

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.37

© 1990

ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАТРИЯ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ МАЛЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ К КРИСТАЛЛУ

*М. М. Герман, В. Я. Куперимидт, Л. И. Куркина,
О. В. Фарберович*

В последнее время большой интерес вызывают исследования малых металлических частиц (ММЧ) с характерными размерами 2—10 Å, основные свойства которых отличаются от свойств металлов в обычном массивном состоянии. В таких частицах наряду с квантовыми эффектами проявляется существенная размерная зависимость свойств [1].

В проводившихся ранее модельных расчетах оптических характеристик ММЧ (полярзуемости, сечения фотопоглощения) отсутствовал объемный плазменный резонанс [2]. Это связано с использованием различных модельных потенциалов и электронной плотности в виде распределения с резким краем [3]. В рамках теории функционала локальной плотности электронная плотность неоднородна и объемный плазменный пик проявляется в спектре фотопоглощения [4].

В работе представлены результаты, касающиеся влияния квантово-размерных эффектов в малой частице на частоту объемного плазменного резонанса в сечении фотопоглощения $\sigma(\omega)$. Рассматривались как ММЧ натрия, содержащие различное количество атомов N , так и идеальный кристалл, плазменные возбуждения в котором описывает функция характеристических потерь энергии быстрых электронов $L(\omega)$.

Сечение фотопоглощения ММЧ рассчитывалось в сферической модели «желе» [5], в которой валентные электроны находятся в однородном положительном фоне $n^+(r_s)$

$$\sigma(\omega) = -\frac{16\pi^2\omega}{3c} \int_0^\infty r^3 \text{Im } \delta n(r|\omega).$$

Индукцированная плотность $\delta n(r|\omega)$ связана с самосогласованным потенциалом $V(r|\omega)$ и вычисляется в приближении нестационарной теории функционала плотности [6]

$$\delta n(r|\omega) = 2 \int \chi_0(r, r'|\omega) V(r'|\omega) r'^2 dr',$$

$$V(r|\omega) = rE + \frac{1}{2\pi} \int \frac{\delta n(r'|\omega)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dr' d\Omega + \frac{\partial V_{xc}}{\partial n_0} \delta n(r|\omega).$$

Здесь E — амплитуда внешнего поля, V_{xc} — локальный обменно-корреляционный потенциал, n_0 — электронная плотность стационарного состояния ММЧ, $\chi_0(r, r'|\omega)$ — поляризационный оператор невзаимодействующих электронов.

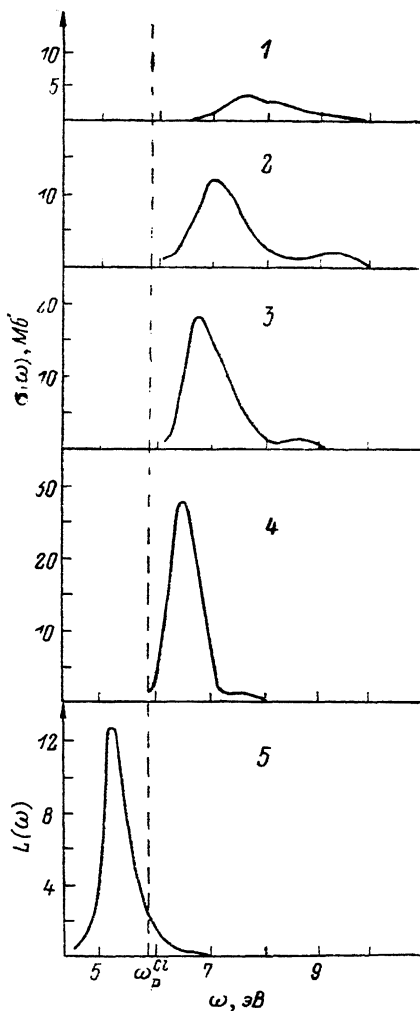
Функция характеристических потерь кристалла определялась на основе спектра комплексной оптической диэлектрической проницаемости (ДП), с которой $L(\omega)$ связана следующим соотношением [7]:

$$L(\omega) = -\text{Im} \frac{1}{\varepsilon(\omega)} = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)},$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega).$$

Расчет мнимой части ДП натрия проводился в рамках теории функционала локальной плотности на основе электронной структуры, вычисленной самосогласованным методом ЛППВ [8, 9]. Действительная часть ДП восстанавливалась по спектру $\varepsilon_2(\omega)$ с помощью дисперсионного соотношения Крамерса—Кронига [9].

На рисунке представлены результаты самосогласованных расчетов $L(\omega)$ кристалла натрия (ОЦК-решетка, постоянная решетки 4.2906 Å) и $\sigma(\omega)$ ММЧ натрия (радиус Вигнера—Зейтца $r_s = 3.98$ ат. ед.), содержащих $N = 8 \div 196$ атомов. Видно, что частота объемного плазменного резонанса сдвинута в голубую область относительно классической $\omega_p^c = 4\pi n^+ e^2/m$, зависит от размера частицы и с увеличением N в ММЧ смещается в красную область, приближаясь к частоте, соответствующей плазменным колебаниям в кристалле. Согласно экспериментальным данным [7], для кристалла натрия $\omega_p = 5.9$ эВ. При уменьшении N падает амплитуда плазменного резонанса вплоть до полного затухания при $N = 8$. Это связано с сильными осцилляциями электронной плотности стационарного состояния ММЧ внутри частицы. В работе [10] показано, что объемный резонанс проявляется в том случае, когда электронная плотность испытывает колебания внутри частицы, амплитуда которых слабо изменяется на длине неоднородности.



Объемные плазменные резонансы в малых металлических частицах (1—4) и в кристалле натрия (5).

Значения N : 1 — 34, 2 — 68, 3 — 90, 4 — 196.

Ширина рассчитанной области занятых состояний валентных электронов в кристалле натрия составила $\Delta = 3.1$ эВ, что согласуется с результатами вычислений другими методами (методом функции Грина $\Delta = 3.3$ эВ [11], методом псевдопотенциала $\Delta = 3.1$ эВ [11]) и экспериментальными данными ($\Delta = 2.6$ эВ [11]). Соответствующая величина для ММЧ растет при увеличении N до 58 атомов, а затем стабилизируется около значения 2.7 эВ. Заметим, что существенным является обменно-корреляционное взаимодействие, учет которого приводит к тому, что область занятых состояний ММЧ поднимается на 1.8 эВ и наблюдается красный сдвиг объемного плазмона.

Список литературы

- [1] Петров Ю. П. Кластеры в малые частицы. М.: Наука, 1986. 368 с.
- [2] Lang N. D., Kohn W. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. N 12. P. 4555—4569.
- [3] Lushnikov A. A., Simonov A. J. // Z. Phys. 1974. V. 270. N 1. P. 17—24.

- [4] Ekardt W. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 10. P. 6360—6370.
 [5] Ekardt W. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 4. P. 1558—1564.
 [6] Власов С. В. и др. Изв. АН СССР, сер. физ. 1986. Т. 50. № 7. С. 1336—1342
 [7] Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. М.: Мир, 1965. 382 с.
 [8] Блумштейн И. М., Власов С. В., Нижникова Г. П., Фарберович О. В. // Ден в ВИНИТИ. 1988. № 2791-B88. 41 с.
 [9] Власов С. В., Куркина Л. П., Нижникова Г. П., Степанова Е. В., Фарберович О. В. // Ден в ВИНИТИ. 1988. № 4125-B88. 27 с.
 [10] Герман М. М., Кунершмидт В. Я., Фарберович О. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 6 С. 1822—1824.
 [11] Немошкаленко В. В., Алешин В. Г. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Киев: Наукова думка, 1974. 384 с.

Воронежский государственный университет
 Воронеж

Поступило в Редакцию
 16 августа 1988 г.

УДК 621.315.592

© Физика твердого тела, том 32, № 4, 1990
 Solid State Physics, vol. 32, N 4, 1990

ВЛИЯНИЕ СЛАБОИНТЕНСИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭКСИТОННЫЕ СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Е. В. Орешко

Воздействие лазерного излучения большой интенсивности ($W > 10^7$ Вт/см²) на сульфид кадмия приводит к образованию точечных дефектов, например вакансий серы V_S , междуузельной серы S_i , и изменяет фотоэлектрические и люминесцентные свойства монокристалла [1, 2].

В [3] методом электронной Оже-спектроскопии показано, что облучение в воде монокристаллов CdS поверхностно поглощаемым лазерным излучением ($W=0.1$ Вт/см²) приводит к обогащению кадмием приповерхностной области толщиной 0.1—0.15 мкм, под которой появляется слой с избытком серы, причем при длительном облучении (30 мин) кадмий выделяется на поверхности в виде пленки. Причиной обогащения кадмием приповерхностной области может являться дрейф междуузельного кадмия в поле приповерхностного изгиба зон. Если этот механизм реализуется, то при небольших дозах облучения в спектрах экситонной люминесценции должны наблюдаться изменения, обусловленные увеличением концентрации доноров, в частности кадмия междуузельного.

Нами исследовалось влияние облучения в воде на экситонные спектры фотолюминесценции сульфида кадмия. В опытах использовались высокоомные ($\rho > 10^{10}$ Ом·см) чистые пластинчатые монокристаллы сульфида кадмия, выращенные пересублимацией. Монокристаллы облучались в дистиллированной воде при н. у. He—Cd лазером ($\lambda=0.4416$ мкм, $W=0.1$ Вт/см²) в течение 5—15 мин. Люминесценция исследовалась при 6 К при возбуждении He—Cd лазером с $W=0.01$ Вт/см².

До облучения в воде в спектрах люминесценции присутствовали сравнимые по интенсивности линии I_1 ($\lambda_m=4888.2$ Å) и I_2 ($\lambda_m=4865.5 \div 4869.5$ Å), обусловленные аннигиляцией экситонов, связанных на нейтральном акцепторе и доноре соответственно. После облучения в течение небольшого времени (5 мин) наблюдалось перераспределение по интенсивности между компонентами тонкой структуры (рис. 1): исчезала или ослаблялась компонента с $\lambda_m=4866.9$ Å, обусловленная экситоном, связанным на междуузельном литии Li_i [4], и усиливалась или появлялась компонента с $\lambda_m=4869.5$ Å (экситон, связанный на междуузельном кадмии [4]).