

PACS numbers: 71.45.Gm, 73.20.Mf, 78.20.Ci, 78.67.Bf, 78.67.Sc, 78.68.+m, 81.70.Fy

К расчёту оптического поглощения композитов с металлическими наночастицами

В. П. Курбацкий, А. В. Коротун, Ю. А. Куницкий*, В. В. Погосов

*Запорожский национальный технический университет,
ул. Жуковского, 64,
69063 Запорожье, Украина
*Технический центр НАН Украины,
ул. Покровская, 13,
04070 Киев, Украина*

Исследованы оптические свойства системы металлических наночастиц в диэлектрической матрице. Для оценки квантовых эффектов использовано аналитическое выражение для диэлектрической функции малых металлических частиц. Рассчитан коэффициент поглощения для нанокompозитов Al, Ag с разными коэффициентами заполнения и выполнено сравнение с экспериментальными данными.

Досліджено оптичні властивості системи металевих наночастинок у діелектричній матриці. Для оцінки квантових ефектів використано аналітичний вираз для діелектричної функції малих металевих частинок. Розраховано коефіцієнт вбирання для нанокompозитів Al, Ag з різними коефіцієнтами заповнення та виконано порівняння з експериментальними даними.

The optical properties of metal nanoparticles in dielectric matrix are investigated. To estimate the quantum effects, an analytical expression for the dielectric function of small metal particles is used. Absorption coefficient for Al, Ag nanocomposites with different filling factors is calculated, and its comparison with experimental data is performed.

Ключевые слова: оптическое поглощение, металлические наночастицы, квантово-размерные эффекты, дисперсная среда, нанокompозит.

(Получено 10 января 2011 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Оптические измерения традиционно являются одним из прямых

способов изучения свойств металлических и полупроводниковых частиц малых размеров [1–6]. Размернозависящие характеристики частиц определяют свойства дисперсных сред, а их исследование необходимо для разработки оптически эффективных покрытий [7]. Возможная область применения композитных материалов с уникальными оптическими свойствами связывается с их использованием в качестве оптических элементов, таких как поляризаторы, призмы, линзы [8, 9]. При этом оптические свойства подобных искусственных сред могут настраиваться соответствующим выбором материалов, геометрией включений, их концентрацией. Экспериментальные данные, полученные в [10], указывают на перспективность использования нанокompозитов для нелинейно-оптического преобразования частоты сверхкоротких импульсов [10]. Однако область практического применения композитных сред может быть ограничена возникающим из-за наличия металлических включений поглощением электромагнитного излучения [11]. В связи с этим актуальным является исследование оптического поглощения композитов.

В работах [12, 13] измерены коэффициенты поглощения для металлических нанокompозитов с различным значением коэффициента заполнения β , находящихся в различных диэлектриках. При этом, поскольку исследования выполнялись для достаточно больших частиц, то представления, предложенные для объяснения экспериментальных результатов, основываются на классической электродинамике или полуэмпирических моделях [12–14]. Недостаточно исследованным остаётся вопрос о влиянии размерных эффектов на коэффициент поглощения η ансамбля малых металлических частиц. Так, существование локальных максимумов поглощения, по мнению автора [15], обусловлено именно размерным квантованием.

Цель данной работы — оценка влияния эффектов размерного квантования в малых металлических частицах, находящихся в диэлектрической немагнитной матрице, на коэффициент поглощения электромагнитных волн.

2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С НАНОЧАСТИЦАМИ

Теория Ми [16] описывает оптические свойства изолированной сферической частицы, характеризуемой диэлектрической функцией $\epsilon(\omega)$, путём разделения поля за пределами сферы на поле падающей электромагнитной волны и поле рассеяния. Волна, рассеянная от сферы радиуса R , малого по сравнению с длиной волны λ падающего света, представляется в виде разложения по мультиполям, амплитуда которых зависит только от размера частицы (параметр разложения $qR = 2\pi R / \lambda \ll 1$, q — волновое число), диэлектрической по-

стоянной вещества сферы ε и матрицы ε_m . Для малых немагнитных частиц значение имеют только первые члены разложения, которые определяются электрическим p_0^e и магнитным p_0^m дипольными моментами. Для случая частицы в вакууме ($\varepsilon_m = 1$)

$$p_0^e = R^3 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}, \quad p_0^m = (qR)^2 \frac{R^3}{30} (\varepsilon - 1). \quad (1)$$

Для разреженного композита применима теория Максвелла-Гарнетта [17], результат которой выражается в следующем:

$$\varepsilon_c = \frac{1 + 2Z^e}{1 - Z^e}, \quad Z^e = \frac{4\pi N}{3\Omega} p_0^{el} = \beta \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}, \quad (2)$$

$$\mu_c = \frac{1 + 2Z^m}{1 - Z^m}, \quad Z^m = \beta \frac{(qR)^2}{30} (\varepsilon - 1), \quad (3)$$

где ε_c и μ_c — диэлектрическая и магнитная постоянная композита, а $\beta = (N / \Omega) (4\pi R^3 / 3)$ — его объёмный коэффициент заполнения ($\beta < 1$).

Заменим диэлектрическую постоянную сферической частицы на её комплексную диэлектрическую функцию ($\varepsilon = \text{Re } \varepsilon + i \text{Im } \varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$). Для больших частиц вдали от плазмонного резонанса диэлектрическая функция может быть представлена в виде

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega / \tau_{\text{eff}}}, \quad (4)$$

где $1/\tau_{\text{eff}}$ — эффективная частота столкновений электронов в частице, равная

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{v_F}{R},$$

τ_0 — время релаксации электрона в массивном металле [16]; v_F — скорость фермиевских электронов; $\omega_p^2 \equiv 4\pi n e^2 / m_e$ — плазменная частота; n — концентрация электронов ($n \equiv 3 / (4\pi r_s^3)$), где r_s — электронный параметр, означающий среднее расстояние между электронами. Тогда

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2 \omega^2}{\omega^4 + \omega^2 / \tau_{\text{eff}}^2}, \quad \varepsilon_2 = 1 - \frac{\omega_p^2 \omega}{\tau_{\text{eff}} (\omega^4 + \omega^2 / \tau_{\text{eff}}^2)}. \quad (5)$$

После громоздких преобразований с использованием формул (2) и (3) получаем следующие выражения для действительной и мнимой частей диэлектрической и магнитной функций композита:

$$\operatorname{Re} \varepsilon_c = \frac{2(2 - \beta - \beta^2) + (4 + \beta + 4\beta^2)\varepsilon_1 + (1 + \beta - 2\beta^2)\{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2\}}{\{2 + \beta + (1 - \beta)\varepsilon_1\}^2 + (1 - \beta)^2 \varepsilon_2^2}, \quad (6)$$

$$\operatorname{Im} \varepsilon_c = \frac{9\beta\varepsilon_2}{\{2 + \beta + (1 - \beta)\varepsilon_1\}^2 + (1 - \beta)^2 \varepsilon_2^2}, \quad (7)$$

$$\operatorname{Re} \mu_c = \frac{900 + 30\beta(qR)^2(\varepsilon_1 - 1) - 2\beta^2(qR)^4\varepsilon_2^2}{\{30 - \beta(qR)^2(\varepsilon_1 - 1)\}^2 + \beta^2(qR)^4\varepsilon_2^2}, \quad (8)$$

$$\operatorname{Im} \mu_c = \frac{90\beta(qR)^2\varepsilon_2}{\{30 - \beta(qR)^2(\varepsilon_1 - 1)\}^2 + \beta^2(qR)^4\varepsilon_2^2}. \quad (9)$$

Диэлектрические свойства немагнитной матрицы для разрежённого композита ($\beta < 0,1$) могут быть учтены с помощью соотношения [18]:

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m + \frac{3(\varepsilon - \varepsilon_m)\varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon} \beta. \quad (10)$$

Коэффициент поглощения η определяет ослабление интенсивности I_0 электромагнитной волны, проходящей через слой композита толщиной d $I = I_0 e^{-\eta d}$. Так как $q = (\omega/c)n_c$ ($n_c = \sqrt{\varepsilon_c \mu_c}$ — показатель преломления), получаем:

$$\eta(\omega) = \frac{2\omega}{c} \operatorname{Im} \sqrt{\varepsilon_c \mu_c}. \quad (11)$$

3. КВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОПТИЧЕСКОМ ПОГЛОЩЕНИИ

Введём в теорию квантование уровней в металлической частице. Для оценки влияния квантовых эффектов в оптическом поглощении нанокompозита ограничимся модельным случаем частиц-параллелепипедов. Для простоты будем считать, что электроны проводимости заключены в прямоугольном потенциальном ящике бесконечной глубины, форма которого повторяет форму частицы, наименьший размер L которой сравним по порядку величины с фермиевской длиной волны электрона в металле ($L \cong \lambda_F^0 \approx 0,5$ нм; другие размеры частицы $a, b \gg L$).

В направлении, определяемом вектором \mathbf{q} , распространяется плоская монохроматическая волна $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp\{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\}$, которая рас-

смаатривается как возмущение. В работе [19] определён отклик $2D$ -системы электронов и рассчитана её диэлектрическая функция. Энергия Ферми определялась путём подсчёта числа занятых электронных состояний в частице с учётом размерного квантования [19, 20].

Упрощая полученный в [19] результат для случая бесконечно глубокой потенциальной ямы, можно записать:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 = & 1 + \left(\frac{4}{\pi}\right)^4 \frac{L}{a_0} \times \\ & \times \sum_{m=1}^{m_F} m^2 (\mu_F^2 - m^2) \sum_{m'=1}^{\infty} \frac{m'^2 \{1 - (-1)^{m+m'}\} \left\{ (m'^2 - m^2)^2 - x^2 - \Gamma^2 \right\}}{(m'^2 - m^2)^3 \left\{ \left((m'^2 - m^2)^2 - x^2 + \Gamma^2 \right)^2 + 4x^2 \Gamma^2 \right\}} , \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 = & \left(\frac{4}{\pi}\right)^4 \frac{L}{a_0} \frac{\Gamma}{x} \times \\ & \times \sum_{m=1}^{m_F} m^2 (\mu_F^2 - m^2) \sum_{m'=1}^{\infty} \frac{m'^2 \{1 - (-1)^{m+m'}\} \left\{ (m'^2 - m^2)^2 + x^2 + \Gamma^2 \right\}}{(m'^2 - m^2)^3 \left\{ \left((m'^2 - m^2)^2 - x^2 + \Gamma^2 \right)^2 + 4x^2 \Gamma^2 \right\}} , \end{aligned} \quad (13)$$

где $x \equiv \hbar\omega / \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \right)$; a_0 — радиус Бора; $\mu_F = Lk_F/\pi$; $\hbar k_F \equiv \sqrt{2m_e \varepsilon_F}$;

$\Gamma \equiv (\omega_c \tau)^{-1} = \hbar \mu_F (\tau \varepsilon_F)^{-1}$ — ширина линии; τ — время релаксации; m_F — номер верхнего заполненного уровня размерного квантования (соответствующий поверхности Ферми); m и m' — номера уровней, между которыми происходят переходы.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЁТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вычисления коэффициента поглощения выполнялись для композитов на частицах трёхвалентного Al и одновалентного Ag со значениями $r_s = 2,07a_0$ и $3,02a_0$ соответственно.

На рисунке 1, а приведены частотные зависимости коэффициента поглощения, рассчитанные в электрическом (кривая 1), а также электрическом и магнитном дипольных приближениях (кривая 2) классической теории. Отличие значений на кривой 1 и экспериментальных значений составляет примерно четыре порядка. Учёт вих-

ревых токов (8), (9) позволяет улучшить на два порядка согласие с экспериментом. Следующий шаг — учёт квантовых эффектов.

Для оценки влияния размерных эффектов на поглощение нанокompозита использовались формулы (10)–(13). Предполагалось, что частицы включения имеют форму параллелепипеда с меньшим характерным размером $L \cong R$ (здесь R — радиус «эквивалентной» сферической частицы, для которой справедлива теория Максвелла-Гарнетта). Поскольку форма частиц несферическая, данные расчёты следует рассматривать как *оценку* влияния квантования на поглощение в композитах.

Вначале выполнен расчёт с $L = 10,3$ нм, для которого квантование пренебрежимо мало (рис. 1, а, кривая 3). Это даёт возможность оценить роль геометрического фактора в квазиклассическом приближении. Его влияние сдвигает на порядок величины кривую поглощения, однако частотное поведение хорошо воспроизводится. Для частицы сферической формы кривые 1 и 3 должны совпадать.

На рисунке 1, б результаты расчётов сопоставляются с экспериментальными данными по поглощению в композитах с разным коэффициентом заполнения β частиц Al, «эффективный» размер которых 18,3 нм [12]. Общий характер частотной зависимости $\eta \sim \omega^2$, следующий из теории, воспроизводится в эксперименте. Отличие по величине между расчётными и экспериментальными значениями можно объяснить приближениями модели — формой частиц [21], их одинаковыми размерами, а также, возможно, наличием оксида на поверхности металлических частиц [22].

Согласие теории и эксперимента может быть улучшено: коррект-

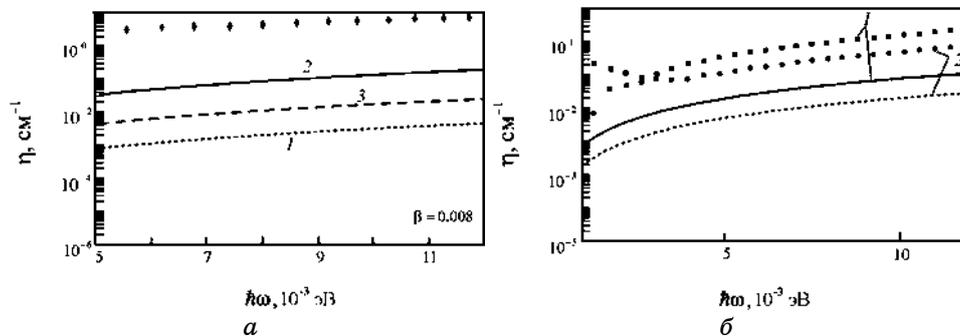


Рис 1. Частотные зависимости коэффициента поглощения композита (частицы Al в матрице KCl, $\epsilon_m = 4,84$): а — сферические частицы радиусом $R = 10,3$ нм (1 — электрическое дипольное приближение; 2 — электрическое и магнитное дипольное приближения; 3 — квантовые эффекты); б — оценка квантовых эффектов для частиц в форме параллелепипеда с $L = 18,3$ нм и разным объёмным содержанием (1 — $\beta = 0,032$, 2 — $\beta = 0,008$). Точки — экспериментальные значения [12].

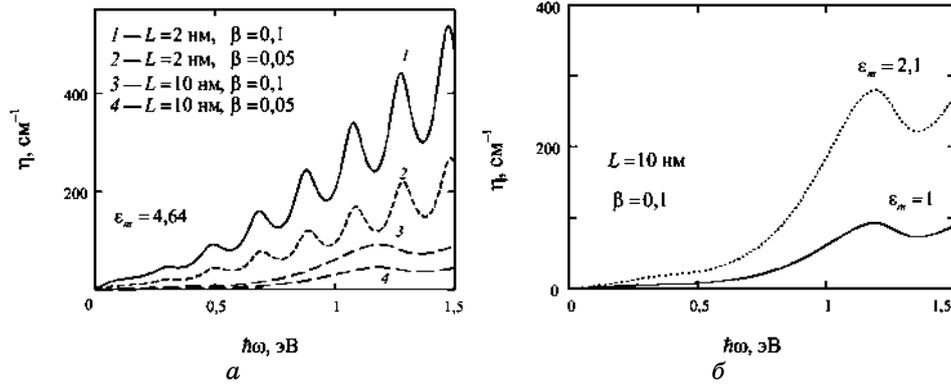


Рис 2. Частотные зависимости η композитов с разным объёмным содержанием частиц Al разного размера (*а*), или находящихся в разных матрицах (*б*).

ным учётом в эксперименте отражения, как от передней поверхности композита, так и от границ частиц, что уменьшило бы экспериментальные значения коэффициента поглощения и приблизило бы их к расчётным [23]; учётом механизма поглощения в частице, обусловленного рассеянием электронов на её поверхности.

На рисунке 2, *а* приведены результаты расчётов коэффициента поглощения композита с Al-частицами. При $L = 2$ нм ярко выражены пики на частотной зависимости коэффициента поглощения, связанные с размерным квантованием. Высота пиков и величина поглощения в целом увеличиваются с ростом объёмного содержания частиц β в композите. Для $L = 10$ нм пики на частотной зависимости коэффициента поглощения не заметны, что свидетельствует о снижении роли размерного квантования при увеличении размеров частиц до этой величины.

На рисунке 2, *б* прослежено влияние диэлектрической проницаемости матрицы ϵ_m на поглощение в композите. Коэффициент поглощения рассчитывался с помощью формул (10), (11). С учётом комплексного характера диэлектрической функции было получено

$$\operatorname{Re} \epsilon_c = \epsilon_m + \frac{3\beta\epsilon_1\epsilon_m(2\epsilon_m + \epsilon_1) + \epsilon_m\epsilon_2^2}{(2\epsilon_m + \epsilon_1)^2 + \epsilon_2^2} + O(\beta^2), \quad (14)$$

$$\operatorname{Im} \epsilon_c = \frac{3\beta\epsilon_2\epsilon_m\{(2\epsilon_m + \epsilon_1) - \epsilon_m\epsilon_2\}}{(2\epsilon_m + \epsilon_1)^2 + \epsilon_2^2} + O(\beta^2). \quad (15)$$

При расчёте предполагалось, что диэлектрическая проницаемость среды ϵ_m является действительной величиной и не зависит от частоты. Это справедливо для инфракрасной области частот. Коэф-

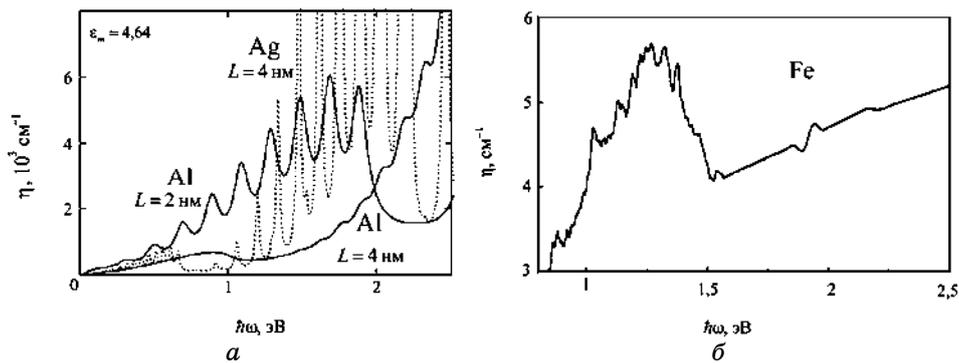


Рис 3. Частотные зависимости η : *a* — расчёт для частиц Al и Ag в матрице и объёмным коэффициентом заполнения $\beta = 0,1$; *б* — эксперимент для частиц Fe в полиэтилене с содержанием при $\beta = 0,007$ [15].

коэффициент поглощения Al-композиита сравнивался для случаев $\epsilon_m = 1$ (воздух) и $\epsilon_m = 2,1$ (тефлон). Эффект матрицы приводит к сдвигу всей кривой $\eta = f(\omega)$ при сохранении характера частотной зависимости. Различие значений коэффициента поглощения η отражается фактором $\epsilon_m^{3/2}$, который следует из нашей теории.

На рисунке 3, *a* приведены частотные зависимости коэффициента поглощения системы Al- и Ag-частиц, находящихся в KCl. Характерной особенностью зависимости $\eta = f(\omega)$ является наличие пиков, обусловленных переходами электронов между уровнями размерного квантования. В частотной зависимости следует отметить наличие максимума на частоте $\hbar\omega_{\max} = \hbar\omega_c(2m_F - 1)$ ($\omega_c \equiv \pi^2\hbar / (2m_e L)$) [19]. Размерный эффект проявляется в изменении количества пиков, расстояний между ними и их положения. С увеличением размера частицы пики смещаются вправо, расстояние между ними уменьшается, и они сливаются друг с другом. Так для частиц Al уже при $L = 4$ нм пики практически сливаются. В случае частиц Ag осцилляции коэффициента поглощения гораздо сильнее, чем для композиита с частицами Al, где осцилляции практически не видны. Это объясняется, во-первых, различным значением m_F , а во-вторых, разными значениями времён релаксации τ в объёмном металле. Для серебра $\tau = 4 \cdot 10^{-14}$ с, что в пять раз больше, чем для алюминия ($\tau = 0,8 \cdot 10^{-14}$ с) [24]. Для качественного сравнения модельных вычислений с экспериментом на рис. 3, *б* приведена экспериментальная частотная зависимость коэффициента поглощения ансамбля наночастиц Fe с коэффициентом заполнения примерно $\beta = 0,007$ в полиэтилене [15]. Важной особенностью данной зависимости является существование множественных, локальных пиков, происхождение которых, по мнению автора [15], имеет квантово-размерную природу, что подтверждается результатами наших расчётов. Срав-

нение зависимостей на рис. 3, а (Al, $L = 2$ нм) и рис. 3, б (Fe, $R \approx 4$ нм) подтверждает их качественное соответствие.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках классической теории Максвелла-Гарнетта было учтено влияние размерного квантования на оптическое поглощение нанокомпозигов. Для этого мы воспользовались результатами работы [19], где рассматривались металлические образцы, у которых один из размеров L порядка фермиевской длины волны электронов, так что проявляет себя квантование, а два остальных намного больше. Конечно, такая форма частиц далека от сферической, которая предполагается в теории Максвелла-Гарнетта; поэтому наши расчёты следует рассматривать лишь как *оценку* влияния квантования на поглощение в композитах. Однако даже такие оценочные расчёты дают результаты, которые на порядок ближе к экспериментальным, чем результаты классической теории.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. C. G. Granqvist, R. A. Buhrman, J. Wyns, and A. J. Sievers, *Phys. Rev. Lett.*, **37**: 625 (1976).
2. W. A. Curtin and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. B*, **31**: 3287 (1985).
3. E. M. Baskin, M. V. Entin, A. K. Sarychev, and A. A. Snarskii, *Physica A*, **242**: 49 (1997).
4. A. V. Plukhin, A. K. Sarychev, and A. M. Dykhne, *Phys. Rev. B*, **59**: 1685 (1999).
5. А. С. Шалин, *Письма в ЖЭТФ*, **90**: 279 (2009).
6. Е. Ф. Венгер, А. В. Гончаренко, М. Л. Дмитрук, *Оптика малих частинок і дисперсних середовищ* (Київ: Наукова думка: 1999).
7. N. M. Lawand, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes, and E. Sauvain, *Nature*, **368**: 436 (1994).
8. S. O. Konorov, D. A. Sidorov-Biryukov, I. Bugar, J. Kovac, L. Fornarini, M. Carpanese, M. Avella, M. E. Errico, D. Chorvat, Jr., R. Fantoni, and A. M. Zheltikov, *Appl. Phys. B*, **78**: 73 (2004).
9. А. М. Желтиков, *Сверхкороткие импульсы и методы нелинейной оптики* (Москва: Физматлит: 2006).
10. R. D. Miller, *Science*, **286**: 421 (1999).
11. С. Г. Моисеев, Е. А. Пашина, С. В. Сухов, *Квантовая электроника*, **37**: 446 (2007).
12. Y. H. Kim and D. B. Tanner, *Phys. Rev. B*, **39**: 3585 (1989).
13. G. L. Carr, R. L. Henry, N. E. Russell, J. C. Garland, and D. B. Tanner, *Phys. Rev. B*, **24**: 777 (1981).
14. R. A. Serota and B. Goodman, *Mod. Phys. Lett. B*, **13**: 969 (1999).
15. Д. М. Кульбацкий, *Автореферат дисс. ... канд. техн. наук* (Саратов: СГТУ: 2009).

17. G. Mie, *Annalen der Physik*, **3**: 377 (1908).
18. J. C. Maxwell-Garnett, *Phil. Trans.*, **203**: 385 (1904).
19. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред* (Москва: Физматлит: 2001).
20. В. П. Курбацкий, А. В. Коротун, В. В. Погосов, *УФЖ*, **53**: 569 (2008).
21. В. П. Курбацкий, А. В. Коротун, А. В. Бабич, В. В. Погосов, *ФТТ*, **51**: 2371 (2009).
22. P. M. Tomchuk and N. I. Grigorchuk, *Phys. Rev. B*, **73**: 155423 (2006).
23. E. Simanek, *Phys. Rev. Lett.*, **38**: 1161 (1977).
24. V. P. Kurbatsky and V. V. Pogosov, *Phys. Rev. B*, **81**: 155404 (2010).
25. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела* (Москва: Мир: 1979).