

PACS numbers: 68.65.Hb, 71.35.Ee, 73.20.Mf, 73.21.La, 73.22.Lp, 81.05.Zx

Сверхатомы в квазиульмерных наноструктурах

С. И. Покутний, П. П. Горбик, К. А. Чорный

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

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

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

This article summarizes the results of theoretical studies of artificial atom (or superatom)—nanosize quasi-atomic structure with a spatially separate electron and hole (a hole moving in the volume of a semiconducting (dielectric) quantum dot (QD) and an electron localized on the outer spherical interface between the QD and a dielectric matrix). As shown, the quasi-molecules and quasi-crystals can be constructed from these artificial atoms and have predetermined physical and chemical properties. The possibility of experimental study of superatoms and their role in a variety of physical and chemical phenomena as well as in technical applications are discussed.

Ключевые слова: искусственный атом, квазиульмерные наносистемы, квантовые точки, пространственно разделённые электрон и дырка, элек-

тронные свойства.

(Получено 19 ноября 2013 г.)

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

В [1, 2] описана модель квазиатомной наноразмерной гетероструктуры (сверхатома), состоящей из сферического ядра (КТ) радиуса a с диэлектрической проницаемостью ε_2 , в объёме которой содержится полупроводниковый материал, селективно легированный донорами, окружённой беспримесной полупроводниковой матрицей с диэлектрической проницаемостью ε_1 (с шириной запрещённой зоны меньшей, чем ширина запрещённой зоны КТ) [1, 2]. Электроны доноров стекают в матрицу, при этом в КТ возникает положительный заряд, определяющийся количеством доноров N (тяжёлые дырки, эффективная масса которых намного больше эффективной массы электронов, остаются в объёме КТ). При радиусе КТ a порядка 5 нм, в зависимости от предела растворимости примеси в полупроводниковом материале КТ, величина N может принимать значения порядка нескольких десятков и даже превосходить порядковые номера всех известных элементов таблицы Д. И. Менделеева [1, 2]. Минимальный радиус a КТ, который позволяет описывать сверхатом с помощью мезоскопического подхода, составляет размер порядка 1,5 нм [1, 2]. Энергия ионизации искусственного атома не превышает величины 10–100 мэВ, что даёт возможность изменять его квантовые состояния с помощью слабых электромагнитных полей [1, 2].

В [3–6] предложена новая модель искусственного атома, представляющая собой квазинульмерную наносистему, состоящую из нейтральной сферической КТ (ядро сверхатома) радиуса a , которая содержит в своём объёме полупроводник (диэлектрик) с диэлектрической проницаемостью ε_2 , окружённый диэлектрической матрицей с ε_1 . В объёме КТ движется дырка h с эффективной массой m_h , а электрон e с эффективной массой $m_e^{(1)}$ находится в диэлектрической матрице. В такой НС нижайший электронный уровень расположен в матрице, а нижайший дырочный уровень находится в объёме КТ. Большой сдвиг валентной зоны порядка 700 мэВ вызывает локализацию дырок в объёме КТ. Большой сдвиг зоны проводимости порядка 400 мэВ является потенциальным барьером для электронов (электроны движутся в матрице и не проникают в объём КТ). Поскольку диэлектрическая проницаемость ε_2 КТ намного превосхо-

дит диэлектрическую проницаемость ε_1 матрицы, окружающей КТ, то энергия поляризационного взаимодействия электрона с поверхностью раздела КТ–матрица вызывает локализацию электрона в поляризационной яме вблизи внешней поверхности КТ [1–7]. Поэтому существует вероятность стекания электрона из объёма КТ в матрицу и локализации электрона в поляризационной яме вблизи внешней поверхности КТ (дырка движется в объёме КТ) [1–12].

Энергетический спектр сверхатома (экситона из пространственно разделённых электрона и дырки), начиная с радиуса КТ $a \geq a_c^{(1)}$ (порядка 4 нм), будет полностью дискретным [1–7]. Такой сверхатом назовём водородоподобным. Энергетический спектр искусственного атома состоит из квантово-размерных дискретных уровней энергий, расположенных в запрещённых зонах КТ. Электроны в сверхатоме связаны на хорошо определённых атомных орбиталях и локализованы в окрестности ядра (КТ) [1–7]. В качестве ядра выступают КТ, содержащие в своём объёме полупроводники и диэлектрики [1–7]. Энергии ионизации сверхатомов принимают большие значения порядка 2,5 эВ, которые почти на три порядка превышают энергии связи экситонов в полупроводниках [3–6].

Применению полупроводниковых наноструктур (НС) в качестве активной области нанолазеров препятствует малая энергия связи экситона в КТ. Поэтому исследования, направленные на поиск НС, в которых наблюдалось бы существенное увеличение энергии связи экситона в КТ, являются актуальными [3–7]. Эффект существенного увеличения энергии связи электрона в водородоподобном сверхатоме [3–7] позволяет экспериментально обнаружить существование таких сверхатомов при комнатных температурах и будет стимулировать экспериментальные исследования НС, содержащих сверхатомы, которые можно использовать в качестве активной области нанолазеров, работающих на экситонных переходах. В эффекте возникновения искусственного атома и в эффекте существенного увеличения энергии связи основного состояния сверхатома, кардинальную роль играет поверхность раздела КТ–диэлектрическая (полупроводниковая) матрица [3–7].

Обзор [7] посвящён исследованиям некоторых аспектов теории сверхатома из пространственно разделёнными электроном и дыркой. Показано, что эффект существенного увеличения энергии связи электрона в сверхатоме, содержащем КТ ZnSe, позволяет экспериментально обнаружить существование водородоподобных сверхатомов при комнатных температурах и будет стимулировать экспериментальные исследования НС, которые можно использовать в качестве активной области нанолазеров, работающих на экситонных переходах. Установлено, что из сверхатомов возможно построение квазимолекул и «квазикристаллов», обладающих наперёд заданными физическими и химическими свойствами. Это обстоя-

тельство позволит моделировать и исследовать физические и химические эффекты, которые трудно реализовать в природных твёрдых телах. Обсуждается также возможность экспериментального изучения искусственных атомов и их роль в различных явлениях физики и химии, а также в технических применениях.

2. В заключение кратко обсудим возможные физические эффекты, для которых актуальны полученные результаты. В предложенной нами [3–6] модели водородоподобного сверхатома, локализованный над поверхностью КТ электрон является валентным. В квазиатомных структурах такой внешний валентный электрон может принимать участие в различных физических процессах, аналогично атомным валентным электронам в атомных структурах. При сближении двух водородоподобных искусственных атомов, начиная с некоторого критического расстояния D_c между поверхностями КТ, которое будет меньше величины двух боровских радиусов экситона a_{ex} в сверхатоме, атомные орбитали двух валентных электронов перекрываются и образуют ковалентную связь. В результате возникает квазимолекула [5].

Из таких сверхатомов возможно построение квазимолекул, а также «квазикристаллов» (или сверхкристаллов) [5–7]. Очень важно, что в таких «квазикристаллах» существует возможность управлять периодом и симметрией «сверхкристаллической решётки». В результате можно синтезировать «квазикристаллы» (квазиодномерные и квазидвумерные), обладающие наперёд заданными физическими (оптическими, электрическими и др.) и химическими (типы химических связей, фотохимические и окислительные процессы, катализ, адсорбция) свойствами. Это обстоятельство, по видимому, позволит моделировать и исследовать физические и химические эффекты, которые трудно реализовать в природных твёрдых телах (например: вигнеровская кристаллизация электронного газа малой плотности; металлическая связь между сверхатомами, которая может образовывать квазимолекулу (состоящую из КТ, соединённых между собой посредством металлической связи); исследования электронно-дырочной (экситонной и биекситонной) жидкости, а также способности сверхатомов образовывать множество новых химических соединений с уникальными свойствами).

В рассмотренных моделях [1–7] искусственные атомы обладают способностью присоединять на свои электронные орбитали N электронов (где N может меняться от одного до нескольких десятков). При этом сверхатомы будут N -валентными. Такой новый эффект вызывает высокую химическую активность и открывает новые возможности сверхатомов, связанные с их сильными окислительными свойствами, возможностью существенного увеличения интенсивности протекания фотохимических реакций в процессе катализа и адсорбции, а также с их способностью образовывать множество новых

химических соединений с уникальными свойствами (в частности, квазимолекулы и «квазикристаллы» (квазиодномерные и квазидвумерные)). Такие многочастичные эффекты могут быть связаны с локализацией многих зарядов на полупроводниковой (металлической или диэлектрической) наночастице в НС [3–7].

В частности, для зарядов одного знака из-за кулоновского отталкивания такая локализация может происходить лишь на наночастицах с размером $a > a_c^n$ (где n -зарядный критический радиус a_c^n монотонно растёт с ростом числа зарядов n). Таким образом, возможно существование квазидвумерных многоэлектронных сферических наносистем (т.е. гигантских сверхатомов), начиная с однозарядных при $a > a_c$ до многоэлектронных над плоской поверхностью [3–7]. Такие многочастичные эффекты могут иметь место на наночастицах, синтезированных в полупроводниковых матрицах, где в таких процессах могут участвовать носители разных знаков [3–7]. В случае, когда для носителей заряда одного знака существуют условия для проникновения внутрь объёма наночастицы, а для других нет, возможно образование макроскопических многоэлектронных сверхатомов (подобных кластерным атомам [3–7]), способных удерживать на орбитах большое число электронов. Таким образом, искусственные атомы, обладают рядом свойств, по видимому, присущих квазинульмерным НС, вызванных, в основном, влиянием поверхностных эффектов, в частности, наличием поверхности раздела (КТ–диэлектрическая (полупроводниковая) матрица).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Андрюшин, А. А. Быков, *Успехи физических наук*, **154**, № 1: 123 (1988).
2. H. Watanabe and T. Inoshita, *Optoelectron. Device Technol.*, **1**, No. 1: 33 (1986).
3. S. I. Pokutnyi, *Phys. Express*, **2**, No. 1: 20 (2012).
4. S. I. Pokutnyi, *Techn. Phys. Lett.*, **39**, No. 3: 233 (2013).
5. S. I. Pokutnyi, *Semiconductors*, **47**, No. 6: 780 (2013); idem, *Semiconductors*, **47**, No. 12: 1653 (2013).
6. S. I. Pokutnyi, *J. Nanostruct. Chem.*, **1**, No. 5: 202 (2013).
7. С. И. Покутний, П. П. Горбик, *Успехи физ. мет.*, **14**, № 4: 353 (2013).
8. П. П. Горбик, А. А. Дадыкин, И. В. Дубровин, *Химия, физика и технология поверхности*, вып. 11–12: 261 (2006).
9. П. П. Горбик, А. А. Дадыкин, И. В. Дубровин, М. Н. Филоненко, А. А. Чуйко, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології*, **1**, вып. 2: 475 (2003).
10. П. П. Горбик, А. А. Дадыкин, И. В. Дубровин, *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**, № 3: 552 (2004).
11. S. V. Kondratenko, Yu. N. Kozyrev, and A. G. Naumovets, *J. Mater. Sci.*, **46**: 5737 (2011).

12. Ю. М. Козирев, М. Т. Картель, М. Ю. Рубежанська, *Доповіди НАН України*, **1**: 71 (2010).

REFERENCES

1. E. A. Andryushin and A. A. Bykov, *Uspekhi Fiz. Nauk*, **154**, No. 1: 123 (1988) (in Russian).
2. H. Watanabe and T. Inoshita, *Optoelectron. Device Technol.*, **1**, No. 1: 33 (1986).
3. S. I. Pokutnyi, *Phys. Express*, **2**, No. 1: 20 (2012).
4. S. I. Pokutnyi, *Techn. Phys. Lett.*, **39**, No. 3: 233 (2013).
5. S. I. Pokutnyi, *Semiconductors*, **47**, No. 6: 780 (2013); idem, *Semiconductors*, **47**, No. 12: 1653 (2013).
6. S. I. Pokutnyi, *J. Nanostruct. Chem.*, **1**, No. 5: 202 (2013).
7. S. I. Pokutnij and P. P. Gorbik, *Uspehi Fiziki Metallov*, **14**, No. 4: 353 (2013) (in Russian).
8. P. P. Gorbik, A. A. Dadykin, and I. V. Dubrovin, *Khimiya, Fizika i Tekhnologiya Poverhnosti*, Iss. 11–12: 261 (2006) (in Russian).
9. P. P. Gorbik, A. A. Dadykin, I. V. Dubrovin, M. N. Filonenko, and A. A. Chuiko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **1**, No. 2: 475 (2003) (in Russian).
10. P. P. Gorbik, A. A. Dadykin, and I. V. Dubrovin, *Fizyka i Khimiya Tverdogo Tila*, **5**, No. 3: 552 (2004) (in Russian).
11. S. V. Kondratenko, Yu. N. Kozyrev, and A. G. Naumovets, *J. Mater. Sci.*, **46**: 5737 (2011).
12. Yu. M. Kozyrev, M. T. Kartel', and M. Yu. Rubezhans'ka, *Dopovidi NAN Ukrainy*, **1**: 71 (2010) (in Ukrainian).