

UOT 537.876

**ЭФФЕКТИВНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СРЕДЫ
С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ****Р.А.КАРАМАЛИЕВ***Бакинский Государственный Университет**karamaliyev@yahoo.com*

На основе модели эффективной оптической среды исследовано взаимодействие электромагнитного излучения с композитной тонкой пленкой, представляющей собой прозрачную диэлектрическую матрицу с включениями металлических наночастиц. Найдены аналитические выражения для эффективных значений показателя преломления и коэффициента поглощения (зависящих от размера наночастицы). С помощью этих выражений проведен анализ процессов поглощения, отражения и пропускания оптического излучения в композитной пленке. Проанализировано влияние плазмонных резонансов металлических наночастиц на физические процессы, которые происходят в матричном композите.

Ключевые слова: оптические свойства, металлические наночастицы, композитная среда.

Известно, что металлические наноструктуры с нетривиальными оптическими свойствами издавна использовались в оптике. В качестве примеров можно указать на коллоидные взвеси частиц благородных металлов с размерами в несколько нанометров. Оптические свойства наночастиц благородных металлов, существенно отличаются как от характеристик массивных образцов, так и от характеристик отдельных атомов. Эти свойства связаны с коллективными колебаниями электронов проводимости вблизи поверхности частицы под действием электромагнитного излучения. Плазмонные резонансы наноразмерных металлических частиц приводят к формированию интенсивных полос поглощения в видимом диапазоне излучения. В настоящее время наночастицы благородных металлов с размерами в несколько нанометров нашли широкие применения в физике, химии, биологии, медицине и т. д. Эти применения металлических наночастиц связаны с их особыми оптическими свойствами такими как, большие сечения поглощения оптического излучения, селективный характер этого поглощения и высокая концентрация электромагнитной энергии вблизи наночастиц в области, много меньшей длины волны излучения [1-3]. Все эти перечисленные уникальные свойства металличе-

ских наноразмерных частиц стимулируют теоретические исследования оптических свойств нанокompозитных материалов.

Исследование особенностей распространения электромагнитных волн через композитные структуры является достаточно сложной аналитической и численной задачей. Поэтому при описании взаимодействия электромагнитного излучения с нанокompозитными средами в зависимости от формы, размеров, объемной доли наночастиц, а также материала стабилизирующей матрицы используются различные теории [4-7].

В настоящей статье в приближении теории Максвелла-Гарнета исследованы теоретически поглощение и отражение электромагнитного излучения композитной средой, представляющей собой прозрачную диэлектрическую матрицу с включениями металлических наночастиц с радиусом r намного меньшим по сравнению с длиной волны λ падающей на поверхность среды.

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Для моделирования диэлектрических функций гетерогенных материалов были развиты различные теории эффективной среды [4-7]. Среди них наиболее подходящей в рассматриваемом случае композитной среды, представляющей собой прозрачную диэлектрическую матрицу с включениями металлических наночастиц является теория Максвелла-Гарнета. Согласно этой теории эффективное значение комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала с сферическими металлическими включениями с объемным содержанием f выражается формулой, изложенной, в частности, в [2]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \frac{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1) + 2f(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1) - f(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \quad (1)$$

Здесь ε_1 и ε_2 – соответственно, диэлектрические проницаемости матричного материала покрытия и наполнителя; f – объемное содержание наполнителя. Как известно, комплексная эффективная диэлектрическая проницаемость ε композиционного материала имеет реальную ε' и мнимую ε'' части, которые связаны эффективными значениями показателя преломления n и коэффициентом экстинкции композитного материала χ :

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''; \varepsilon' = n^2 - \chi^2; \varepsilon'' = 2n\chi \quad (2)$$

Комплексную диэлектрическую проницаемость металлических наночастиц ε_2 также можно представить в виде $\varepsilon_2 = \varepsilon_2' - i\varepsilon_2''$. Здесь ε_2' и ε_2'' реальная и мнимая части диэлектрическую проницаемость металлических наночастиц, соответственно.

Согласно выбранной нами модели, конечные размеры металлической частицы приводят к увеличению скорости релаксации электронов проводимости [7]:

$$\gamma = \gamma_0 + v_F/r, \quad (3)$$

где γ_0 - скорость релаксации электронов в объеме металла, v_f - скорость соответствующей энергии Ферми, r - характерный радиус наночастицы вдоль направления электрического поля электромагнитной волны. Зависимость комплексной диэлектрической проницаемости наночастицы будем учитывать с помощью следующего выражения [7]:

$$\varepsilon_2(\omega, r) = \varepsilon_b(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (4)$$

где ω - частота электромагнитной волны, ω_p - плазменная частота, c - скорость света в вакууме, $\varepsilon(r \rightarrow \infty) = \varepsilon_b$ - диэлектрическая проницаемость металла, обусловленная вкладами решетки и связанных электронов.

Из формулы (1) находим реальную $\varepsilon'(\omega)$ и мнимую $\varepsilon''(\omega)$ части комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала с металлическими включениями:

$$\varepsilon' = \varepsilon_1 \left[1 + 3f \cdot \frac{(\varepsilon_2' - \varepsilon_1)(\varepsilon_2' + 2\varepsilon_1) + \varepsilon_2''^2}{(\varepsilon_2' + 2\varepsilon_1)^2 + \varepsilon_2''^2} \right] \quad (5)$$

$$\varepsilon'' = 9f \cdot \frac{\varepsilon_1^2 \varepsilon_2''}{(\varepsilon_2' + 2\varepsilon_1)^2 + \varepsilon_2''^2} \quad (6)$$

С помощью формул (5) и (6) можно определить эффективные значения показателя преломления n и экстинкции χ композитного материала для небольших значений концентраций f металлических наночастиц. Как видно из формул (5) и (6) реальная $\varepsilon'(\omega)$ и мнимая $\varepsilon''(\omega)$ части диэлектрической проницаемости нанокompозитного материала с металлическими включениями зависят от размера наночастицы согласно (3) и (4).

Теперь рассмотрим отражение плоскополяризованной световой волны с длиной λ падающей перпендикулярно из прозрачной среды 1 на плоскую поглощающую пленку с толщиной h из нанокompозитного ма-

териала 2 нанесенного на подложку 3 [8]. Показатели преломления этих сред равны n_1 , \hat{n} и n_3 , соответственно.

Показатель преломления \hat{n} нанокompозитного материала можно представить в виде [9]:

$$\hat{n} = n + i\chi, \quad (7)$$

где n - реальный показатель преломления пленки, а χ - экстинкция этой среды.

Зависимости показателя преломления n и экстинкция покрытия χ от размера наночастицы можно получить с помощью следующих формул:

$$n^2 = \frac{1}{2}(\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}) \quad (8)$$

$$\chi^2 = \frac{1}{2}(-\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}) \quad (9)$$

Как известно, энергетический коэффициент отражения для поглощающей композитной пленки можно представить в следующем виде [8]:

$$R = \frac{[\rho_{12} \exp(\chi\eta) - \rho_{23} \exp(-\chi\eta)]^2 + 2\rho_{12}\rho_{23}[1 + \cos(\varphi_{23} - \varphi_{12} + 2n\eta)]}{\exp(2\chi\eta) + \rho_{12}^2\rho_{23}^2 \exp(-2\chi\eta) + 2\rho_{12}\rho_{23} \cos(\varphi_{12} + \varphi_{23} + 2n\eta)}, \quad (10)$$

$$\text{где } \eta = \frac{2\pi h}{\lambda}, \quad \rho_{12} = \sqrt{\frac{(n_1 - n)^2 + \chi^2}{(n_1 + n)^2 + \chi^2}}, \quad \rho_{23} = \sqrt{\frac{(n - n_3)^2 + \chi^2}{(n + n_3)^2 + \chi^2}},$$

$$\varphi_{12} = \arctg \frac{2\chi n_1}{n^2 + \chi^2 - n_1^2}, \quad \varphi_{23} = \arctg \frac{2n_3 \chi}{n^2 + \chi^2 - n_3^2}, \quad (11)$$

Коэффициент пропускания T поглощающей композитной пленки равен [8]:

$$T = \frac{\tau_{12}^2 \tau_{23}^2 \exp(-2\chi\eta)}{\exp(2\chi\eta) + \rho_{12}^2\rho_{23}^2 \exp(-2\chi\eta) + 2\rho_{12}\rho_{23} \cos(\varphi_{12} + \varphi_{23} + 2n\eta)} \cdot \frac{n_3}{n_1}, \quad (12)$$

$$\text{где } \tau_{12}^2 = \frac{4n_1^2}{(n_1 + n)^2 + \chi^2}; \quad \tau_{23}^2 = \frac{4(n^2 + \chi^2)}{(n + n_3)^2 + \chi^2} \quad (13)$$

Формула для проведения расчета энергетического коэффициента поглощения рассматриваемой композитной пленки имеет вид [8]:

$$A = 1 - R - T \quad (14)$$

С помощью формул (10) – (14) с учетом (3) – (9) можно проанализировать отражение, поглощение и пропускание оптических волн нанокompозитными средами, содержащими сферические металлические наночастицы с радиусом r , намного меньшим длины волны λ падающего

излучения. Формулы (10), (12) и (14) при использовании дополняющих их соотношений позволяют провести расчеты для анализа зависимостей оптических свойств композитных покрытий от толщины слоя h , концентрации f и размера металлических наночастиц r , диэлектрической проницаемости окружающей среды (матрицы) ϵ_1 и длины волны падающего излучения λ . Ниже приведены результаты расчетов по этим формулам для некоторых характерных случаев.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчеты проведены для наночастиц серебра при длине волны падающего излучения $\lambda = 0,4$ мкм. Табличные данные для массивного серебра: $v_F = 1,4 \cdot 10^6$ м/с, $\hbar\gamma_0 = 0,02$ эВ, $\hbar\omega_p = 9,2$ эВ [10], спектральная зависимость макроскопической диэлектрической проницаемости $\epsilon_b(\omega)$ приведена в справочной литературе [11]. Для длины волны внешнего излучения $\lambda = 0,4$ мкм значение ϵ_b для массивного серебряного образца равно $-3,72 + 0,29i$. В этом случае комплексный показатель преломления серебряного образца равен $\hat{n} = 0,075 + 1,93i$.

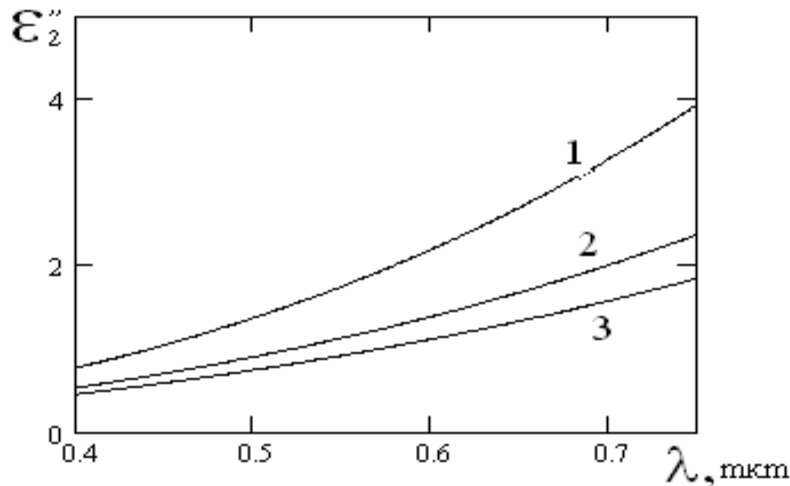


Рис.1. Зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ_2'' наночастиц серебра от длины волны оптического излучения при различных значениях радиусов частиц r : 1 – 5 нм; 2 – 10 нм; 3 – 15 нм.

Расчеты, проведенные с помощью формул (3) и (4), позволяют получить значения диэлектрической проницаемости ϵ_2 с учетом размеров серебряной частицы. Например, для длины волны внешнего излучения $\lambda = 0,4$ мкм получены следующие результаты: $\epsilon_2 = -3,68 + 0,81i$ - для сферической частицы $r = 5$ нм, $\epsilon_2 = -3,72 + 0,42i$ - для $r = 20$ нм, $\epsilon_2 = -3,72 + 0,36i$ - для $r = 40$ нм. Как видно из представленных резуль-

татов, поправка, учитывающая конечность размеров серебряной частицы, приводит, главным образом, к изменению мнимой части диэлектрической проницаемости ε_2 . Причем чем больше радиус металлической частицы, тем меньше мнимая часть диэлектрической проницаемости сферической частицы (Рис.1). Такое поведение диэлектрической проницаемости металлических частиц влияет на процессы взаимодействия оптических волн с нанокompозитной средой.

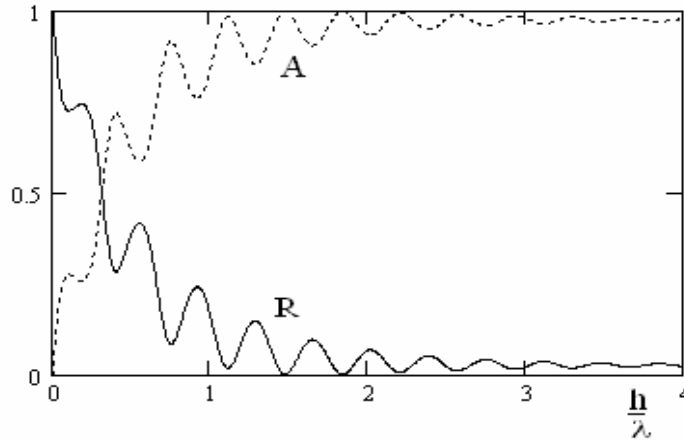


Рис.2. Зависимости модуля коэффициента отражения волны R и коэффициента поглощения A от толщины нанокompозитного слоя для излучения с длиной волны $\lambda = 0.4$ мкм. Наполнитель из серебра с радиусом частиц $r = 20$ нм и объемным содержанием $f = 1\%$. Матричное вещество покрытия с коэффициентом преломления $n_1 = 1.5$, подложка – идеальный металл.

Зависимости энергетических коэффициентов отражения волны R и поглощения A рассматриваемой композитной пленки от толщины нанокompозитного слоя в случае нормального падения излучения с длиной волны $\lambda = 0,4$ мкм при условии идеальной металлической подложки приведены на рис.2. Показатель преломления прозрачного матричного материала равен 1,5. При этом использованы оптические постоянные для наночастиц серебра с радиусом $r = 20$ нм и объемным содержанием $f = 1\%$. Из рисунка видно, что в этом случае энергетические коэффициенты отражения и поглощения в зависимости от толщины пленки осциллируя достигают своих предельных значений. Предельное значение энергетического коэффициента отражения определяется только френелевским коэффициентом отражения от первой границы. Это происходит после того, когда отражение от нижней поверхности практически не происходит. Анализ энергетических коэффициентов отражения и поглощения в зависимости от толщины пленки показывает наличие нулевых значений коэффициента отражения в зависимости от толщины пленки. Это означает, что композитная пленка обладает свойством селективного поглоще-

ния оптического излучения, т.е. функция $R(h)$ проходит через экстремальные значения. Физический смысл этого явления связан с интерференцией отраженных от двух поверхностей пленки волн. При безотражательном поглощении излучения $R=0$ и имеем $A=1$. Следовательно, для достижения максимальной эффективности поглощения оптической волны в этой системе выбор селективных параметров имеет принципиальное значение. Расчеты показывают, что характер представленных зависимостей зависит от радиуса и концентрации металлических частиц. Так с увеличением радиуса частиц селективная длина антиотражения увеличивается а с увеличением концентрации она уменьшается.. На рис.3 представлены зависимости коэффициента отражения волны R , коэффициента пропускания T и коэффициента поглощения рассматриваемой композитной пленки A от толщины нанокompозитного слоя в случае нормального падения волны с длиной $\lambda = 0,4$ мкм на поверхность пленки при условии прозрачной диэлектрической подложки. В отличие от случая с металлической подложкой теперь необходимо учесть также коэффициент пропускания пленки.

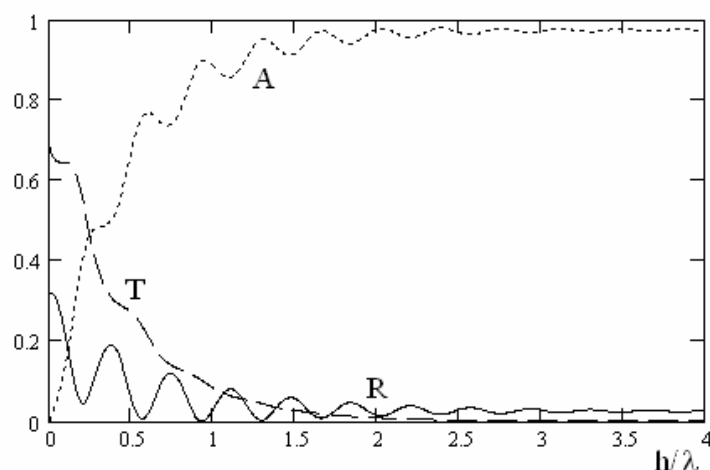


Рис.3. Зависимости модуля коэффициента отражения волны R , коэффициента пропускания T и коэффициента поглощения пленки A от толщины нанокompозитного слоя при условии прозрачной диэлектрической подложки для излучения с длиной волны $\lambda = 0.4$ мкм. Наполнитель из серебра с радиусом частиц $r = 20$ нм и объемным содержанием $f = 1$ %. Матричное вещество покрытия с коэффициентом преломления $n_1 = 1.5$, подложка - $n_3 = 3.6$.

Из рис. 3 видно, что и в случае с диэлектрической подложкой в тонких пленках на основе нанокompозитных сред энергетические коэффициенты отражения, поглощения и пропускания в зависимости от толщины пленки имеют осциллирующий характер. И в этом случае энергетический коэффициент отражения в зависимости от толщины пленки показывает

наличие нулевых значений для коэффициента отражения. Другими словами рассматриваемая система селективно отражает падающее на нее излучение. При безотражательном поглощении излучения имеем $R = 0$, $A = 1 - T$. С другой стороны, как видно из рис.3, из-за поглощения в пленке коэффициент пропускания T резко падает и, поэтому вся энергия падающего излучения поглощается. Следует отметить, что коэффициент поглощения композитного диэлектрического материала с металлическими частицами зависит также от формы и диэлектрической проницаемости матричного материала. Поэтому здесь имеются широкие возможности для выбора композитного материала с заданными оптическими параметрами.

Таким образом, применение нанокompозитных металлодиэлектрических материалов в современной наноэлектронике позволяет получить среды с заданными оптическими характеристиками. Изучение оптических характеристик наноструктурной диэлектрической пленки, содержащей металлические частицы, позволяет эффективно управлять ее поглощательной, пропускательной и отражательной способностями.

Автор выражает благодарность д. ф.-м. н. Измайлову А.Ч. за обсуждение данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оптика наноструктур / Под ред. А.В.Федорова, СПб. Недра, 2005, 329 с.
2. Gaponenko S.V. Introduction to Nanophotonics. Cambridge University Press, 2010, 480 p.
3. Prasad P., Nanophotonics, John Wiley & Sons, Inc, 2004, 418 p.
4. Виноградов А.П. Электродинамика композитных материалов. УРСС, М.: Наука, 2001, 208 с.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Мир, 1982, 624 с.
6. Bohren C.F., Huffman D.R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. New York: Wiley, 1983, 660 p.
7. Kreibitz U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters, Berlin: Springer, 1995, 221 p.
8. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970. 856 с.
9. Yeh P., Optical waves in layered media, New York, 1986. 406 p.
10. Моисеев С.Г. Оптические свойства композитной среды Максвелла-Гарнета с серебряными включениями несферической формы. // Известия ВУЗов, Физика, 2009, т.52, №11, с.7-12.
11. Palik E.D. Handbook of Optical Constants of Solids / Ed E.D.Palik – N.Y.: Academic, 1985, 703 p.

METAL NANOZƏRRƏCİKLİ MÜHİTİN EFFEKTİV OPTİK XASSƏLƏRİ

R.Ə.KƏRƏMƏLİYEV

XÜLASƏ

Effektiv optik mühit modeli əsasında metal nanohissəciklər qarışdırılmış şəffaf dielektrik matrisdən ibarət kompozit nazik təbəqə ilə elektromaqnit şüalanmasının qarşılıqlı təsiri tədqiq olunmuşdur. Sındırma əmsalı və udulma əmsalının effektiv optik qiymətləri üçün analitik ifadələr (nanozərrəciyin ölçüsündən asılı olan) alınmışdır. Bu ifadələrə əsasən optik

şüalanmanın belə dielektrik kompozit təbəqədə udulması, əks olunması və keçməsi prosesləri təhlil olunmuşdur. Matris kompozitdə baş verən fiziki proseslərə metal nanozərrəciklərin plazmon rezonanslarının təsiri araşdırılmışdır.

Açar sözlər: optik xassələr, metal nanozərrəciklər, kompozit mühit.

EFFECTIVE OPTICAL PROPERTIES OF MEDIUM WITH METAL NANOPARTICLES

R.A.KARAMALİYEV

SUMMARY

On the basis of the model of the effective optical medium, the interaction of electromagnetic radiation with the composite thin film representing a transparent dielectric matrix with inclusions of metal nanoparticles is investigated. Analytical expressions of effective quantities for the refraction index and absorption coefficient (depending on the nanoparticle size) are found. By means of these expressions, the analysis of the processes of absorption, reflection and transmission of optical radiation in a composite film is carried out. The influence of metal nanoparticle plasmon resonances on physical processes which occur in a matrix composite is analysed.

Key words: optical properties, metal nanoparticles, composite medium.

Поступила в редакцию: 14.05.2011 г.

Принято к печати: 17.06.2011 г.