

03:07

Двойной плазмонный резонанс в сферических наноструктурах металл—диэлектрик—металл

© А.И. Сидоров

Федеральное государственное унитарное предприятие Научно-производственная корпорация „ГОО им. С.И. Вавилова“, 199034 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 7 июня 2005 г.)

Представлены результаты численного моделирования оптических свойств сферических наноструктур, состоящих из металлического ядра и двух оболочек — диэлектрической и металлической. Рассмотрены варианты ядра из Ag, Al, Cu и металлической оболочки из Ag. Показано, что при определенном соотношении радиусов компонентов наноструктуры, возможно спектральное совпадение плазмонных резонансов ядра и металлической оболочки. При таких условиях локальное усиление поля электромагнитной волны внутри наноструктуры достигает 10^3 – 10^4 , а увеличение сечения рассеяния — до 10^3 раз.

PACS: 81.07.-b

Введение

Нелинейно-оптические свойства металлических нанокластеров в прозрачных средах представляют обширное поле для исследований на протяжении последних 45 лет (см. например [1]). Это объясняется высоким быстродействием таких композитных сред, относительной простотой их синтеза и возможностью варьировать их оптические свойства в широких пределах. Наиболее подробно исследованы оптические свойства нанокластеров благородных металлов — Ag, Au, Pt, а также металлов с высокой проводимостью — Cu и Al.

Особенностью оптических свойств металлических наночастиц является возникновение плазмонных резонансов, связанных с взаимодействием электромагнитного излучения с плазмой свободных электронов в металле. Данный эффект приводит к появлению полос поглощения и рассеяния, связанных с плазмонными резонансами. Спектральное положение этих особенностей зависит от материала наночастиц, их размера, формы и энергетического состояния свободных электронов в наночастице. Так, для сферических наночастиц Ag полоса поглощения, связанная с плазмонным резонансом, расположена в спектральном интервале 390–400 nm, для Au — 550–560 nm, для Cu — 600–700 nm [1,2]. Важным свойством плазмонных резонансов является локальное увеличение амплитуды поля электромагнитной волны внутри и вблизи наночастицы в десятки раз, по сравнению со средней амплитудой поля в среде [1–3].

Интерес к наноструктурам, состоящим из диэлектрического ядра и металлической оболочки, возник в конце 80–начале 90-х годов XX в, когда в ряде теоретических работ (например [4,5]) было показано, что спектральное положение плазмонного резонанса таких структур сильно зависит от соотношения радиусов ядра и оболочки. Это позволяет сдвигать плазмонный резонанс их видимой области спектра в ближний ИК диапазон. Кроме того, локальное усиление поля, в данном случае, может привести к увеличению

эффективной нелинейной восприимчивости не только металлической компоненты наноструктуры, но и диэлектрической (полупроводниковой) компоненты. Развитие методов химического синтеза позволило создать сферические наночастицы двух типов: с диэлектрическим ядром и металлической оболочкой [6,7] и металлическим ядром и диэлектрической оболочкой [8] и исследовать их нелинейно-оптические свойства [8,9].

В данной работе методами численного моделирования проведено исследование линейных оптических свойств наноструктуры, состоящей из металлического ядра и двух оболочек — диэлектрической и металлической в спектральном интервале существования плазмонных резонансов. Квантоворазмерные эффекты при моделировании не учитывались. Анализ проводился для наноструктур, которые могут быть практически синтезированы существующими методами (например [6,8]): с ядром из Ag, внутренней диэлектрической оболочкой, например из TiO_2 , ZrO_2 или SiO_2 и внешней оболочкой из Ag. Рассмотрены также случаи, когда ядро наноструктуры состоит из Al и Cu.

Теоретическая модель

В модели рассматривалась сферическая наноструктура, состоящая из металлического ядра с радиусом r_1 и диэлектрической проницаемостью ϵ_1 , диэлектрической внутренней оболочки (r_2 , ϵ_2) и металлической внешней оболочки (r_3 , ϵ_3), находящаяся в непоглощающей среде (ϵ_4). Геометрия наноструктуры показана на рис. 1. При размере шара много меньше длины волны для определения скалярных потенциалов структуры может быть использовано электростатическое приближение:

$$\nabla^2 \Phi_i = 0 \quad (1)$$

здесь Φ_i — скалярный потенциал в ядре ($i = 1$), во внутренней оболочке ($i = 2$), во внешней оболочке ($i = 3$), и вне структуры ($i = 4$). В силу симметрии

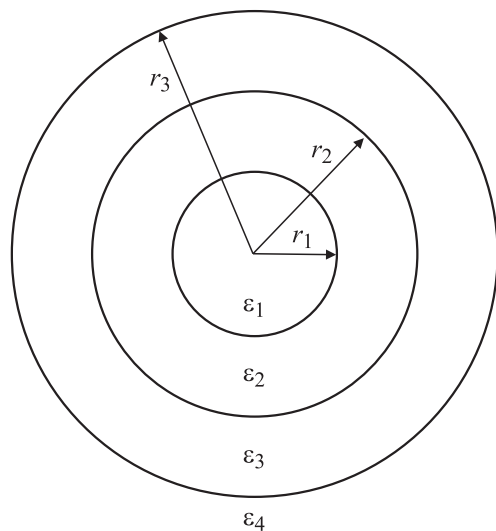


Рис. 1. Геометрия наноструктуры металл–диэлектрик–металл.

задачи потенциалы не зависят от азимутального угла. На границах сред потенциалы должны удовлетворять условиям:

$$\Phi_i = \Phi_{i+1}, \quad \epsilon_i \frac{\partial \Phi_i}{\partial r} = \epsilon_{i+1} \frac{\partial \Phi_{i+1}}{\partial r}. \quad (2)$$

Электрические поля в каждой области могут быть записаны через скалярные потенциалы:

$$E_i = -\nabla \Phi_i. \quad (3)$$

В сферических координатах решение уравнений (1) можно искать в виде

$$\Phi_i(r, \theta) = \left(A_i r + \frac{B_i}{r^2} \right) \cos \theta \quad (4)$$

здесь θ — полярный угол. Поляризуемость p всей наноструктуры имеет вид

$$p = -\frac{A_4}{B_4} \cdot r_3^3. \quad (5)$$

Сечение рассеяния наноструктуры может быть определено из выражения [10]

$$\sigma_{sc} = \frac{128\pi^5 \epsilon_4^2 r_3^6}{3\lambda^4} \cdot |p|^2. \quad (6)$$

Для определения коэффициентов A_i и B_i использовался алгоритм, описанный в [5]. Амплитуда электрического поля в каждой области усреднялась по объему этой области. При моделировании использовались оптические константы металлов с учетом их дисперсии из [11]. Комплексный показатель преломления диэлектрической оболочки полагался равным $n_2^* = 1.76 - j \cdot 0.01$. Здесь введение поглощения продиктовано тем, что в реальных условиях подобная оболочка, как правило, содержит примеси и дефекты структуры, которые могут вносить существенное поглощение. Показатель преломления прозрачной среды — $n_4 = 1.5$.

Обсуждение результатов

Численное моделирование проводилось для сферических наноструктур, имеющих ядро из Ag с радиусом $r_1 = 10$ nm, диэлектрическую оболочку с радиусом $r_2 = 32$ nm и внешнюю металлическую оболочку из Ag с радиусом $r_3 = 37-75$ nm в спектральном интервале 400–800 nm. Анализировалось влияние радиуса внешней оболочки на спектральное положение и интенсивность плазмонных резонансов, а также на сечения рассеяния и поглощения наноструктур и распределение локальных полей внутри них. Особенности плазмонных резонансов в рассматриваемой наноструктуре наиболее наглядно проявляются на спектральных зависимостях относительной амплитуды локального поля в ядре и оболочках (рис. 2). Как видно из рисунка, при $r_3 = 37$ nm в наноструктуре наблюдается два плазмонных резонанса — на $\lambda = 480$ и 720 nm. Первый резонанс (I) происходит в ядре наноструктуры, второй (II) — во внешней металлической оболочке. Резонанс II приводит к увеличению амплитуды поля как во внешней оболочке, так и в ядре (рис. 2, a, кривая 1). Во внутренней диэлектрической оболочке на амплитуду поля влияют как I, так и II резонансы (рис. 2, b, кривая 1). Влияние резонанса I на амплитуду поля во внешней оболочке практически отсутствует (рис. 2, c, кривая 1). Величина E_1/E_0 в ядре, в максимуме I и II резонансов, составляет ~ 15 . Увеличение радиуса внешней оболочки приводит к смещению резонанса II в коротковолновую область спектра.

По мере сближения резонансов происходит увеличение амплитуды поля в каждом из них. При $r_3 > 55$ nm они сливаются (рис. 2, кривые 3) причем спектральное положение максимума определяет резонанс II. Слияние резонансов сопровождается резким увеличением амплитуды поля в наноструктуре и уменьшением спектральной ширины резонансной полосы. Полное совмещение резонансов происходит при $r_3 = 60$ nm (рис. 2, кривые 4). При этом относительное увеличение амплитуды поля в ядре составляет $3 \cdot 10^3$, во внутренней оболочке — 860 и во внешней — 96. При отсутствии поглощения во внутренней оболочке ($\kappa_2 = 0$) величина E_1/E_0 достигает 10^4 . Дальнейшее увеличение радиуса внешней оболочки приводит к рассогласованию резонансов, что сопровождается уменьшением амплитуды поля и увеличением спектральной ширины резонансных полос (рис. 2, кривые 5).

На рис. 3 показано изменение относительной амплитуды поля в наноструктуре в зависимости от радиуса внешней металлической оболочки. Для сравнения на рисунке приведена также зависимость E_1/E_0 для случая $\kappa_3 = 0$. Как видно из рисунка, изменение радиуса внешней оболочки влияет на величину поля в ней лишь в узком интервале радиусов до совпадения I и II резонансов (кривая 1). Во внутренней, диэлектрической оболочке, влияние изменения r_3 проявляется как до,

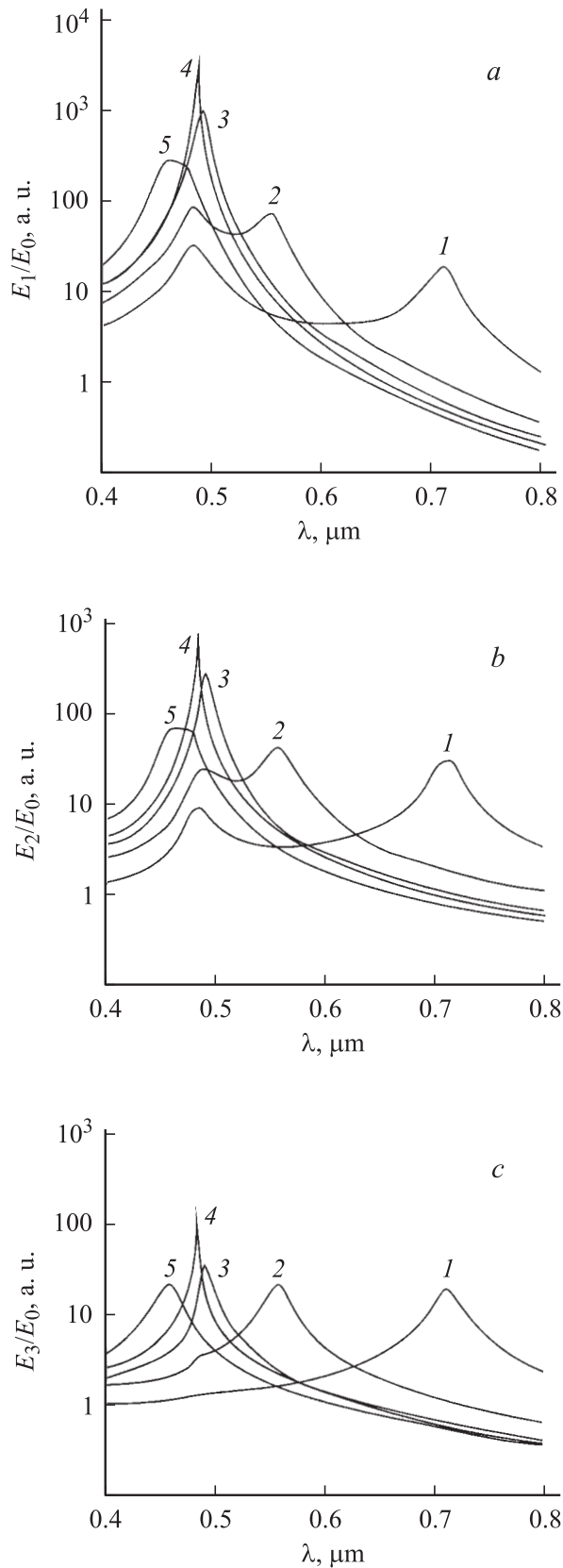


Рис. 2. Спектральные зависимости относительного увеличения амплитуды поля в ядре (a), диэлектрической оболочке (b) и внешней металлической оболочке (c). 1 — 37, 2 — 45, 3 — 55, 4 — 60, 5 — 75 nm.

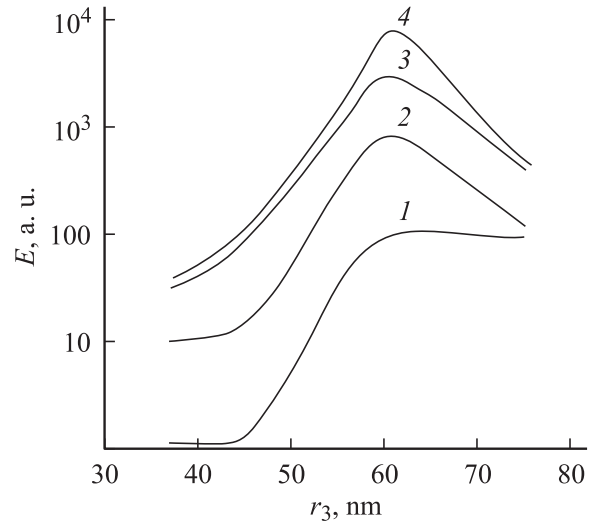


Рис. 3. Зависимость относительной амплитуды поля в максимуме I резонанса от радиуса металлической оболочки ($\kappa_2 = 0.01$). 1 — внешняя оболочка, 2 — внутренняя оболочка, 3 — ядро, 4 — ядро ($\kappa_2 = 0$).

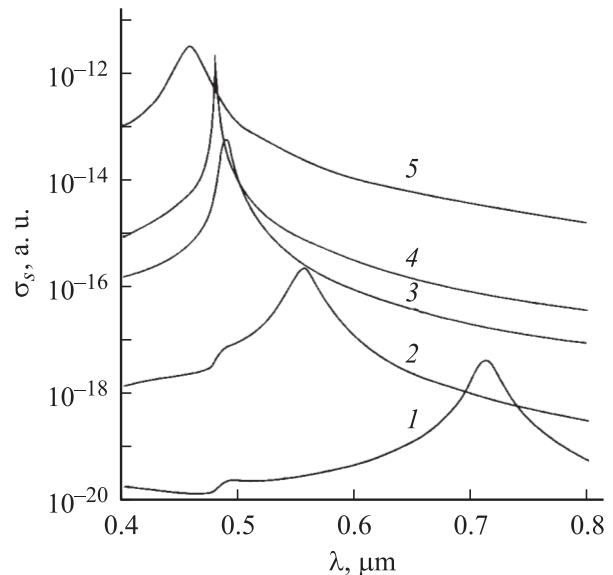


Рис. 4. Спектральная зависимость сечения светорассеяния сферической наноструктуры металл-диэлектрик-металл. 1 — 37, 2 — 45, 3 — 55, 4 — 60, 5 — 75 nm.

так и после совпадения резонансов (кривая 2). Наконец, поле в ядре оказывается наиболее чувствительным к изменению радиуса внешней оболочки (кривая 3), в данном случае, амплитуда поля изменяется во всем диапазоне изменения r_3 .

Совмещение плазмонных резонансов существенным образом влияет на сечение светорассеяния наноструктуры (рис. 4). При большой величине спектрального интервала между резонансами I и II характер зависимости $\sigma_s(\lambda)$, в основном определяется резонансом во

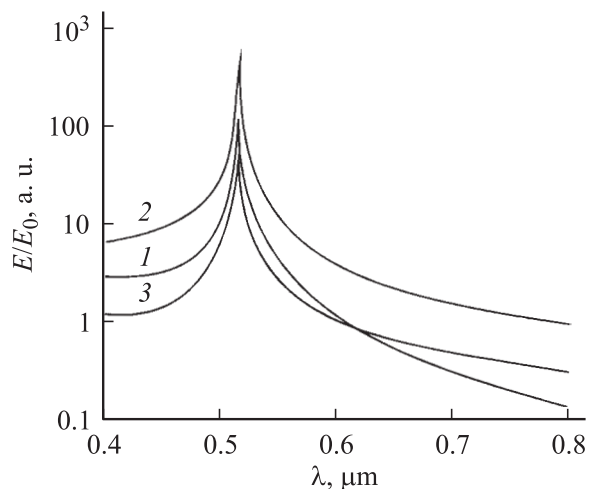


Рис. 5. Спектральные зависимости относительного увеличения амплитуды поля в ядре (1), диэлектрической оболочке (2) и внешней металлической оболочке (3) наноструктуры с ядром из Al и внешней оболочкой из Ag.

внешней оболочке (кривая 1). По мере сближения резонансов происходит значительное уменьшение ширины спектральной полосы светорассеяния и увеличение ее амплитуды. Относительное изменение сечения светорассеяния в максимуме, при совпадении плазмонных резонансов, составляет ~ 100 (кривая 4). Спектральные зависимости сечения поглощения наноструктуры имеют аналогичный вид. Однако совпадение плазмонных резонансов приводит лишь к 10-кратному увеличению сечения поглощения.

Численное моделирование было проведено также для наноструктур с ядрами из Al и Cu и внешней оболочкой из Ag. В подобных наноструктурах также может быть реализовано совпадение плазмонных резонансов. Однако максимальная величина E/E_0 , в данном случае, не превышает 500. Особенностью наноструктур с ядром из Al является то, что при совпадении резонансов амплитуда поля во внутренней диэлектрической оболочке превышает амплитуду поля в ядре (рис. 5). Это связано с тем, что в рассматриваемом спектральном интервале коэффициент поглощения Al примерно в два раза больше коэффициента поглощения Ag.

Представленные результаты позволяют сделать вывод, что в сферической наноструктуре металл–диэлектрик–металл, при совпадении плазмонных резонансов ядра с оболочки, возникает новое явление, которое можно назвать двойным плазмонным резонансом. Это подтверждается тем, что в результате совмещения резонансов происходит не простое суммирование электромагнитных полей в ядре и оболочке, а существенное их увеличение, которое сопровождается резким уменьшением спектральной ширины результирующего плазмонного резонанса. Причиной этого является сильное взаимодействие плазмонов ядра и оболочки, связанное с

совпадением частот плазмонных резонансов. Пободный эффект может возникать и в металлических наноструктурах, имеющих иную конфигурацию. Так, в работе [12], для упорядоченной решетки из Ag-наночилиндров в углеродных нанотрубках, показано, что при определенном расстоянии между цилиндрами происходит увеличение сигнала рамановского рассеяния до 10^6 . Это соответствует локальному увеличению амплитуды поля в 10^3 раз и связано с взаимодействием плазмонов в соседних наночилиндрах. Аналогичный результат получен для решеток из металлических наночилиндров и П-образных металлических наноструктур в работе [13]. Достоинством сферической наноструктуры металл–диэлектрик–металл является ее полная симметрия. Это дает возможность увеличить взаимодействие между плазмонами ее компонентов, что приводит к дополнительному увеличению амплитуды электромагнитного поля при совпадении плазмонных резонансов.

Выводы

Представленные результаты показывают, что в сферической наноструктуре металл–диэлектрик–металл возможно спектральное совмещение плазмонных резонансов металлического ядра и металлической оболочки. Результатом этого является увеличение относительной амплитуды электромагнитного поля внутри наноструктуры до 10^3 – 10^4 , и увеличение сечения поглощения и рассеяния до 10^3 . Причиной данного эффекта является увеличение взаимодействия плазмонов ядра и металлической оболочки при совпадении их резонансных частот. Наноструктуры подобного типа могут найти применение при разработке нелинейно-оптических композитных сред с низким энергетическим порогом возникновения нелинейно-оптического отклика.

Работа выполнена при поддержке FGAN-FOM и ISTC (Партнерский проект № 3063).

Список литературы

- [1] P. Chakraborty // J. Mater. Sci., 1998. Vol. 33. P. 2235–2249.
- [2] M.J. Bloemer, M.C. Buncick, R.J. Warmack et al. // JOSA B. 1998. Vol. 5. N 12. P. 2552–2559.
- [3] J.W. Haus, N. Kalyaniwalla, R. Inguva et al. // JOSA B. 1989. Vol. 6. N 4. P. 797–807.
- [4] A.E. Neeves, M.H. Birnboim et al. // JOSA B. 1989. Vol. 6. N 4. P. 787–796.
- [5] J.W. Haus, H.S. Zhou, S. Takami et al. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 73. N 3. P. 1043–1048.
- [6] H.S. Zhou, I. Honma, H. Komiyama et al. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. P. 12 052–12 056.
- [7] R.D. Averitt, S.L. Westcott, N.J. Halas // JOSA B. 1999. Vol. 16. N 10. P. 1824–1832.
- [8] M. Anija, J. Thomas, N. Singh et al. // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 380. P. 223–229.
- [9] R.D. Averitt, S.L. Westcott, N.J. Halas // JOSA B. 1999. Vol. 16. N 10. P. 1814–1823.

- [10] *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986, 664 с.
- [11] *Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В.* Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник. Л.: Химия, 1984, 215 с.
- [12] *F.J. Garcia-Vidal, J.M. Pitarke, J.B. Pendry* // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 58. N 11. P. 6783–6787.
- [13] *V.A. Podolsky, A.K. Sarychev, E.E. Marimanov, V.M. Shalaev* // *J. Appl. Opt. A.* 2005. Vol. 7. P. 32–37.