

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені І.І.Мечникова

---

На правах рукопису

ПОКУТНІЙ Сергія Іванович

СПЕКТРОСКОПІЯ МАКРОСКОПІЧНИХ ЛОКАЛЬНИХ СТАНІВ В  
УЛЬТРАДИСПЕРСНИХ КОНДЕНСОВАНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

01.04.17 - хімічна фізика, в тому числі  
фізика горіння та вибуху

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
дисертації на здобуття вченого ступеня  
доктора фізико-математичних наук

Одеса - 1994



00754106 (N)

Робота виконана в Інституті спектроскопії РАН і в  
Криворізькому державному педагогічному інституті

Офіційні опоненти:

доктор фізико-патологічних наук,  
професор

Ю. П. Красний

доктор фізико-патологічних наук,  
професор

А. Ю. Кіів

доктор фізико-патологічних наук,  
професор

О. В. Затовський

Провідна установа - Інститут фізики АН України

Захист відбудеться " 23 " вересня 1994 р.  
в \_\_\_\_\_ годин на засіданні спеціалізованої вченої Ради  
д. 068. 24. 03 Одеського державного університету ім.  
І. І. Мечникова ( 270100, Одеса. вул. Пастера, 27, НдіФ ОдУ,  
ВФІ )

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці  
Одеського державного університету

Автореферат розісланий " 27 " червня 1994 р.

Вчений секретар спеціалізованої Ради  
кандидат фіз.-пат. наук, доцент

*смау*

С. В. МАРГЛЮК

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В даний час інтенсивно досліджуються оптичні властивості колоїдних ультрадисперсних середовищ (УДС), що включають в себе напівпровідникові та діелектричні компоненти [1-4]. Такі колоїдні УДС мають назву квазінульвипірних систем (або систем квантових точок). Проводяться інтенсивні дослідження оптичних, електрооптичних і нелінійнооптичних властивостей квазінульвипірних структур, що представляють собою, наприклад, напівпровідникові (або діелектричні) частинки сферичної форми з розмірами  $a \sim 1-10^2$  нм, які впищують у прозорі діелектричні середовища, або в напівпровідникові тверді розчини [1-4,6,7]. Середній розмір сферичних частинок в матриці повинна варіювати в процесі вирощування в широких межах від десятків до декількох сотень ангстрем. Такі колоїдні гетерогенні структури являються новим об'єктом для вивчення розмірних квантових ефектів. Дослідження оптичних властивостей таких колоїдних УДС в залежності від радіуса малих частинок дає можливість визначити важливі параметри квазінульвипірних структур.

Великі нелінійності оптичних характеристик в квазінульвипірних структурах дозволяють розглядати стекла з напівпровідниковими колоїдами як перспективні матеріали, для створення нових елементів інтегральної та нелінійної оптики (зокрема, для створення елементів для керування оптичними сигналами).

Дисертація присвячена теоретичному дослідженню оптичних властивостей (пакроскопічних локальних одночасткових зарядових станів, а також екситонних станів) напівпровідникової та діелектричної компоненти в колоїдних УДС. Одержані в дисертації результати містять в собі принципово нову інформацію, що стосується УДС з різними непеталічними колоїдами. Ця інформація дозволяє з нової сторони підійти до розглядання оптичних характеристик (спектри поглинання та люмінесценції, перерізи поглинання та розсіювання, тощо). В свою чергу вказані спектри залежать від багатьох параметрів УДС, які можуть бути знайдені через відповідні оптичні випірювання.

Важливим прикладом неоднорідних середовищ, що були

предметом дослідження, є шаруваті системи. Питання про переніс енергії електронного збудження в неоднорідних середовищах, зокрема в шаруватих системах, викликає постійний інтерес [5]. Однією з причин, стимулюючих дослідження піграші енергії електронного збудження в неоднорідних середовищах, являється вивчення фотосинтезуючих матеріалів з метою створення їх штучних аналогів. Відомо, що процеси піграші енергії відіграють важливу роль в хімічних та біохімічних реакціях [5].

Теорія переносу енергії електронного збудження для неоднорідних середовищ взагалі не розвинута в достатній мірі. Тому задачі в цьому напрямку не втрачають актуальності.

Основна мета роботи полягає в теоретичному дослідженні різних типів макроскопічних локальних одночасткових зарядових і екситонних станів, в УДС в умовах, максимально наближених до реальних, та визначення таких спектральних характеристик, що несуть нову інформацію про УДС.

Наукова новизна. Результати роботи закладають основу наукового напрямку, який полягає в використанні методів оптичної спектроскопії для одержання нової інформації про квантові стани та важливіші фізичні характеристики колоїдних УДС.

В роботі вперше:

1. Побудована теорія взаємодії носіїв заряду в конденсованому колоїдному середовищі з малими сферичними діелектричними частинками. Така модель дійсно відповідає практично важливим новим матеріалам інтегральної мікроелектроніки. Показано, що електростатична задача про електричне поле, індуковане поблизу такої діелектричної частинки, має аналітичний розв'язок в кінцевому виді.

2. Знайдені та досліджені три нових типи одночасткових макроскопічних станів носіїв заряду, локалізованих на сферичних неоднорідностях діелектричної проникності ( $\Delta n$ ). Показано, що виникнення таких станів в колоїдних системах має пороговий характер і можливе лише при розмірах частинки, більших певного критичного значення. Досліджено характеристики спектру станів всіх трьох типів. Показано, що користуючись цими результатами, можна проводити селекцію

УДС, відбираючи такі, степінь дисперсності яких більше заданої величини.

3. Досліджено взаємодію електромагнітного поля з одночастковими локальними зарядовими станами в колоїдних середовищах з палипи діелектричними частинками. Встановлено залежність перерізу резонансного поглинання та розсіювання світла для одночасткових збуджень від розміру частинок.

4. Розвинута теорія розмірного квантування спектру екситона в колоїдному середовищі з палипи напівпровідниковими частинками в умовах, коли поляризаційна взаємодія електрона та дірки з поверхнею частинки відіграє суттєву роль. (Ця ситуація є типичною для багатьох контактних явищ.) Знайдено значення критичного радіусу частинки, починаючи з якого в частинці виникає об'ємний екситон. В цьому випадку вивчення екситонного спектру дозволяє одержати прецизійні значення розміру колоїду.

5. Досліджено спектр дірки в адіабатичному потенціалі електрону в палій напівпровідниковій частинці. Показано, що рух дірки в такому електронному потенціалі приводить до появи в її енергетичному спектрі характерної еквідистантної серії рівнів. Це приводить до унікальної інформації про електронну структуру колоїдних частинок.

6. Побудована теорія розмірного квантування екситона в палій напівпровідниковій частинці з урахуванням проникнення електрона з об'єму частинки в діелектричну матрицю. Показано, що ефективна маса екситона є функцією радіуса частинки та параметрів колоїдного середовища. На цьому шляху відкриваються нові можливості одержання мікроскопічних фізичних характеристик УДС.

7. Побудована теорія диполь-дипольного переносу екситонної енергії в неоднорідних середовищах. Проведено узагальнення теорії Ферстера для таких систем. Виявлено, що залежність ймовірності переносу енергії від відстані між молекулами донора і акцептора в шаруватих структурах при певних співвідношеннях між параметрами задачі змінює свою степеневу залежність, а розмір ферстеровського радіусу переносу енергії відрізняється від його об'ємної величини.

Наукова та практична цінність. Наукова цінність роботи

полягає у виявленні характерних типів макроскопічних одночасткових локальних зарядових станів в колоїдних конденсованих структурах, в знаходженні нових закономірностей утворення та еволюції збуджених станів в колоїдних системах. Принципове значення має можливість використання спектральних випромінювань в УДС для визначення їх важливіших мікроскопічних параметрів. Результати роботи представляють практичну цінність для вивчення та ціленаправленої модифікації неоднорідних систем, для створення нових елементів інтегральної та нелінійної оптики.

Автор вносить на захист:

1. Теорію макроскопічних одночасткових локальних зарядових станів в УДС з непоталічними колоїдними частинками та теорію взаємодії електромагнітного поля з одночастковими локальними зарядовими збудженнями в колоїдних середовищах.

2. Теорію розпірного квантування енергетичного спектру екситона в колоїдному середовищі з напівпровідниковими частинками.

3. Теорію диполь - дипольного переносу екситонної енергії в шаруватих системах.

4. Методику селекції УДС з певними властивостями на основі їх спектральних характеристик.

5. Методику прецизійного визначення розпіру напівпровідникових колоїдних частинок в УДС на основі екситонних спектрів поглинання.

Розширена формулювка положень, що захищаються, приведена в заключному розділі автореферату.

Апробація роботи. Матеріали дисертації були представлені і доповідались на:

- семінарах і наукових конференціях Інституту спектроскопії РАН, Фізичного інституту РАН, Інституту хімічної фізики РАН, Інституту фізики напівпровідників АН України, Одеського державного університету

- українських конференціях "Матеріалознавство та фізика напівпровідникових фаз зпінного складу" (Ніжин, 1991; 1993):

- всесоюзних семінарах з комп'ютерного моделювання дефектів структури і властивостей конденсованих середовищ (Кривий Ріг, 1977; Ташкент, 1984; Одеса, 1986, 1990, 1992):

- всесоюзній школі-семинарі "Сучасні проблеми спектроскопії конденсованого стану" ( Одеса, 1985 );
- всесоюзній конференції з фізики напівпровідників ( Київ, 1990 );
- всесоюзних пекаровських нарадах з теорії напівпровідників ( Донецьк, 1989; Львів, 1992 );
- міжнародному симпозіумі "Сучасні проблеми оптики та спектроскопії поверхні" ( Москва, 1984 );
- єврофізичних конференціях "Дослідження в фізиці конденсованого стану" ( Прага, 1992; Регенсбург, 1993 );
- міжнародній конференції з фізики напівпровідників ( Шанхай, 1992 ).

Публікації. З теми дисертації опубліковано 43 роботи, список основних з них наведено в кінці автореферату.

Особиста участь автора. Результати першої, другої, третьої і частково сьомої глав одержані С.І.Покутнім з співавтором М.О.Ефремовим на рівних основах. Результати, викладені в четвертій, п'ятій, шостій і частково в сьомій главах належать автору.

Структура і об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, семи глав, висновків, трьох додатків, списку цитованої літератури з 294 найменувань. Об'єм основного тексту - 257 сторінок, разом з 13 малюнками і 4 таблицями.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтована актуальність теми дисертації, її практичне значення та приведена структура роботи. Огляд літератури дається у вступних до кожної глави.

Перша глава присвячена теоретичному дослідженню взаємодії носіїв заряду в конденсованому колоїдному середовищі зі сферичною поверхнею розділу двох середовищ з різними значеннями  $\Delta P$ , зуповленої сили електростатичного зображення. Така взаємодія забезпечує притягання носія заряду до сферичної поверхні розділу, якщо заряд знаходиться в оптично менш густому середовищі і при певних умовах може привести до локалізації носія заряду поблизу поверхні розділу.

В цій главі роз'явлена в кінцевому аналітичному виді

електростатична задача про поле, індуковане носієм заряду поблизу малої діелектричної частинки, яку занурено в інше діелектричне середовище. При цьому, розглядається наступна поділь колоїдної структури: нейтральна сферична частинка радіуса  $a$  з  $\Delta\Pi \epsilon_2$  оточена середовищем з  $\Delta\Pi \epsilon_1$  і частинка з зарядом  $e$ , що рухається, або в середовищі з  $\Delta\Pi \epsilon_1$  та ефективною масою  $m_1$  поблизу границі розділу (зовнішня задача), або з ефективною масою  $m_2$  усередині сферичної частинки у середовищі з  $\epsilon_2$  (внутрішня задача).

В результаті, потенціальна енергія носія заряду в полі індукованої ним поляризації представляється у вигляді:

$$U(r, a) = - \frac{e^2 a^3}{2\epsilon_1 r^2 (r^2 - a^2)}, \quad \epsilon_2 > \epsilon_1; \quad (1)$$

$$U(r, a) = - \frac{1}{2} \frac{e^2}{\epsilon_1 a} \left[ \frac{a^2}{r^2 - a^2} + \frac{1}{2} \left( \frac{a}{r} \right) \ln \left( \frac{r-a}{r+a} \right) \right], \quad \epsilon_2 \geq \epsilon_1; \quad (2)$$

для зовнішньої задачі ( $r > a$ ) і

$$U(r, a) = - \frac{e^2 a}{2\epsilon_2 (a^2 - r^2)}, \quad \epsilon_1 > \epsilon_2; \quad (3)$$

$$U(r, a) = - \frac{1}{2} \frac{e^2}{\epsilon_2 a} \left[ \frac{a^2}{a^2 - r^2} + \frac{1}{2} \left( \frac{a}{r} \right) \ln \left( \frac{a-r}{a+r} \right) \right], \quad \epsilon_2 \approx \epsilon_1; \quad (4)$$

$$U(r, a) = - \frac{e^2}{2\epsilon_1 a} \left[ \frac{a^2}{a^2 - r^2} + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \ln \left( 1 - \left( \frac{r}{a} \right)^2 \right) \right], \quad \epsilon_2 > \epsilon_1; \quad (5)$$

для внутрішньої задачі ( $r < a$ ). Тут параметр  $f = ((\epsilon_2 - \epsilon_1) / (\epsilon_2 + \epsilon_1))$ , а  $r$  - відстань носія заряду до центру частинки.

Функції  $U(r, a)$  (1) і (2) приводять до притягання носія заряду, який знаходиться поза частинкою, до її поверхні незалежно від знаку заряду. Для внутрішньої задачі у потенціалах  $U(r, a)$  (3) і (4) (при  $\epsilon_2 \leq \epsilon_1$ ) носія заряду, який рухається усередині частинки, притягується до сферичної поверхні розділу. Крім того, потенціальна енергія  $U(r, a)$  (4)

(при  $\epsilon_2 \geq \epsilon_1$ ) і (5) забезпечує відштовхування носія заряду від границі і його притягання до центру частинки.

В даній главі також проаналізовані умови локалізації носія заряду в УДС поблизу діелектричної частинки. При цьому показано, що зі зменшення радіуса  $a$  частинки виникає квантовий розмірний ефект, заважаючий локалізації носія заряду на достатньо малих частинках. Найменший розмір частинки  $a_c$ , при якому з'являється локальний стан, був близьким до величини  $b_l$  - середній відстані носія заряду, локалізованого над плоскою поверхнею в основному стані

$$a_c \sim b_l = 6 |l|^{-1} a_{b_l}, \quad (6)$$

де  $a_{b_l} = (m_0 / m_1) (\hbar^2 / m_0 e^2)$  - борівський радіус носія заряду в середовищі з ДП  $\epsilon_l$ .

В другій главі розвинута теорія розмірного квантування енергетичного спектру носія заряду в колоїдному середовищі, локалізованого поблизу сферичної поверхні розділу двох середовищ сили електростатичного зображення. При цьому досліджується спектр  $E_{nl}(S)$  зовнішніх зв'язаних станів носія заряду над поверхнею сферичної діелектричної частинки в залежності від її радіусу ( $S = a / b_l$ ), при довільних значеннях всіх параметрів задачі та квантових чисел головного  $n$  і орбітального  $l$ , характеризуючих спектр.

В даній главі приводяться результати варіаційного розрахунку енергетичного спектру зовнішніх локальних станів  $E_{1l}(S)$  для  $l = 0, 1, 2, 3, 30$ , при  $\epsilon_2 \geq \epsilon_1$ . В зазначених умовах гамільтоніан радіального руху носія заряду в потенціальному полі  $U(r, a)$  (1) в безрозмірних змінних має вид:

$$H(x, S) = - \frac{d^2}{dx^2} + V_l(x, S);$$

$$V_l(x, S) = \begin{cases} - \frac{6S^3}{x(x+S)^2(x+2S)} + \frac{L^2}{(x+S)^2}, & x > 0 \\ \infty, & x \leq 0 \end{cases} \quad (7)$$

де  $L^2 = l(l+1)$ ,  $x = (r-a)/b_1$  - відстань носія заряду до поверхні діелектричної частинки в одиницях  $b_1$ . Тут і далі використовуються одиниці енергії  $R_y^* / 36 = \hbar^2 / 2 m_1 b_1^2$  і довжини  $b_1$ . При  $l \neq 0$  вклад центробіжної енергії  $(L/(S+x))^2$  в ефективний потенціал  $V_l(x, S)$  (7) утворює додатний бар'єр. Утворення такого бар'єру означає, що поряд зі стаціонарними станами  $E_{nl}(S) < 0$ , у поверхні діелектричної частинки можуть виникати і квазістаціонарні стани  $E_{nl}(S) > 0$ .

З ростом радіусу  $S$  частинки, починаючи з величини  $\bar{S}$ , більше деякого критичного розміру  $S_c^*(n, l)$  спочатку повинні виникати квазістаціонарні стани. При ще більших  $S > S_c(n, l) > S_c^*(n, l)$ , вони повинні переходити в стаціонарні стани. Із існування критичного радіусу випливає, що для частинки заданого розміру  $S$ , спектр  $E_{nl}(S)$  обмежений зверху максимальним значенням орбітального квантового числа  $l_m(n, S)$ , утворює зону поверхневих станів, частина якої має квазістаціонарний характер. При цьому, критичні радіуси діелектричної частинки для  $l = 0, 1, 2, 3, 30$  приймають такі значення:

$$\begin{aligned} S_c^*(1, l) &= 1,67; 2,39; 2,86; 12,8 \\ S_c(1, l) &= 1,18; 1,9; 2,6; 3,0; 19,1 \end{aligned} \quad (8)$$

В цій главі приводиться залежність енергетичного спектру

$$E_{nl}(S) = -\frac{9}{4n^2} + \frac{L^2}{S^2} - \frac{2L^2 n^2}{S^3} + \frac{15}{2S} \quad (9)$$

для тих станів, середній розмір локалізації яких  $\langle nl|x|nl \rangle = n^2$  значно менше розміру частинки  $S$ .

Аналітичний вираз для спектра  $E_{nl}(S)$  був одержаний методом ВКБ, який охоплює довільні значення  $n$  і  $l$ . Критичний розмір  $S_c(n, l)$  для виникнення стаціонарних станів з довільними  $n$  і  $l$  приймає таке значення:

$$S_c(n, l) = (2/3) (n^2 + nL) \quad (10)$$

Було показано, що зі збільшення розміру діелектричної частинки  $S$ , ширина енергетичної зони квазістаціонарних станів при заданому  $n$  зростає лінійно г.о.  $S$ . Причому, зі

зростання  $S$ , ця зона звагачується станами з зростаючими значеннями  $n$  в відповідності з умовою  $S > S_C(n, 0)$  (10). Тут також досліджувалась залежність розширення квазістаціонарних станів носіїв заряду в колоїдних УДС від розміру неоднорідностей  $S$ , головного  $n$  і орбітального  $l$  квантових чисел. Показано, що такі квазістаціонарні стани в широкій області спектру мають достатньо малу ширину.

В даній главі обговорюється ряд нових фізичних явищ в УДС, для яких вивчене локалізація відіграє суттєву роль. Тут також показана можливість реєстрації і дослідження таких одночасткових локальних станів спектроскопічними методами. При цьому, порівняння одержаних спектрів зовнішніх локальних станів  $E_{nl}(S)$  з експериментальними спектрами поглинання малих колоїдних неметалічних частинок являє собою новий метод, який дозволяє проводити селекцію УДС по степені дисперсності частинок.

В [6] експериментально досліджувалась рухливість носіїв струму в германі  $n$ -типу легованого сурпою. Атоми сурпи в матриці  $n$ -Ge утворювали кластери розміром  $a \sim 50 + 100 \text{ \AA}$ . Установлене в [6] зменшення рухливості електронів в такій неоднорідній системі можна, певно, зв'язати з локалізацією електронів на кластерах сурпи. Згідно формули (8), електрон може зв'язатися як в основному стані ( $n = 1, l = 0$ ), так і в станах ( $n = 1, l \leq 3$ ), на кластерах сурпи радіусами  $a \geq a_C(1, l) = 38 \text{ \AA}; 61 \text{ \AA}; 84 \text{ \AA}; 97 \text{ \AA}$ .

Третя глава присвячена дослідженню впливу границі малої діелектричної частинки на енергетичний спектр носія заряду, який рухається усередині цієї частинки. Такий вплив обумовлений розмірними квантовими ефектами, зв'язаними як з чисто просторовим обмеженням області квантування, так і з поляризаційною взаємодією носія заряду з поверхнею частинки.

В цій главі досліджується локалізація носія заряду, який рухається усередині діелектричної частинки з  $\Delta \epsilon_2$  набагато меншої  $\Delta \epsilon$  оточуючої її матриці ( $\epsilon_2 \ll \epsilon_1$ ). При цьому, енергія поляризаційної взаємодії  $U(r, a)$  (3) носія заряду з поверхнею частинки приводить до притягання заряду до поверхні розділу двох середовищ і до виникнення нового типу локальних станів носіїв заряду усередині частинки - внутрішніх

поверхневих станів ( при відносній  $\Delta \epsilon = (\epsilon_2 / \epsilon_1) < 1$  ).

Варіаційним методом досліджується спектр  $E_{nl}(S)$  (  $S$  ) внутрішніх поверхневих станів носія заряду  $(n, l)$  в залежності від радіусу  $S$  діелектричної частинки при довільних значеннях  $l$  і при  $n = 1$ . В результаті виявлено, що внутрішні поверхневі стани ( з енергією  $E_{nl}(S) < 0$  ), також як і зовнішні поверхневі стани, виникають лише усередині частинки, радіус  $S$  якої перевищує деякий критичний розмір  $S_c(n, l)$ . Визначені значення критичних радіусів  $S_c(1, l)$  при  $l = 0, 1, 15, 30$ :  $S_c(1, l) = 2, 34; 3, 1; 12, 1; 21, 3$ .

Показано, що спектр  $E_{nl}(S)$  внутрішніх поверхневих станів має, на відміну від спектра станів локалізованих над сферичною границею розділу двох середовищ, непомітну залежність від розміру  $S$ . Визначена відміна має можливість ідентифікувати ці стани при їх експериментальних дослідженнях. Як випливає з результатів варіаційного розрахунку спектру  $E_{nl}(S)$ , найбільша енергія зв'язку внутрішніх поверхневих станів досягається при  $S_m(1, 0) = 2, 48$  і  $S_m(1, 1) \approx 4$ .

З допомогою метода ВКБ, який охоплює довільні значення  $n$  і  $l$ , знайдений вираз для спектру внутрішніх поверхневих станів:

$$E_{nl}(S) = \left[ \frac{L^2}{S^2} - \frac{9}{4n^2} (B_{nl}^2 + \Delta)^2 / B_{nl}^2 \right] \cdot \left[ 1 + \frac{4\Delta B_{nl}^2}{(B_{nl}^2 + \Delta)^2} \right]^{-1}, \quad (11)$$

$$\text{де } \Delta = \frac{2n^2}{S}, \quad B_{nl} = 1 - \frac{\Delta/2}{(1+\Delta)^2} \left[ \frac{2\Delta(L^2/6S)}{(1+\Delta)^2} - 1 \right].$$

Одержаний спектр  $E_{nl}(S)$  (11) при  $\Delta \ll 1$  переходить в відповідний вираз  $E_{nl}(S)$  (9) для спектру зовнішніх поверхневих станів.

В четвертій главі побудована теорія розмірного квантування носіїв заряду в палій напівпровідниковій частинці в уповах, коли поляризаційна взаємодія заряду з поверхнею частинки відіграє суттєву роль. Крім того, досліджується взаємодія резонансного електромагнітного поля з одночастковими локальними зарядовими станами, що виникають в колотному УДС поблизу палот діелектричної частинки. Приводяться також оцінки ширин рівнів внутрішніх поверхневих

і об'ємних станів.

В даній главі вивчається локалізація носія заряду, який рухається в об'ємі малот сферичної діелектричної частинки радіуса  $S$ ,  $\Delta \epsilon_2$  якої перевищує  $\Delta \epsilon_1$  оточуючої її матриці. Виникаюча при цьому поляризаційна взаємодія

$$U(x, \epsilon) = \frac{\beta}{S} \left[ \frac{1}{1-x^2} + \frac{1-\alpha}{\alpha} {}_2F_1(1, \alpha; \alpha+1; x^2) \right], \quad \epsilon = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} < 1 \quad (12)$$

носія заряду з індукованим на поверхні розділу двох середовищ поверхневим зарядом викликає відштовхування носія заряду від поверхні частинки і утворення нового типу локальних станів носіїв заряду в об'ємі частинки - об'ємних локальних станів. В формулі (12),  ${}_2F_1(z)$  - гіпергеометрична функція Гауса, а коефіцієнти  $\beta$  і  $\alpha$  визначаються через відносну  $\Delta \epsilon$ :  $\beta = (1-\epsilon)/(1+\epsilon)$ ,  $\alpha = \epsilon/(1+\epsilon)$ . В цій главі енергія вимірюється в одиницях  $R_y^* = \hbar^2 / 2m a_b^2$  і використовуються безрозмірні величини довжини  $0 \leq x = r/a \leq 1$  і  $S = a/a_b$ .

При цьому досліджується спектр  $\lambda_{nl}(S)$  об'ємних локальних станів, відлікований від мінімального значення потенціальної енергії  $U_l^{min}(S)$  (12), в залежності від радіуса частинки  $S$  при довільних значеннях параметрів  $n$ ,  $l$  і  $\epsilon$ . В результаті показано, що в залежності від розміру частинки  $S$ , виникнення об'ємних локальних станів носіїв заряду носить пороговий характер і попливе лише в достатньо великих частинках, радіус яких  $S$  перевищує деякий критичний радіус  $S_c(n, D)$ . Значення для критичного розміру  $S_c(1, D)$  частинки одержано, виходячи з критерію Йоста-Пайса [5]:

$$S_c(1, D) = \beta^{-1} [\ln 2 + (1-\alpha)\alpha^{-1} ({}_3F_2(1, \alpha, 2^{-1}; \alpha+1, 3/2; 1) - 2^{-1} {}_3F_2(1, \alpha, 1; \alpha+1, 2; 1))]^{-1} (2l+1), \quad (13)$$

де  ${}_3F_2(x)$  - гіпергеометрична функція.

В цій главі також одержано спектр низьколежачих об'ємних локальних станів осциляторного виду

$$\lambda_{ll}(S) = \omega_l(S) \left( l + \frac{3}{2} \right), \quad (14)$$

де  $\omega_l(S) \sim S^{-3/2}$  - частота коливань носіїв заряду, а  $l = 0, 1, 2, \dots$  - головне квантове число заряду.

Таким чином, як витікє з формули (14), залежність спектру носіїв заряду  $\lambda_{ll}(S)$ , які рухаються в об'ємі частинки радіусу  $S$ , від  $S$  можна описати простою степеневою функцією від  $S$ :

$$\lambda_{ll}(S) \sim S^{-f(S)} \quad (15)$$

де параметр  $3/2 \leq f(S) \leq 2$ . При малих  $S \ll S_c$  (13)  $f(S) = 2$ , а при  $S \gg S_c$  (13) параметр  $f(S) = 3/2$ .

Проведене порівняння енергії локального стану дірки  $\lambda_{1,0} = 22,4$  мєВ (14) з експериментальною величиною короткохвильового зсуву  $\Delta E \approx 20$  мєВ лінії дірочної люмінесценції частинки CdS з радіусом  $\bar{a} = 54$  Å [3], показало хорошу відповідність між теоретичним і експериментальним значеннями.

В данній главі досліджується взаємодія електромагнітного поля з одночастковими локальними зарядовими станами, виникаючими в колоїдному середовищі поблизу палот частинки. В рамках дипольного наближення [5] одержано залежність від радіусу частинки  $S$  перерізу резонансного поглинання:  $\sigma(\omega, S) \sim \omega S^{3/2}$  - на об'ємних станах,  $\sigma(\omega, S) \sim \omega S^2$  - на зовнішніх і внутрішніх поверхневих станах і  $\sigma(\omega, S) \sim \omega^2 S^2$  - в відсутності зв'язаних станів.

Таким чином, локалізація носіїв заряду на сферичній поверхні розділу і усередині палот частинки має різне проявлення розмірної і частотної залежності в поглинанні світла. Ця обставина має додаткову можливість для спектроскопічного виявлення і дослідження таких локальних станів в колоїдних ультрадисперсних середовищах.

Таку можливість має і пружне розсіювання світла на палій частинці з розміром  $S$ , переріз якого  $\sigma(S) \sim S^{10}$  для поверхневих зовнішніх і внутрішніх станів, а також в відсутності зв'язаних станів, і  $\sigma(S) \sim S^8$  - для об'ємних локальних станів.

В п'ятій главі розвивається теорія розмірного квантування спектру екситону в колоїдному середовищі, яке містить в собі

налі напівпровідникові частинки в умовах, коли поляризаційна взаємодія електрону і дірки з поверхнею частинки відіграє суттєву роль. Крім того, також досліджується спектр дірки в адіабатичному електронному потенціалі в малій частинці.

В даній главі розглядається рух електрону  $e$  і дірки  $h$  з ефективними масами  $m_e$  і  $m_h$  в малій сферичній напівпровідниковій частинці радіуса  $a$  з  $\Delta \epsilon_2$ , зануреній в діелектричну матрицю з  $\Delta \epsilon_1$ , причому  $\Delta \epsilon$  частинки і матриці мають сильну відмінність ( $\epsilon_2 \gg \epsilon_1$ ). У вивченій події в рамках вищевикладених наближень, а також в наближенні ефективної маси, гамільтоніан екситона в малій частинці має вид:

$$H(r_e, r_h, a) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h} \Delta_h + E_g + V_{hh'}(r_h, a) + V_{eh}(r_e, r_h) + V_{ee'}(r_e, a) + V_{eh'}(r_e, r_h, a) + V_{he'}(r_e, r_h, a), \quad (16)$$

де  $r_e$  і  $r_h$  - відстань електрону і дірки від центру частинки. В формулі (16) перші два члени визначають кінетичну енергію електрону і дірки,  $V_{eh}(r_e, r_h)$  - енергію кулонівської взаємодії електрона і дірки, члени  $V_{ee'}(r_e, a)$  і  $V_{hh'}(r_h, a)$  описують енергію взаємодії з власними зображеннями для електрону і дірки, величини  $V_{eh'}(r_e, r_h, a)$  і  $V_{he'}(r_e, r_h, a)$  - їх енергії взаємодії з "чужими" зображеннями а  $E_g$  - ширина забороненої зони в напівпровідниковій з  $\Delta \epsilon_2$ .

Досліджується спектр екситону в малій частинці в випадку, коли розмір частинки обмежений умовою:

$$a_0 \ll a_h \ll a \leq a_e \quad (17)$$

(де  $a_0$  - характерний розмір поверхневих або об'ємних станів, які дають основний вклад в поляризацію середовища,  $a_e$  і  $a_h$  - боровські радіуси електрону і дірки в необмеженому напівпровідниковій з  $\Delta \epsilon_2$ ) при виконанні якої в гамільтоніані  $H(r_e, r_h, a)$  (16) енергія поляризаційної взаємодії  $V = V_{hh'} + V_{ee'} + V_{he'} + V_{eh'}$  електрону і дірки з поверхнею частинки відіграє суттєву роль. При виконанні умови (17), в рамках адіабатичного наближення ( $m_e \ll m_h$ ), використовуючи тільки перший порядок теорії збурень на функціях безкінцевої глибокої сферичної ями, одержано спектр екситону

$$E_{n_e, 0}^{t_h}(S) = E_g + \frac{\pi^2 n_e^2}{S^2} \cdot \frac{m_h}{m_e} + \frac{1}{S} \left( Z_{n_e, 0} + P_{n_e, 0} + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \right) + \omega(S, n_e) \left( t_h + \frac{3}{2} \right) \quad (18)$$

в стані  $(n_e, l_e = 0; t_h)$  (де  $t_h = 0, 1, 2, \dots$  - головне квантове число дірки) в малій частинці, розмір якої  $S$  задовольняє нерівність:  $S^{1/2} \gg (t_h + 3/2) \cdot (1 + (2/3) \pi^2 n_e^2)^{-1/2}$ . В п'ятій і в шостій главах енергія вимірюється в одиницях -  $R_{yh} = \hbar^2 / 2 m_h a_h^2$  і  $S = a / a_h$ .

В спектрі екситону  $E_{n_e, 0}^{t_h}(S)$  (18), останній член описує спектр

$$\lambda_{n_e, 0}^{t_h}(S) = \omega(S, n_e) \left( t_h + \frac{3}{2} \right) \quad (19)$$

важкої дірки осциляторного типу, яка рухається в електронному потенціалі, усередненому по рухові електрону, в малій частинці. При цьому, частота осциляторних коливань дірки в діаболічному електронному потенціалі має вид:

$$\omega(n_e, S) = 2 \left( 1 + \frac{2}{3} \pi^2 n_e^2 \right)^{1/2} S^{-3/2}, \quad (20)$$

де коефіцієнти  $Z_{n_e, 0}, P_{n_e, 0} = f(\epsilon)$ .

Знайдений в цій главі варіаційним методом спектр екситону дозволив на якісному рівні пояснити експериментальну залежність енергетичного спектру екситону від розміру  $S$  частинки  $CdS$ , вирощеної в матриці борносилікатного скла [1].

В даній главі було показано, що врахування кулонівської і поляризаційної взаємодії електрону і дірки в малій частинці приводить до того, що в спектрі пізнонного оптичного поглинання такої частинки кожна лінія  $E_{n_e, l_e}^{t_h}(S)$  (18), яка відповідає заданим значенням радіального  $n_e$  і орбітального  $l_e$  квантових чисел електрону, перетворюється в серію близько

розмішених еквідістантних ліній  $\lambda_{n_e, l_e}^{l_h} (S)$  (19),

відповідаючих різним значенням головного квантового числа дірки  $l_h$ . Також було встановлено, що врахування поляризаційної взаємодії електрону і дірки з поверхнею частинки приводить до того, що поріг поглинання  $E_{1,0}^0 (S)$  (18) в палій частинці зазнає більшого зсуву (в порівнянні з аналогічним зсувом, одержаним в [7] з урахуванням тільки кулонівської взаємодії) в короткохвильову сторону.

Після врахування дисперсії частинок по розмірам (з використанням функції розподілу Ліфшица - Сльозова [8]) в формулі  $\omega (n_e, S)$  (20), було одержано вираз, який визначає відстань між еквідістантною серією в спектрі дірки

$$\bar{\omega} (n_e, S) = 2,232 \left( 1 + \frac{2}{3} \pi^2 n_e^2 \right)^{1/2} S^{-3/2}, \quad (21)$$

де середній радіус частинки  $S = \bar{a} / a_h$ .

З порівняння формули  $\bar{\omega} (n_e, S)$  (21) (при  $n_e = 1$ ) з експериментальною залежністю величини розщеплення  $\Delta E \sim \sim S^{-3/2}$  від радіусу частинки  $S$  сульфід кадмію одержаної в [2] випливає, що для області радіусів частинок  $S \leq 30$  значення розщеплення  $\bar{\omega} (S, n_e = 1)$  (21) знаходиться в хорошій відповідності з експериментальними даними [2].

Шляхом порівняння теоретичних спектрів екситону (сваріаційного і осциляторного  $E_{n_e, l_e}^{l_h} (S)$  (18)) з експериментальними спектрами поглинання частинок сульфід кадмію, вирошених в матриці борносилікатного скла [9], були одержані мінімальні розміри частинок, які викликали додаткове поглинання в довгохвильовій частині спектру.

В даній главі проаналізовані упови, при яких в палій напівпровідниковій частинці може виникнути об'ємний екситон. Екситон, структура якого (ефективна маса  $\mu$ , борівський радіус  $a_{ex}$ , енергія зв'язку  $E_b$ ) в палій частинці не відрізняється від такої структури екситону в необмеженому кристалі, будемо називати об'ємний екситон. Для виникнення в частинці радіусу  $a$  об'ємного екситона необхідно, щоб розмір такої частинки був більшим деякого критичного

розміру  $a_c$  (тобто  $a > a_c$ ), починаючи з якого в частинці може утворюватись об'ємний екситон. При цьому об'ємний екситон локалізується як ціле в частинці радіусом  $a \geq a_c$ .

Такий пороговий характер виникнення об'ємного екситона в малій частинці радіуса  $a > a_c$  впливає з простих якісних оцінок. Для утворення в частинці об'ємного екситона необхідно, щоб його енергія зв'язку ( $E_b = \hbar^2 / 2 \mu a_{ex}^2$ ) перевищувала енергію поляризаційної взаємодії ( $\sim e^2 / \epsilon_2 a$ ) електрона і дірки з поверхнею частинки, яка спричиняє розпад екситона. Виконання останньої умови приводить до того, що об'ємний екситон може виникати тільки в частинці, радіус якої  $a$  перевищує деякий критичний розмір  $a_c$  частинки:

$$a > a_c \approx 2 a_{ex}, \quad (22)$$

З другої сторони, критерій існування зв'язаного стану ( $n_e = 1, l_e = 0; n_h = 1, l_h = 0$ ) електрона і дірки Йоста-Пайса [5] в частинці дає для критичного радіусу  $a_c$  частинки таке значення

$$a_c (n_e = 1, l_e = 0; n_h = 1, l_h = 0) \approx 2,3 a_{ex} \quad (23)$$

Показано, що у взаємодії між електроном і діркою в малій частинці крім кулонівського притягання  $V_{eh}(r_e, r_h)$  між ними, буде також давати вклад деяке додаткове ефективне притягання між електроном і діркою, викликане відштовхуванням електрона  $V_{ee'}(r_e, a)$  і дірки  $V_{hh'}(r_h, a)$  від власних зображень. При цьому, енергія ефективного відштовхування між електроном і діркою, обумовлена членами  $V_{eh'}(r_e, r_h, a)$  і  $V_{he'}(r_e, r_h, a)$ , які приволять до притягання квазічастинок до поверхні частинки, буде меншою енергією додаткового ефективного притягання. В результаті, зі зменшення радіусу частинки  $a$ , так що  $a \approx a_{ex}$  величина такого додаткового ефективного притягання між електроном і діркою буде зростати  $\sim a^{-1}$ . Остання обставина приводить до того, що значення ефективної маси екситона  $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ , як функції  $\mu = \mu(a)$ , в малій частинці з радіусом  $a \approx a_{ex}$  повинно бути більшим, ніж таке значення маси екситона  $\mu_0$  в необмеженому

напівпровідниковому матеріалі.

Зі зростанням розміру частинки  $a$ , так що  $a > a_{ex}$ , ефективне додаткове притягання між електроном і діркою ( $\sim e^2 / \epsilon_2 a$ ) буде зменшуватись  $\sim a^{-1}$ . Починаючи з деякого радіуса частинки  $a$  рівного  $a_c$ , енергія такого додаткового притягання між електроном і діркою стає меншою в порівнянні з енергією зв'язку екситону  $E_b$ . При цьому, ефективна маса екситона в частинці  $\mu(a) = \mu_0$ .

Шляхом порівняння теоретичного спектру екситона  $E_{1,0}^0(S)$  (18) з експериментальними положеннями піків поглинання в палій частинці сульфїду кадмію [1-3] була визначена ефективна маса екситона  $\mu = \mu(a)$ , як функція радіуса частинки  $a$ . З поведінки функції  $\mu = \mu(a)$  витікає, що зі зростанням радіуса частинки  $a > a_{ex}$  ефективна маса екситона  $\mu = \mu(a)$  зменшується, наближаючись при  $a$  рівному величині критичного радіуса частинки  $a = a_c \approx 2,8 a_{ex}$  до значення ефективної маси екситона  $\mu_0$  в необмеженому CdS.

Всі одержані в цій главі різні методи значення критичних радіусів в палих частинок сульфїду кадмію  $a_c \approx 2 a_{ex}$  (22),  $a_c(1,0;0) = 2,3 a_{ex}$  (23) і  $a_c(1,0;0) = 2,8 a_{ex}$  слабо відрізняються між собою.

Методом порівняння значень енергії екситону  $E_{n_e, l_e}^{i_h}(S)$  (18) в станах ( $n_e = 1, l_e = 0; i_h = 0$ ) і ( $n_e = 2, l_e = 0; i_h = 0$ ) з експериментальними положеннями піків поглинання  $E_1 = E_g + 1,91$  eV і  $E_2 = E_g + 2,20$  eV [4] в частинці селенїду кадмію радіусом  $a = 50 \text{ \AA}$  були одержані для ефективної маси екситону  $\mu = \mu(a; n_e, l_e; i_h)$  такі значення  $\mu(1,0;0) = 0,18 m_0$  і  $\mu(2,0;0) = 0,144 m_0$ . По мірі виштовхування рівня екситону з потенціальної ями, значення  $\mu = \mu(a; n_e, l_e; i_h)$  буде наближатися до значення ефективної маси екситона в необмеженому селенїді кадмію  $\mu_0 = 0,124 m_0$ . Це підтверджується одержаними тут чисельними значеннями ефективної маси екситона  $\mu: \mu_0 < \mu(2,0;0) < \mu(1,0;0)$ .

В шостій главі побудована теорія розпірного квантування спектру екситона в палій напівпровідниковій частинці в припущенні, що потенціальна яма для електрона в частинці має кінцеву глибину. Врахована також можливість проникнення електрона з об'єму частинки в оточуючу його діелектричну матрицю

В даній главі на основі гамільтоніана екситона  $H ( r_e, r_h, a )$  (16) в палій частинці, радіус якої  $a$  задовольняє нерівність (17) в умовах, в яких в потенціальну енергію гамільтоніана (16) поляризаційна взаємодія електрона і дірки з поверхнею частинки вносить суттєвий вклад, в рамках адіабатичного наближення з використанням першого порядку теорії збурень на хвильових електронних функціях сферичної ями кінцевої глибини одержано вираз для спектру екситона

$$E_{n_e, l_e, m_e}^{n_h, l_h, m_h}(a) = T_e + V_{ee'}(a) + \lambda_{n_e, l_e, m_e}^{n_h, l_h, m_h}(a) + E_g \quad (24)$$

де  $T_e$  - кінетична енергія електрона в сферичній ямі кінцевої глибини,  $V_{ee'}(a)$  - середнє значення енергії взаємодії електрона з власним зображенням на хвильових функціях сферичної ями кінцевої глибини,  $\lambda_{n_e, l_e, m_e}^{n_h, l_h, m_h}(a)$  - власне значення гамільтоніану важкої дірки.

Для знаходження спектру екситона  $E_{n_e, l_e, m_e}^{n_h, l_h, m_h}(a)$  (24) в палій частинці радіуса  $a$  з урахуванням проникнення електрона з об'єму частинки в діелектричну матрицю ( при цьому важка дірка ( $m_h \gg m_e$ ) рухалась в об'ємі частинки не виходячи з нього ) була розв'язана задача про енергетичний спектр електрона в сферичній ямі радіусом  $a$  і глибиною  $V_0$  з урахуванням проникнення електрона з об'єму частинки в матрицю. При цьому, для радіальних хвильових функцій електрона в об'ємі частинки  $f_2(r)$  і в діелектричній матриці  $f_1(r)$  використовувались звичайні граничні умови:

$$f_1(r)|_{r=a} = f_2(r)|_{r=a}.$$

$$\frac{1}{m_{e,1}} \frac{df_1(r)}{dr} \Big|_{r=a} = \frac{1}{m_{e,2}} \frac{df_2(r)}{dr} \Big|_{r=a}.$$

де  $m_{e,2}$  і  $m_{e,1}$  - ефективні маси електрона в частинці і в діелектричній матриці.

В рамках адіабатичного наближення ( $m_e \ll m_h$ ) з використанням першого порядку теорії збурень на електронних

хвильових функціях сферичної потенціальної ямі кінцевої глибини, знайдений явний вид спектра екситона  $E_{n_{e,0,0}}^{t_h}(a)$  (24):

$$E_{n_{e,0,0}}^{t_h}(S) = E_g + \frac{m_h}{m_{e,2}} \cdot \frac{(pa)_{n_{e,0}}^2}{S^2} + \frac{Z_{n_{e,0}} + P_{n_{e,0}}}{S} + \omega \left( t_h + \frac{3}{2} \right) \quad (25)$$

в стані  $(n_{e,0,0}; t_h)$  в палій частинці радіусу  $S$ . При цьому, величини  $Z_{n_{e,0}}$ ,  $P_{n_{e,0}}$  і  $\omega(n_e, S)$  являються функціями параметрів задачі  $(pa)_{n_{e,0}} = 2 m_{e,2} a^2 \cdot T_e / \hbar^2$ ,  $\beta = m_{e,2} / m_{e,1}$  і  $(2 m_{e,1} a^2 \cdot V_0 / \hbar^2)$ .

В даній главі вивчались упови, при виконанні яких в палій частинці сульфїду кадмїю виникав об'єпний екситон. При цьому, враховувалась пошлівість проникнення електрона з об'єпу частинки в матрицю. В результаті було показано, що основний вклад в спектр екситона в стані  $(n_e = 1, l_e = 1; t_h = 0)$  в палій частинці  $CdS$  радіусом  $a = 30 \text{ \AA}$  вносить кінетична енергія електрона  $T_e(a)$ . З розв'язку рівняння, описуючого спектр електрона  $E_{1,1}(a)$  в сферичній потенціальній ямі кінцевої глибини з урахуванням проникнення електрона з об'єпу частинки в матрицю, з відопи з експериментів [1-3] значеннями енергії  $E_{1,1} = E_g + 1.30 \text{ eV}$  і висоти потенціального бар'єру  $V_0 = 2.5 \text{ eV}$  в частинці  $CdS$  радіусом  $a = 30 \text{ \AA}$ , було одержано чисельне значення параметра  $\beta = 0.322$ , а також раніше невідоме значення ефективної маси електрона  $m_{e,1} = \beta^{-1} \cdot m_{e,2} \approx 3.16 m_{e,2}$  в матриці борносилікатного скла.

З порівняння спектру екситона  $E_{1,0,0}^0(a)$  (25), при відопих значеннях параметрів  $(pa)_{1,0}$ ,  $V_0$  і  $\beta$ , з експериментальними значеннями екситонних піків поглинання частинок  $CdS$  [1-3], була знайдена ефективна маса екситона  $\mu = \mu(a)$ , як функція радіусу частинки  $a$ . Аналіз поведінки функції  $\mu = \mu(a)$  показав, що об'єпний екситон може виникати в частинці  $CdS$ , розпір якої  $a$  перевищує значення критичного радіусу частинки  $a \geq a_c \approx 1.7 a_{ex}$

В сьомій главі дисертації побудована теорія диполь-дипольного переносу екситонної енергії в трьохшаруватій структурі. Вивчена також кінетика затухання домішкової люмінесценції при донор-акцепторній переносі енергії в тонких шаруватих системах.

Розв'язана в кінцевому аналітичному виді електростатична задача про поле, індуковане точковим зарядом (або диполем), який знаходився в тонкій шаруватій системі поблизу границь розділу. При цьому, знайдено вид енергії диполь-дипольної взаємодії молекул при різному їх розміщенні відносно границь розділу, при довільних значеннях  $\Delta\epsilon$  граничних середовищ, в залежності від відстані між диполями.

В даній главі узагальнена формула Ферстера [5] для ймовірності переносу енергії  $W(R) \ll R$  (відстань між молекулами донора і акцептора) на випадок трьохшаруватой системи, яка складається з тонкої плівки товщиною  $L$  з  $\Delta\epsilon$   $\epsilon_2$ , оточеної двома напівнескінченними середовищами з  $\Delta\epsilon$   $\epsilon_1$  і  $\epsilon_3$ . В результаті показано, що на різних інтервалах відстаней,  $W(R)$  має різну степеневу залежність від  $R$ . Вираз для ймовірності переносу  $W(R)$  було одержано в двох граничних випадках:

$$\left| \frac{C}{S} \right| = \left| \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} \cdot \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right| < 1 \quad (26)$$

$$1 - |C/S| < 1 \quad (27)$$

Умова (26) відповідає ситуації, в якій  $\epsilon_2$  плівки слабо відрізняється від  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_3$  одного з середовищ. В цьому випадку,  $W(R)$  має вид формули Ферстера:

$$W(l/l)(R) = \frac{3}{2} \cdot \frac{R_0^6(l/l)}{R^6} \tau^{-1} \quad (28)$$

Тут  $R_0^6(l/l)$ , ефективний радіус переносу енергії, визначається інтегралом перекривання спектрів випромінювання донора і поглинання акцептора і залежить від координат молекул донора і акцептора, а також від товщини плівки  $L$  ( $\epsilon_i$  позначають діелектричні середовища, які складають

трьохшарувату систему),  $\tau$  - власний час життя донора.

У випадку (27) -  $\epsilon_2$  плівки сильно відрізняється від  $\Delta n$  оточуючих її середовищ. При виконанні умови (27), найбільш вагомий результат відноситься до області відстаней  $2L < R < l_{eff} = 2L / |\ln(C/S)|$ , в якій ймовірність диполь - дипольного переносу енергії  $W(R)$  суттєво змінює свою залежність від  $R$ .

$$W(l/f)(R) = \frac{3}{2} \cdot \frac{r_0^4(l/f)}{R^4} \tau^{-1}, \quad (29)$$

$$r_0^4(l/f) = D(l/f) (R_0(l/f) / L)^2 \cdot R_0^4(l/f),$$

у порівнянні з ферстеровською залежністю  $W(R) \sim R^{-6}$  (28).

При цьому, ефективний радіус переносу  $r_0(l/f)$  в трьохшаруватих системах, які містять в собі тонкі плівки, такі що  $L < R_0$ , може бути більший ( $\epsilon_2 \gg \epsilon_1, \epsilon_3$ ,  $D = 1$ ), так і менший ( $\epsilon_2 \ll \epsilon_1, \epsilon_3$ ;  $D \approx 8^{-1} (\epsilon_2/\epsilon_1)^2 (\epsilon_2/\epsilon_3)^2$ ) величини  $R_0$ .

В інших інтервалах відстаней  $R < 2L$  і  $R > l_{eff}$  залежність ймовірності переносу енергії від  $R$   $W(R) \sim R^{-6}$  не відрізняється від ферстеровської (28), проте величина ферстеровського радіусу  $R_0(l/f)$  відрізняється від його об'ємної величини.

В цій главі досліджена кінетика затухання допішкової люмінесценції при донор-акцепторній переносі енергії в трьохшаруватій системі при різному розміщенні молекул-донорів і акцепторів відносно границь розділу. Внаслідок того, що в процесі переносу енергії ефективно учащують донор - акцепторні пари з розмірами  $R$ , які задовольняють умову  $W(R) t \approx 1$ , (де  $t$  - час спостереження), то з плином часу  $t$  відбувається збільшення розмірів  $R$ . Таке зростання області розмірів  $R$  від  $2L$  до  $l_{eff}$  викликає, в відповідності з формулами (28) і (29), зміну степеневот залежності ймовірності переносу  $W(R)$  від  $W(R) \sim R^{-4}$  до  $W(R) \sim R^{-6}$ , яка, в свою чергу, приводить до зміни закону затухання люмінесценції донорів від

$$n(t) = n_0 \exp [ -t/\tau - q_0(t/\tau)^{1/2} - q_1(t/\tau) ]$$

до

$$n(t) = n_0 \exp [ -t/\tau - q_2(t/\tau)^{3/4} - q_3(t/\tau)^{1/2} + q_4(t/\tau) - q_5(t/\tau)^{1/8} + 2^{-1} \ln ( q_6 (t/\tau)^{1/8} ) ].$$

де  $n_0 = n(t=0)$  - початкова концентрація донорів, а коефіцієнти  $q_0 - q_B$  залежать від  $(R_0(l)/L)$  і концентрації акцепторів.

Наводиться порівняння одержаних в даній главі результатів з переносу енергії з результатами експериментів [10], в яких між мономолекулярними шарами цвіанінових баряників з хропоролами, розділеними діелектричною плівкою (шаром жирних кислот) з товщиною  $d \approx 28 \text{ \AA}$ , спостерігався диполь-дипольний переніс енергії між донорами і акцепторами, розпішеними на різних мономолекулярних шарах. При цьому, розпір ферстерівського радіусу переносу, в такій трьохшаруватій системі, становив  $R_0(3|1) \approx 49 \text{ \AA}$ . Отже, між молекулами донорів і акцепторів, розділених діелектричною плівкою з товщиною  $d \leq R_0(3|1) \approx 49 \text{ \AA}$  може здійснюватися диполь-дипольний переніс енергії з ймовірністю  $W(R) \sim R^{-6}$  (28).

## В И С Н О В К И

В заключному розділі дисертації сформульовані основні результати дослідження, які виносяться на захист.

1. Для одержання спектру квантових станів в конденсованих колоїдних системах необхідно визначення потенціалу носія заряду поблизу поверхні колоїдної частинки. З цією метою для конкретного випадку сферичної колоїдної частинки в довільно-пунепеталічному конденсованому середовищі розв'язана задача взаємодії носія заряду з колоїдною частинкою і показано, що така задача має аналітичний розв'язок. В результаті знайдено потенціал носія заряду поблизу діелектричної колоїдної частинки при довільних значеннях діелектричних проникностей  $(\epsilon_1 / \epsilon_2)$  пограничних середовищ в залежності від відстані заряду до центру частинки.

2. З допомогою знайденого потенціалу розраховано спектр станів носія заряду, який знаходився зовні колоїдної частинки, для широкого діапазону значень параметрів задачі (відносної діелектричної проникності  $\epsilon = \epsilon_2 / \epsilon_1$ , радіусу частинки  $a$  і др.). Показано, що в спектрі таких станів існує область низькоенергетичних стаціонарних рівнів, вище якої до неї прилягає зона квазістаціонарних станів. Виявлено, що квазістаціонарні стани з квантовими числами  $(n, l)$  можуть виника-

ти лише на малих діелектричних частинках з розмірами  $a$  в області, яка обмежена двома критичними величинами  $a_c^*(n,l) < a < a_c(n,l)$ , а стаціонарні стани - при  $a > a_c(n,l)$ . Знайдено упови виникнення макроскопічних зв'язаних станів носіїв заряду, які визначаються оптичною густиною і розмірами частинок.

3. Докладно досліджені закономірності формування трьох нових типів макроскопічних локальних одночасткових станів (зовнішніх і внутрішніх поверхневих, об'ємних) в полі діелектричної колоїдної частинки, в умовах сильної поляризаційної взаємодії носіїв заряду з поверхнею частинки. Проаналізовані особливості оптичних спектрів цих станів та методи їх дослідження. Показана поживність з допомогою спектральних досліджень виявлення зазначених типів локальних станів в УДС.

4. Досліджено енергетичний спектр внутрішніх поверхневих станів носіїв заряду в малій діелектричній частинці (при  $\epsilon < 1$ ) і його залежність від радіусу частинки, ефективної маси носія заряду в умовах, коли поляризаційна взаємодія носія заряду зі сферичною поверхнею розділу двох середовищ відіграє домінуючу роль.

Показано, що спектр внутрішніх поверхневих станів з ростом радіусу діелектричної частинки переходить в спектр кулонівського виду, а при зменшенні радіусу частинки - в спектр, який визначається виключно розпірним квантовим ефектом. Спектр внутрішніх поверхневих станів, на відміну від спектру станів при локалізації носія заряду зовні сферичної частинки, має непомітну залежність від радіусу частинки.

5. Виявлено та досліджено новий тип макроскопічних локальних станів носія заряду усередині напівпровідникової сферичної частинки - об'ємні локальні стани (при  $\epsilon > 1$ ). Показано, що виникнення об'ємних локальних станів має пороговий характер: радіус частинки  $a$  повинен перевищувати деяке критичне значення  $a_c(n,l)$ .

Досліджено енергетичний спектр об'ємних локальних станів носія заряду в напівпровідниковій частинці в залежності від її радіусу для довільних значень параметрів задачі. Показано, що низькоенергетичні об'ємні локальні стани

характеризуються спектром осциляторного типу (при достатньо великих розмірах частинки).

6. Досліджено взаємодію електромагнітного поля з одночастковими локальними зарядовими станами, які виникають поблизу поверхні сферичної діелектричної частинки. Показано, що локалізація носіїв заряду на сферичній поверхні розділу і усередині палот частинки в УДС має різне проявлення розірної і частотної залежності в поглинанні та розсіюванні світла. Цим відкривається можливість спектроскопічного дослідження таких квантових станів в УДС.

7. Розвинута теорія розірного квантування енергетичного спектру екситону в палій напівпровідниковій частинці в умовах, коли поляризаційна взаємодія електрона і дірки з поверхнею частинки відіграє домінуючу роль, а також з урахуванням проникнення електрона в матрицю. Знайдено спектр екситона в палій напівпровідниковій кульці, як функцію її радіуса, ефективної маси електрона і дірки та відносної діелектричної проникності. З порівняння теорії і відомих експериментів визначена ефективна маса електрона в діелектричній матриці, а також - ефективна маса екситона, як функція радіусу частинки.

8. Виявлено, що утворення об'ємного екситона в палій напівпровідниковій частинці, також як і виникнення макроскопічних локальних одночасткових станів поблизу діелектричної частинки, має пороговий характер і можливе лише в частинці, радіус якої перевищує значення деякого критичного розміру  $a \geq a_c \approx 3 a_{ex}$  ( $a_{ex}$  - радіус екситона в кристалі).

9. Показано, що врахування кулонівської і поляризаційної взаємодії електрону і дірки в палій напівпровідниковій частинці в УДС приводить до того, що в спектрі міжзонного оптичного поглинання рівні, які відповідають заданим значенням радіального  $n_e$  і орбітального  $l_e$  квантових чисел електрону, перетворюються в серію близько розпієних еквідістантних рівнів, відповідуючих різним значенням головного квантового числа дірки  $t_h$ . При цьому, відстань між еквідістантними рівнями  $\Delta E \sim a^{-3/2}$ .

10. Установлено закон, згідно якого ефективна ширина забороненої зони палот напівпровідникової частинки

збільшується зі зменшення радіусу частинки. Показано, що врахування поляризаційної взаємодії електрона і дірки з поверхнею палюї частинки приводить до того, що поріг піжзонного оптичного поглинання в такій частинці зростає аномального зпшення в короткохвильову сторону.

11. Розв'язана в аналітичному виді задача про енергетичний спектр носія заряду, який рухався в об'ємі діелектричної або напівпровідникової частинки, з врахуванням проникнення носія заряду з об'єму частинки в діелектричну матрицю. Результати викликають інтерес для направленоного формування тонких пограничних шарів в напівпровідниковій і діелектричній електроніці.

12. Знайдено вид енергії диполь-дипольної взаємодії молекул при різному їх розміщенні відносно границь розділу, в тонкій шаруватій системі для довільних значень  $(\epsilon_i / \epsilon_j)$  і в залежності від відстані між диполями.

Досліджено диполь-дипольний переніс енергії електронного збудження в трьохшаруватій системі. Одержано узагальнення теорії Ферстера на випадок переносу екситонної енергії в трьохшаруватій системі поблизу границь розділу. Виявлено, що розпір ферстеровського радіусу переносу енергії відрізняється від його об'ємної величини. Результати викликають інтерес для описання процесів переносу енергії в багатошаруватих системах оптоелектроніки.

13. Досліджено кінетику затухання допішкової люмінесценції для донор-акцепторного переносу енергії в трьохшаруватих структурах. Знайдено закони затухання люмінесценції донорів при різному розміщенні молекул донорів і акцепторів відносно границь розділу. Показано, що на різних часових інтервалах закони затухання допішкової люмінесценції в трьохшаруватій системі описуються різними функціональними залежностями від параметрів задачі, які визначають степінь неоднорідності системи, а також суттєво відрізняються від законів затухання в однорідному середовищі.

14. Таким чином, вперше показано можливість одержання широкої інформації про структуру, оптичні і електронні властивості УДС на основі непеталічних матеріалів шляхом випромінювання оптичних спектрів поглинання, перерізу поглинан-

ня і розсіювання світла, кінетики люмінесценції:

- співвідношення кулонівських і поляризаційних взаємодій носіїв заряду в колоїдних частинках;

- специфіка квантових станів (спектрів енергії) в залежності від складу і структури колоїдних систем;

- вклад різних макроскопічних локальних станів (об'ємних, поверхневих - зовнішніх і внутрішніх, екситонних) в процеси переносу і оптичні властивості колоїдних систем;

- прецизійне визначення розмірів колоїдних частинок, зіставлення колоїдних систем з різними розподілами частинок за розмірами.

Основний звіт дисертації опубліковано в роботах:

1. Ефремов Н. А., Покутний С. И. Макроскопические локальные зарядовые состояния в ультрадисперсных средах. // ФТТ. - 1985. - Т. 27, №1. - С. 48 - 56.
2. Ефремов Н. А., Покутний С. И. Макроскопические локальные одночастичные состояния в ультрадисперсных средах. // Препринт ИСАН. - №1. - М.: Институт спектроскопии АН СССР, 1984. - С. 34.
3. Покутний С. И. Кинетика затухания примесной люминесценции в трехслойной системе. // Хим. физика. - 1988. - Т. 7, №5. - С. 613 - 615.
4. Pokutnyi S. I. Energy transfer of electron excitation: kinetics of impurity luminescence decay in thin films. // Phys. Stat. Sol. (b). - 1988. - V. 147, №1. - P. K21 - 24.
5. Покутний С. И. Кинетика затухания примесной люминесценции при наличии переноса энергии электронного возбуждения в неоднородных средах. // Препринт ИСАН. - №13. - М.: Институт спектроскопии АН СССР, 1987. - С. 20.
6. Покутний С. И. Кинетика затухания примесной фотоллюминесценции в трехслойной системе. // Фотоэлектроника. - 1988. - Т. 2, №1. - С. 133 - 139.
7. Покутний С. И. К теории переноса энергии электронного возбуждения в неоднородных средах. // Препринт ИСАН. - №38. - М.: Институт спектроскопии АН СССР, 1989. - С. 35.

8. Покутний С.И. Влияние поверхности на рекомбинационную люминесценцию кристаллов при фотовозбуждении. // Труды Ин-та физики АН ЭССР. - 1989. - Т.51, №1. - С.187 - 194.
9. Ефремов Н.А., Покутний С.И. К теории макроскопических локальных зарядовых состояний в неоднородных средах. // Препринт ИСАН. - № 25. - М.: Институт спектроскопии АН СССР, 1989. - С.41.
10. Pokutnyi S.I. Energy transfer of electron excitation: Decay kinetics of exciton luminescence in a three-layer system. // Phys. Stat. Sol.(b).- 1990.- V.157, №1.- P. 221 - 227.
11. Ефремов Н.А., Покутний С.И. Энергетический спектр экситона в малой сферической полупроводниковой частице. // ФТТ. - 1990. - Т.32, №6. - С.1637 - 1643.
12. Ефремов Н.А., Покутний С.И. Спектр локальных состояний носителей заряда в ультрадисперсных средах. // ФТТ. - 1990. - Т.32, №10. - С.2921 - 2930.
13. Покутний С.И. Размерное квантование электронно-дырочной пары в квазинульмерных структурах. // ФТП. - 1991. - Т.25, №4. - С.628-632.
14. Ефремов Н.А., Покутний С.И. Уширение квазистационарных состояний носителей заряда в ультрадисперсных средах. // ФТТ. - 1991. - Т.33, №10. - С.2845 - 2851.
15. Pokutnyi S.I., Efremov N.A. Theory of macroscopic local single-particle charge states in quasi-zero-dimensional structures: Surface local states. // Phys.Stat.Sol.(b).- 1991.- V. 165, №1.- P.109 -118.
16. Pokutnyi S.I. Theory of macroscopic local single-particle charge states and large-radius local excitons in quasi-zero-dimensional structures. // Proc.12 Europhys. Conf. Condens. Matt. Divis.- Praha, 1992.- P.101 - 104.
17. Покутний С.И. Спектр дырки в адиабатическом потенциале электрона в малом полупроводниковом микрокристалле. // Труды 15 Межнар. пекаровского совещ. по теории полупроводников. -Донецк-Львов: Дон. ФТИ АНУ, 1992. - С.102 - 103.

18. Pokutnyi S.I. Size quantization of the exciton energy spectrum and determination of its parameters in quasi-zero-dimensional structures. // Proc.12 Europhys. Conf. Condens. Matt.Divis.- Praha, 1992.- P.120 - 123.
19. Pokutnyi S.I., Efremov N.A. Theory of dipole-dipole energy transition of electron excitation in a three-layer system. // Phys.Stat.Sol.(b).- 1992.- V.171, №1.-P.59-62.
20. Покутний С.И. Экситон в квазиульмерных структурах. // Труды 15 Межнар. пекаровского совещ. по теории полупроводников. - Донецк-Львов: Дон.ФТИ АНУ, 1992. - С.100 - 101.
21. Pokutnyi S.I. Theory of macroscopic local single-particle charge states in quasi-zero-dimensional structures: Bulk local states. // Phys. Stat. Sol.(b).- 1992.-V.172, №2.- P.573 -582.
22. Pokutnyi S.I. Size quantization of excitons in quasi-zero-dimensional semiconductors structures. // Phys. Lett. A.- 1992.- V.168, №5,6. - P.433-436.
23. Pokutnyi S.I. Dimensional quantization of excitons in quasi-zero-dimensional structures: Theory. // Proc.21 Int. Conf. Phys. Semicond.- Shanghai, 1992.- P.221 - 224.
24. Покутний С.И. Спектр квантоворазмерного экситона в квазиульмерных структурах. // ФТТ.-1992.- Т.34, №8.- С.2386 - 2392.
25. Pokutnyi S.I. Theory of size quantization of exciton in quasi-zero-dimensional semiconductors structures. // Phys. Stat. Sol.(b).- 1992.- V.173, №2.- P.607 - 613.
26. Покутний С.И. Размерное квантование носителей заряда в квазиульмерных структурах. // ФТТ.- 1993.- Т.35, №2.- С.257 - 264.
27. Ефремов Н.А., Покутний С.И. Диполь-дипольный перенос энергии электронного возбуждения в неоднородных средах. // ФТТ.- 1993.- Т.35, №5.- С.1129 - 1140.
28. Pokutnyi S.I. Size quantization of charge carriers and excitons in quasi-zero-dimensional semiconductors structures. // Proc.12 Europhys. Conf. Conden. Matt. Divis - Regensburg: Germany, 1993.- P.183 - 186.

Литература

1. Екимов А. И., Онущенко А. А. Размерное квантование энергетического спектра электронов в микрокристаллах полупроводников. // Письма в ЖЭТФ. - 1984. - Т. 40, №8. - С. 337 - 340.
2. Екимов А. И., Онущенко А. А., Эфрос Ал. Л. Квантование энергетического спектра дырок в адиабатическом потенциале электрона. // Письма в ЖЭТФ. - 1986. - Т. 43, №6. - С. 292-294.
3. Грабовскис В., Дзенис Я., Екимов А. Фотоионизация полупроводниковых микрокристаллов в стекле. // ФТТ. - 1989. - Т. 31, №1. - С. 272 - 275.
4. Вандышев Ю., Днепровский В., Климов В. Проявление уровней размерного квантования в спектрах нелинейного пропускания полупроводниковых микрокристаллов. // Письма в ЖЭТФ. - 1991. - Т. 53, №6. - С. 301 - 306.
5. Агранович В. М., Галанин М. Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. - М.: Наука, 1978. - 384 с.
6. Шаховцов В. И., Шаховцова С. И., Шпиар Л. И., Ясковец И. И. Подвижность носителей тока в полупроводниках с областями разупорядочения. // ФТП. - 1977. - Т. 11, №10. - С. 1967-1971.
7. Эфрос Ал. Л., Эфрос А. Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре. // ФТП. - 1982. - Т. 16, №7. - С. 1209.
8. Лифшиц И. М., Слезов В. В. К теории диффузионного фазового распада пересыщенного твердого раствора. // ЖЭТФ. - 1958. - Т. 35, №2. - С. 479 - 481.
9. Екимов А. И. Исследование пленок  $SiO_2$ , активированных полупроводниковыми нанокристаллами  $CdS$ . // ФТП. - 1992. - Т. 26, №1. - С. 102 - 106.
10. Kuhn N. Classical aspects of energy transfer in molecular systems. // J. Chem. Phys. - 1970. - V. 53, №1. - P. 101.

8/Поку

АВ 30.545  
**АВ 30.545**

Ротопринт НДГРІ. Підписано до друку 30.05.94. Тир. 100  
Зак. №35