

В.П. Курбацький, А.В. Коротун, Є.Л. Жавжаров, В.В. Погосов

Оптичне поглинення в металевих нанокompозитах

Запорізький національний технічний університет, вул. Жуковського, 64, Запоріжжя,
69063, Україна, e-mail: vpogosov@zntu.edu.ua

Досліджено оптичні властивості системи металевих наночастинок у діелектричній матриці. Для оцінки квантових ефектів використано аналітичний вираз для діелектричної функції металеві частинки-паралелепіеда. Розрахований коефіцієнт поглинання для композитів з частинками різних металів у різних матрицях та проведено порівняння з наявними експериментальними даними.

Ключові слова: оптичне поглинення; нанокompозит; розмірне квантування.

Стаття постуила до редакції 14.02.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

Оптичні дослідження, традиційно є одним з прямих способів вивчення властивостей часток малих розмірів, характеристики яких визначають поведінку дисперсних середовищ, необхідних для розробки ефективних покриттів [1]. Можлива сфера застосування композитних матеріалів пов'язується з їх використанням як оптичних елементів, таких як поляризатори, призми, лінзи. Властивості подібних штучних середовищ можуть налаштовуватися вибором матеріалу, геометрією включень, їх концентрацією тощо [2, 3]. Проте застосування композитних середовищ обмежується наявністю поглинання електромагнітного випромінювання, що виникає через наявність металевих включень.

У роботах [4, 5] виміряні коефіцієнти поглинання низки монодисперсних систем частинок Al, Al₂O₃, Ag, Pd та Au у діелектричних матрицях (нанокompозитів) з різним значенням коефіцієнта заповнення. Оскільки частинки були досить великими, то для пояснення експериментальних результатів використовувалася класична електродинаміка і напівемпіричні моделі із застосуванням підгоночних параметрів [4 - 6]. Недостатньо дослідженим залишається питання про вплив квантування електронного спектру на коефіцієнт поглинання η ансамблю малих металевих часток.

Мета цієї роботи – оцінка ролі ефектів розмірного квантування в малих металевих частинках, що знаходяться в діелектричній немагнітній матриці, на коефіцієнт поглинання електромагнітних хвиль.

I. Взаємодія електромагнітного випромінювання з наночастинками

Теорія Мі описує оптичні властивості ізольованої сферичної частинки шляхом представлення хвилі, розсіяної від сферою радіусу R (малого порівнянно з довжиною хвилі λ падаючого світла), у вигляді розкладу за мультиполями, амплітуди яких залежать лише від R (параметр розкладання $qR = 1$, $q = 2p / l$ – хвильове число), діелектричних постійних сфери $\hat{\mathbf{d}}$ і матриці $\hat{\mathbf{d}}_m$ (див., наприклад [1]). Для малих немагнітних частинок значення мають лише перші члени розкладання, які визначаються електричною α_{el} і магнітною α_{mag} поляризованістю. У модельному випадку "композиту" ($\hat{\mathbf{d}}_m = 1$)

$$\alpha_{el} = R^3 \frac{\hat{\mathbf{d}} - 1}{\hat{\mathbf{d}} + 2}, \quad \alpha_{mag} = (qR)^2 \frac{R^3}{30} (\hat{\mathbf{d}} - 1). \quad (1)$$

Для розрідженої системи може бути застосована теорія Максвелл-Гарнетт (МГ), результатом якої є наступні вирази для діелектричної $\hat{\mathbf{d}}_c$ і магнітної $\hat{\mu}_c$ постійних "композиту" [7]:

$$\hat{\mathbf{d}}_c = \frac{1 + 2Z_{el}}{1 - Z_{el}}, \quad \hat{\mu}_c = \frac{1 + 2Z_{mag}}{1 - Z_{mag}}, \quad (2)$$

$$\text{де } Z_{el} = \beta \frac{\hat{\mathbf{d}} - 1}{\hat{\mathbf{d}} + 2}, \quad Z_{mag} = \beta \frac{(qR)^2}{30} (\hat{\mathbf{d}} - 1) \quad (3)$$

і β – коефіцієнт заповнення об'єму Ω частинками числом N , так що $3Z_{el}E/4\pi$ і $3Z_{mag}H/4\pi$ – це,

відповідно, електричний і магнітний дипольний моменти металевих частинок у одиниці об'єму "композиту" ($\beta = (N/\Omega)(4\pi R^3/3) = 1$, E і H – напруженості електричного і магнітного полів). Врахування частотної дисперсії призводить до заміни діелектричної постійної частинки її комплексною діелектричною функцією ($\hat{\epsilon} = \text{Re } \hat{\epsilon} + i \text{Im } \hat{\epsilon} = \hat{\epsilon}_1 + i\hat{\epsilon}_2$), що в теорії Друде далеко від плазмового резонансу, має вигляд:

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

де

$$\hat{\epsilon}_1 = 1 - \frac{\omega_p^2 \omega^2}{\omega^4 + \omega^2 \tau_{\text{eff}}^{-2}}, \quad \hat{\epsilon}_2 = \frac{\omega_p^2 \omega}{\tau_{\text{eff}} (\omega^4 + \omega^2 \tau_{\text{eff}}^{-2})}. \quad (5)$$

В рамках дифузійного наближення ефективну частоту зіткнень електронів у частинці можна представити як

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

де τ_0 і v_F – час вільного пробігу і швидкість ферміївських електронів в 3D-металі, $\omega_p^2 \equiv 4\pi \bar{n} e^2 / m_e$ – плазмова частота, $\bar{n} \equiv (4\pi r_s^3 / 3)^{-1}$ – концентрація електронів, r_s – середня відстань між електронами (для тривалентного Al, одновалентних Ag і Au у боровських радіусах $r_s = 2.03, 3.02$ і 3.01 , відповідно).

Після перетворень з використанням формул (2) і (3) отримуємо вирази для дійсної і уявної частин діелектричної і магнітної функцій "композиту":

$$\text{Re } \hat{\epsilon} = \frac{2(2 - \beta - \beta^2) + (4 + \beta + 4\beta^2)\hat{\epsilon}_1 + (1 + \beta - 2\beta^2)\{\hat{\epsilon}_1^2 + \hat{\epsilon}_2^2\}}{\{2 + \beta + (1 - \beta)\hat{\epsilon}_1\}^2 + (1 - \beta)^2 \hat{\epsilon}_2^2}, \quad (6)$$

$$\text{Im } \hat{\epsilon} = \frac{9\beta \hat{\epsilon}_2}{\{2 + \beta + (1 - \beta)\hat{\epsilon}_1\}^2 + (1 - \beta)^2 \hat{\epsilon}_2^2}, \quad (7)$$

$$\text{Re } \mu_c = \frac{900 + 30\beta(qR)^2(\hat{\epsilon}_1 - 1) - 2\beta^2(qR)^4 \hat{\epsilon}_2^2}{\{30 - \beta(qR)^2(\hat{\epsilon}_1 - 1)\}^2 + \beta^2(qR)^4 \hat{\epsilon}_2^2}, \quad (8)$$

$$\text{Im } \mu_c = \frac{90\beta(qR)^2 \hat{\epsilon}_2}{\{30 - \beta(qR)^2(\hat{\epsilon}_1 - 1)\}^2 + \beta^2(qR)^4 \hat{\epsilon}_2^2}. \quad (9)$$

Діелектричні властивості немагнітної матриці для розрідженої системи частинок можуть бути враховані [8] за допомогою співвідношення:

$$\hat{\epsilon}_n = \hat{\epsilon}_m + \frac{3(\hat{\epsilon} - \hat{\epsilon}_m)\hat{\epsilon}_m}{2\hat{\epsilon}_m + \hat{\epsilon}} \beta. \quad (10)$$

Прості перетворення замість формул (6) і (7) призводять до виразів для реалістичного композиту

$$\text{Re } \hat{\epsilon}_n = \hat{\epsilon}_m + \frac{3\beta \hat{\epsilon}_1 \hat{\epsilon}_m (2\hat{\epsilon}_m + \hat{\epsilon}_1) + \hat{\epsilon}_m \hat{\epsilon}_2^2}{(2\hat{\epsilon}_m + \hat{\epsilon}_1)^2 + \hat{\epsilon}_2^2} + O(\beta^2), \quad (11)$$

$$\text{Im } \hat{\epsilon}_n = \frac{3\beta \hat{\epsilon}_2 \hat{\epsilon}_m [(2\hat{\epsilon}_m + \hat{\epsilon}_1) - \hat{\epsilon}_m \hat{\epsilon}_2]}{(2\hat{\epsilon}_m + \hat{\epsilon}_1)^2 + \hat{\epsilon}_2^2} + O(\beta^2). \quad (12)$$

При розрахунку вважатимемо, що діелектрична проникність середовища $\hat{\epsilon}_m$ є дійсною величиною і не залежить від частоти. Це справедливо для далекої інфрачервоної області спектру.

Коефіцієнт поглинання

$$\eta(\omega) = \frac{2\omega}{c} \text{Im } \sqrt{\hat{\epsilon}_c \mu_c} \quad (13)$$

визначає послаблення інтенсивності I_0 електромагнітної хвилі ($I = I_0 e^{-\eta d}$), що проходить крізь шар композиту товщиною d .

II. Квантово-розмірні ефекти

Для оцінки ролі квантового-розмірних ефектів у оптичному поглинанні композиту, як і в роботі [7], обмежимося модельним випадком частинок-паралелепіпедів. Вважатимемо, що електрони провідності знаходяться в потенціальному ящику, форма якого повторює форму частинки. Менший розмір L ящика за порядком величини порівняний з ферміївською довжиною хвилі електрона в металі (≈ 0.5 nm), а інші розміри ящика набагато більше L . Енергію Ферми $\epsilon_F(L)$ визначимо шляхом підрахунку числа зайнятих електронних станів в частинці з урахуванням розмірного квантування [9 - 12].

У роботі [11, 12] визначений відгук 2D- і 1D-електронних систем на падаючу плоску монохроматичну хвилю $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(qr - \omega t)}$, яка розглядається як збурення, і розраховані відповідні діелектричні функції.

Спрощуючи отриманий в [11] результат, для випадку нескінченно глибокого потенційного ящика маємо:

$$\hat{\epsilon}_1 = 1 + \left(\frac{4}{\pi}\right) \frac{L}{a_0} F_{(-)}, \quad \hat{\epsilon}_2 = \left(\frac{4}{\pi}\right) \frac{L}{a_0} \frac{\Gamma}{x} F_{(+)}, \quad (14)$$

$$F_{(m)} = \sum_{m=1}^{m_F} m^2 (\mu_F^2 - m^2) \sum_{m'=1}^{\infty} \frac{m'^2 \{1 - (-1)^{m+m'}\} \{(m'^2 - m^2)^2 m x^2 m \Gamma^2\}}{(m'^2 - m^2)^3 \{((m'^2 - m^2)^2 - x^2 + \Gamma^2)^2 + 4x^2 \Gamma^2\}} \quad (15)$$

де a_0 – радіус Бору; $x = \omega / \omega_L$;

$$\omega_L = \pi^2 \hbar (2m_e L)^{-1}; \quad \mu_F = L(2m_e \epsilon_F)^{1/2} / (\pi \hbar);$$

$\Gamma = (\omega_L \tau_{\text{eff}})^{-1}$ – ширина лінії; m_F – номер верхнього заповненого рівня розмірного квантування, відповідний поверхні Ферми; m і m' – номери рівнів, між якими відбуваються переходи.

Використовуючи вирази (8), (9) і (11) - (15), оцінимо поглинання композиту, що складається з моночастинок.

III. Результати обчислень і їх обговорення

На рис. 1, *a* наведені частотні залежності коефіцієнта поглинання Al частинок з $R = 18,3$ nm, розраховані в електричному і магнітному дипольних наближеннях за формулами (8), (9), (11) і (12) класичної теорії. У нашій моделі властивості металів задаються лише параметрами r_s і τ_0 . Результати обчислень задовільно співпадають з експериментальними даними по поглинанню в композитах з різним коефіцієнтом заповнення β частинок, “ефективний” розмір яких 18,3 nm [5]. Загальний характер частотної залежності коефіцієнта поглинання $\eta \sim \omega^2$, що витікає з використаного наближення, спостерігається і в експерименті. Відмінність за величиною між розрахунковими і експериментальними значеннями можна пояснити наближеннями моделі – формою частинок [13], їх

однаковими розмірами, а також, можливо, наявністю оксиду на поверхні металевих частинок [5, 14 - 16].

На рис. 1, *б* наведені частотні залежності коефіцієнта поглинання частинок з $R = 10,3$ nm, розраховані в електричному і магнітному дипольних наближеннях (крива 2). Відмінність значень на кривій 1 (електричне дипольне наближення) і експериментальних значень складає приблизно чотири порядки. Врахування вихрових струмів (за них відповідають вирази (8) і (9)) дозволяє покращити на два порядки узгодженість з експериментом. При $R \approx 2$ nm роль дипольного електричного і магнітного поглинання приблизно однакова. Наступний крок – врахування квантових ефектів.

Для оцінки впливу розмірних ефектів на поглинання нанокompозиту використовувалися формули (13) - (15). Передбачалося, що частинки вклучення мають форму паралелепіпеда з меншим характерним розміром $L \cong R$ (тут R – радіус “еквівалентної” сферичної частинки, для якої справедлива теорія МГ. Оскільки форма часток несферична, розрахунки в цій комбінованій моделі

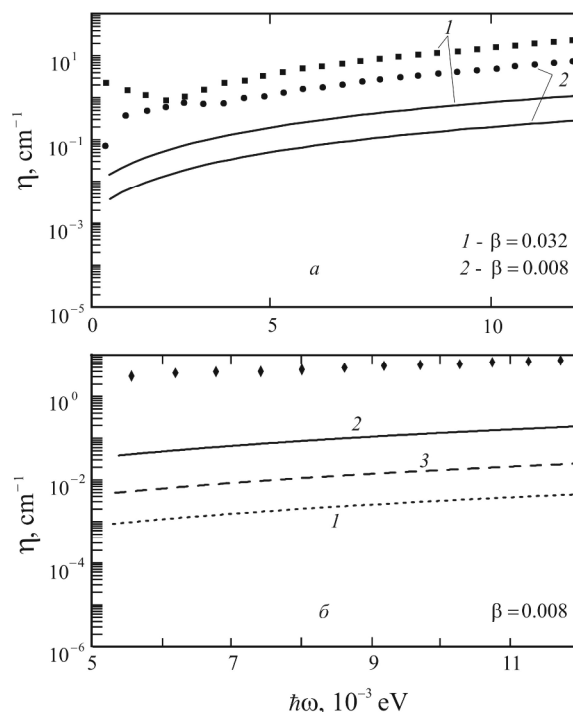


Рис. 1. Частотні залежності коефіцієнта поглинання композиту (частинки Al у матриці KCl, $\epsilon_m = 4.64$):

- a* - сферичні частинки радіусом $R = 18.3$ nm (електричне і магнітне дипольне наближення) і різний об'ємний вміст β ;
- б* - сферичні частинки радіусом $R = 10.3$ nm (1 – електричне дипольне наближення; 2 – електричне і магнітне дипольне наближення; 3 - електричне дипольне наближення з урахуванням квантування). Точки - експериментальні значення [5].

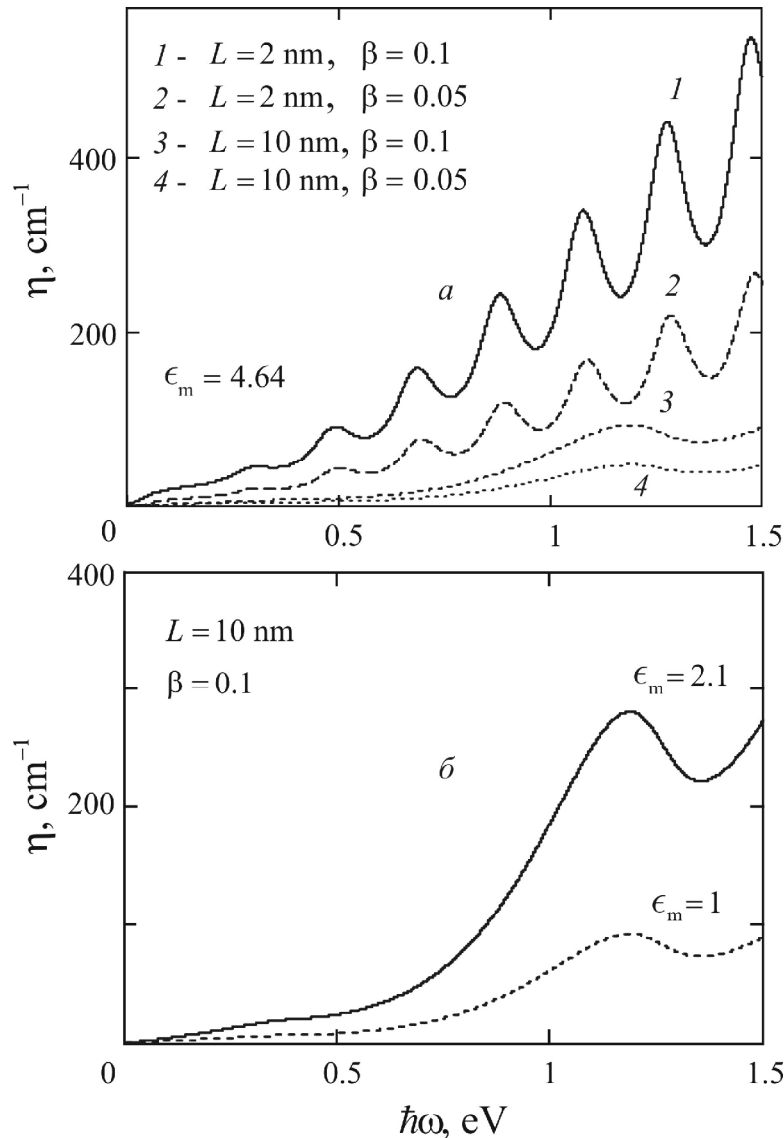


Рис 2. Частотні залежності η композитів з різним об'ємним вмістом частинок Al різного розміру (а), або частинок в різних матрицях (б).

слід розглядати як оцінку ролі квантування на поглинання в композитах.

Спочатку проведений розрахунок з $L = 10.3 \text{ nm}$, для якого квантування практично відсутнє (рис. 1, б крива 3). Це дає можливість оцінити роль геометричного чинника в класичному випадку. Його вплив зрушує на порядок величини криву поглинання, проте частотна поведінка добре відтворюється. Для частки сферичної форми криві 1 і 3 повинні співпадати.

Узгодженість теорії і експерименту може бути поліпшена: коректним врахуванням в експерименті процесу відбивання, як від передньої поверхні композиту, так і від меж частинок, що зменшило б експериментальні значення коефіцієнта поглинання і наблизило б їх до розрахункових (така оцінка зроблена в [12]); уточненням механізму поглинання в частинці, обумовленого розсіянням електронів на її поверхні.

На рис. 2, а наведено результати обчислень для композиту з ще меншими частинками Al. При $L = 2 \text{ nm}$ чітко виражені піки на частотній

залежності коефіцієнта поглинання, пов'язані з розмірним квантуванням. Висота піків і величина поглинання в цілому збільшуються із зростанням об'ємного вмісту частинок β у композиті. Для $L = 10 \text{ nm}$ піки на частотній залежності коефіцієнта поглинання не помітні, що свідчить про зниження ролі розмірного квантування при збільшенні розмірів частинок до цієї величини.

На рис. 2, б простежений вплив діелектричної проникності матриці ϵ_m на поглинання в композиті. Коефіцієнт поглинання Al композиту порівнювався для значень $\epsilon_m = 1$ і $\epsilon_m = 2.1$ (тефлон). Ефект матриці призводить до зсуву усієї кривої $\eta(\omega)$ при збереженні характеру частотної залежності. Відмінність значень коефіцієнта поглинання η відображається чинником $\epsilon_m^{3/2}$, який легко отримати з (10) та (13).

Зроблені висновки для Al композиту підтверджуються обчисленнями для великих

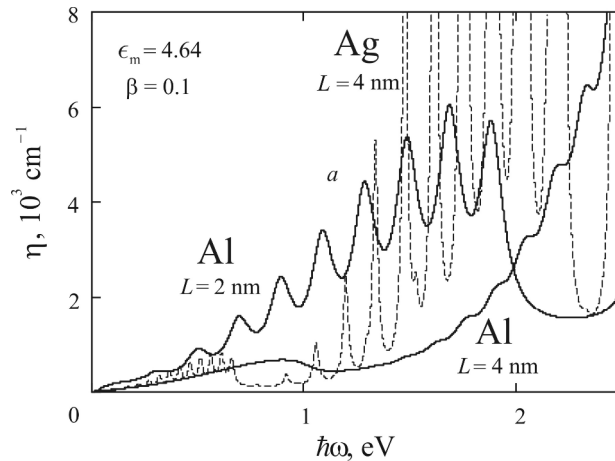


Рис. 3. Частотні залежності η для частинок Al і Ag у матриці KCl

частинок Ag і Au в різних матрицях.

Тут доцільно навести прості міркування з приводу впливу оксиду на поверхні частинок. Якщо в частинці радіусом R є в наявності оксидна оболонка товщиною ΔR , то радіус металевого ядра в частинці зменшується на цю величину. Це призводить до більшого прояву розмірного квантування та росту поглинання з боку металевих включень. Утворення оксидної (діелектричної або напівпровідникової) оболонки, що характеризується проникністю $\hat{\epsilon}_d$ (наприклад, для Al_2O_3 , $\hat{\epsilon}_d = 10$), призводить (якщо $\hat{\epsilon}_m < \hat{\epsilon}_d$) до ефективного збільшення діелектричної проникності матриці, що також сприяє збільшенню поглинання, як це впливає з наведених вище рисунків. При $\hat{\epsilon}_m > \hat{\epsilon}_d$ ефект буде зворотним.

На рис. 3 наведені частотні залежності коефіцієнта поглинання системи малих частинок Al і Ag, що знаходяться в KCl. Характерною особливістю залежності $\eta(\omega)$ є наявність піків, обумовлених переходами електронів між рівнями розмірного квантування. На частотній залежності слід відзначити наявність максимуму на частоті $\hbar\omega_{\max} = \hbar\omega_L(2m_F - 1)$. Розмірний ефект проявляється в зміні кількості піків, відстаней між ними та їх положення. Зі збільшенням розміру частинок піки зміщуються праворуч, відстань між ними зменшується, і вони зливаються один з одним. Так для частинок Al вже при $L = 4$ nm піки практично зливаються. У випадку частинок Ag осциляції величини коефіцієнта поглинання набагато сильніші, ніж для композиту з частинками Al, де вони практично не видимі. Це пояснюється, по-перше, різним значенням m_F (номер верхнього заповненого рівня), а по-друге, різними значеннями об'ємного часу релаксації τ_0 . Для срібла $\tau_0 = 4 \cdot 10^{-14}$ с, що в п'ять разів більше, ніж для алюмінію ($0.8 \cdot 10^{-14}$ с) [17]. Таким чином, величина піків на частотній залежності $\eta(\omega)$ визначається матеріалом і розміром частинок, а також коефіцієнтом заповнення матриці.

Слід зазначити, що в полідисперсних системах за рахунок усереднення за розмірами частинок квантові ефекти можуть не проявлятися.

Висновок

У роботі досліджено вплив розмірного квантування на поглинання електромагнітного випромінювання в розрідженому композиті з металевими наночастинками. Для цього в розрахунках коефіцієнта поглинання була використана діелектрична функція частинки у формі паралелепіпеда, одне з ребер якого порядку ферміївської довжини хвилі електронів. Класична теорія припускає сферичну форму частинок, тому виконані розрахунки слід розглядати лише як оцінку ролі квантування електронного спектру в процесі поглинання. Незважаючи на те, що геометричний чинник для частинок помітно впливає на величину коефіцієнта поглинання композитів, використані наближення відтворюють експериментальну частотну залежність коефіцієнта поглинання, а його розрахункові значення ближче до експериментальних, ніж значення класичної теорії. Розбіжність розрахункових і експериментальних значень поглинання може бути віднесена на рахунок неврахованого механізму поглинання випромінювання в частинці, пов'язаного з розсіюванням електронів на її поверхні, а також відбивання випромінювання від передньої поверхні матриці і частинок [12].

Коефіцієнт поглинання розрахований для різних матриць з різними коефіцієнтами заповнення і розмірами включень Al, Ag і Au. Зі збільшенням розміру частинок домінуючу роль починають відігравати вихрові струми, а квантовий розмірний ефект в поглинанні практично не спостерігається. Вплив матриці проявляється в зсуві кривої частотної залежності при збереженні її характеру.

У нанокompозитах при великому значенні коефіцієнта заповнення, коли відбувається істотна взаємодія між частинками, цей підхід непридатний і систему необхідно розглядати як перколяційну (див., наприклад роботи [18, 19] та посилання в них).

- [1] К. Борен, Д. Хафмен. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами*. - М: Мир, 664 с. (1986).
- [2] А.Н. Лагарьков, А.К. Сарычев, В.Н. Кисель, Г. Тартаковский Сверхразрешение и усиление в метаматериалах // *УФН*, Т. 179, СС. 1018-1027 (2009).
- [3] А.В. Кильдишев, В.М. Шалаев Трансформационная оптика и метаматериалы // *УФН*, Т. 181, С. 59-70 (2011).
- [4] G.L. Carr, R.L. Henry, N.E. Russell, J.C. Garland, D.B. Tanner Anomalous far-infrared absorption in random small-particles composites // *Phys. Rev. B*, Vol. 24, P. 777-786 (1981).
- [5] Y.H. Kim, D.B. Tanner Far-infrared absorption by aluminum small particles // *Phys. Rev. B*, Vol. 39, P. 3585-3589 (1989).
- [6] R.A. Serota, V. Goodman Quantum Absorption in Small Metal Particles // *Mod. Phys. Lett. B*, Vol. 13, P. 969-976 (1999).
- [7] W.A. Curtin, N.W. Ashcroft Theory of far-infrared absorption in small-metal-particle-insulator composites // *Phys. Rev. B*, Vol. 31., P. 3287-3295 (1985).
- [8] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Электродинамика сплошных сред*. М.: Физматлит, 616 с. (2001).
- [9] V.V. Pogosov, V.P. Kurbatsky, E.V. Vasyutin Energetics of metal slabs and clusters: The rectangular-box model // *Phys. Rev. B*, Vol. 71, id. 195410 (2005).
- [10] M.C. Tringides, M. Jalochoowski, E. Bauer Quantum Size Effects in Metallic Nanostructures // *Phys. Today*, Vol. 60., P. 50-54 (2007).
- [11] В.П. Курбацкий, А.В. Коротун, В.В. Погосов, Е.В. Васютин Размерная зависимость коэффициента пропускания нанометровых металлических пленок в инфракрасном диапазоне // *ФТТ*, Т.50, С. 909-915 (2008).
- [12] V.P. Kurbatsky, V.V. Pogosov Optical conductivity of metal nanofilms and nanowires: The rectangular-box model // *Phys. Rev. B*, Vol. 81, id. 155404 (2010).
- [13] P.M. Tomchuk, N.I. Grigorichuk Optical and transport properties of spheroidal metal nanoparticles with account for the surface effect // *Phys. Rev. B*, Vol. 84, id. 085448 (2011).
- [14] E. Simanek Far-Infrared Absorption in Ultrafine Al Particles // *Phys. Rev. Lett*, Vol. 38., P. 1161-1163 (1977).
- [15] Л.Г. Гречко, О.Ю. Гришук, Л.Ю. Куницька Поверхневі моди малих частинок (НЧ) та матричних дисперсних систем (МДС) на їх основі // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, Т. 6., С. 775-784 (2008).
- [16] Л.Г. Гречко, О.Ю. Гришук, Л.Ю. Куницька, Л.Б. Герман, М.О. Ющенко Поглинання електромагнетного випромінення в матрично-дисперсних системах з багатошаровими кулястими включеннями // *Металлофиз. новейшие технол.*, Т. 6, С. 789 (2008).
- [17] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. *Физика твердого тела*. М.: Мир, Т. 1. С. 25 (1979).
- [18] В.В. Новиков, К.В. Войсичовски Частотные зависимости диэлектрических свойств композитов типа металл – диэлектрик // *ФТТ*, Т. 44, С.1963-1969 (2002).
- [19] А.П. Болтаев, Ф.А. Пудонин Аномально высокая низкочастотная эффективная диэлектрическая проницаемость в системе металлических nanoостровов // *ЖЭТФ*, Т. 134, С.587-594 (2008).

V.P. Kurbatskiy, A.V. Korotun, E.L. Zhavzharov, V.V. Pogosov

Optical Absorption in Metal Nanocomposites

Zaporizhzhya National Technical University, Zaporizhzhya, Ukraine, e-mail: vpogosov@zntu.edu.ua

The optical properties of metal nanoparticles in a dielectric matrix. To assess the quantum effects applied analytical expression for the dielectric function of the metal particle-parallelepiped. Calculated absorption coefficient for composites with particles of different metals in different matrices, and a comparison with experimental data.

Key words: Optical absorption; nanocomposite; dimensional quantization.