

УДК 535.34 : 537.311.33

РЕЗОНАНСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В МАЛЫХ
ЧАСТИЦАХ ПОЛУПРОВОДНИКА

Усоскин А. И., Попова О. А.

Развита модель коллективных резонансов в малых частицах полупроводника с учетом поляризационных эффектов на границе частицы и окружающего диэлектрика. Обнаружено удовлетворительное согласие теории и эксперимента для частиц теллура.

Оптические резонансы в малых частицах широко исследованы экспериментально и теоретически для металлов с высокой концентрацией свободных электронов [1-4]. Показано [3, 4], что в этом случае резонанс обусловлен появлением плазмонов, причем на частоту и амплитуду резонанса существенно влияет присутствие междузонного поглощения. В то же время для случая чисто междузонного поглощения аналогичные резонансные эффекты исследованы крайне недостаточно. В частности, до сих пор остается не выясненным вопрос о том, насколько теоретический подход, развитый для металлических частиц [4], может быть распространен на случай частиц полупроводника [5].

Простые оценки показывают, что в отличие от наиболее полно исследованных частиц серебра [2-4, 6] в случае полупроводника при $\lambda > 200$ нм может наблюдаться более существенный нерезонансный «фон» ϵ_f диэлектрической постоянной, обусловленный междузонным поглощением в области вакуумного УФ излучения. Это приводит к необходимости при расчете поляризуемости эффективной среды, представляющей собой диэлектрик с вкраплениями частиц полупроводника, учитывать вклад всех дипольных моментов, в том числе связанных с различием нерезонансных диэлектрических постоянных: ϵ_f — внутри и ϵ_0 — снаружи частицы.

Для решения этой задачи рассмотрим вынужденные колебания электронов внутри частицы, малой по сравнению с длиной световой волны λ , при наличии резонансной полосы поглощения на частоте ω_0 . Уравнение движения электрона при воздействии внешнего поля $E = E_0 e^{i\omega t}$ имеет вид [7, 8]

$$\ddot{x} + \nu \dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} \left(\frac{\epsilon_0}{s} E - \frac{4\pi L}{s} P \right), \quad (1)$$

где $s = (\epsilon_f - \epsilon_0)L + \epsilon_0$; ν — частота релаксации; L — деполяризующий фактор, определяемый соотношением осей эллипсоида [8], которым аппроксимируется форма частицы; P — поляризация среды в случае одинаковой ориентации анизомерных частиц, $P = Nex$ (N — число электронов в единице объема полупроводника, участвующих в данном переходе). Присутствие члена с P в уравнении (1) приводит к перенормировке резонансной частоты

$$\ddot{x} + \nu \dot{x} + (\omega_0^2 + \omega_s^2) x = \frac{e}{m} \frac{\epsilon_0}{s} E, \quad (2)$$

где

$$\omega_s^2 = \omega_p^2 L/s, \quad \omega_p^2 = 4\pi N e^2/m. \quad (3)$$

При переходе к диэлектрической постоянной $\bar{\epsilon}$ эффективной среды, состоящей из диэлектрика с вкрапленными в него частицами полупроводника, уч-

тем, что определенная ранее поляризация P является дипольным моментом единицы объема внутри частицы (за исключением, естественно, той части дипольного момента, которая уже учтена в ϵ_f). Следовательно, для вычисления поляризации эффективной среды необходимо найти сумму полных дипольных моментов частиц с учетом поляризационных зарядов, образующихся не только на поверхности частиц, но и на прилегающей к частицам поверхности диэлектрика [8]. Определяя соответствующие поправочные коэффициенты [7, 8], вместо использованного в [3, 4] соотношения

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_0 + C(1 - \epsilon_0) + 4\pi CP/E \quad (4)$$

получим

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_0 + C(\epsilon_f - \epsilon_0)/s + 4\pi\epsilon_0 CP/Es. \quad (5)$$

Здесь C — объемная концентрация частиц в диэлектрике. Естественно, что для анизотропных частиц соотношения (4), (5) определяют компоненту тензора диэлектрической постоянной среды, соответствующую ориентации поля E вдоль одной из осей эллипсоидов.

При близких значениях ϵ_f и ϵ_0 (как это, например, имеет место для частиц серебра в кристаллах KCl [3, 6]) соотношения (4) и (5) дают идентичный результат, что позволяет применять любое из них с равным успехом. В случае же полупроводниковых частиц с высоким ϵ_f при определении $\bar{\epsilon}$ по формуле (5) появляются значительные поправки. Так из (2), (5) получим

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2 = \epsilon_0 + C(\epsilon_f - \epsilon_0)/s + C\omega_P^2(\epsilon_0/s)^2/(\omega_0^2 + \omega_s^2 - \omega^2 + i\omega\nu), \quad (6)$$

$$\epsilon_1 = \epsilon_0 + C(\epsilon_f - \epsilon_0)/s + C\omega_P^2(\epsilon_0/s)^2(\omega_0^2 + \omega_s^2 - \omega^2)/[(\omega_0^2 + \omega_s^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\nu^2], \quad (7)$$

$$\epsilon_2 = C\omega_P^2(\epsilon_0/s)^2\omega\nu/[(\omega_0^2 + \omega_s^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\nu^2]. \quad (8)$$

Обозначив $\omega_0^2 + \omega_s^2 = \omega_m^2$, при $\omega_m^2 \gg \nu^2$ из (8), (3) получим соотношение, определяющее зависимость высоты пика ϵ_{2m} от ω_m

$$\epsilon_{2m} = C\omega_P^2[1 - (\epsilon_f - \epsilon_0)(\omega_m^2 - \omega_0^2)/\omega_P^2]/\omega_m\nu. \quad (9)$$

Аналогичная зависимость, полученная с использованием соотношения (4), имеет вид

$$\epsilon_{2m} = C\omega_P^2[1 - (\epsilon_f - \epsilon_0)(\omega_m^2 - \omega_0^2)/\omega_P^2]/\omega_m\nu. \quad (10)$$

Для случая двух резонансных полос поглощения (случай «гибридного» резонанса [4, 9]), переходя к нормальным координатам, с помощью (5) получим

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_0 + C(\epsilon_f - \epsilon_0)/s + C \sum_{i=1}^2 A_i/(\omega_i^2 - \omega^2 + i\omega\nu_i), \quad (11)$$

где эффективные силы осцилляторов A_i равны

$$A_{1,2} = (\omega_{s1,2}^2/sL)(\omega_{1,2}^2 - \omega_{m2,1}^2)^2/[(\omega_1^2 - \omega_2^2)(\omega_1^2 - \omega_{m2}^2)], \quad (12)$$

а новые собственные частоты ω_1 и ω_2 , так же как и в [3, 4], определяются соотношением

$$2\omega_{1,2}^2 = \omega_{m1}^2 + \omega_{m2}^2 \pm [(\omega_{m1}^2 - \omega_{m2}^2)^2 + 4\omega_{s1}^2\omega_{s2}^2]^{1/2}. \quad (13)$$

Из соотношений (6)–(9) следует, что эффективная сила осциллятора при смещении резонансной частоты ω_m падает быстрее, чем $1/\omega_m$, если $\epsilon_f > \epsilon_0$, и, наоборот, медленнее, чем $1/\omega_m$, если $\epsilon_f < \epsilon_0$. Сравнивая (9) и (10), можно видеть, что в полученных соотношениях зависимость силы осциллятора от разности $\epsilon_f - \epsilon_0$ намного более существенна, чем в случае модели [3, 4].

Сопоставление с экспериментом проведено для субмикроскопических частиц теллура, внедренных в диэлектрическую матрицу — поликристаллический LiF. На рис. 1 представлены дисперсионные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической постоянной теллура, измеренные для сплошной пленки толщиной 14 нм. Как видно из рис. 1, в видимой части спектра теллур

имеет пик междузонного поглощения при $\lambda \simeq 600$ нм; второй пик поглощения находится в ИК части спектра при $\lambda \simeq 1000$ нм. Указанные пики обусловлены переходами между энергетическими зонами, соответствующими расщепленному 5p-уровню атомарного теллура [10, 11]. Со стороны УФ части спектра ближайшая полоса поглощения лежит при $\hbar\omega \simeq 10$ эВ [10], т. е. она существенно удалена от исследуемой области поглощения. Это позволяет ввести упомянутую нерезонансную диэлектрическую постоянную ϵ_f , которая, согласно оценкам [10], составляет $\epsilon_f \simeq 5$. Зависимости $\epsilon_1(\lambda)$ и $\epsilon_2(\lambda)$ для теллура могут быть аппроксимированы суммой двух лорентцевых полос поглощения (рис. 1, кривые 3, 4), соответствующих гармоническим осцилляторам с двумя разными собственными

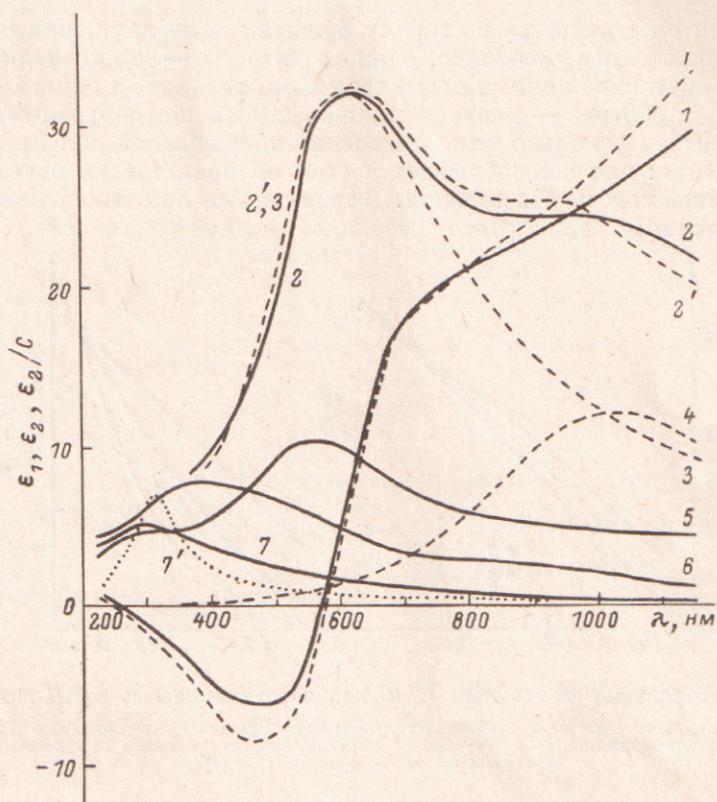


Рис. 1. Спектральные зависимости ϵ_1 (1, 1') и ϵ_2 (2, 2', 3, 4) для однородной пленки теллура, а также ϵ_2/C (5—7, 7') для LiF с фазовыми включениями теллура.

1, 2, 5—7 — эксперимент; 3, 4 — лорентцевы полосы поглощения, рассчитанные для значений параметров, приведенных в таблице; 1', 2' — результат аппроксимации; 7' — расчет по формулам (11)—(13) для $L=1/3$. 5—7 соответствуют $C=0.08$; 0.04; 0.01.

частотами. Значения аппроксимационных параметров представлены в таблице. Из рис. 1 видно, что результирующие аппроксимационные кривые хорошо описывают экспериментальные зависимости.

На том же рисунке представлены спектральные зависимости ϵ_2/C для мелкодисперсного теллура — фазовые включения размеров ~ 10 нм. Соответствующие матричные смеси изготовлялись путем поочередного вакуумного осаждения прослоек LiF толщиной $t_m=50$ нм и «островковых» прослоек теллура с массовой толщиной $t_i=0.5\div 5$ нм. Полученные таким образом частицы теллура при $t_i \leq 1$ нм имеют шарообразную форму; по мере увеличения количества теллура в прослойке частицы приобретают форму сплюснутых эллипсоидов, причем при $t > 3$ нм частицы начинают попарно сливаться, что соответствует еще более быстрому их «уплощению». Таким образом, с увеличением массы прослоек теллура (т. е. с ростом $C=t_i/t_m$) изменяется форма частиц, что в свою очередь сопровождается изменением спектра поглощения. Если для шарообразных частиц ($L=1/3$) максимум поглощения находится на $\lambda_m \simeq 290$ нм, то по мере «упло-

Параметры аппроксимации дисперсионных зависимостей ϵ_1 и ϵ_2 для теллура

$\omega_0 \cdot 10^{-13}, \text{с}^{-1}$	$\omega_p^2 \cdot 10^{-20}, \text{с}^{-2}$	$\gamma \cdot 10^{-15}, \text{с}^{-1}$	νf	
			одноосцилляторная модель	двухосцилляторная модель
3.22	209	2.0	5	5
1.91	22.9	1.0	23	5

щения» частиц он сдвигается в сторону больших длин волн, причем при $C \simeq 0.08$ появляются два резонанса, один из которых — длинноволновый ($\lambda_m \simeq 560$ нм) — обусловлен слившимися частицами теллура, а другой — коротковолновый ($\lambda_m \simeq 300$ нм) — вновь образовавшимися шарообразными центрами конденсации [12]. Несколько иные изменения наблюдаются для инфракрасного пика поглощения: для шарообразных частиц он практически исчезает, ослабляясь по крайней мере на два порядка. В то же время при изменении формы частиц спектральный сдвиг этого резонанса сравнительно мал.

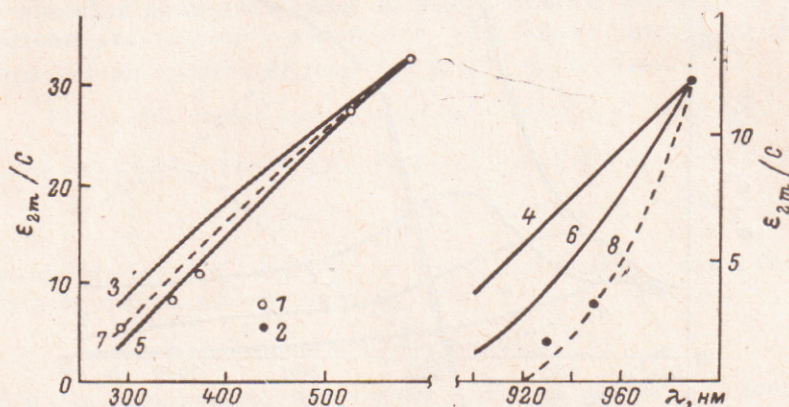


Рис. 2. Спектральные зависимости ϵ_{2m}/C для коротковолнового и ИК резонансов.

1, 2 — эксперимент; 3, 4 — расчет в одноосцилляторном приближении по соотношению (10); 5, 6 — аналогичный расчет по соотношению (9); 7, 8 — расчет для «гибридного» резонанса в двухосцилляторном приближении по соотношениям (11)–(13).

Естественно, что для сопоставления с теорией амплитуды резонансов необходимо перенормировать на реальную концентрацию частиц той или иной формы. В результате соответствующих расчетов, проведенных путем разделения сложных спектров поглощения (рис. 1, кривые 5, 6) на элементарные контуры, были получены экспериментальные зависимости для экстремальных значений $\epsilon_2 = \epsilon_{2m}(\lambda_m)$, показанные на рис. 2. На том же рисунке приведены зависимости, рассчитанные по соотношению (10), соответствующему модели [4] в «одноосцилляторном» приближении. Из рис. 2 видно, что расчетные значения ϵ_{2m} оказываются примерно в 2 раза выше экспериментальных для коротковолнового резонанса и примерно в 5 раз — для инфракрасного. Значительно лучше согласуются с экспериментом зависимости $\epsilon_{2m}(\lambda_m)$, рассчитанные по формуле (9) (рис. 2, кривые 5, 6), однако для ИК резонанса расчетные значения все же превышают экспериментальные примерно в 2 раза. Наилучшее согласие с экспериментом достигается в случае двухосцилляторного приближения «гибридного» резонанса, описываемого соотношениями (11)–(13) (кривые 7, 8). При этом соответствие имеет место одновременно для двух резонансов.

Полученные соотношения позволяют правильно описать не только амплитуду экстремумов, но и зависимость $\epsilon_2(\lambda)$. В качестве примера на рис. 1 приведена рассчитанная по соотношениям (11)–(13) двухосцилляторной модели зависимость $\epsilon_2(\lambda)$ для шарообразных частиц, которая удовлетворительно согласуется с экспериментом во всем исследованном спектральном диапазоне.

Таким образом, подход, основанный на «поляризационном» сдвиге резонансной частоты междузонного поглощения, позволяет интерпретировать резонансные явления в средах, содержащих субмикроскопические частицы полупроводника. Игнорирование более тонких эффектов, например электрического дипольного взаимодействия частиц [13], не позволяет в данном случае рассчитывать на лучшее согласие с экспериментом. Одним из наиболее важных факторов, определяющих амплитуды резонансов в полупроводниковых частицах, является составляющая дипольного момента, связанная с поляризационным зарядом, распределенным по прилегающей к частице поверхности диэлектрика. Для случая с двумя близкими пиками поглощения необходимо учитывать эффект «гибридного» резонанса, который оказывает наиболее существенное влияние на амплитуду и спектральное положение длинноволнового пика.

В заключение заметим, что сходство между наблюдаемыми эффектами и резонансом в металлических частицах [3], по-видимому, дает основание рассматривать коллективные резонансы в частицах полупроводника как возбуждение плазмонов на коротковолновом спаде полосы междузонного поглощения.

Литература

- [1] Хюлст ван де Г. Рассеяние света малыми частицами. М., 1961. 530 с.
- [2] Натре W. — *Zs. Phys.*, 1958, v. 152, p. 476—494.
- [3] Милославский В. К., Шкляревский И. Н., Яровая Р. Г. — *Опт. и спектр.*, 1979, т. 46, в. 2, с. 303—309.
- [4] Милославский В. К., Яровая Р. Г., Агеев Л. А. — *Опт. и спектр.*, 1983, т. 54, в. 6, с. 1044—1048.
- [5] Аль-Абдела Р. Б., Костюк В. П., Шкляревский И. Н. — *Опт. и спектр.*, 1980, т. 48, в. 6, p. 1143—1149.
- [6] Jain S. C., Aroga N. D., Chandhary K. L. — *J. Appl. Phys.*, 1974, v. 45, N 5, p. 2368—2369.
- [7] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Электродинамика сплошных сред*. М., 1957. 532 с.
- [8] Браун В. *Диэлектрики*. М., 1961. 326 с.
- [9] Слэтер Дж. *Диэлектрики. Полупроводники. Металлы*. М., 1969. 647 с.
- [10] Hodgson J. N. — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1962, v. 23, N 12, p. 1737—1742.
- [11] Бассани Ф., Парравичини Д. П. *Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах*. М., 1982. 392 с.
- [12] Чопра К. Л. *Электрические явления в тонких пленках*. М., 1972. 436 с.
- [13] Усоскин А. И., Попова О. А. — *Опт. и спектр.*, 1985, т. 59, в. 6, с. 1323—1325.

Поступило в Редакцию 21 февраля 1986 г.