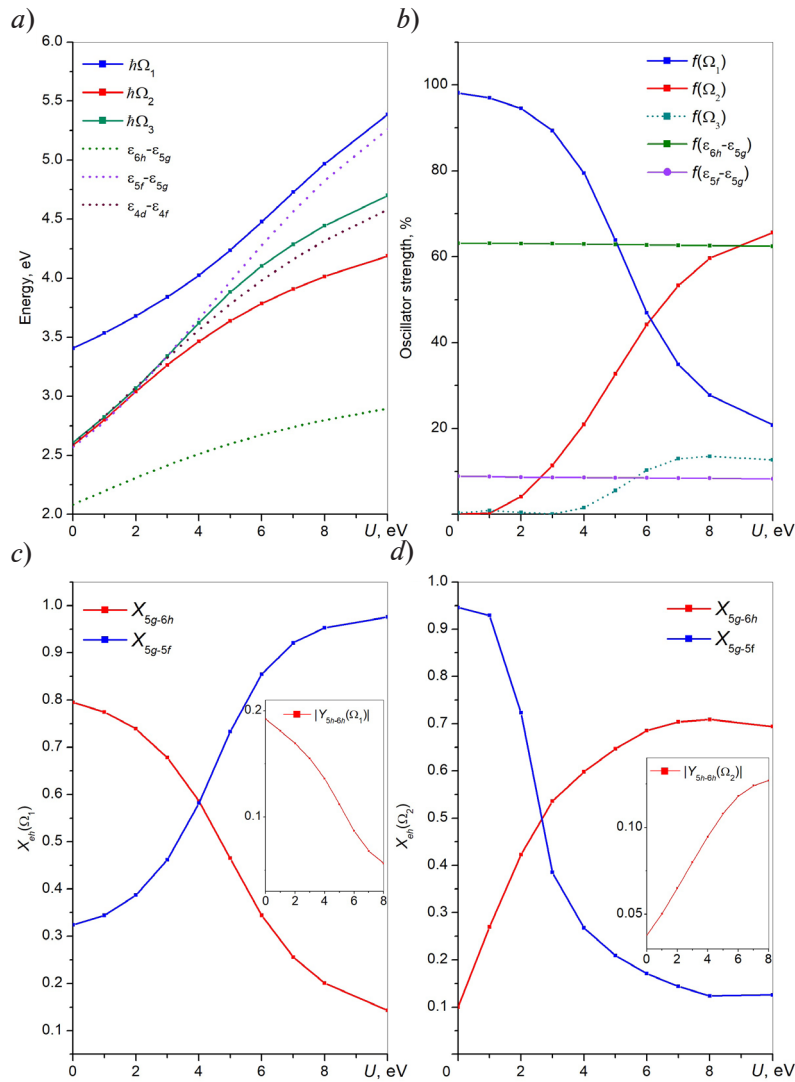


Рис. 3. Зависимости ключевых величин, рассматриваемых в данной работе, квантовых точек CdS с $N = 58$ электронами для нанокристаллов с радиусом $R = 1$ нм от высоты потенциального барьера U : *a* – зависимости для частот основных коллективных возбуждений и энергий одночастичных переходов; *b* – для сил осцилляторов; *c, d* – амплитуд «вперед-во-времени» $X_{im}^{(m)}$ основных одночастичных компонент для возбужденных состояний с частотами Ω_1 (*c*) и Ω_2 (*d*).

На вкладках: зависимости для амплитуд «назад-во-времени» $Y_{im}^{(m)}$

на рис. 3, *a* разностей энергий одночастичных уровней с частотами дипольных переходов, полученными в приближении случайных фаз, позволяет охарактеризовать возбужденное состояние с частотой перехода Ω_3 как одночастичное возбуждение в канале $4d \rightarrow 4f$, которое не является какой-либо компонентой плазмонного резонанса. Между двумя другими модами с частотой Ω_1 , которая при $U = 0$ эВ содержала почти 100% сил осцилляторов, и частотой Ω_2 , которая в спектре свободной наночастицы практически отсутствовала, происходит перераспределение спектральных вкладов, подобно тому, как это наблюдалось для системы с $N = 8$; причем таким образом, что при $U \gtrsim 6$ эВ начинает доминировать линия с более низкой частотой перехода. Эта тенденция также сопровождается перераспределением вкладов одночастичных каналов между коллективными возбуждениями. При $U = 0$ эВ доминирующая мода представляла собой колебание электронной плотности плазмонного характера с преобладанием канала $5g \rightarrow 6h$, о чем также свидетельствует представленный на вкладке график зависимости соответствующей амплитуды «назад-во-времени» $Y_{5g-6h}^{(1)}$. Далее при увеличении высоты барьера начинает возрастать вклад канала $5g \rightarrow 5f$, который при $U \gtrsim 4$ эВ становится преобладающим. Причем, как следует

из данных на рис. 3, *a*, частота Ω_1 практически сравнивается с частотой одночастичного перехода в этом канале, что позволяет сделать вывод о переходе моды «1» из возбуждения плазмонного типа в слабо коррелированный режим размерного квантования в дипольном переходе $5g \rightarrow 5f$. Для линии «2» ситуация меняется противоположным образом, как это происходило и при значении $N = 8$. Ее сила осциллятора возрастает до значения примерно 66% правила сумм, что соответствует возбуждению только угловых степеней свободы. Этот процесс (см. рис. 3, *d*) сопровождается перераспределением вкладов одночастичных каналов с тенденцией к преобладанию компоненты $5g \rightarrow 6h$ и заметным возрастанием ее амплитуды $Y_{5g-6h}^{(1)}$. При этом частота одночастичного перехода в этом канале на рис. 3, *a* существенно отличается от частот коллективных мод во всем диапазоне изменения U , что свидетельствует о значительных электронно-дырочных корреляциях между уровнями $5g$ и $6h$.

Таким образом, возбужденное состояние с частотой Ω_2 приобретает признаки вращательной плазмонной моды по мере возрастания высоты барьера. Также следует отметить, что при сравнении результатов расчетов, учитывающих полный базис и проведенных в рамках модели двух переходов (силы осцилляторов для этой модели показаны на рис. 1, *a* пунктирными линиями), наблюдается их заметное расхождение, в особенности для спектральной компоненты, преобладающей при данном значении U . Это свидетельствует о том, что по мере увеличения числа частиц в системе вклады других одночастичных дипольных переходов также начинают оказывать влияние на формирование спектра ее возбужденных состояний, при сохранении общей тенденции преобладания вкладов двух основных каналов.

Нанокристаллы радиуса $R = 8$ нм. В случае системы с достаточно большим радиусом $R = 8$ нм ситуация оказывается принципиально иной, причем наблюдаются существенные отличия и от тенденций, которые были выявлены для случая $N = 8$. Во-первых,

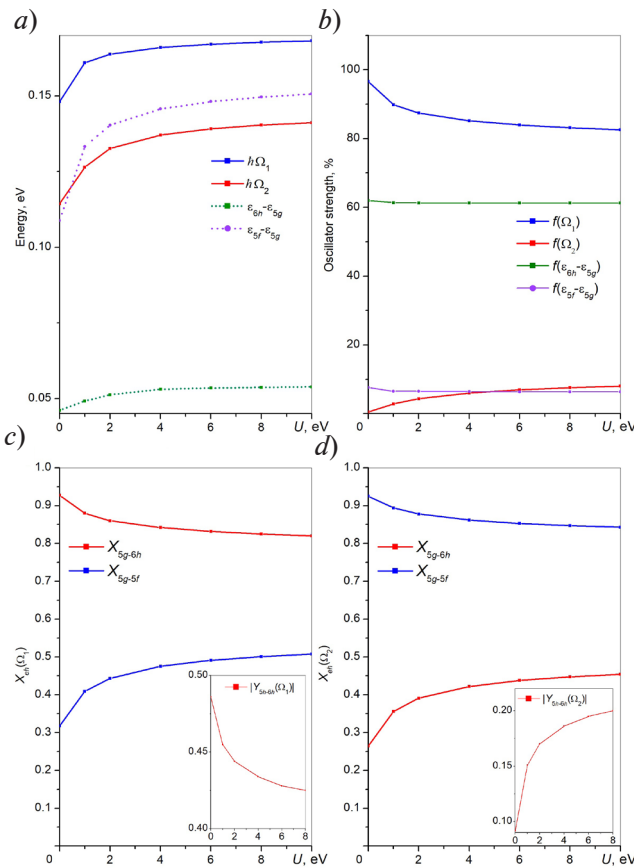


Рис. 4. Зависимости, аналогичные приведенным на рис. 3, но для радиуса нанокристалла $R = 8$ нм

с ростом значения U не происходит перераспределения сил осцилляторов между двумя модами, так что сохраняется доминирование линии, соответствующей частоте Ω_1 . В этом состоит главная разница с обсуждавшимися ранее дипольными спектрами, показанными в статье [25] (см. рис. 5, *b*). При этом, также в отличие от распределения сил осцилляторов для $N = 8$, изображенного на рис. 6, в рассматриваемом случае не происходит существенного перераспределения вкладов одночастичных каналов внутри коллективных состояний с частотами Ω_1 и Ω_2 . Несмотря на то, что в каждой из мод (см. рис. 4, *c*, *d*) присутствуют обе одночастичные компоненты, в каждое из возбужденных состояний с частотами переходов Ω_1 и Ω_2 дают основной вклад, соответственно, каналы $5g \rightarrow 6h$ и $5g \rightarrow 5f$. При этом в обеих модах наблюдается высокая степень корреляций в основном состоянии; об этом свидетельствует поведение кривых для значений амплитуд «назад-во-время» (см. вклады на рис. 4), которые для более коррелированного канала $5g \rightarrow 6h$ имеют заметные значения во всем диапазоне изменения U . В особенности это касается линии «1», доминирующей в спектре.

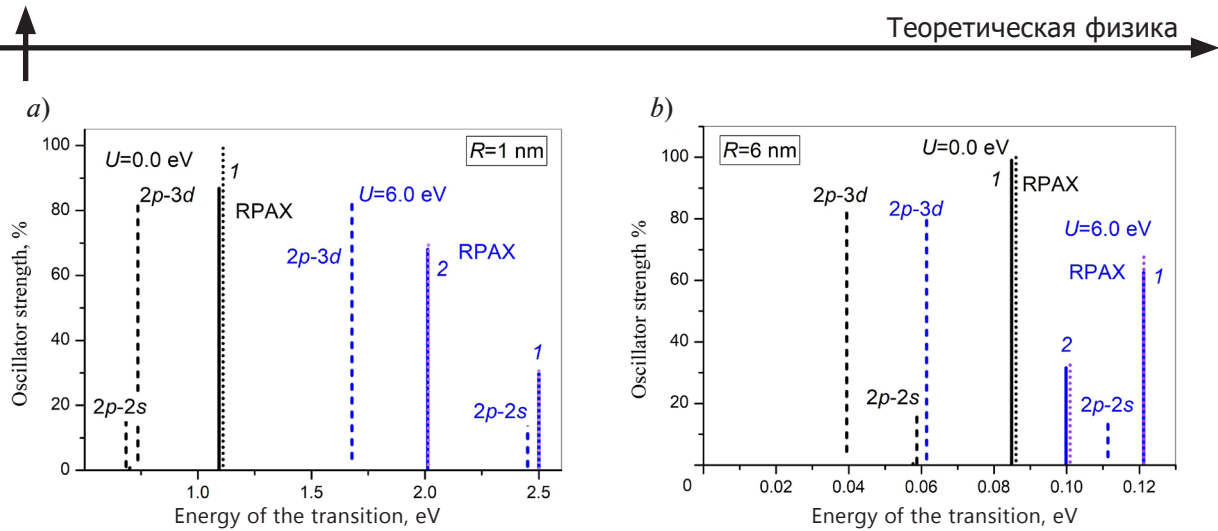


Рис. 5 [25]. Распределение сил осцилляторов для квантовых точек CdS, аналогичное приведенному на рис. 1, но для случая $N = 8$ электронов и для радиусов нанокристалла $R = 1$ нм (a) и $R = 6$ нм (b)

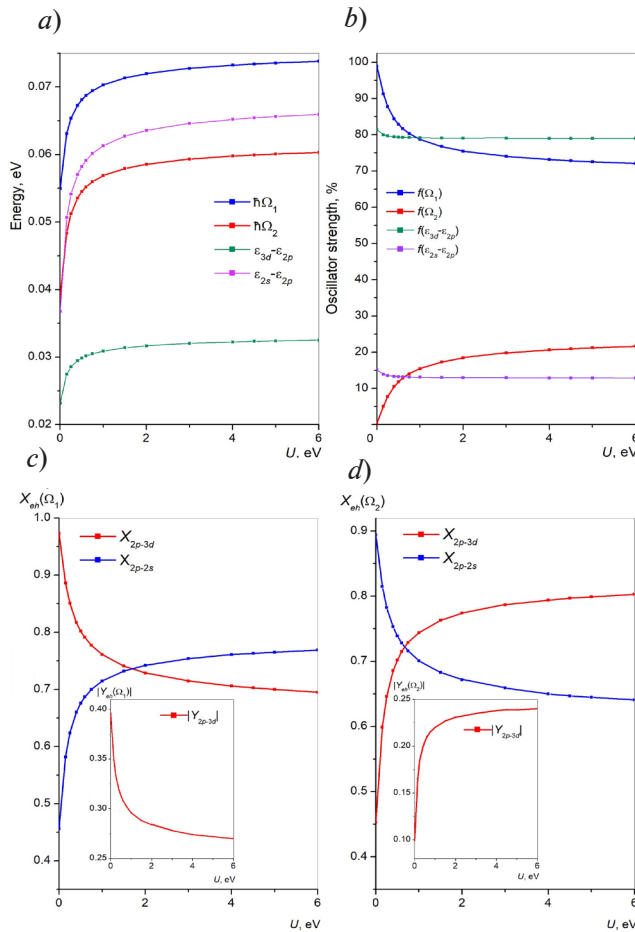


Рис. 6 [25]. Зависимости, аналогичные приведенным на рис. 3 и 4, но для случая $N = 8$ и радиуса нанокристалла $R = 8$ нм

Таким образом, несмотря на наличие потенциального барьера на границе системы, колебания электронной плотности с частотой Ω_1 по своему характеру представляют собой гармонические плазмонные колебания. К такому же выводу можно прийти, если сравнить результаты расчета с полным базисом со спектрами, рассчитанными в рамках двухканальной модели (см. пунктирные линии на рис. 1). Несмотря на некоторое различие в положениях плазмонной линии, ее доминирующий характер сохраняется в обоих случаях.

Таким образом, в отличие от ситуации с $N = 8$, увеличение числа свободных электронов приводит к тому, что не происходит перехода от плазмонных колебаний в режим размерного квантования ни для одной из мод; это объясняется преобладанием межчастичных корреляций в системе над взаимодействием с потенциальным барьером. Об определяющей роли корреляционных взаимодействий свидетельствует также кардинальное отличие частот коллективных колебаний от разностей энергий одночастичных уровней во взаимодействующих дипольных каналах (см. рис. 4, a).

Заключение

В работе представлены результаты теоретического исследования спектров возбужденных состояний полупроводниковых нанокристаллов с объемным типом легирования, помещенных в диэлектрическую среду. В качестве объекта исследования выбраны кристаллы сульфида кадмия CdS, имеющие различные геометрические размеры и

число делокализованных носителей заряда. При моделировании процессов межчастичного взаимодействия электронов между собой был использован теоретический подход, основанный на использовании локального обменного потенциала Дирака – Слэтера. В результате проведенных численных расчетов было продемонстрировано, что в оптических спектрах нанокристаллов присутствует доминирующая резонансная мода, в формировании которой важную роль играют корреляции между одночастичными каналами дипольных электронно-дырочных переходов. Для описания корреляционных эффектов при формировании волновых функций коллективных возбужденных состояний, в представленной работе применялось приближение случайных фаз с обменом (RPAX). Было показано, что основной вклад в волновую функцию резонансной моды дают два одночастичных канала, соответствующие дипольным переходам из оболочки основного состояния, содержащей наибольшее число частиц.

Проведенные расчеты продемонстрировали хорошее согласие результатов, полученных с учетом полного базиса одночастичных возбуждений и в рамках двухканальной модели для систем разного размера и с разным числом свободных носителей заряда в основном состоянии.

Основной целью работы был анализ влияния потенциального барьера на границе между нанокристаллом и его диэлектрическим окружением на спектральные характеристики наночастиц. Было показано, что практически вне зависимости от размера системы, при отсутствии потенциального барьера, в спектре «свободной» частицы доминирует одна основная линия плазмонного резонанса, при котором происходят гармонические колебания электронной плотности в параболическом потенциале положительно заряженного объемно-легированного остова с равномерным распределением заряда. При этом сила осциллятора плазмонной моды во всех рассмотренных случаях содержит более 90% правила сумм, причем с увеличением как радиуса системы, так и числа носителей заряда, вклад плазмонного резонанса возрастает. Таким образом, в отсутствие потенциального барьера дипольное возбужденное состояние электронной системы с хорошей точностью можно описать как классические гармонические колебания электронной системы как единого целого, в то время как ее внутренние степени свободы остаются замороженными.

Появление разности потенциалов между поверхностью полупроводника и его диэлектрическим окружением, т.е. разности энергий между НОМО-уровнями электронной системы наночастицы и внешней диэлектрической матрицы, приводит к заметным изменениям в спектре дипольных возбуждений системы. При этом характер этих изменений оказывается зависящим от геометрических размеров наночастицы, тогда как число свободных носителей заряда в ней не оказывает принципиального влияния.

Анализ результатов проведенных расчетов показал, что при сравнительно малых размерах нанокристаллов ($R \leq 4$ нм) и появлении потенциального барьера происходит фрагментация резонансной линии на две основные спектральные компоненты. Кроме того, по мере увеличения высоты барьера происходит не только сдвиг резонансной частоты в сторону более высоких значений, но и существенное перераспределение сил осцилляторов между этими модами. При этом колебания, соответствующие изначальной плазмонной линии, переходят в режим размерного квантования, тогда как вновь появившееся состояние, с более низкой частотой, постепенно приобретает свойства вращательной плазмонной моды. Эти процессы также сопровождаются перераспределением вкладов одночастичных каналов между сформировавшимися коллективными возбужденными состояниями, что и определяет характер движения электронов в каждой из дипольных мод.

В случае больших геометрических размеров наночастиц ситуация меняется. Уже при радиусах R наночастиц, лежащих в интервале 6 – 8 нм, или при более высоких значениях этого радиуса, наблюдается тенденция к доминированию спектральной компоненты с частотой Ω_1 , соответствующей плазмонной моде в свободной системе, при том что вклад более низкочастотной компоненты Ω_2 заметно убывает по мере увеличения R . Немаловажно также, что обе моды проявляют характер плазмонных колебаний, о чем свидетельствует заметный вклад амплитуд «назад-во-время» в соответствующие коллективные возбужденные состояния. Более того, если для системы, содержащей сравнительно малое число электронов ($N = 8$), при повышении U наблюдается перераспределение вкладов основных одночастичных каналов между резонансными модами (это соответствовало эффективному



перераспределению между степенями свободы, участвующими в колебательном движении электронов), то уже для случая $N = 58$ ситуация меняется. Для этой системы соотношение между основными одночастичными компонентами в волновых функциях (см. формулу (8) в работе [25]) при возрастании высоты барьера остается практически неизменным и, таким образом, не происходит явного разделения электронных колебаний на трансляционные и вращательные при сохранении их плазмонного характера.

Таким образом, можно прийти к заключению, что спектральные характеристики полупроводниковых нанокристаллов в случае их объемного типа легирования зависят не только от их геометрических размеров и числа электронов в системе, но также от высоты потенциального барьера между поверхностью наночастицы и ее диэлектрическим окружением. Соотношение между этими параметрами определяет положение резонансной линии, доминирующей в спектре дипольных возбуждений, степень ее расщепления на отдельные компоненты, а также переход от классических плазмонных осцилляций к режиму размерного квантования для каждой из них.

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., McEneaney 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. **Федоров А. В., Рухленко И. Д., Баранов А. В., Кручинин С. Ю.** Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек. СПб.: Наука, 2011. 188 с.
6. **Гусев А. И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
7. **Gaponenko S. V.** Optical properties of semiconductor nanocrystals. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1998. 245 p.
8. **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.
9. **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.
10. **Harb M., Rabilloud F., Simon D., Rydlo A., Lecoultré 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.
11. **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.
12. **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.
13. **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.
14. **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.
15. **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.
16. **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.
17. **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.

18. Герчиков Л. Г., Ипатов А. Н. Вращательная дипольная плазмонная мода в наноразмерных полупроводниковых частицах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2021. Т. 159. № 6. С. 1047–1069.
19. Ипатов А. Н. Дипольная плазмонная мода в наноразмерных полупроводниковых квантовых точках типа «ядро-оболочка» с гетеропереходом второго рода // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2023. Т. 163. № 6. С. 858–872.
20. 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.
21. 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.
22. Dreizler R. M., Gross E. K. U. Density functional theory: An approach to the quantum many-body problem. Berlin: Springer, 1990. 302 p.
23. 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.
24. Mukherjee D. Applied many-body methods in spectroscopy and electronic structure. New York, USA: Springer, 1992. 299 p.
25. Ипатов А. Н., Куприянов Г. А. Коллективные возбуждения в объемно-легированных полупроводниковых нанокристаллах сульфида кадмия // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2025. Т. 18. № 2. С. 144–161.

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. Fedorov A. V., Rukhlenko I. D., Baranov A. V., Kruchinin S. Yu., Optical properties of semiconductor quantum dots, Nauka, Saint-Petersburg, 2011.
6. Gusev A. I., Nanomaterials, nanostructures, and nanotechnologies, Fizmatlit Publishing, Moscow, 2005.
7. Gaponenko S. V., Optical properties of semiconductor nanocrystals, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
8. Scholl J. A., Koh A. L., Dionne J. A., Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles, Nature. 483 (22 March) (2012) 421–427.
9. Brack M., The physics of simple metal clusters: Self-consistent jellium model and semiclassical approaches, Rev. Mod. Phys. 65 (3) (1993) 677–732.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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.



17. **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.
18. **Gerchikov L. G., Ipatov A. N.**, Rotational dipole plasmon mode in nanoscale semiconductor particles, *J. Exp. Theor. Phys.* 132 (6) (2021) 922–940.
19. **Ipatov A. N.**, Dipole plasmon mode in nanosize semiconductor core-shell quantum dots with a type II heterojunction, *J. Exp. Theor. Phys.* 136 (6) (2023) 765–777.
20. **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.
21. **Ipatov A. N., Kupriianov G. A.**, The plasmon resonance in the cadmium selenide semiconductor nanocrystals with different doping types, *St. Petersburg State Polytechnical University J. Phys. and Math.* 16 (2) (2023) 27–51 (in Russian).
22. **Dreizler R. M., Gross E. K. U.**, Density functional theory: An approach to the quantum many-body problem, Springer, Berlin, 1990.
23. **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.
24. **Mukherjee D.**, Applied many-body methods in spectroscopy and electronic structure, Springer, NY, 1992.
25. **Ipatov A. N., Kupriianov G. A.**, Collective excitations in bulk-doped semiconductor cadmium sulfide nanocrystals, *St. Petersburg State Polytechnical University J. Phys. and Math.* 18 (2) (2025) 144–161 (in Russian).

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 имени Ж. И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия.

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

andrei_ipatov@mail.ru

ORCID: 0000-0003-1457-8236

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

ORCID: 0009-0001-5775-2276

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

ORCID: 0000-0003-1457-8236

KUPRIANOV Genrikh A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

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

henryweis3@gmail.com

ORCID: 0009-0001-5775-2276

Статья поступила в редакцию 08.08.2024. Одобрена после рецензирования 17.10.2025. Принята 17.10.2025.

Received 08.08.2024. Approved after reviewing 17.10.2025. Accepted 17.10.2025.