

镶嵌于基质中的金属超微粒子 特性研究(I)*

超微粒子的量子阱点模型

黄 珏 华 薛 增 泉

北京大学无线电电子学系, 北京 100871

1992 年 3 月 12 日收到

提出超微粒子(UFP)的量子阱点模型。模型假定 UFP 的主要特性由其非定域电子(简称电子)决定,电子被束缚在三维有限深势阱内。电子的行为由二部分组成:单电子的和集体化的。电子能谱主要由单电子行为决定。模型反映了 UFP 的一些重要特性,例如块体材料逸出功, UFP 原子半径和第一电离能,而忽略 UFP 更精细的结构。这种近似被证明是合理的。一系列有用的公式和预言被导出。(1)主要的 UFP 特性,量子尺寸效应和电子能谱的壳层结构。(2)UFP 的逸出功和费密能级公式,这对于其他模型是困难的。导出的 UFP 逸出功随尺寸变化的公式很好地解释了实验结果;逸出功随 UFP 尺寸的增大先增大然后逐渐减至同种原子块体材料的逸出功。(3)费密能级附近的平均能级间隙(AES)及 AES 与电子间相互作用强度的关系,证明著名的 Kubo 模型是量子阱点模型的特例。(4)预言 UFP 电子能谱亚能带的存在和金属 UFP 在某些尺寸下可能呈半导体特性,当粒子尺寸增大时,亚能带将无法辨别并最终消失,此时粒子完全呈块体材料特性。

PACC: 3640; 7390

一、引 言

金属超微粒子(Ultra-Fine Particles, 以下简称 UFP)所具有的一系列不寻常特性,如增强的光电发射,增强的红外吸收,正强烈地激起人们研制超微粒子器件的兴趣。由于超微粒子具有很大的表面-体积比,单独存在的超微粒子的化学活性比同种原子组成的块体材料强得多;同时也由于超微粒子间电荷、能量等传输的需要,可以想象,作为纳米级功能材料的超微粒子将主要采取两种形式:(1)将超微粒子在真空中压挤成块形成的材料(通称纳米级材料);(2)将超微粒子镶嵌在基质形成的材料(通称超微粒子材料)。本文研究超微粒子材料的特性。为了更好地做这一工作,首先必须选择合适的超微粒子模型,及超微粒子在基质中的物理图象。迄今为止,人们已提出了一系列模型和近似方法来研究超微粒子,包括著名的久保(Kubo)的关于小金属粒子的模型^[1],及赝势法(pseudopotential method),自洽场分子-轨道法(self-consistent field molecular-orbital me-

* 高等学校博士学科点专项科研基金资助的项目。

thod) 和归一化价带模型 (the generalized-valence-band formalism) 等研究原子团的近似方法。其中久保模型是早期提出的半定性物理模型。而上述其它近似则由于计算上极为复杂实际上只限于研究小的原子团。目前人们普遍采用的是凝胶模型。1981 年 Martin 用凝胶模型^[2]讨论了金属超微粒子的电子态, Ekardt 等人在此基础上又提出了自洽凝胶模型^[3]。利用凝胶模型, 人们得出一系列有价值的结果。例如凝胶模型预言了金属超微粒子的电子壳层结构的存在, 这已为许多实验验证^[4-7]。凝胶背景 (Jellium background) 是研究固体材料的一种常用简化模型。凝胶模型用自洽等方法将离子核和电子间相互作用平均为背景势场。在金属超微粒子的凝胶模型中, 利用微扰的方法求出电子的能态。金属超微粒子的凝胶模型得出一系列关于电子能态的结果, 并可以通过每个电子所占体积的等效半径 r_s (the radius of volume per electron) 反映组成超微粒子的原子的特性。但是, 利用超微粒子凝胶模型研究超微粒子材料存在一些困难: (1) 凝胶模型无法给出超微粒子在基质中对载流子作用的明确物理图象; (2) 凝胶模型在反映超微粒子与基质的相互作用上存在困难; (3) 凝胶模型反映构成超微粒子的原子的特性参数也偏少; (4) 在周围存在基质情况下凝胶模型的计算较困难。因此需要一个新的模型讨论基质中的超微粒子, 这个模型需满足几个条件: (1) 具有明确反映超微粒子作用的物理图象, 并反映组成超微粒子原子的主要特性; (2) 利用该模型得到结果保留超微粒子主要特性; (3) 足够简化, 便于作进一步的计算。本文提出了超微粒子的量子阱点模型; 即认为超微粒子是一个有限深的三维量子势阱, 它可以俘获和束缚电子。显然, 这是一足够简化的模型。下面首先将证明这一模型保留超微粒子主要特征。

二、超微粒子的量子阱点理论

1. 超微粒子的量子阱点 (quantum well dots) 模型

UFP 的量子阱点模型: UFP 的特性主要由 UFP 内的非局域化电子决定。非局域化电子包括 UFP 原子提供的价电子和捕获的电子或空穴 (即发射电子), 换言之, 非局域化电子数可以多于等于或少于 UFP 原子提供的价电子总数。对基质中的电子载流子和 UFP 中非局域电子, UFP 是一个三维势阱。势阱边界附近势能分布取决于: (1) UFP 原子种类; (2) UFP 形状和尺寸; (3) 基质。作为量子点模型的基本出发点, 本文假定对真空中的孤立 UFP 内非定域电子, UFP 势阱可近似用一个阶跃的 (step) 三维势阱代替, 势场为

$$-eV(\mathbf{r}) = 0 \quad (\mathbf{r} \text{ 在曲面 } \tilde{S} \text{ 外}) \quad (1a)$$

$$\text{或} \quad -eV(\mathbf{r}) = -eV_0 - e\tilde{V} \quad (\mathbf{r} \text{ 在曲面 } \tilde{S} \text{ 内}), \quad (1b)$$

做为近似, 可以取 $\tilde{S}$ 为 UFP 的表面, $\tilde{V}$ 由组成 UFP 的原子种类, UFP 的形状和尺寸决定。 V_0 仅取决于 UFP 的原子种类。

实验制备出的 UFP 多为球形, 以往的模型通常也仅讨论球形 UFP。因此本文仅讨论球形 UFP, 此时^[9]

$$\tilde{V}(R_0) = \frac{3\alpha(R_0)\epsilon}{32\pi\epsilon\epsilon_0 R_0}, \quad (2)$$

其中 R_0 为 UFP 半径, $\alpha(R_0)$ 为与半径有关的修正因子, R_0 很大时 $\alpha(R_0) \approx 1$, $\tilde{V}(R_0)$ 变为导体的镜像电势. ϵ 为 UFP 周围基质的相对介电常数.

2. 电子行为和小粒子电子能谱的壳层结构

非定域电子(以下简称“电子”)的行为可以近似地分为二部分,即单电子行为和集体化行为. 单电子行为是指: 每个电子有自己的电子态, 处理上可以用准独立的粒子来求电子的所有可能的电子态. 换言之, 可以认为电子间相互作用近似被“平衡”掉, 即电子是准自由的. 可以这样理解: 对于某一电子而言, 其它电子的概率密度在离子核附近最大, 从而在 UFP 内离子核和其它电子对所讨论的电子的作用均可以忽略. 离子核作用势未被完全屏蔽掉部分使 UFP 呈显“块体”材料的周期性, 其它电子作用的剩余部分使该电子的单电子能谱分裂并与其它电子一起产生集体运动. 集体化行为是指: 电子与电子有很强相互作用: (1) 其它电子的存在不仅改变讨论电子的能态, 而且影响该电子概率密度的分布; (2) 根据量子力学, 电子与电子是不可分辨的. 因此每个电子的运动是所有电子运动的一部分. 可以把电子间的这种强相互作用提取出来, 考虑电子的整体运动, 用电荷连续分布的等离子体处理. 常用的 Mie 理论可以认为考虑的就是电子的集体化行为. 单电子行为和集体化行为是非定域电子运动的两个方面, 可以认为, 电子能谱的主要结构由单电子行为决定.

UFP 内单电子行为遵从薛定谔方程

$$[-(\hbar^2/2m)\nabla^2 + eV(r)]\varphi(r) = E\varphi(r), \quad (3)$$

$eV(r)$ 球对称, 可令 $\varphi(r) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$. 则方程(3)

分离变量后得

$$R'' + 2R'/r + [k_{nl}^2 - l(l+1)/r^2]R = 0 \quad (r < R_0), \quad (4a)$$

$$R'' + 2R'/r + [(ik'_{nl})^2 - l(l+1)/r^2]R = 0 \quad (r > R_0), \quad (4b)$$

其中

$$k_{nl} = \sqrt{2mE_{nl}/\hbar^2}, \quad (5a)$$

$$k'_{nl} = \sqrt{2m(eV_0 + e\tilde{V} - E_{nl})/\hbar^2}. \quad (5b)$$

由量子力学知, 本征能量为 $(2l+1)$ 重简并的, 由其波函数的连续光滑性, 求出

$$l=0, \quad k_{n0} R_0 \cot k_{n0} R_0 = -k'_{n0} R_0 \quad (6)$$

$$(n-1)\pi + \pi/2 \leq k_{n0} R_0 < n\pi, \quad n=1, 2, 3, \dots,$$

$$l=1, \quad 1 - k_{n1} R_0 \cot k_{n1} R_0 = -\frac{k_{n1}^2 R_0^2 (k'_{n1} R_0 + 1)}{k'_{n1} R_0^2}$$

$$(n-1)\pi < k_{n1} R_0 < n\pi, \quad n=2, 3, 4, \dots, \quad (7)$$

$$l=2,$$

$$\frac{k_{n2}^2 R_0^2}{(k_{n2}^2 R_0^2 - 3) + 3k_{n2} R_0 \cot k_{n2} R_0} = 1 + \frac{3k_{n2}^2 R_0^2 (k'_{n2} R_0 + 1)}{k_{n2}^2 R_0^2 (k_{n2}^2 R_0^2 + 3k_{n2} R_0 + 3)}$$

$$(n-1)\pi < k_{n2} R_0 < n\pi, \quad n=3, 4, 5, \dots \quad (8)$$

.....

由此可求出小粒子的各个本征能级的能量。由于本征能量 E_{nl} 的值受 n, l 影响大, 受 R_0 影响小, 且当粒子内有较多原子时, 增减一个原子对 R_0 影响不大, 因此, 考虑到 E_{nl} 为 $2(2l+1)$ 重简并(考虑自旋时), 粒子的电子能谱将随非定域电子数变化出现类似原子核外电子能级的壳层结构(shell structures), 这样得出的结论和能级顺序与凝胶模型的结果及实验结果是一致的。这说明本文选择有限深三维势阱作为 UFP 量子阱点模型已保留了足够的信息。

3. 逸出功

一般情况下, 精确求解各电子能级是困难的, 通常也不必要。实际问题中一个最常用参数是 $T = 0\text{K}$ 时 UFP 的费密能级 E_F 。下面利用单电子行为近似求 E_F 。

由上节知, 在能级区间

$$(n-1)\pi < kR_0 < n\pi, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

即

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{(n-1)\pi}{R_0} \right]^2 < E < \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{R_0} \right)^2$$

内可能能级的角量子数 l 为 $l = 0, 1, 2, 3, \dots, 2n-1$ 。考虑到自旋简并, 上述区间内共可能出现

$$2 \sum_{l=0}^{2n-1} (2l+1) = 2(2n-1)^2$$

个能态。由上节知 $kR_0 = n\pi$, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ 是被禁止的, 因此类似于块体材料, 可以称区间

$$(n-1)\pi < kR_0 < n\pi$$

为 UFP 的第 n 个能带。在前 n 个能带中, 共可容纳

$$\sum_{n=1}^n 2(2n-1)^2 = 2n(4n^2-1)/3$$

个电子。定义费密能级 k_F 所在能带为第 n_F 能带, 即 $(n_F-1)\pi < k_F R_0 < n_F \pi$, 则可利用下式近似求出 n_F

$$8(n_F-1)^3/3 = 4\pi R_0^3 \rho s/3,$$

其中 ρ 为 UFP 原子数密度, s 为每个原子给出的价电子数(这样求出的是电中性 UFP 的费密能级, 对得到或失去电子的 UFP, $4\pi R_0^3 \rho s/3$ 应用 UFP 实有非定域电子数代替), 则

$$n_F = R_0^3 \sqrt{\pi \rho s/2} + 1 \quad (9)$$

为与凝胶模型比较, 利用 $4\pi r_s^3/3 = 1/\rho$ 得

$$n_F = \sqrt[3]{3s} R_0/2r_s + 1 \quad (10)$$

在第 n_F 个能带内近似有 $2(n_F-1)/3$ 个电子。对实际 UFP, $R_0 \approx 10-10^4 \text{\AA}$, $r_s \approx 1-4 \text{\AA}$ 可近似认为第 n_F 个能带内的 $(2n_F-1)$ 个能级在能带内均匀分布(在 k 空间)。即 $\Delta k_F \approx \pi/(2n_F-1)$, 每个能级上平均有限 $2(2n_F-1)$ 个能态, 则

$$k_F \approx (n_F-1)\pi + \frac{\pi}{2(2n_F-1)^2} \frac{2}{3} (n_F-1),$$

因此

$$E_F \approx \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\sqrt[3]{3s} \pi}{2r_s} \right)^2 \left[1 + \frac{\pi}{3(\sqrt[3]{3s} R_0/r_s + 1)^2} \right]^2 \quad (11)$$

费密能级上一个电子的总能量为 $E_F - eV_0 - e\tilde{V}$, 因此 UFP 的逸出功为

$$W_u = eV_0 + e\tilde{V}(R_0) - E_F(R_0).$$

定义, $R_0 \rightarrow \infty$ 时,

$$E_{F0} = E_F(R_0 \rightarrow \infty) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\sqrt[3]{3s} \pi}{2r_s} \right)^2.$$

显然, $W_b = eV_0 - E_{F0}$ 为与 UFP 同种原子组成的“块体”材料的逸出功。因此量子阱点模型比凝胶模型更多地引入了 UFP 原子的特性。

UFP 逸出功为

$$W_u = W_b + \frac{3\alpha(R_0)e^2}{32\pi\epsilon\epsilon_0 R_0} - \frac{2E_{F0}r_s^2}{3(\sqrt[3]{3s} R_0 + r_s)^2}. \quad (12)$$

许多其它模型都假定, 由于镜像力的存在, UFP 逸出功比块体材料大得多, 并由此作了 UFP 的电中性假定。这里证明了, 由于尺寸减小时 UFP 的费密能级被“抬高”, UFP 逸出功增加并不大。

若假定实际 UFP 的 R_0 较大, $\alpha(R_0) \approx 1$, 可画出铝 UFP 的逸出功随 R_0 变化的曲线(见图 1), 从图 1 可看出, W_u 随着 R_0 的减小, 逐渐增加, 在 $5 \text{ \AA}$ 附近出现极大值, 然后减小, 这一变化趋势与实验结果是一致的^[5,10]。曲线在小粒子端数值上有较大误差, 原因有几方面: (1) 小粒子的 $\alpha(R_0)$ 实际大于 1; (2) 实验数据的振荡体现了电子能谱的壳层结构, 曲线计算中所用的平均公式抹平了这点, 并使计算出的 UFP 费密能级提高; (3) 实际小粒子不是球形, 等效于球形时 r_s 应更大。由于我们感兴趣的主要是半径在几埃到几百埃的 UFP, 因此可以认为(12)式是可用的, 对更小的粒子, 可根据误差来源做修正。图 1 给出小粒子端在 $\alpha = 1.50$ 时的计算曲线与实验值的比较, 从图 1 中可见其已符合得很好。最后, 当 UFP 只有一个原子时, (6)和(7)式等给出的应是原子的第一电

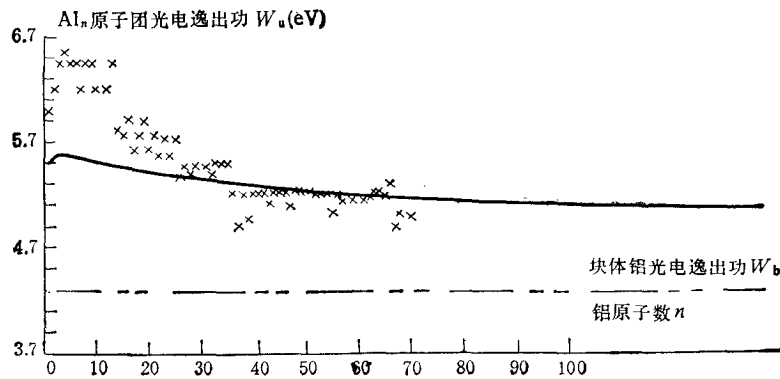


图 1 量子阱点模型计算出的铝 UFP 逸出功随 UFP 内原子数 n 变化的曲线 $r_s = 1.431 \text{ \AA}^{[4,7]}$, $W_b = 4.28 \text{ eV}^{[4,7]}$, $\epsilon = 1$, $s = 3$, $n = (R_0/r_s)^3$, 其中 $r_s = 1.582 \text{ \AA}$ 为根据块体密度计算出的每个原子所占体积的等效半径^[3], r_s 为原子半径, $\alpha = 1.50$, “X”为文献[5]给出的实验数据; 实线为计算值

离能。表 1 给出部分金属原子利用(12)式计算出的第一电离能与实验结果^[9]的比较,可以看出,它已较好地反映了组成 UFP 原子的特性。

表 1 原子第一电离能计算值与实验值的比较
(E_{it} 为计算值, E_{ie} 为实验值, 误差 = $(E_{ie} - E_{it})/E_{ie} \times 100\%$)

原子	Li	Na	K	Rb	Cs	Ag
s	1	1	1	1	1	1
E_{it} (eV)	4.943	4.855	4.052	3.954	3.614	6.968
E_{ie} (eV)	5.392	5.139	4.341	4.177	3.849	7.575
误差(%)	8	6	7	5	6	8

4. 平均能级间距

自从 Kubo 理论讨论了 UFP 的量子尺寸效应后,这一问题已被不同作者用不同模型作了讨论并从实验上加以验证^[8,10,11]。在量子阱点模型中,与 UFP 尺寸成反比的能带内只允许有有限的能级,因此也得出量子尺寸效应的存在。下面讨论量子阱点模型中的能级间距。在讨论 UFP 与基质相互作用时,实际常用的是费密能级附近的平均能级间距 $\Delta E(E_F)$ 和每个能级上平均能态数。

根据前面讨论,第 n_F 个能带中有 $(2n_F - 1)$ 个能级,当 n_F 很大时可近似认为这 $(2n_F - 1)$ 能级在 k 空间的第 n_F 个能带内均匀分布,则

$$\begin{aligned}\Delta E(E_F) &\approx \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{(n_F - 1)\pi}{R_0} + \frac{\pi}{(2n_F - 1)} \frac{N+1}{R_0} \right]^2 \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{(n_F - 1)\pi}{R_0} + \frac{\pi}{(2n_F - 1)} \frac{N}{R_0} \right]^2 \\ &\approx \frac{E_F}{(n_F - 1)^2}.\end{aligned}\quad (13)$$

因此, $\Delta E(E_F) \propto E_F/R_0^2$, 这与 Kubo 理论得出的结果 $\Delta E(E_F) \propto E_F/R_0^3$ 不同^[11]。这是因为量子阱点模型中假设电子能带结构由准自由电子行为决定,实际上电子间有相互作用。可以用一简单的方法对量子阱点模型作一修正: 电子间相互作用可认为是对准自由电子行为的微扰,微扰的结果使电子能级的简并度减小,准自由电子的一个简并能级分裂为该能级附近的一系列能级。考虑一种极端情况: 电子间相互作用很强,以至除自旋造成的简并外所有能级简并全部解除,则第 n_F 个能带内共有 $(2n_F - 1)^2$ 个能级,其在 k 空间均匀分布,则

$$\begin{aligned}\Delta E(E_F) &\approx \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{(n_F - 1)\pi}{R_0} + \frac{\pi}{(2n_F - 1)^2} \frac{N+1}{R_0} \right]^2 \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{(n_F - 1)\pi}{R_0} + \frac{\pi}{(2n_F - 1)^2} \frac{N}{R_0} \right]^2 \\ &\approx \frac{E_F}{2(n_F - 1)^3}.\end{aligned}\quad (14)$$

因此 $\Delta E(E_F) \propto E_F/R_0^3$, 与 Kubo 公式一致,而 Kubo 理论正是假定电子间有很强的相互作用后,用费密液体理论得出的,实际 UFP 中电子间相互作用应介于上述二者之间,

因此

$$\Delta E(E_F) \propto E_F / R_0^{2+\beta},$$

其中 β 由实验测定。 β 越大, 表示电子间相互作用越大, 此时, 量子尺寸效应的影响减小。

由于量子阱点模型得出了类块体材料的能带结构, 可以进一步假定, 当第 n_F 个能带可视为准连续, 即当 $\Delta E(E_F) \leq kT$ 时, UFP 将呈现块体材料的特性。根据量子阱点模型, 当 UFP 尺寸在十几到几十埃(根据电子间相互作用项 β 的变动有不同值)以上时, 其开始呈现块体材料特性。这与实验结果一致。

最后, 给出讨论 UFP 与基质相互作用时常用的一个参数, 费密能级附近单位能级间距内的平均能态数 $\overline{D(E_F)}$, 在上述电子无相互作用和相互作用很强时, 均有

$$\overline{D(E_F)} \approx (2n_F - 1)^2 (n_F - 1) / E_F. \quad (15)$$

因此, $\overline{D(E_F)} \propto R_0^3$ 即 $\overline{D(E_F)}$ 近似与 UFP 体积成正比。

在下一篇文章中, 我们利用这里结果处理实际问题。Ag-O-Cs 阴极是一种有很大实用价值的光电阴极材料, 其红外光电发射机制是至今仍有争议的问题之一。现人们多认为其红外光电发射是由于镶嵌在氧化铯中的银 UFP 产生的, 但现有理论对银 UFP 的光电发射阈随尺寸减小而降低及埋藏在半导体内金属 UFP 的内光电发射逸出功小于同种原子的块体金属的现象无法作出令人满意的解释, 量子阱点模型给出了一种新的、合理的解释。

5. UFP 的亚能带

本文引入了 UFP 能带的概念, 显然, UFP 能带与块体材料的能带是不同的。这种不同主要在于: (1) 引入的前提不同。对在有限深势阱内运动的粒子而言, 存在一系列禁止的能级位置, 对球型势阱, 其为 $kR_0 \neq n\pi$ 。UFP 的量子阱点模型据此假定, 即使考虑了非定域电子间的相互作用造成单电子能级的分裂和重新分布, $kR_0 = n\pi$ 及其邻域也没有能态存在。因此, $kR_0 = n\pi$ 及其邻域类似于块体材料的禁带。(2) UFP 的能带宽度

$$\Delta E(E) \approx (2n - 1)(\hbar^2/2m)(\pi/R_0)^2 \quad (16)$$

与 UFP 的尺寸有关, 同样, 禁带宽度亦与 UFP 尺寸有关, UFP 尺寸越大, 其带宽越窄, 因此, 当费密能级所在能带的宽度为 $\Delta E(E_F) \leq kT$, 即

$$R_0 \geq \frac{\hbar^2}{4mkT} \sqrt[3]{\frac{\pi \rho_s}{2}} = \frac{4E_{F0}}{kT} \frac{r_s}{\sqrt[3]{3s}} \quad (17)$$

时, UFP 的能带实际消失, 合并为一个准连续的大能带。因此 UFP 的能带实际上是由块体金属的导带分裂而成的亚能带。据此可以得到判据, 当粒子的尺寸大于千埃时, 即亚能带完全消失时其将完全呈块体材料的特性。

由于 UFP 的每个能带可容纳的电子数与 UFP 内的非定域电子数无关, 亦即与 UFP 的尺寸无关, 因此存在这样的可能性: 绝对温度零度时, 在某一些尺寸下, UFP 的非定域电子刚好填满 UFP 的较低能带的所有能级, 而其它所有较高的能带则完全没有电子, 即出现所谓空带和满带, 此时, UFP 将呈“半导体”特性。显然, 当 UFP 满足

$$2n(4n^2 - 1)/3 = 4\pi R_0^3 \rho_s / 3$$

时, UFP 呈半导体特性。由于 n 是任意正整数, 因此量子阱点模型预言金属 UFP 将在满足近似上述条件的一系列尺寸上呈半导体特性。

三、结 论

本文提出了 UFP 的量子阱点模型, 阐明 UFP 的特性主要由 UFP 内非定域化电子决定。非定域化电子被束缚在一个有限深的三维势能阱内。它的行为可分类为单电子的和集体化的, 电子能谱结构主要由单电子行为决定。这是一个具有明确物理图象的模型, UFP 的细致结构被忽略。本文证明了这一简化是合理的, 其他模型得出的、并被实验所证实的 UFP 主要特征, 如量子尺寸效应、电子能谱的壳层结构等, 量子阱点模型均可得出并在数值和序列上与之相一致。同时组成 UFP 的原子的特性 (如块体材料逸出功, 原子半径, 原子第一电离能等) 也在量子阱点模型中反映出来。

这个模型得到了关于 UFP 特性的一些预言: (1) UFP 存在亚能带, 这是用其它模型难以解释的。本文由此导出 UFP 呈块体材料特性的条件, 并由 UFP 亚能带概念预言金属 UFP 在某些尺寸上可能呈半导体特性。(2) UFP 逸出功随尺寸变化的关系是: 当尺寸增加时, 逸出功先增加, 然后逐渐减至块体逸出功, 这变化趋势与实验结果一致。本文的工作证明量子阱点模型是合理的、保留了关于超微粒子的足够信息并有较高的计算精度。由于量子阱点模型具有明确的物理图象而又足够简单, 因此可以预言: 它将成为分析和计算超微粒子材料的一个极有潜力的工具。

本文是在吴全德教授的指导下完成的, 得到了刘惟敏副教授、董引吾副教授和石自光高级工程师的指正, 谨致衷心的感谢!

- [1] R. Kubo, *Phys. Lett.*, **1**(1962), 49.
- [2] J. L. Martins, R. Car and J. Buttet, *Surf. Sci.*, **106**(1981), 265;
W. Andreoni and J. L. Martins, *Surf. Sci.*, **156**(1985), 635.
- [3] W. Ekardt, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 1558; W. Ekardt, *Surf. Sci.*, **152/153**(1985), 180; W. Ekardt, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 6360;
W. Ekardt and Z. Penzar, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 1322.
- [4] W. D. Knight, *Phys. Rev. Lett.*, **52**(1984), 2141;
W. A. Saunders, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 1366.
- [5] K. E. Schriver, J. L. Presson, E. C. Honea and R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 2539.
- [6] H. Gohlich, T. Lange, T. Bergmann and T. P. Martin, *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 748.
- [7] M. L. Cohen and W. D. Knight, *Phys. Today*, **12**(1990), 42;
S. Saito, S. B. Zhang, S. G. Louie and M. L. Coenand, *J. Phys: Condens. Matter*, **2**(1990), 9041.
- [8] 李振寰编, 元素性质数值手册 (保定, 河北人民出版社, 1985)
- [9] W. J. Plieth, *Surf. Sci.*, **156**(1985), 530.
- [10] C. Marliere, *Vacuum*, **41**(1990), 1192;
K. Tsunetomo, *Japanese J. Appl. Phys.*, **29**(1990), 2481.
- [11] W. P. Halperin, *Mod. Phys.*, **58**(1986), 533.

STUDY OF THE CHARACTERISTICS OF METALLIC ULTRA-FINE PARTICLES EMBEDDED IN HOST MEDIUM (I)

QUANTUM WELL DOT MODEL OF ULTRA-FINE PARTICLES

HUANG JUE-HUA XUE ZENG-QUAN

Department of Radio and Electronics, Peking University Beijing 100871

(Received 12 March 1992)

ABSTRACT

A quantum well dot model of ultra-fine particles (UFP) is presented in this paper. It is assumed that principal UFP characteristics are determined by non-localized electrons, which are restricted within a three-dimensional potential well with finite depth (quantum well dot). Electronic characteristics are contributed by both of single-electron behavior and collective behaviors. The electron energy spectrum is mainly determined by single-electron behavior. The model reflects the atomic properties, such as bulk work function, atomic radius and first ionizing energy value, and ignores the finer UFP structures. The approximation is proved reasonable. A number of useful formulae and predictions are derived. (1) The famous UFP characteristics, quantum size effect and shell structures of electron energy spectrum, are derived from the quantum well dot model. (2) The UFP work function and Fermi-energy level, which is difficult to be obtained by other models, are calculated. The formula that expresses the work function varying with UFP size variation is derived, which explains well the experiments. The work function increases at first and then decreases gradually to bulk one with UFP size increasing. (3) The average energy space (AES) near Fermi-energy and the relationship between AES and electron interaction are derived. And the famous Kubo formula can be derived from quantum well dot model. (4) Finally, the model predicts the existence of electron energy subbands in UFP and semiconductor behavior of metallic UFP in some size. When particle size increases the sub-bands can not be discriminated and finally disappears, the particle shows complete bulk characteristics.

PACC:3640; 7390