

01:07

## О влиянии квантования электронного спектра малых металлических частиц на оптическое поглощение в композитах

© В.П. Курбацкий, А.В. Коротун, В.В. Погосов

Запорожский национальный технический университет,  
69063 Запорожье, Украина  
e-mail: vpogosov@zntu.edu.ua

(Поступило в Редакцию 29 ноября 2011 г.)

Исследованы оптические свойства системы металлических наночастиц в диэлектрической матрице. Для оценки квантовых эффектов использовано аналитическое выражение для диэлектрической функции металлической частицы в форме параллелепипеда. Рассчитан коэффициент поглощения композитов с частицами разных металлов в различных матрицах и проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными.

### Введение

Оптические исследования, необходимые для разработки эффективных покрытий, традиционно являются одним из прямых способов изучения свойств частиц малых размеров, характеристики которых определяют поведение дисперсных сред [1]. Возможная область применения композитных материалов связывается с их использованием в качестве оптических элементов, таких как поляризаторы, призмы, линзы. Свойства подобных искусственных сред могут настраиваться соответствующим выбором материалов, геометрией включений, их концентрацией [2,3]. Однако такое применение композитных сред ограничивается возникающим из-за наличия металлических включений поглощением электромагнитного излучения.

В работах [4,5] измерены коэффициенты поглощения ряда монодисперсных систем частиц Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag, Pd и Au в диэлектрических матрицах (нанокомпозитов) с различным значением коэффициента заполнения. Поскольку частицы были достаточно большими, для объяснения экспериментальных результатов использовались классическая электродинамика и полуэмпирические модели с применением подгоночных параметров [4–6]. Недостаточно исследованным остается вопрос о влиянии квантования электронного спектра на коэффициент поглощения η ансамбля малых металлических частиц. Так, в работе [7] существование локальных максимумов поглощения в композитах на основе CdS, Ag и Fe, по мнению автора, обусловлено именно размерным квантованием.

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

### 1. Взаимодействие электромагнитного излучения с наночастицами

Теория Ми описывает оптические свойства изолированной сферической частицы путем представления

волны, рассеянной от сферы радиуса  $R$  (малого по сравнению с длиной волны  $\lambda$  падающего света), в виде разложения по мультиполям, амплитуды которых зависят только от  $R$  (параметр разложения  $qR = 2\pi R/\lambda \ll 1$ ,  $q$  — волновое число), диэлектрических постоянных сферы  $\epsilon$  и матрицы  $\epsilon_m$  (см., например, [1]). Для малых немагнитных частиц значение имеют только первые члены разложения, которые определяются электрической  $\alpha_e$  и магнитной  $\alpha_m$  поляризуемостями. В модельном случае „композита“ ( $\epsilon_m = 1$ )

$$\alpha_e = R^3 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}, \quad \alpha_m = (qR)^2 \frac{R^3}{30} (\epsilon - 1). \quad (1)$$

Для разреженной системы применима теория Максвелл–Гарнетт (МГ), результатом которой являются следующие выражения для диэлектрической  $\epsilon_c$  и магнитной  $\mu_c$  постоянных „композита“ [8]:

$$\epsilon_c = \frac{1 + 2Z_e}{1 - Z_e}, \quad \mu_c = \frac{1 + 2Z_m}{1 - Z_m}, \quad (2)$$

где

$$Z_e = \beta \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}, \quad Z_m = \beta \frac{(qR)^2}{30} (\epsilon - 1) \quad (3)$$

и  $\beta$  — коэффициент заполнения объема  $\Omega$  частицами числом  $N$ , так что  $3Z_e E/4\pi$  и  $3Z_m H/4\pi$  — это соответственно электрический и магнитный дипольные моменты металлических частиц в единице объема „композита“ ( $\beta = (N/\Omega)(4\pi R^3/3) \ll 1$ ,  $E$  и  $H$  — напряженности электрического и магнитных полей). Учет частотной дисперсии осуществляется заменой диэлектрической постоянной частицы на ее комплексную диэлектрическую функцию ( $\epsilon = \text{Re } \epsilon + i \text{Im } \epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ).

Вдали от плазмонного резонанса в рамках теории Друде

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

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2 \omega^2}{\omega^4 + \omega^2 \tau_{\text{eff}}^{-2}}, \quad \epsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \omega}{\tau_{\text{eff}} (\omega^4 + \omega^2 \tau_{\text{eff}}^{-2})}. \quad (5)$$

Воспользовавшись диффузным приближением, определяем эффективную частоту столкновений электронов в частице как

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

где  $\tau_0$  и  $v_F$  — время свободного пробега и скорость фермиевских электронов в трехмерном (3D)-металле,  $\omega_p^2 \equiv 4\pi\bar{n}e^2/m_e$  — плазменная частота,  $\bar{n} \equiv (4\pi r_s^3/3)^{-1}$  — концентрация электронов,  $r_s$  — среднее расстояние между электронами (для трехвалентного Al, одновалентных Ag и Au в боровских радиусах  $r_s = 2.03, 3.02$  и  $3.01$  соответственно).

После преобразований с использованием формул (2) и (3) получаем выражения для действительной и мнимой частей диэлектрической и магнитной функций „композита“.

$\text{Re } \epsilon_c =$

$$\frac{2(2 - \beta - \beta^2) + (4 + \beta + 4\beta^2)\epsilon_1 + (1 + \beta - \beta^2)\{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2\}}{\{2 + \beta + (1 - \beta)\epsilon_1\}^2 + (1 - \beta)^2\epsilon_2^2}, \quad (6)$$

$$\text{Im } \epsilon_c = \frac{9\beta\epsilon_2}{\{2 + \beta + (1 - \beta)\epsilon_1\}^2 + (1 - \beta)^2\epsilon_2^2}, \quad (7)$$

$$\text{Re } \mu_c = \frac{900 + 30\beta(qR)^2(\epsilon_1 - 1) - 2\beta^2(qR)^4\epsilon_2^2}{\{30 - \beta(qR)^2(\epsilon_1 - 1)\}^2 + \beta^2(qR)^4\epsilon_2^2}, \quad (8)$$

$$\text{Im } \mu_c = \frac{90\beta(qR)^2\epsilon_2}{\{30 - \beta(qR)^2(\epsilon_1 - 1)\}^2 + \beta^2(qR)^4\epsilon_2^2}. \quad (9)$$

Диэлектрические свойства немагнитной матрицы для разреженной системы частиц могут быть учтены [9] с помощью соотношения

$$\epsilon_c = \epsilon_m + \frac{3(\epsilon - \epsilon_m)\epsilon_m}{2\epsilon_m + \epsilon} \beta. \quad (10)$$

Простые преобразования вместо формул (6) и (7) приводят к выражениям для реалистического композита

$$\text{Re } \epsilon_c = \epsilon_m + \frac{3\beta\epsilon_1\epsilon_m(2\epsilon_m + \epsilon_1) + \epsilon_m\epsilon_2^2}{(2\epsilon_m + \epsilon_1)^2 + \epsilon_2^2} + O(\beta^2), \quad (11)$$

$$\text{Im } \epsilon_c = \frac{3\beta\epsilon_2\epsilon_m[(2\epsilon_m + \epsilon_1) - \epsilon_m\epsilon_2]}{(2\epsilon_m + \epsilon_1)^2 + \epsilon_2^2} + O(\beta^2). \quad (12)$$

При расчете будем полагать, что диэлектрическая проницаемость среды  $\epsilon_m$  является действительной величиной и не зависит от частоты. Это справедливо для далекой инфракрасной области спектра.

Коэффициент поглощения

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

определяет ослабление интенсивности  $I_0$  электромагнитной волны ( $I = I_0 e^{-\eta d}$ ), проходящей через слой композита толщиной  $d$ .

## 2. Эффект квантования

Для оценки влияния квантования спектра электронов в частице на оптическое поглощение композита, как и в работе [8], ограничимся модельным случаем частиц-параллелепипедов. Будем считать, что электроны проводимости заключены в потенциальном ящике, форма которого повторяет форму частицы. Меньший размер  $L$  ящика сравним по порядку величины с фермиевской длиной волны электрона в металле ( $\sim 0.5$  nm), а другие размеры ящика много больше  $L$ . Энергию Ферми  $\epsilon_F(L)$  определяем путем подсчета числа занятых электронных состояний в частице с учетом размерного квантования [10–12].

В работе [12] определен отклик  $2D$ - и  $1D$ -электронных систем на падающую плоскую монохроматическую волну  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}$ , которая рассматривается как возмущение, и рассчитаны соответствующие диэлектрические функции.

Упрощая полученный в [12] результат, для случая бесконечно глубокого потенциального ящика имеем

$$\epsilon_1 = 1 + \left(\frac{4}{\pi}\right)^4 \frac{L}{a_0} \mathfrak{F}_-, \quad \epsilon_2 = \left(\frac{4}{\pi}\right)^4 \frac{L}{a_0} \frac{\Gamma}{x} \mathfrak{F}_+, \quad (14)$$

$$\mathfrak{F}_{\mp} = \sum_{m=1}^{m_F} m^2 (\mu_F^2 - m^2)$$

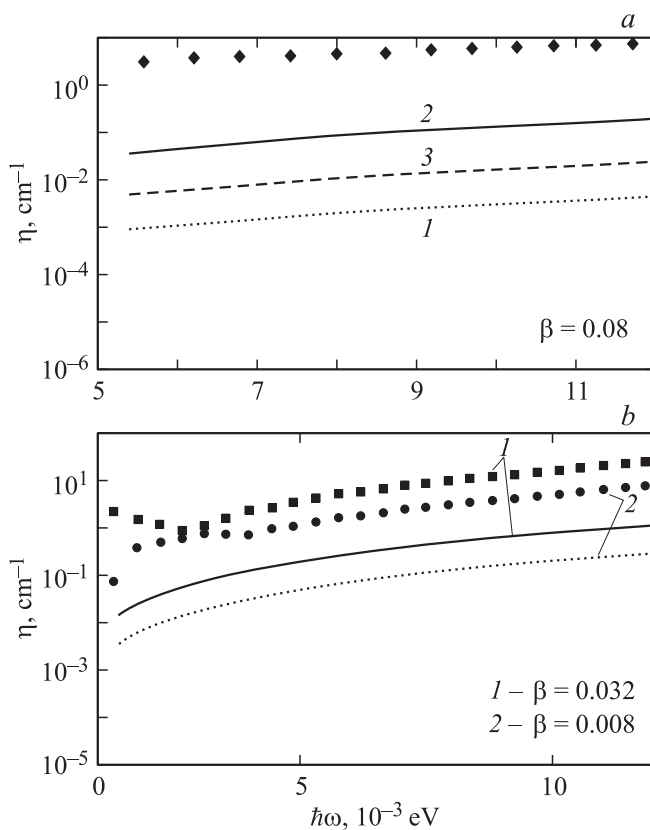
$$\times \sum_{m'=1}^{\infty} \frac{m'^2 \{1 - (-1)^{m+m'}\} \{(m'^2 - m^2)^2 \mp x^2 \mp \Gamma^2\}}{(m'^2 - m^2)^3 \{((m'^2 - m^2)^2 - x^2 + \Gamma^2)^2 + 4x^2\Gamma^2\}}, \quad (15)$$

где  $a_0$  — радиус Бора,  $x = \omega/\omega_L$ ,  $\omega_L = \pi^2 \hbar (2m_e L)^{-1}$ ,  $\mu_F = L(2m_e \epsilon_F)^{1/2}/(\pi \hbar)$ ,  $\Gamma = (\omega_L \tau_{\text{eff}})^{-1}$  — ширина линии,  $m_F$  — номер верхнего заполненного уровня размерного квантования, соответствующий поверхности Ферми,  $m$  и  $m'$  — номера уровней, между которыми происходят переходы.

Используя выражения (8), (9) и (11)–(15) в качестве рабочих, оценим поглощение композита, состоящего из моночастиц.

## 3. Результаты вычислений и их обсуждение

На рис. 1, *a* приведены частотные зависимости коэффициента поглощения, рассчитанные в электрическом и магнитном дипольных приближениях (кривая 2) по формулам (8), (9), (11) и (12) классической теории. В нашей модели свойства металлов задаются только параметрами  $r_s$  и  $\tau_0$ . Отличие значений на кривой 1 и экспериментальных значений составляет примерно 4 порядка. Учет вихревых токов (за них отвечают выражения (8) и (9)) позволяет улучшить на 2 порядка согласие с экспериментом. При  $R \approx 2$  nm роль дипольного электрического и магнитного поглощений примерно одинакова. Следующий шаг — учет квантовых эффектов.



**Рис. 1.** Частотные зависимости коэффициента поглощения композита (частицы Al в матрице KCl,  $\epsilon_m = 4.64$ ): *a* — сферические частицы радиусом  $R = 10.3$  nm (*1* — электрическое дипольное приближение, *2* — электрическое и магнитное дипольное приближения, *3* — электрическое дипольное приближение с учетом квантования), *b* — с учетом квантования спектра в частицах-параллелепипедах с  $L = 18.3$  nm и разным объемным содержанием  $\beta$ . Точки — экспериментальные значения [5].

Используя метод работы [10], исследована размерная зависимость энергии Ферми. На рис. 2 приведены результаты расчета  $\epsilon_F(L)$ , приведенной к значению  $\epsilon_F^0 = (\hbar^2/2m_e)(3\pi^2\pi)^{2/3}$  для 3D металла. Эта зависимость в целом хорошо согласуется с экспериментальной зависимостью [13]. Во всем диапазоне размеров соблюдается неравенство  $\epsilon_F/\epsilon_F^0 > 1$ . Амплитуды наибольших осцилляций энергии Ферми примерно 0.1–0.2 eV. Сравнивая зависимости для различных металлов, легко увидеть, что все отличия определяются значениями  $r_s$ . У алюминия значения  $r_s$  наименьшие, величина осцилляций энергии Ферми наибольшая, а период осцилляций наименьший, причем положение зубцов смещено влево.

Для оценки влияния размерных эффектов на поглощение нанокompозита использовались формулы (13)–(15). Предполагалось, что частицы включения имеют форму параллелепипеда с меньшим характерным размером  $L \approx R$  (здесь  $R$  — радиус „эквивалентной“ сферической частицы, для которой справедлива теория МГ). Поскольку форма частиц несферическая, расчеты в данной ком-

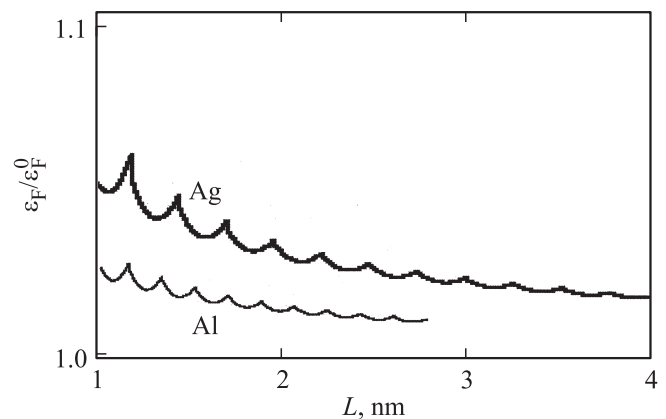
бинированной модели следует рассматривать как оценки влияния квантования на поглощение в композитах.

Вначале проведен расчет с  $L = 10.3$  nm, для которого квантование пренебрежимо мало (рис. 3, *a*, кривая 3). Это дает возможность оценить роль геометрического фактора в классическом случае. Его влияние сдвигает на порядок величины кривую поглощения, однако частотное поведение хорошо воспроизводится. Для частицы сферической формы кривые *1* и *3* должны совпадать.

На рис. 1, *b* результаты вычислений сопоставляются с экспериментальными данными по поглощению в композитах с разным коэффициентом заполнения  $\beta$  частиц Al, „эффективный“ размер которых 18.3 nm [5]. Общий характер частотной зависимости коэффициента поглощения  $\eta \propto \omega^2$ , следующий из данного приближения, наблюдается и в эксперименте. Отличие по величине между расчетными и экспериментальными значениями можно объяснить приближениями модели — формой частиц [14], их одинаковыми размерами, а также, возможно, наличием оксида на поверхности металлических частиц [5,15].

Согласие теории и эксперимента может быть улучшено: корректным учетом 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 расчетным (такая оценка сделана в [12]), уточнением механизма поглощения в частице, обусловленного рассеянием электронов на ее поверхности.

На рис. 3, *a* приведены результаты вычислений для композита с частицами Al. При  $L = 2$  nm ярко выражены пики на частотной зависимости коэффициента поглощения, связанные с размерным квантованием. Высота пиков и величина поглощения в целом увеличиваются с ростом объемного содержания частиц  $\beta$  в композите. Для  $L = 10$  nm пики на частотной зависимости коэффициента поглощения не заметны, что свидетельствует о снижении роли размерного квантования при увеличении размеров частиц до этой величины.

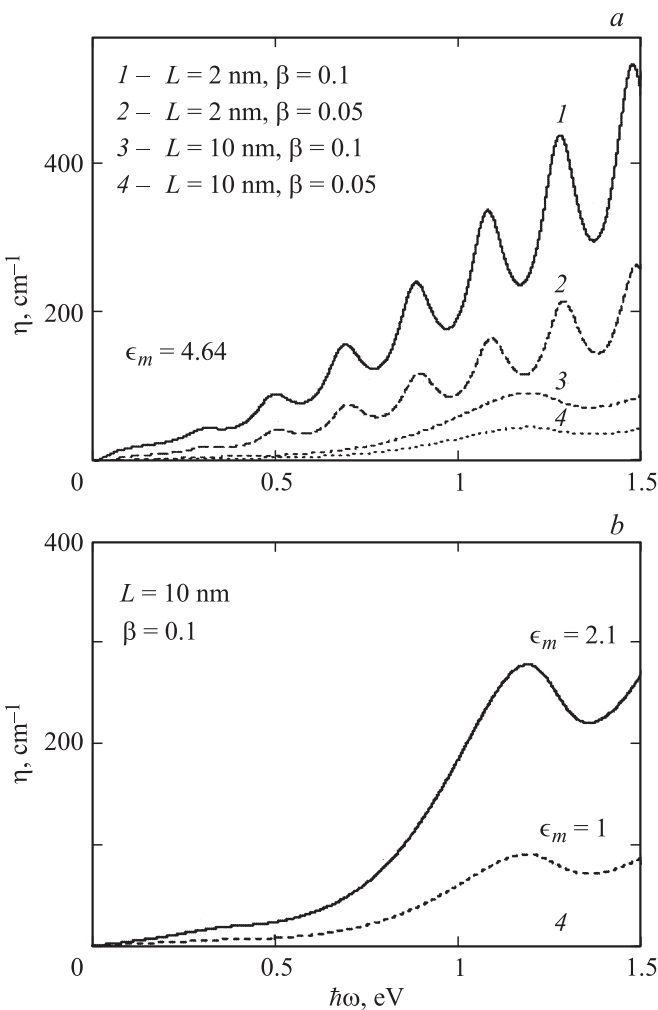


**Рис. 2.** Размерная зависимость энергии Ферми.

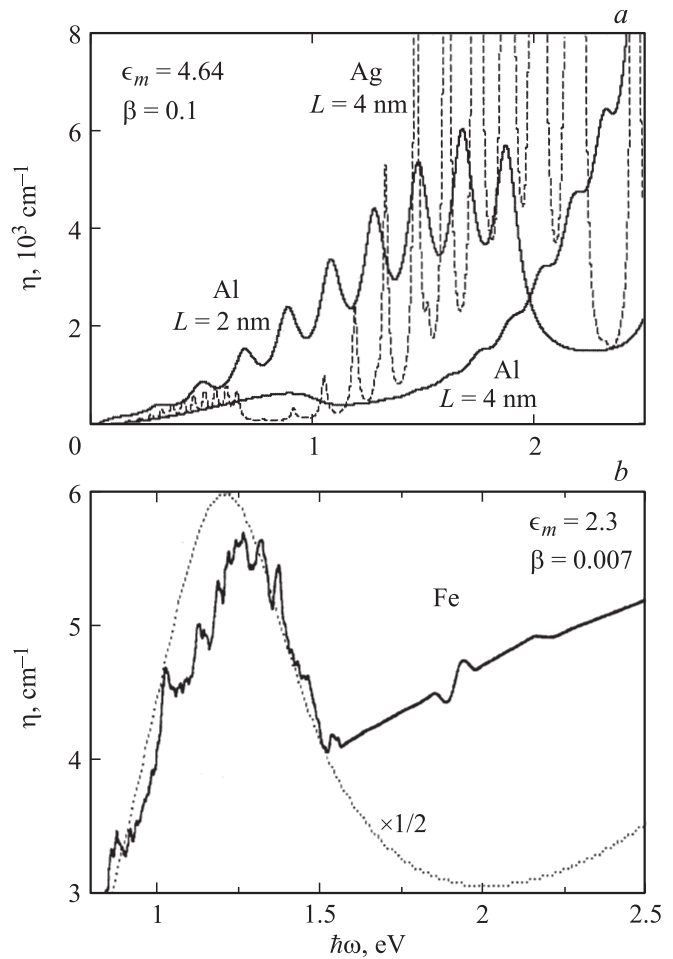
На рис. 3, *b* прослежено влияние диэлектрической проницаемости матрицы  $\epsilon_m$  на поглощение в композите. Коэффициент поглощения Al композита сравнивался для значений  $\epsilon_m = 1$  и 2.1 (тефлон). Эффект матрицы приводит к сдвигу всей кривой  $\eta(\omega)$  при сохранении характера частотной зависимости. Различие значений коэффициента поглощения  $\eta$  отражается фактором  $\epsilon_m^{3/2}$ , который легко получить из (14) и (15).

Сделанные выводы для Al композита подтверждаются вычислениями для больших частиц Ag и Au в различных матрицах.

На рис. 4, *a* приведены частотные зависимости коэффициента поглощения системы малых частиц Al и Au, находящихся в KCl. Характерной особенностью зависимости  $\eta(\omega)$  является наличие пиков, обусловленных переходами электронов между уровнями размерного квантования. В частотной зависимости следует отметить наличие максимума на частоте  $\hbar\omega_{\max} = \hbar\omega_L(2m_F - 1)$ . Размерный эффект проявляется в изменении количества пиков, расстояний между ними и их положения. С уве-



**Рис. 3.** Частотные зависимости  $\eta$  композитов с разным объемным содержанием частиц Al разного размера (*a*) или находящихся в разных матрицах (*b*).



**Рис. 4.** Частотные зависимости  $\eta$ : *a* — расчет для частиц Al и Ag в матрице KCl, *b* — расчет (пунктир) и эксперимент [7] для частиц Fe в полиэтилене.

личением размера частицы пики смещаются вправо, расстояние между ними уменьшается, и они сливаются друг с другом. Так, для частиц Al уже при  $L = 4$  nm пики практически сливаются. В случае частиц Ag осцилляции величины коэффициента поглощения гораздо сильнее, чем для композита с частицами Al, где они практически не видны. Это объясняется, во-первых, различным значением  $m_F$  (номера верхнего заполненного уровня), а во-вторых, разными значениями времен релаксации  $\tau_0$ . Для серебра  $\tau_0 = 4 \cdot 10^{-14}$  с, что в 5 раз больше, чем для алюминия ( $0.8 \cdot 10^{-14}$  с) [16]. Таким образом, величина пиков на частотной зависимости  $\eta(\omega)$  определяется материалом и размером частиц, а также коэффициентом заполнения матрицы.

На рис. 4, *b* экспериментальная частотная зависимость коэффициента поглощения ансамбля примерно одинаковых частиц Fe ( $R \approx 4$  nm) в полиэтилене с коэффициентом заполнения  $\beta \approx 0.007$  [7] сопоставлена с рассчитанной в нашей модели ( $L = 4$  nm для двухвалентного железа  $r_s = 2.12a_0$  и  $\tau_0 = 0.24 \cdot 10^{-14}$  с). Особенностью экспериментальной зависимости является существова-

ние множественных локальных пиков, происхождение которых, по-видимому, имеет квантово-размерную природу. На расчетной зависимости локальные пики отсутствуют, однако следует отметить „в среднем“ удовлетворительное согласие обеих кривых. Замена в модели частиц Fe на Cu ( $r_s = 2.67a_0$  и  $\tau_0 = 2.7 \cdot 10^{-14}$  с) приводит к появлению локальных максимумов, но при этом значения  $\eta(\omega)$  возрастают примерно в 60 раз (как и на рис. 4, а для Al и Ag). Возможно, модель чувствительна к геометрии частиц, что относится к вычислению диэлектрической функции.

Следует отметить, что в полидисперсных системах за счет усреднения по размерам частиц квантовые эффекты могут не проявляться.

## Заключение

В работе исследовано влияние размерного квантования на поглощение электромагнитного излучения в разреженном композите с металлическими наночастицами. Для этого в расчетах коэффициента поглощения была использована диэлектрическая функция частицы в форме параллелепипеда, одно из ребер которого имеет размер порядка фермиевской длины волны электронов. Классическая теория предполагает сферическую форму частиц, поэтому выполненные расчеты следует рассматривать лишь как оценку роли квантования электронного спектра в процесса поглощения. Несмотря на то что геометрический фактор для частиц заметно влияет на величину коэффициента поглощения композитов, использованные приближения воспроизводят экспериментальную частотную зависимость коэффициента поглощения, а его расчетные значения ближе к экспериментальным, чем значения классической теории. Расхождение расчетных и экспериментальных значений поглощения может быть отнесено на счет неучтенного механизма поглощения излучения в частице, связанного с рассеянием электронов на ее поверхности, а также отражения излучения от передней поверхности матрицы и частиц [12].

Коэффициент поглощения рассчитан для разных матриц с разными коэффициентами заполнения и размерами включений Al, Ag, Fe, Cu и Au. С увеличением размера частиц доминирующую роль начинают играть вихревые токи, а квантовый размерный эффект в поглощении практически не наблюдается. Влияние матрицы проявляется в сдвиге кривой частотной зависимости при сохранении ее характера.

В нанокompозитах при большом значении коэффициента заполнения, когда существенно взаимодействие между частицами, данный подход неприменим и систему необходимо рассматривать как перколяционную (см., например, работы [17,18] и ссылки в них).

## Список литературы

- [1] Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 367 с.
- [2] Лагарьков А.Н., Сарычев А.К., Кусель В.Н., Тартаковский Г. // УФН. 2009. Т. 179. С. 1018.
- [3] Кильдишев А.В., Шалаев В.М. // УФН. 2011. Т. 181. С. 59.
- [4] Carr G.L., Henry R.L., Russell N.E., Garland J.C., Tanner D.B. // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 24. P. 777.
- [5] Kim Y.H., Tanner D.B. // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39. P. 3585.
- [6] Serota R.A., Goodman B. // Mod. Phys. Lett. B. 1999. Vol. 13. P. 969.
- [7] Курбацкий Д.М. Автореф. канд. дис. Саратов: СГТУ, 2009. 21 с.
- [8] Curtin W.A., Ashcroft N.W. // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 31. P. 3287.
- [9] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2001. 616 с.
- [10] Pogosov V.V., Kurbatsky V.P., Vasyutin E.V. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 195410.
- [11] Tringides M.C., Jalochowski M., Bauer E. // Phys. Today. 2007. Vol. 60. P. 50.
- [12] Kurbatsky V. P., Pogosov V.V. // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81. P. 155404.
- [13] Paggel J.J., Wei C.M., Chou M.Y., Luh D.-A., Miller T., Chiang T.-C. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66. P. 233403.
- [14] Tomchuk P.M., Grigorchuk N.I. // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. P. 155423.
- [15] Simanek E. // Phys. Rev. Lett. 1977. Vol. 38. P. 1161.
- [16] Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. М.: Мир, 1979. Т. 1. С. 25.
- [17] Новиков В.В., Войciechowski К.Ш. // ФТТ. 2002. Т. 44. С. 1963.
- [18] Болтаев А.П., Пудонин Ф.А. // ЖЭТФ. 2008. Т. 134. С. 587.