

ОПТИЧНЕ ПОГЛИНАННЯ КОМПОЗИТІВ ІЗ ДВОШАРОВИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ

А. В. Коротун, А. О. Коваль, В. І. Рева

Запорізький національний технічний університет,
вул. Жуковського, 64, Запоріжжя, 69063, Україна

(Отримано 28 листопада 2018 р.; в остаточному вигляді — 18 лютого 2019 р.)

У статті проаналізовано оптичне поглинання композита “діелектрик–двошарова наночастинка”, що являє собою металеву кулю, вкриту шаром оксиду. Коефіцієнт поглинання нанокompозиту розраховано для частинок Аргентуму різного радіуса з різною товщиною оксидного шару, які перебувають у різних матрицях. Показано, що композити із наночастинками менших розмірів та більшою товщиною оксидного шару краще поглинають електромагнітне випромінювання. Установлено, що збільшення діелектричної проникності матриці призводить до зменшення коефіцієнта поглинання.

Ключові слова: метал-діелектричний нанокompозит, ефективне середовище, діелектрична функція, коефіцієнт поглинання.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.23.2603>

PACS number(s): 62.23.Pq, 78.67.An

I. ВСТУП

Метал-діелектричні нанокompозити з незвичайними оптичними властивостями широко застосовують у нанофотоніці й наноплазмоніці, зокрема, для створення структур, що мають від’ємний [1], надвеликий [2] або малий [3] показник заломлення та характеризуються селективним поглинанням або пропусканням оптичного випромінювання [4]. Для створення вказаних композитних матеріалів використовують несуче діелектричне середовище та введені в нього металеві частинки. Прикладами таких нанокompозитів є спеціальні радіопоглинальні матеріали (кермети), які використовують для покриття корпусів літальних апаратів за “стелс”-технологією [5], та склометалеві нанокompозити, що є елементами градієнтної оптики й фотоніки [6].

Оптичні характеристики метал-діелектричних нанокompозитів можуть суттєво відрізнятись від відповідних характеристик як матеріалу матриці, так і окремих частинок-включень і визначаються розміром, формою, впорядкованістю наночастинок, ступенем заповнення середовища, а також відношенням відстані між наночастинками до довжини хвилі падаючого випромінювання.

Незважаючи на велику кількість експериментальних (див., наприклад, [7, 8] та послання в них) і теоретичних [9] праць з цього питання та досить великий проміжок часу, впродовж якого досліджуються оптичні властивості метал-діелектричних композитів, не вдалося досягти більш-менш задовільної кореляції між експериментальними результатами й теоретичними розрахунками. Так, в експериментах отримано величини поглинання в далекому інфрачервоному діапазоні, які на декілька порядків перевищують передбачувані класичними теоріями, зокрема, теорією Мі.

Однією з причин істотної розбіжності теоретичних та експериментальних результатів може бути неврахування впливу оксидного шару, який утворився на поверхні металевих наночастинок. Тому дослідження поглинання електромагнітних хвиль нанокompозитом, що складається з метал-оксидних частинок, є актуальним.

Отже, метою роботи є розрахунок коефіцієнта поглинання композита з метал-оксидними наночастинками в межах теорії ефективного середовища з урахуванням розмірно-частотної залежності параметра втрати когерентності.

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ТА ОСНОВНІ СПІВВІДНОШЕННЯ

Вважатимемо, що композит складається з діелектрика (матриці), який характеризується проникністю ϵ_m , та двошарових наночастинок. Під час дослідження оптичних властивостей таких гетерогенних систем використовують різноманітні теорії ефективного середовища [10–12]. Для розрідженого композита ($\beta \ll 1$, де β — об’ємний вміст включень), що містить сферичні наночастинки, комплексна діелектрична функція задається співвідношенням Максвелл–Гарнетт:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_m \left[1 + \frac{3\beta (\epsilon_{\text{coated sphere}} - \epsilon_m)}{2\epsilon_m + \epsilon_{\text{coated sphere}}} \right], \quad (1)$$

де $\epsilon_{\text{coated sphere}}$ — діелектрична функція металевої сфери, вкритої шаром оксиду товщиною t , визначається виразом [13]:

$$\epsilon_{\text{coated sphere}} = \epsilon_{\text{oxide}} \frac{2Q^3 (\epsilon_{\text{metal}} - \epsilon_{\text{oxide}}) + (2\epsilon_{\text{oxide}} + \epsilon_{\text{metal}})}{(2\epsilon_{\text{oxide}} + \epsilon_{\text{metal}}) - Q^3 (\epsilon_{\text{metal}} - \epsilon_{\text{oxide}})}, \quad (2)$$



де $Q = 1 - q$ ($q = t/R \ll 1$), R — загальний радіус сфери, включаючи покриття.

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{metal}}(\omega) &= \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \\ &= \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}. \end{aligned} \quad (3)$$

Діелектрична функція металевої наночастинки описується виразом Друде:

Тут ϵ_∞ — статична діелектрична проникність металу; ω_p — плазмова частота; τ — час релаксації. Тоді

$$\epsilon_{\text{coated sphere}} = \epsilon_{\text{oxide}} \frac{2Q^3(\epsilon_1 + i\epsilon_2 - \epsilon_{\text{oxide}}) + (2\epsilon_{\text{oxide}} + \epsilon_1 + i\epsilon_2)}{(2\epsilon_{\text{oxide}} + \epsilon_1 + i\epsilon_2) - Q^3(\epsilon_1 + i\epsilon_2 - \epsilon_{\text{oxide}})}. \quad (4)$$

Перетворюючи окремо знаменник і чисельник виразу (4) для діелектричної металевої наночастинки, вкритої шаром оксиду, матимемо

$$\epsilon_{\text{coated sphere}} = \text{Re } \epsilon_{\text{coated sphere}} + i \text{Im } \epsilon_{\text{coated sphere}} \quad (5)$$

або окремо для її дійсної та уявної частин

$$\text{Re } \epsilon_{\text{coated sphere}} = \epsilon_{\text{oxide}} \frac{(1-Q^3)(1+2Q^3)(\epsilon_1^2 - \epsilon_2^2) + [4(1+Q^6) + Q^3]\epsilon_1 \epsilon_{\text{oxide}} + 2(1-Q^3)(2+Q^3)\epsilon_{\text{oxide}}^2}{[(2+Q^3)\epsilon_{\text{oxide}} + (1-Q^3)\epsilon_1]^2 + (1-Q^3)^2 \epsilon_2^2}; \quad (6)$$

$$\text{Im } \epsilon_{\text{coated sphere}} = \frac{9Q^3 \epsilon_2 \epsilon_{\text{oxide}}^2}{[(2+Q^3)\epsilon_{\text{oxide}} + (1-Q^3)\epsilon_1]^2 + (1-Q^3)^2 \epsilon_2^2}. \quad (7)$$

У першому порядку за малим параметром q матимемо:

$$\begin{aligned} \text{Re } \epsilon_{\text{coated sphere}} &\cong 9\epsilon_1 \left[1 + \left(2 \frac{\epsilon_{\text{oxide}}}{\epsilon_1} - \frac{\epsilon_2^2}{\epsilon_1 \epsilon_{\text{oxide}}} - 2 - \frac{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}{\epsilon_{\text{oxide}}^2} - \frac{6\epsilon_1}{\epsilon_{\text{oxide}}} \right) q \right]; \\ \text{Im } \epsilon_{\text{coated sphere}} &\cong 3\epsilon_2 \left[1 - \left(2 + \frac{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 + 6\epsilon_1 \epsilon_{\text{oxide}}}{\epsilon_{\text{oxide}}^2} \right) q \right] \end{aligned} \quad (8)$$

або виражаючи через частоту

$$\begin{aligned} \text{Re } \epsilon_{\text{coated sphere}} &= 9 \left\{ \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + \left[2\epsilon_{\text{oxide}} - 2 \left(\epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{\epsilon_{\text{oxide}}} \left(\frac{\omega_p^4 \tau^2}{\omega^2 (1 + \omega^2 \tau^2)^2} + 6 \left(\epsilon_\infty^2 - 2 \frac{\omega_p^2 \tau^2 \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\omega_p^4 \tau^4}{(1 + \omega^2 \tau^2)^2} \right) \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{\epsilon_{\text{oxide}}^2} \left(\epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \left(\epsilon_\infty^2 - 2 \frac{\omega_p^2 \tau^2 \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\omega_p^4 \tau^4}{(1 + \omega^2 \tau^2)^2} + \frac{\omega_p^4 \tau^2}{\omega^2 (1 + \omega^2 \tau^2)^2} \right) \right] q \right\}; \end{aligned} \quad (9)$$

$\text{Im } \epsilon_{\text{coated sphere}}$

$$= \frac{3\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \left[1 - \left(2 + \frac{1}{\epsilon_{\text{oxide}}^2} \left(\left(\epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right)^2 + \frac{\omega_p^4 \tau^2}{\omega^2 (1 + \omega^2 \tau^2)^2} + 6\epsilon_{\text{oxide}} \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \right) \right) q \right]. \quad (10)$$

Зазначимо, що дані для часу релаксації можуть значно відрізнятися завдяки наявності домішок і дефектів структури в зразках. Але основною причиною відмінності часу релаксації в металевих наночастинках, що перебувають у діелектричній матриці, є роз-

мірні ефекти. Справді, якщо характерні розміри металевих наночастинок менші, ніж довжина вільного пробігу електронів у масивному зразку металу, то, крім розсіяння електронів на фонах, домішках тощо, додається розсіяння на межах наночастинок. У

цьому випадку у формули (9), (10) для діелектричної функції замість τ входить τ_{eff} , яке залежить від характерного середнього радіуса металевих включень r :

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{1}{\tau} + \mathcal{A} \frac{v_F}{r}, \quad (11)$$

де \mathcal{A} — ефективний параметр, який описує ступінь втрати когерентності під час розсіяння електрона на поверхні і залежить від форми та розміру включень.

З виразу (11) випливає, що внесок другого доданка тим більший, чим менші розміри металевих включень. Так, для частинок із розмірами близько $10 \div 100$ нм другий доданок може стати істотно більшим за перший і тоді

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} \cong \mathcal{A} \frac{v_F}{r}. \quad (12)$$

У роботах [14,15] для опису кінетичного підходу під час опису процесів розсіяння на поверхні та в об'ємі

металевих наночастинок отримано точний вираз для \mathcal{A} :

$$\mathcal{A} = \frac{1}{4} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \left[1 - \frac{2\nu_s}{\omega} \sin \frac{\omega}{\nu_s} + \frac{2\nu_s^2}{\omega^2} \left(1 - \cos \frac{\omega}{\nu_s} \right) \right], \quad (13)$$

де $\nu_s = v_F/2r$.

Зазначимо, що для наночастинок у вакуумі ($\epsilon_m = 1$) за умови $\omega \rightarrow \omega_p/\sqrt{1+2\epsilon_m}$ і $\nu_s \ll \omega$ з виразу (13) випливає відомий результат $\mathcal{A} = 3/4$ [14].

Співвідношення для розрахунку коефіцієнта поглинання має вигляд

$$\eta(\omega) = \frac{2\omega}{c\sqrt{\epsilon_m}} \sqrt{\frac{-\text{Re } \epsilon_{\text{eff}} + \sqrt{(\text{Re } \epsilon_{\text{eff}})^2 + (\text{Im } \epsilon_{\text{eff}})^2}}{2}}, \quad (14)$$

де

$$\text{Re } \epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_m \left[1 + 3\beta \frac{(\text{Re } \epsilon_{\text{coated sphere}})^2 + (\text{Im } \epsilon_{\text{coated sphere}})^2 - 2\epsilon_m^2 + \epsilon_m \text{Re } \epsilon_{\text{coated sphere}}}{(2\epsilon_m + \text{Re } \epsilon_{\text{coated sphere}})^2 + (\text{Im } \epsilon_{\text{coated sphere}})^2} \right]; \quad (15)$$

$$\text{Im } \epsilon_{\text{eff}} = 9\beta \epsilon_m^2 \frac{\text{Im } \epsilon_{\text{coated sphere}}}{(2\epsilon_m + \text{Re } \epsilon_{\text{coated sphere}})^2 + (\text{Im } \epsilon_{\text{coated sphere}})^2} \quad (16)$$

— дійсна та уявна частини “ефективної” діелектричної функції нанокompозита.

III. РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати розрахунків коефіцієнта поглинання метал-діелектричних нанокompозитів наведено на рис. 1. Обчислення проведено для нанорозмірних частинок Ag різних розмірів із різною товщиною оксидного шару та в різних діелектричних середовищах. Такий вибір зумовлено широким використанням систем на основі Ag у нанолазмоніці [16]. Параметри для розрахунків наведені в табл. 1 і 2.

r_s/a_0	$\tau, 10^{-15}\text{c}$	$\hbar\omega_p, \text{eV}$	$\nu_F, 10^6 \text{ м/с}$	ϵ_{oxide}
3.02	4.0	9.166	1.448	8.8

Таблиця 1. Параметри Аргентуму.

Матриця	Ag	тефлон	KCl
ϵ_m	1.7	2.3	4.64

Таблиця 2. Значення діелектричної проникності матриці.

На рис. 1, а показано частотні залежності коефіцієнта поглинання композита з частинками різних розмірів ($R = 10, 20, 30$ нм) за однакової товщини оксидного шару ($t = 1$ нм) у середовищі KCl

($\epsilon_m = 4.64$). Вказані залежності мають яскраво виражені максимуми за значень енергії падаючих фотонів $\hbar\omega \simeq 2 \div 3$ eV для метал-оксидних включень різних розмірів. Причому зі збільшенням радіуса частинки-включення напівширина максимуму $\eta(\hbar\omega)$ зменшується. Крім того, для всіх частот коефіцієнт поглинання більший для частинок меншого радіуса. Частотні залежності коефіцієнта поглинання у частинках із радіусом $R = 20$ нм за різної товщини оксидного шару, що наявне у твердому аргоні, продемонстровано на рис. 1, б. Вказані криві також якісно подібні, але їхній максимуми зміщуються в червоний бік спектра, а абсолютні значення — зростають зі збільшенням товщини оксидного шару. Це пов'язане зі збільшенням внеску поверхневого розсіювання за зменшення радіуса наночастинок.

На рис. 1, в зображено залежності $\eta(\hbar\omega)$ для композита з частинками радіусом $R = 10$ нм за товщини оксидного шару $t = 1$ нм у різних діелектричних матрицях. Криві на цьому рисунку якісно подібні, проте зі збільшенням діелектричної проникності матриці відбувається зсув максимуму в червоний бік спектра, а його абсолютна величина зменшується. Така поведінка кривих пояснюється послабленням взаємодії електромагнітної хвилі з електронами провідності металевого “ядра” за збільшення діелектричної проникності матриці.

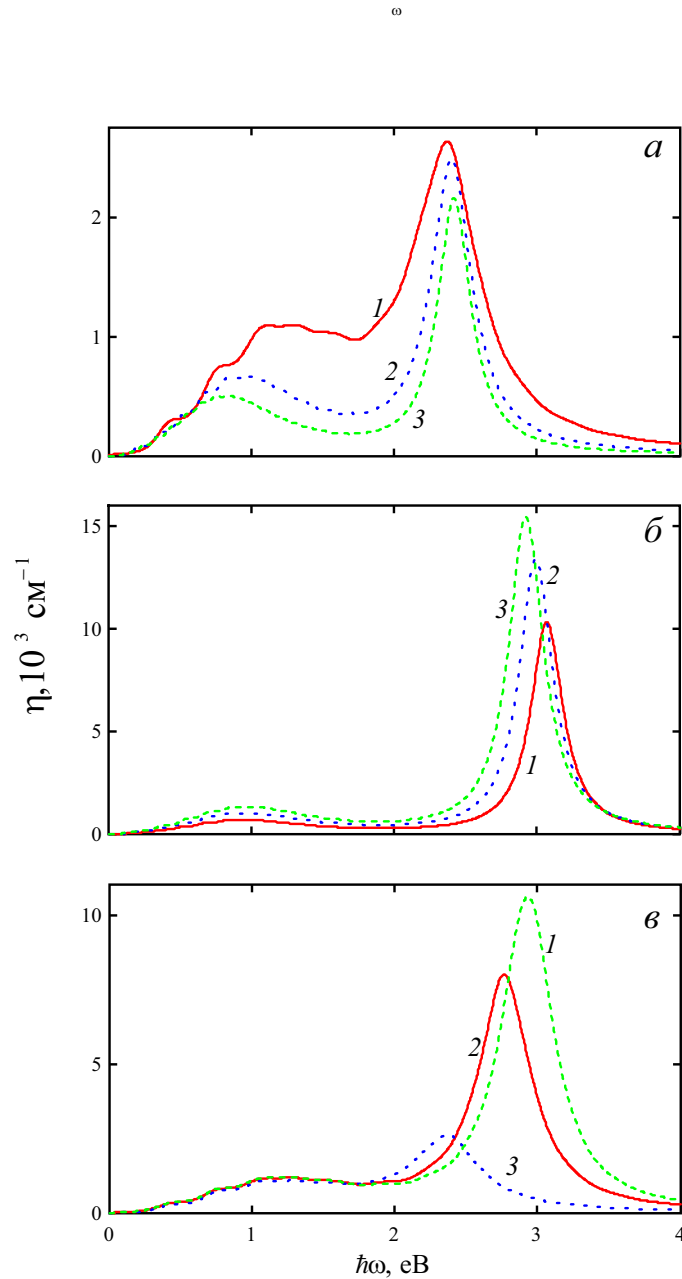


Рис. 1. Частотні залежності коефіцієнта поглинання нанокompозиту при варіації: *a* – радіусу метал-оксидного включення (1 – $R = 10$ нм; 2 – $R = 20$ нм; 3 – $R = 30$ нм); *б* – товщини оксиду (1 – $t = 1$ нм; 2 – $t = 1,5$ нм; 3 – $t = 2$ нм); *в* – діелектричної проникності матриці (1 – твердий аргон; 2 – тефлон; 3 – KCl)

IV. ВИСНОВКИ

В статті одержано співвідношення для дійсної та уявної частин діелектричної функції і коефіцієнта поглинання композита з двошаровими наночастинками.

Установлено, що зменшення радіуса метал-оксидних наночастинок приводить до збільшення коефіцієнта поглинання та напівширини максимуму залежності $\eta(\hbar\omega)$ за рахунок збільшення внеску поверхневого “механізму” у процеси розсіювання.

Продемонстровано, що зростання товщини оксиду викликає збільшення поглинання з одночасним зменшенням максимумів у ділянці менших частот унаслідок зменшення вмісту металевої фракції.

Показано, що зі збільшенням відносної діелектричної проникності матричного середовища відбувається “червоний” зсув максимуму та зменшення його абсолютної величини, зумовлений послабленням взаємодії електромагнітної хвилі з носіями заряду в металевих частинках.

- [1] H.-K. Yuan *et al.*, *Opt. Expr.* **15**, 1076 (2007); <https://doi.org/10.1364/OE.15.001076>.
- [2] J. T. Shen, P. B. Catrysse, S. Fan, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 197401 (2005); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.197401>.
- [3] S.V. Sukhov, *Quant. Electron.* **35**, 741 (2005); <https://doi.org/10.1070/QE2005v035n08ABEH003833>.
- [4] I. E. Protsenko, O. A. Zaimidoroga, V. N. Samoilov, *J. Opt. A* **9**, 363 (2007); <https://doi.org/10.1088/1464-4258/9/4/009>.
- [5] A. H. Лагарьков, М. А. Погосян, *Вест. Рос. акад. наук* **73**, 779 (2003);
- [6] D. T. Moore, *Appl. Opt.* **19**, 1035 (1980); <https://doi.org/10.1364/AO.19.001035>.
- [7] R. D. Averitt, S. L. Westcott, N. J. Halas, *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 1824 (1999); <https://doi.org/10.1364/JOSAB.16.001824>.
- [8] S. J. Oldenburg, J. B. Jackson, S. L. Westcott, N. J. Halas, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2897 (1999); <https://doi.org/10.1063/1.125183>.
- [9] R. A. Serota, B. Goodman, *Mod. Phys. Lett. B* **13**, 649 (1999); <https://doi.org/10.1142/S0217984999000828>.
- [10] А. П. Виноградов, *Электродинамика композитных материалов* (Эдиториал УРСС, Москва, 2001).
- [11] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, New York, 1983); <https://doi.org/10.1002/9783527618156>.
- [12] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, Berlin, 1995); <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09109-8>.
- [13] D. M. Wood, N. W. Ashcroft, *Phyl. Mag.* **35**, 269 (1977); <https://doi.org/10.1080/14786437708237052>.
- [14] N. I. Grigorchuk, P. M. Tomchuk, *Phys. Rev. B* **84**, 085448 (2011); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.085448>.
- [15] P. M. Tomchuk, D. V. Butenko, *Ukr. J. Phys.* **60**, 1042 (2015); <https://doi.org/10.15407/ujpe60.10.1042>.
- [16] J. M. J. Santillán, L. B. Scaffardi, D. C. Schinca, *J. Phys. D* **44**, 105104 (2011); <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/10/105104>.

OPTICAL ABSORPTION OF COMPOSITE WITH BILAYER NANOPARTICLES

A. V. Korotun, A. O. Koval', V. I. Reva

Zaporizhia National Technical University, Zhukovsky Str. 64, 69063 Zaporizhia, Ukraine

Investigation of the optical properties of metal-oxide nanoparticle composites is of vital interest as a result of their extensive use in engineering. The optical characteristics of such a composite differ significantly from those of metal nanoparticles and matrix. In addition, there is a significant difference between the theoretical and experimental results for the magnitude of absorption in the far infrared range.

In this work, the optical absorption of the composite "dielectric-two-layer nanoparticle" is analyzed, which is a metal ball coated with a layer of oxide and placed in a dielectric medium. Approximate formulas are obtained for the case of a metallic nanoparticle covered with a thin layer of oxide. The absorption coefficient of the nanocomposite is calculated for Argentum particles of different radii with different thickness of the oxide layer, which are in different matrices. Calculations are made for the case when the effective relaxation time depends on the geometric dimensions of the two-layer nanoparticle. It has been shown that with a decrease of the particle radius there is an increase in the contribution of the surface scattering. It has been shown that a composite with nanoparticles of smaller sizes and with a larger thickness of the oxide layer absorbs electromagnetic radiation better. It has been established that an increase in the dielectric constant of the matrix leads to a decrease in the absorption coefficient, which is due to the weakening of the interaction of the electromagnetic wave with the conduction electrons of the metal core.