

УДК 535.373

Прокопець В. М.

ЗАСТОСУВАННЯ НАБЛИЖЕННЯ МАКСВЕЛЛА-ГАРНЕТА ДЛЯ ЕФЕКТИВНОЇ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ФУНКЦІЇ ДО МОДЕЛЮВАННЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКОМПОЗИТА Au/PDTE

Проведено експериментальне дослідження та теоретичне моделювання спектрів поглинання нанокompозита золото-тефлон. Показано, що теорія ефективної діелектричної функції Максвелла-Гарнета добре передбачає положення максимуму плазмонної смуги поглинання наночастинок золота в тефлоновій матриці.

Ключові слова: спектри поглинання нанокompозита золото-тефлон, поверхневий плазмовий резонанс, модель ефективної діелектричної функції Максвелла-Гарнета.

Вступ

Постійний інтерес дослідників до властивостей нанокompозитів зумовлений наявністю в таких матеріалах незвичних та унікальних особливостей, що знаходять застосування в оптиці, оптоелектроніці та інших галузях техніки. Особливості поведінки металічних наночастинок в діелектрику та можливість контролювати параметри композита (матеріалів матриці та наночастинок, їх розміри та форму, об'ємну частину) надають можливість створення композитних матеріалів з наперед заданими діелектричними та оптичними властивостями.

У роботі досліджувалися оптичні властивості (спектральна залежність коефіцієнта пропускання) нанокompозита, який складається із наночастинок золота в діелектричній матриці, в якості матриці було використано PDTE (тефлон). Композити такого типу є перспективними для застосування в якості матеріалу для створення сенсорів летких органічних речовин [1; 2]. Для моделювання діелектричних та оптичних властивостей нанокompозитів можуть бути використані наближення ефективної діелектричної функції – теорія Максвелла-Гарнета. Метою дослідження була перевірка можливості застосування теорії Максвелла-Гарнета для моделю-

вання діелектричної функції та оптичних властивостей нанокompозита золото-тефлон.

Отримання зразків нанокompозита Au/PDTE та методика експериментальних досліджень

Зразки нанокompозита були отримані шляхом сукупного термічного випаровування золота та тефлону і осадження цих парів на скляну підкладку у вакуумній камері (тиск у камері на початок процесу напилення – 10^{-3} Па). Для отримання матеріалу з різною концентрацією наночастинок золота в тефлоновій матриці (різного фактору заповнення композита) використовувалися різні екрани над випаровувачем із золотом. Скляна підкладка мала можливість обертатися і, відповідно, було отримано зразки нанокompозита з різним фактором заповнення за однакових умов напилення. Товщина плівок контролювалася у процесі напилення методом кварцового резонатора. Більш детально методика отримання зразків описано в [3].

Було отримано три зразки нанокompозита золото-тефлон із різними факторами заповнення: $f = 0,07; 0,20; 0,34$ та товщиною плівок нанокompозита 273 нм, 309 нм, 117 нм відповідно. Для дослідження форми та розмірів наночастинок було використано електронну мікроскопію

та дифракцію електронів на частинках золота. Зображення, отримані за допомогою електронної мікроскопії, та картину дифракції електронів на наночастинках золота наведено на рис. 1.

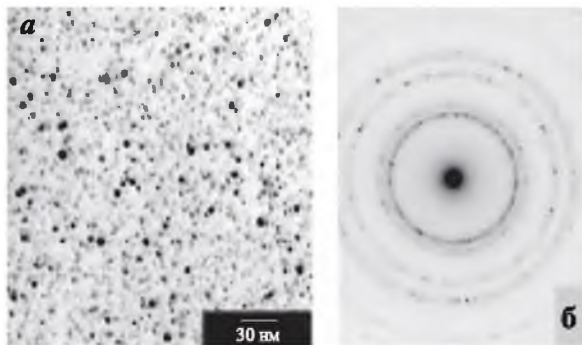


Рис. 1. а) зображення зразка нанокompозита із фактором заповнення $f=0,07$, отримане за допомогою електронної мікроскопії; б) картина дифракції електронів на наночастинках золота в композиті із $f=0,2$

Було встановлено, що частинки мають форму, близьку до сферичної, із діаметром 5 нм і середньоквадратичним відхиленням 1,5 нм. Зображення форми поверхні зразків, отримане за допомогою атомно-силового мікроскопа наведено на рис. 2. Поверхня зразків має хаотичний рельєф із середньою висотою пагорбів близько 3 нм.

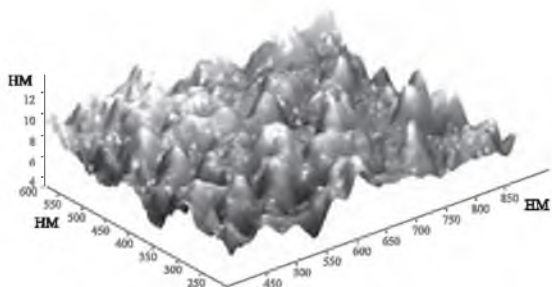


Рис. 2. Зображення поверхні нанокompозита золото-тефлон із фактором заповнення 0,34

Спектри пропускання зразків нанокompозита золото-тефлон вимірювалися за допомогою спектрометра МДР-3 в спектральному діапазоні від 450 нм до 750 нм.

Моделювання оптичних властивостей нанокompозита золото-тефлон

Оскільки внутрішня структура нанокompозита відповідає матричній топології – розріджена система сферичних наночастинок золота (фаза 2) знаходиться в неперервній тефлоновій матриці (фаза 1), то для моделювання спектральної

залежності діелектричної проникності було використано теорію ефективної діелектричної проникності Максвелла-Гарнета [4–6]. Через те що в композиті присутні металеві частки, то вираз для діелектричної проникності середовища буде комплексним:

$$\varepsilon(\omega) = (n + i\kappa)^2. \quad (1)$$

Для обчислення ефективної діелектричної проникності композита використовуємо формулу Максвелла-Гарнета:

$$\bar{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_m \frac{\varepsilon(\omega)(1 + 2f) + 2\varepsilon_m(1 - f)}{\varepsilon(\omega)(1 - f) + \varepsilon_m(2 + f)}. \quad (2)$$

Після підстановки комплексної діелектричної проникності в (2) отримаємо:

$$\bar{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_m \frac{2in\kappa(1 + 2f) + B}{2in\kappa(1 - f) + A}, \quad (3)$$

$$\text{де } A = (n^2 - \kappa^2)(1 - f) + \varepsilon_m(2 + f),$$

$$B = (n^2 - \kappa^2)(1 + 2f) + \varepsilon_m(1 - f).$$

Вирази для комплексної та уявної частин $\bar{\varepsilon}(\omega)$ мають вигляд відповідно:

$$\text{Re}(\bar{\varepsilon}(\omega)) = \bar{\varepsilon}_1(\omega) = \varepsilon_m \frac{4n^2\kappa^2(1 + 2f)(1 - f) + AB}{4n^2\kappa^2(1 - f)^2 + A^2}, \quad (4)$$

$$\text{Im}(\bar{\varepsilon}(\omega)) = \bar{\varepsilon}_2(\omega) = \varepsilon_m \frac{2n\kappa[A(1 + 2f) - B(1 - f)]}{4n^2\kappa^2(1 - f)^2 + A^2}. \quad (5)$$

Через величини $\bar{\varepsilon}_1(\omega)$ та $\bar{\varepsilon}_2(\omega)$ можна виразити показники заломлення та поглинання зразка:

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{\sqrt{\bar{\varepsilon}_1^2 + \bar{\varepsilon}_2^2} + \bar{\varepsilon}_1}{2}}, \quad (6)$$

$$\bar{\kappa} = \sqrt{\frac{\sqrt{\bar{\varepsilon}_1^2 + \bar{\varepsilon}_2^2} - \bar{\varepsilon}_1}{2}}. \quad (7)$$

Коефіцієнт поглинання обчислюється за формулою

$$k = \frac{2\bar{\kappa}\omega}{c} = \frac{4\pi\bar{\kappa}}{\lambda} \quad (8)$$

Знаючи показники заломлення і поглинання масивного золота [7] та тефлону $n=1,3$, можна за допомогою теорії Максвелла-Гарнета розрахувати спектральні залежності діелектричної проникності, показників заломлення та поглинання і коефіцієнта поглинання для досліджуваного нанокompозита. Теоретично розраховану спектральну залежність коефіцієнта поглинання наведено на рис. 3.

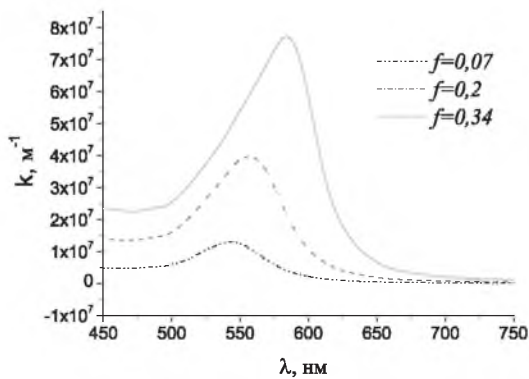


Рис. 3. Коефіцієнти поглинання зразків Au+PTFE з різними факторами заповнення, розраховані за моделлю ефективного середовища

Знаючи товщину плівок нанокompозита спектри поглинання можна розрахувати використавши залежність:

$$A = 1 - \exp(-kh), \quad (9)$$

де h – товщина зразка.

Спектри поглинання композита золото-тефлон, розраховані за теорією Максвелла-Гарнета, наведено на рис. 4.

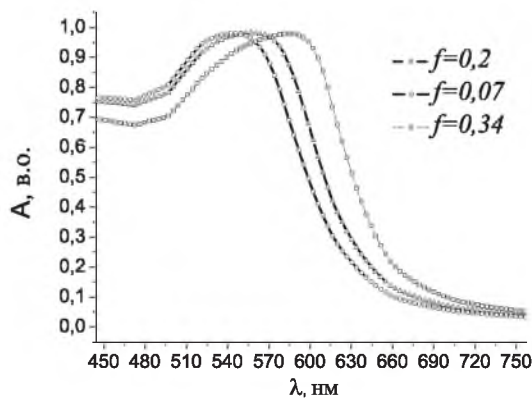


Рис. 4. Спектри пропускання зразків Au+PTFE з різними факторами заповнення розраховані за моделлю ефективного середовища

Теоретично розраховані спектри поглинання композита золото-тефлон порівнювалися з експериментально вимірними, які наведено на рис. 5.

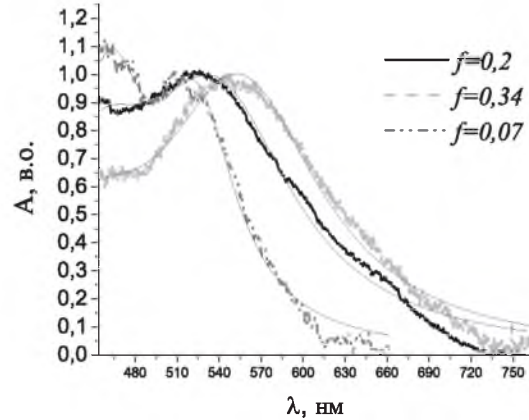


Рис. 5. Спектри пропускання зразків нанокompозита Au+PTFE з різними факторами заповнення

Для того, щоб оцінити можливість застосування теорії Максвелла-Гарнета, необхідно провести кількісні порівняння. Для цього було вибрано характерну смугу поглинання золота, обумовлену резонансними коливаннями вільного електронного газу – плазмовим резонансом. Положення смуги плазмового резонансу буде залежати від об’ємного фактора заповнення композита, оскільки показник заломлення матриці і розмір наночастинок для всіх зразків був однаковий. Характеристики смуг поглинання – положення максимумів та напівширина смуги для зразків із різними факторами заповнення наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Характеристики плазмонної смуги поглинання для зразків нанокompозита золото-тефлон із різними факторами заповнення

Фактор заповнення, f	0,07	0,2	0,34
Експериментально виміряне положення максимуму $\lambda_{\max}^{\text{exp}}$, нм	523,2	535,0	551,2
Теоретично розраховане положення максимуму $\lambda_{\max}^{\text{theor}}$, нм	533,7	543,5	563,3
Відхилення $\frac{\lambda_{\max}^{\text{exp}} - \lambda_{\max}^{\text{theor}}}{\lambda_{\max}^{\text{exp}}} \times 100\%$	-2%	-1,6%	-2,2%
Експериментально виміряна напівширина смуги $\Delta\lambda^{\text{exp}}$, нм	111,3	99,8	108,4
Теоретично розрахована напівширина смуги $\Delta\lambda^{\text{theor}}$, нм	70,7	134,3	187,7
Відхилення $\frac{\Delta\lambda^{\text{exp}} - \Delta\lambda^{\text{theor}}}{\Delta\lambda^{\text{exp}}} \times 100\%$	-57,4%	25,7%	42,2%

Як видно із таблиці, положення максимуму плазмонної смуги поглинання теорія Максвелла-Гарнета передбачає досить добре, відхилення теоретично розрахованого значення від експериментального близько 2 %. Для значення напівширини смуги поглинання спостерігається сильна розбіжність теоретично розрахованої та експериментально виміряної величини. Відхилення складає -57,4 %, 25,7 %, 42,2 % для зразків із фактором заповнення 0,07, 0,2 та 0,34 відповідно.

Висновки

Проведено теоретичне моделювання, за допомогою теорії ефективної діелектричної функції – теорії Максвелла-Гарнета, та експериментальне дослідження спектрів поглинання зразків нанокompозита золото-тефлон із різними факто-

рами заповнення. Для визначення можливості застосування теорії Максвелла-Гарнета було проведено порівняння параметрів смуги поглинання поверхневого плазмону. Встановлено, що положення максимуму плазмонної смуги поглинання теорія Максвелла-Гарнета передбачає із точністю близько 2 %, для значення напівширини смуги поглинання спостерігається сильна розбіжність теоретично розрахованих та експериментально виміряних значень. Відхилення складає -57,4 %, 25,7 %, 42,2 % для зразків із фактором заповнення 0,07, 0,2 та 0,34 відповідно. Отже, можемо зробити висновок, що теорія ефективної діелектричної функції – теорія Максвелла-Гарнета може бути використана для точного передбачення положення смуг поглинання в нанокompозиті золото-тефлон¹.

¹ Автор висловлює щирі подяки доц. О. А. Єценку, доц. С. В. Кондратенку за підтримку та цінні ідеї при виконанні цієї роботи, К. П. Гриценку – за надані зразки.

Список літератури

1. Convertino A. A New Approach to Organic Solvent Detection: High-Reflectivity Bragg Reflectors Based on a Gold Nanoparticle / Teflon-like Composite Material / A. Convertino, A. Capobianchi, A. Valentini, E. Cirillo // *Adv. Mater.* – 2003, Iss. 15. – № 13.
2. Прокопець В. Моделювання оптоволоконного сенсора парів органічних розчинників на основі розподіленого брегівського рефлектора / Прокопець В., Лісова І., Рафаловський С. // *Вісник Київського національного університету ім. Тараса Шевченка. Фізика.* – 2011. – № 12. – С. 40–43.
3. Grytsenko K. P. In situ investigation of gold nanoclusters growth in polymer matrices / K. P. Grytsenko, D. O. Grynko, M. V. Sopinsky, S. Schrader // *Data recording, Storage & Processing.* – 2004. – № 4. – P. 3–11.
4. Levy Ohad. Maxwell-Garnett theory of anisotropic inclusions: application to conducting polymers / Ohad Levy, David Stroud // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 56, Iss. 13. – P. 8035–8046.
5. Noh T. W. Self-consistency conditions for the effective-medium approximation in composite materials / T. W. Noh and P. H. Song, A. J. Sievers // *Phys. Rev. B.* – 1991. – Vol. 44, Iss. 11. – P. 5459–5464.
6. Венгер Є. Ф. Оптика малих частинок і дисперсних середовищ / Є. Ф. Венгер, А. В. Гончаренко, М. Л. Дмитрук. – К.: Наук. думка, 1999. – 348 с.
7. Johnson P. B. Optical constants in Noble Metals / P. B. Johnson, R. W. Christy // *Phys. Rev. B.* – 1972. – Vol. 6, Iss. 12. – P. 4370–4379.

V. Prokopets

APPLICATION OF MAXWELL-GARNETT APPROXIMATION OF EFFECTIVE DIELECTRIC FUNCTION TO SIMULATE THE OPTICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE AU/PTFE

In the paper experimental study and theoretical modeling by Maxwell-Garnett theory of effective dielectric function of the absorption spectra of Au/PTFE with various filling factors are presented. The comparisons of experimental and theoretical parameters of surface plasmon absorption band of gold nanoparticles in PTFE matrix show that Maxwell-Garnett theory gives good estimation of maximum plasmon absorption band of gold nanoparticles in PTFE matrix.

Keywords: absorption spectra of gold nanoparticles in PTFE matrix, surface plasmonic resonance, Maxwell-Garnett theory of effective dielectric function.

Матеріал надійшов 16.03.2013