

01;02;07

Низкочастотное оптическое поглощение малыми металлическими частицами

© В.П. Курбацкий, В.В. Погосов

Запорожский государственный технический университет, Украина
E-mail: vrogosov@zstu.zaporizhzhе.ua

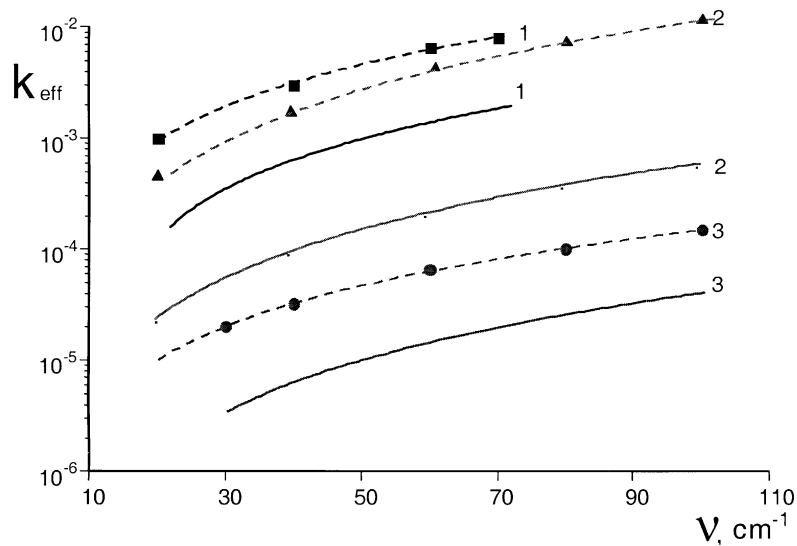
Поступило в Редакцию 5 июня 2000 г.

В рамках классической теории проведена оценка поглощения электромагнитного излучения металлическими частицами в квазистатической области. В пределах порядка величины получено согласие расчетных и экспериментальных частотных зависимостей эффективного фактора поглощения частиц серебра, золота и алюминия. Обсуждается размерная зависимость поглощения в ближнем ИК диапазоне.

Оптические измерения являются традиционно одним из прямых способов наблюдения свойств частиц малых размеров. Размерные зависимости характеристик малых частиц определяют свойства дисперсных сред, а их исследования важны при разработке оптически эффективных покрытий [1,2].

Измерения инфракрасного поглощения металлическими частицами радиусом $R = 1-10$ nm в области частот $\tilde{\nu} = 10-100$ cm⁻¹ обнаружили аномалию, на порядки величин превышающую оценку электрического дипольного поглощения [3]. В последующих экспериментах [4-7] измерялся коэффициент поглощения γ специально приготовленных диэлектрических "таблеток", содержащих суспензию частиц примерно сферической формы и одинакового радиуса. Величина $\eta = \frac{4}{3}\pi R^3 n_p$ характеризует долю наночастиц концентрации n_p в диэлектрической матрице. Если $\eta \ll 1$, то корреляцией между частицами можно пренебречь и $\gamma(R, \nu) = n_p \sigma(R, \nu)$, где σ — сечение поглощения волны частицей.

В работах [8] из экспериментальных данных [4-6], полученных при температуре $T = 4.2$ K, по специальной методике выделены значения безразмерного фактора поглощения $K_{eff}(\nu) = \sigma(\nu)/\pi R^2$ (см. рисунок). В [8] экспериментальные зависимости $K_{eff}(\nu)$ объясняются наличием "электрооптического" эффекта, аналогичного эффекту



Зависимость фактора поглощения $K_{eff}(\nu)$ для частиц: 1 — золота ($R = 70$ nm), 2 — серебра ($R = 40$ nm), 3 — алюминия ($R = 18.3$ nm). Сплошные линии — расчет по формуле (3), пунктир — экспериментальные зависимости, взятые из [8].

Франца–Келдыша в полупроводниках при наличии внешнего, постоянного электрического поля. Предполагалось, что роль внешнего поля, стимулирующего поглощение электромагнитной волны, выполняет ”собственное” электрическое поле поверхностного слоя. Однако это поле, как известно из расчетов методом функционала плотности [9,10], сосредоточено в узком поверхностном слое. Оно охватывает только внешнюю координационную сферу атомов, экспоненциально убывая по обе стороны поверхности. Поэтому для частиц, содержащих уже несколько координационных сфер, этим эффектом можно пренебречь.

Цель данного сообщения — показать, что в поглощении аномалии нет, а экспериментальные зависимости в [8] удовлетворительно интерпретируются в рамках классической электродинамики, учитывая магнитное дипольное поглощение и диффузное рассеяние электронов на стенках частицы.

Несмотря на то что электромагнитному поглощению частиц посвящено множество теоретических исследований [11–16], предсказанные размерные и частотные зависимости $\sigma(R, \nu)$ оказались сильно преувеличенными [2]. Это относится главным образом к попыткам выявить квантовые эффекты в дипольном поглощении. Для гелиевых температур квантованием уровней в частицах можно пренебречь уже при $R > 1.5$ nm. Доля поверхностных атомов определяется отношением площади поверхности частицы к ее объему и является также малозаметной величиной для частиц радиусом $R > 2$ nm. Энергетика таких частиц может быть описана квазиклассически.

Рассмотрим поглощение инфракрасного излучения малыми частицами, размер которых меньше длины свободного пробега электронов в массивном металле (при комнатной температуре для Al — это 30 nm [17]) и много меньше длины электромагнитной волны. В этом случае поле на масштабе частицы является однородным и для оценок пригодна теория Ми. Сечение поглощения частицы определяется комплексными электрической α_e и магнитной α_m поляризуемостями:

$$\sigma = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im}(\alpha_e + \alpha_m), \quad (1)$$

где c — скорость света в вакууме. Для плотноупакованных сферических частиц поверхность частицы имеет, по крайней мере, ”шероховатость” атомного масштаба, и диффузное рассеяние электронов на стенках является физически разумным [16]. Эффективная частота столкновений электронов в частице равна

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{v_F}{R}, \quad (2)$$

где τ_0 — время релаксации электрона в массивном металле, v_F — скорость электронов на поверхности Ферми. Оценки показывают, что для исследуемых размеров частиц при $T = 295$ K эффективная частота столкновений определяется в равной степени электрон-фононным рассеянием в объеме [17] и рассеянием электрона на стенках, а при $T = 4$ K — только вторым слагаемым в (2).

Вдали от плазменного резонанса ($\omega \ll \omega_p$), используя (1) и определение диэлектрической функции $\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2/[\omega^2 + i\omega/\tau_{eff}]$,

имеем

$$K_{eff} = \frac{12\pi\tilde{\nu}^2 cR}{\sigma_D} \left(1 + \frac{16\pi^2 R^2 \sigma_D^2}{90Ac^2} \right), \quad (3)$$

где $\sigma_D = \omega_p^2 \tau_{eff} / 4\pi$ — статическая проводимость, $\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m$, n — концентрация электронов, $n = (4\pi r_s^3 / 3)^{-1}$, $A = \{1 \text{ для } \omega \tau_{eff} \ll 1; \omega^2 \tau_{eff}^2 \text{ для } \omega \tau_{eff} \gg 1\}$.

Результат для $\omega \tau_{eff} \ll 1$ уже получен при расчете коэффициента поглощения γ в [15] по теории Максвелла–Гарнета при условии малой концентрации металлических частиц в диэлектрической матрице в линейном по $\eta \ll 1$ приближении. Второе слагаемое в (3) соответствует магнитному дипольному поглощению (вихревым токам) и приводится к виду $(R/22r_s)^4$. Для Al-частиц при $R > 2 \text{ nm}$ магнитная часть поглощения в (3) превалирует над электрической.

На рисунке приведены данные вычислений по формуле (3). Можно отметить количественное согласие расчетных и экспериментальных кривых. Неплохо воспроизводится частотная зависимость $K_{eff}(\tilde{\nu})$. Наблюдается также слабая температурная зависимость K_{eff} , что соответствует результатам измерения [8]. Для сравнения нами проведены также оценки по формуле

$$K_{eff} = \frac{12B\pi^2 \tilde{\nu}^2 cR^2}{v_F}, \quad (4)$$

которая следует из расчетов квантовых эффектов в дипольном сечении поглощения [13], если пренебречь корреляциями между одноэлектронными уровнями энергии; $B \approx 3$ (учтен также пропущенный множитель 2π). Следует отметить удовлетворительное согласие этих оценок с экспериментальными данными. Однако выражение (4) не учитывает наличия вихревых токов. Следовательно, роль электрического дипольного поглощения здесь явно переоценена.

В ближнем ИК диапазоне для $\lambda = 1 \mu\text{m}$ в [8] приведена размерная зависимость мнимой части удельной динамической поляризуемости α_2 , напыленных на кварцевую подложку малых частиц серебра в интервале $R = 1.5\text{--}8 \text{ nm}$. Пересчитывая $K_{eff} = 8\pi R \varepsilon_m^{1/2} \alpha_2 / 3\lambda$, получаем "экспериментальные" значения $K_{eff}(R) \approx 0.03\text{--}0.04$ для $R = 1.5$ и 8 nm соответственно. Здесь $\varepsilon_m = (1 + \varepsilon_0) / 2$, где $\varepsilon_0 = 2.38$ — диэлектрическая постоянная кварца.

Размерная зависимость $K_{eff}(R)$ в данной области частот в опытах фактически отсутствует. Формула (4) приводит к зависимости

$K_{eff}(R) \propto R^2$. С другой стороны, для режима высоких частот и низких температур при $\omega\tau_{eff} \gg 1$ формулы (3) и (2) указывают на слабую размерную зависимость $K_{eff}(R)$, так как роль вихревых токов при малых R не настолько значительна, как в предыдущем случае. В результате наших оценок имеем $K_{eff}(R) \approx (1-1.5) \cdot 10^3$ для $R = 1.5$ и 8 nm соответственно. Эти величины примерно в 30 раз меньше экспериментальных значений, между тем как зависимость $K_{eff}(R) \approx \text{const}$ качественно воспроизводится. Количественное различие может быть обусловлено как несферичностью формы частиц [18], так и наличием окисной пленки на их поверхности [19].

Авторы выражают благодарность И.Т. Якубову, обратившему внимание на данную проблему, и П.М. Томчуку за корреспонденцию.

Работа выполнена при поддержке программы NATO "Science for Peace" SFP-974109.

Список литературы

- [1] Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986.
- [2] Halperin W.P. // Rev. Mod. Phys. 1986. V. 58. N 3. P. 545–606; de Heer W.A. // Rev. Mod. Phys. 1993. V. 65. N 3 P. 1–61.
- [3] Granqvist G.G., Buhrman R.A., Wyns J., Sievers A.J. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. N P. 625–629.
- [4] Carr G., Henry R., Russel N., Garland J., Tanner D.B. // Phys. Rev. 1981. B24. N 2. P. 777–783.
- [5] Tae Won Noh, Sung-Ik Lee, Gaines I.R. // Phys. Rev. 1986. B33. N 2. P. 1401–1408.
- [6] Kim Y., Tanner D. // Phys. Rev. 1989. B39. N 6. P. 3585–3593.
- [7] Devaty R.P. // Physica. 1989. A157. P. 262–271.
- [8] Бондарь Е.А. // Опт. и спектр. 1994. Т. 76. № 3. С. 414–420, 442–446.
- [9] Погосов В.В., Якубов И.Т. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 8. С. 2343–2353.
- [10] Kiejna A., Pogosov V.V. // J. Phys.: Cond. Matter. 1996. V. 8. N 10. P. 4245–4255.
- [11] Горьков Л.П., Элиашберг Г.М. // ЖЭТФ. 1965. Т. 48. № 5. С. 1407–1418.
- [12] Манькин Э.А., Полужетов П.П., Рубежный Ю.Г. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. № 6. С. 2117–2125.
- [13] Лушников А.А., Максименко В.В., Симонов А.Я. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 2. С. 505–509.
- [14] Лескисс А.Г., Пастернак В.Е., Юшканов А.А. // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. № 2. С. 310–317.

- [15] *Wood D.M., Ashcroft N.W.* // Phys. Rev. 1982. B25. N 10. P. 6255–6274.
- [16] *Мальшиуков А.Г.* // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. № 2. С. 700–707.
- [17] *Соколов А.В.* Оптические свойства металлов. М.: Наука, 1961.
- [18] *Томчук П.М., Томчук Б.П.* // ЖЭТФ. 1997. Т. 112. № 2. С. 661–678.
- [19] *Simanek E.* // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38. N 10. P. 1161–1165.