

ВЕСЦІ

НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІИ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ
ФІЗІКА-МАТЭМАТЫЧНЫХ
НАВУК

№ 2

АСОБНЫ АДЫТАК



Мінск 2000

УДК 535.34

С. М. КАЧАН

ПЛАЗМОННЫЕ РЕЗОНАНСЫ В ДВУХСЛОЙНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦАХ

В настоящее время проблему получения металлических ультрадисперсных частиц решают при помощи как физических, так и химических методов. В результате применения физических методов (и, в частности, наиболее эффективного из них — метода испарения в газовой атмосфере) образуются беспримесные частицы с чистой поверхностью, которые требуют создания вокруг себя защитной оболочки для предотвращения коагуляции [1]. Процесс образования частиц с использованием методов коллоидной химии во многих случаях является собственно гетерогенным — металлические оболочки образуются на малых посторонних ядрах за счет агрегации металлических молекулярных кластеров из раствора на поверхность ядра или восстанавливаются в ходе твердофазных реакций из материала первичных диэлектрических частиц.

Таким образом, является актуальным исследование оптических свойств двухфазных частиц — как частиц с диэлектрическим ядром и металлической оболочкой, так и наоборот, частиц с металлическим ядром, покрытым оболочкой из диэлектрика. Изучение оптических свойств двухфазных наноразмерных частиц представляет особый интерес в области плазменного резонанса, поскольку оптические характеристики частиц с оболочкой в этой области могут существенно отличаться от оптических характеристик металлических сферических однородных наночастиц.

Нужно заметить, что большая часть работ, касающихся плазменных резонансов в наночастицах с оболочкой, была посвящена частицам с металлическим ядром. В частности, поверхностные моды ядра в частицах с диэлектрической оболочкой исследовались в работе [2, с. 414], и был отмечен сдвиг частоты плазменных колебаний в зависимости от свойств и толщины оболочки. Характеристикам плазменных резонансов в частицах с металлической оболочкой до сих пор уделяли меньше внимания. Автор работы [3] экспериментально наблюдал двухпиковую структуру фотоабсорбционного спектра в районе плазменного резонанса для мелких металлических частиц с диэлектрическим ядром. В работе [4] раздвоение пика поверхностного плазмона объяснялось существованием плазменных колебаний электронной плотности в таких частицах не только на внешней поверхности частицы, но и на внутренней поверхности металлической оболочки. В этой работе с квантово-механических позиций исследовалась также размерная зависимость обоих плазмонов.

В настоящей работе на примере серебра теоретически исследуется влияние объемной доли металла в частице на спектральную зависимость фактора эффективности ослабления двухслойной сферической наноразмерной частицы как для случая металлической оболочки, так и для случая металлического ядра. Изучается зависимость от доли металла не только спектрального положения резонансов, но и их абсолютных величин.

Для случая сферически симметричной неоднородной частицы все характеристики рассеяния — факторы эффективности и элементы матрицы рассеяния — с математической точки зрения имеют ту же форму, что и в случае однородного шара. Отличительной особенностью разложения поля, рассеянного такой частицей, является зависимость коэффициентов ряда распределения от закона изменения диэлектрической проницаемости частицы по радиальной координате. Однородный шар в оболочке постоянной толщины — один из простейших примеров частицы

с меняющимся показателем преломления, и задача рассеяния на такой частице впервые была решена Аденом и Керкером [5]. В данной работе расчеты фактора эффективности ослабления излучения отдельной частицей Q_{ext} проводились на персональной ЭВМ в соответствии с формулой

$$Q_{\text{ext}} = \frac{2}{\rho_2^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) R e (a_n + b_n), \quad (1)$$

где $\rho_2 = 2\pi R/\lambda$ — параметр дифракции всей частицы, R — внешний радиус частицы, a_n и b_n — зависящие от $\varepsilon(\omega, r)$ коэффициенты ряда рассеяния [5].

Известно [2, с. 351], что оптические постоянные металлических неоднородностей с характерными размерами порядка нескольких нанометров становятся размерно-зависимыми. Учет размерной зависимости диэлектрической проницаемости серебряного ядра проводился с использованием предложенной Крейбигом модели ограничения длины свободного пробега электронов [6]. Зависимость оптических постоянных металлической оболочки от ее геометрических параметров рассчитывалась развитым в [7] методом, основанном на подходе Крейбига.

Формула (1) является строгим решением в рамках электродинамики. В случае частиц с размером порядка нескольких нанометров, когда применимо приближение Рэлея, можно воспользоваться условием возбуждения поверхностных мод первого порядка для сферических двухслойных частиц с однородными слоями, полученным в электростатическом приближении [2, с. 414]:

$$(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + p(2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_m)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) = 0. \quad (2)$$

Здесь p — доля полного объема частицы, приходящаяся на ядро, ε_m — диэлектрическая проницаемость окружающей среды, ε_1 и ε_2 — диэлектрические проницаемости ядра и оболочки соответственно.

Как видим, уравнение (2) является линейным относительно ε_1 и квадратным относительно ε_2 , т. е. в отличие от ядра поверхностных мод первого порядка у оболочки всегда будет две — для внутренней и внешней поверхностей оболочки. Если ядро состоит из металла (ε_1), а материалы оболочки (ε_2) и окружающей среды — диэлектрики, не поглощающие в спектральной области поверхностного плазменного резонанса металла, то условия для плазменных колебаний на поверхности ядра, полученные из (2), имеют вид

$$\varepsilon'_1 = \frac{2\varepsilon'_2[\varepsilon'_2(f-1) - \varepsilon_m(2+f)]}{\varepsilon'_2(1+2f) + 2\varepsilon_m(1-f)}, \quad \varepsilon''_1 = 0. \quad (3)$$

Здесь $f = p$ — объемная доля металла в частице, ε''_1 , ε'_1 и ε'_2 — мнимая и действительные части соответствующих комплексных диэлектрических проницаемостей.

Если объем металлического ядра мал по сравнению с объемом оболочки ($f \rightarrow 0$), то условие (3) переходит в

$$\varepsilon'_1 \approx -2\varepsilon'_2, \quad (3')$$

что представляет собой условие поверхностной моды для однородного металлического шара в среде с диэлектрической проницаемостью ε'_2 . Если же $f = 1$, то (3) переходит в условие поверхностных плазменных колебаний для металлического шара в окружающей среде:

$$\varepsilon'_1 = -2\varepsilon_m. \quad (3'')$$

Таким образом, влияние диэлектрической оболочки проявляется в сдвиге частоты поверхностных плазменных колебаний, величина которого зависит от дисперсии ε'_1 и ε'_2 , а также от параметров оболочки [2, с. 414]. На направление сдвига оказывает влияние соотношение ε_m и ε'_2 .

Теперь обратимся к условию плазменного резонанса для случая, когда металлическая оболочка (ε_2) окружает диэлектрическое ядро (ε_1). Квадратное относительно ε_2 уравнение (2) имеет два решения для ε'_2 , при которых одновременно выполняется условие $\varepsilon''_2 = 0$:

$$\varepsilon'_{2(\pm)} = \frac{1}{4f} \left\{ -\varepsilon'_1(3-2f) - 2\varepsilon_m(3-f) \pm \sqrt{\varepsilon'^2_1(3-2f)^2 + 4\varepsilon_m^2(3-f)^2 - 4\varepsilon_m\varepsilon'_1(2f^2+9f-9)} \right\}. \quad (4)$$

Здесь $f = 1 - p$. Условие для $\epsilon'_{2(-)}$ соответствует колебаниям электронной плотности на внешней поверхности металлической оболочки, а $\epsilon'_{2(+)}$ — на внутренней. Это легко проверить, положив $f \approx 1$. Тогда для частицы с очень маленьким диэлектрическим ядром частота внешнего плазмона будет соответствовать тому же требованию, что и частота поверхностного плазмона однородной металлической частицы:

$$\epsilon'_{2(-)} \approx -2\epsilon_m, \quad (4')$$

а для внутреннего плазмона

$$\epsilon'_{2(+)} = -\epsilon'_1/2.$$

Возьмем в качестве металла серебро как почти идеальный металл со свободными электронами. Для однородных сферических частиц серебра в желатине (показатель преломления $n = 1,4$; коэффициент поглощения $k = 0$) пик поверхностных плазменных колебаний приходится на 410 нм. Дисперсия комплексного показателя преломления серебра в этой области хорошо изучена. Будем считать, что диэлектрическое ядро не поглощает в интересующей нас области спектра и имеет здесь постоянный показатель преломления $n = 2,2$. Спектральную зависимость $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ для массивного серебра возьмем из работы [8].

Направление сдвига, а также взаимное расположение поверхностных плазмонов для таких частиц проследим в электростатическом приближении по рис. 1. Здесь изображены зависимости от частоты действительной части диэлектрической проницаемости массивного серебра. Стрелками отмечено направление сдвига максимума поверхностных колебаний электронной плотности при уменьшении объемной доли металла f .

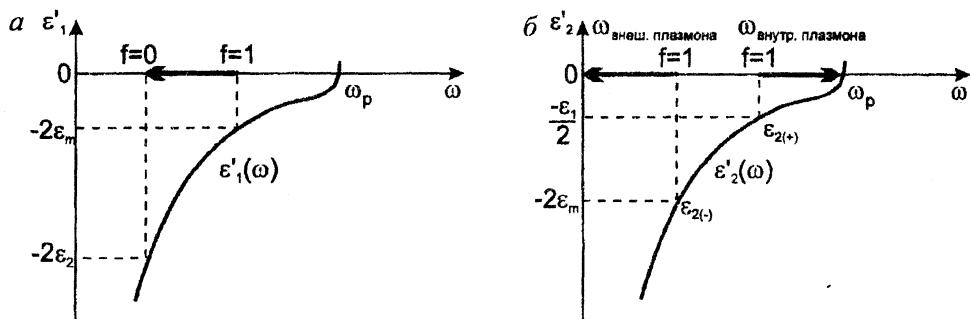


Рис. 1. Спектральное смещение поверхностных плазмонов двухслойной частицы типа металл – диэлектрик в электростатическом приближении для случая серебряного ядра (а) и серебряной оболочки (б)

Как видно из рис. 1, для частицы с серебряным ядром при $\epsilon_m > \epsilon'_2$ наблюдается коротковолновой сдвиг плазмона, а при $\epsilon_m < \epsilon'_2$ — длинноволновой. В пределе исчезающе малой толщины оболочки ($f \rightarrow 0$) при постоянном общем радиусе частицы плазмона расходятся на шкале частот, так как $\epsilon'_{2(+)} \xrightarrow{f \rightarrow 0} 0$, а $\epsilon'_{2(-)} \xrightarrow{f \rightarrow 0} -\infty$. Эта закономерность является общей для оболочек из любого металла и определяется асимптотическим поведением действительной части диэлектрической проницаемости металла в низко- и высокочастотной областях.

Результаты расчетов по формуле (1) спектральной зависимости фактора эффективности ослабления излучения частицей с оболочкой для различных значений объемной доли металла (в порядке убывания) представлены на рис. 2. Рассматриваются оба возможных случая локализации металлической фазы в двухслойной частице типа металл – диэлектрик. Анализируя рис. 2, можно сделать вывод, что, как это следует и из формулы (4) для электростатического приближения, спектр ослабления для частиц с металлической оболочкой имеет двухпиковую структуру. Однако разрешить полосы поглощения внешнего и внутреннего плазмонов ввиду малой интенсивности последнего становится возможным, только когда ядро имеет достаточно большой размер (в нашем случае при $r \approx R/3$). Очевидно, чем больше ϵ диэлектрика, тем при более тонких металлических оболочках становится уже заметным присутствие в спектре внутреннего плазмона. Расчет проводился для частиц с радиусами 2,5 и 5 нм. На основании

рис. 2 можно сделать вывод, что положение максимумов полос поглощения поверхностных мод в исследованной области параметров не зависит от размера частиц, а зависит от соотношения радиусов частицы в целом и ядра (т. е. от объемной доли металла в частице).

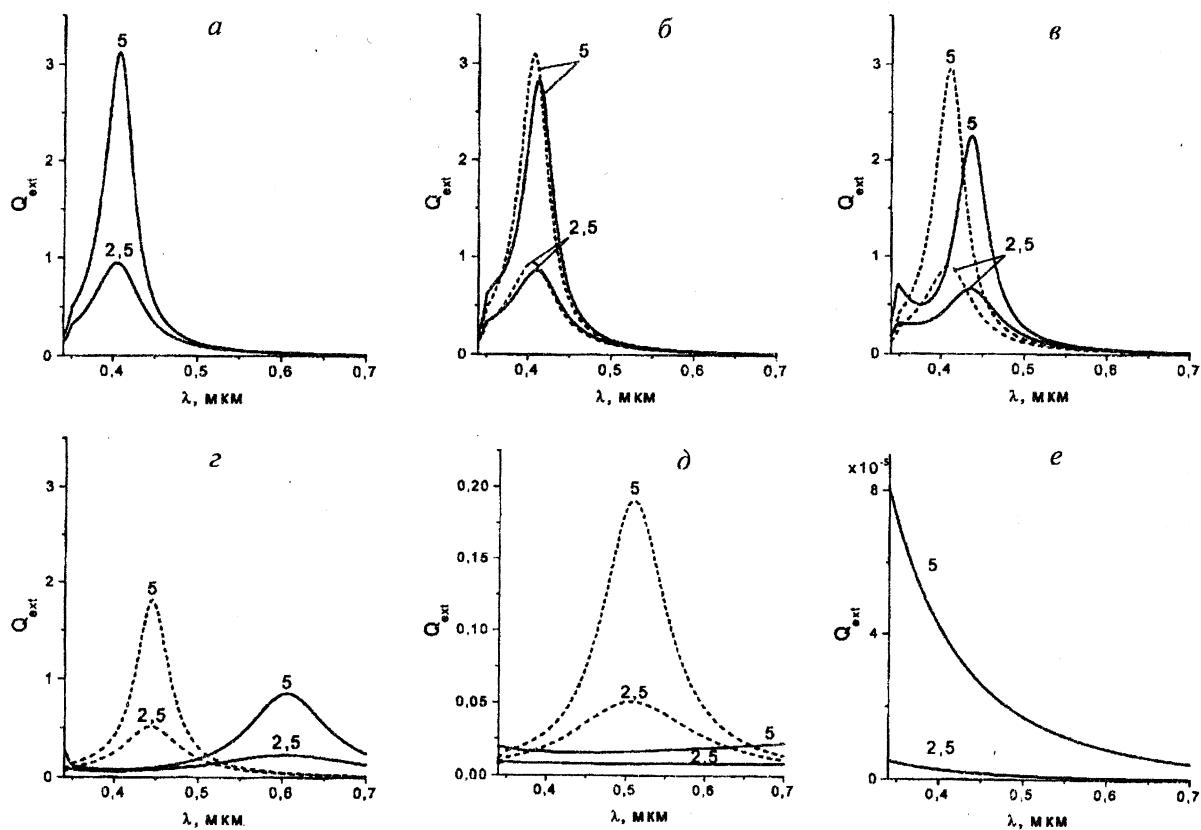


Рис. 2. Спектральная зависимость Q_{ext} частиц при различных значениях объемной доли f . Числа у кривых указывают радиус частиц в нм: $a - f = 1$ (сфера Ag); $b - 0,992$; $c - 0,95$; $d - 0,6$; $e - 0,1$; $e - f = 0$ (диэлектрическая сфера). Сплошная линия — частицы с серебряной оболочкой и диэлектрическим ядром; пунктир — частицы с серебряным ядром и диэлектрической оболочкой

По мере уменьшения толщины оболочки при данном размере частицы плазмоны серебряной оболочки расходятся по спектру, как и показано на рис. 1, б: внешний — в область больших длин волн, внутренний — в коротковолновую область. Сравнивая рис. 2 и 1, а, можно видеть, что схематически рис. 1, а правильно отражает тенденцию смещения поверхностной моды металлического ядра в длинноволновую область спектра при уменьшении f . При исчезающем малых размерах серебряного ядра длина волны поверхностной моды стремится к некоторому значению, определяемому формулой (3'), а абсолютное значение пика в максимуме полосы ослабления Q_{max} стремится к нулю, что естественно. Если $f \approx 1$, то совпадает не только спектральное положение, как это следует из формул (4') и (3''), но и Q_{max} на внешней поверхности металла для частицы с металлическим ядром, частицы с металлической оболочкой и однородной металлической частицы. В целом при уменьшении f от 1 до 0 спектр эволюционирует от спектра ослабления для сферы из серебра к спектру ослабления диэлектрической сферы.

Зависимость нормированной частоты плазмонов ω/ω_p от доли серебра изображена на рис. 3 ($\omega_p = \sqrt{\bar{n}e^2/(m^*\epsilon_0)}$ — плазменная частота, где \bar{n} — концентрация свободных электронов, m^* — эффективная масса электрона, e — заряд электрона; для серебра $\omega_p = 9,2 \text{ эВ}$). Можно видеть, что скорость перемещения по спектру при равномерном изменении f плазмонов серебряной оболочки, каждый из которых движется в своем направлении, неодинакова, но более значительна в области больших f . Спектральное смещение плазмона серебряного ядра оказалось прямо пропорциональным объемной доле серебра, что, очевидно, объясняется линейной частотной зависимостью действительной части диэлектрической проницаемости серебра в соответствующем диапазоне частот.

Построенная на рис. 4 зависимость максимума фактора эффективности ослабления от доли металла для частиц с серебряным ядром является практически линейной функцией. Для колебаний электронной плотности на внешней и внутренней поверхностях металлической оболочки наблюдается монотонный рост абсолютного значения в максимуме полосы ослабления при увеличении содержания металла в частице.

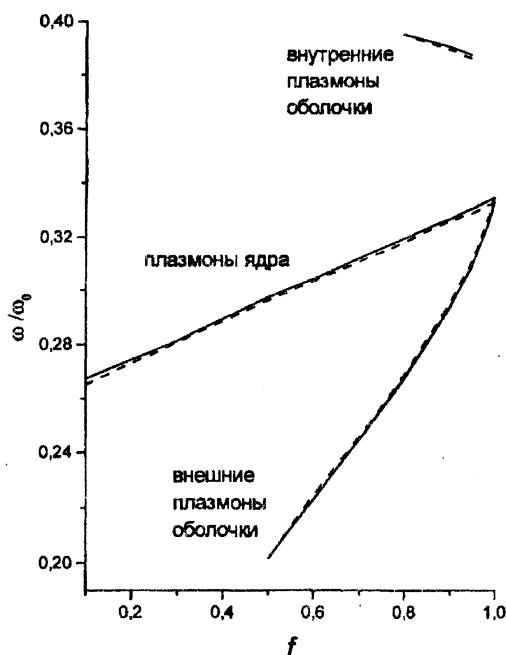


Рис. 3. Зависимость нормированной частоты плазмонов от объемной доли серебра в частице. Сплошная линия — частицы радиусом 5 нм; пунктир — частицы радиусом 2,5 нм

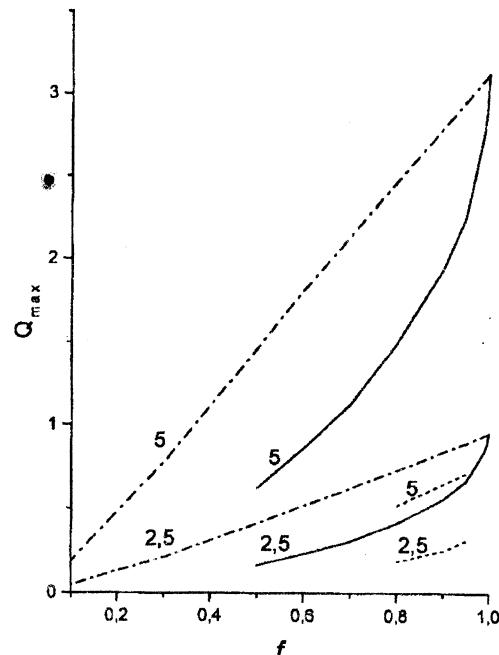


Рис. 4. Зависимость абсолютной величины Q_{ext} в максимуме полосы ослабления от доли металла. Числа у кривых указывают радиус частиц в нм. Сплошная линия — внешний плазмон серебряной оболочки; пунктир — внутренний плазмон серебряной оболочки; штрих-пунктир — плазмон серебряного ядра

В целом теоретический анализ показал, что двухслойные наноразмерные частицы имеют в спектре ослабления два пика плазменного резонанса, если металл заключен в оболочке (резонансы соответствуют колебаниям электронной плотности на внешней и внутренней границах оболочки) и один, если металлическим является ядро. В исследованной области параметров спектральное положение пиков, рассчитанных с учетом размерной зависимости оптических постоянных металла в отличие от абсолютных значений в максимуме, зависит только от доли металла в частице f и не зависит от толщины оболочки. По мере уменьшения f от 1 до 0 происходит спектральное смещение внешнего плазмона металлической оболочки в область низких энергий, а внутреннего плазмона — в область высоких энергий; направление сдвига плазмона металлического ядра определяется соотношением диэлектрических проницаемостей оболочки и среды. Величина спектрального сдвига при той же f зависит от дисперсии диэлектрических проницаемостей ядра и оболочки.

Summary

The effect of a metal volume fraction in a particle on spectral dependence on the extinction efficiency factor of a nanosize double-layer particle had been investigated with regard to the optical constants size dependence both a metal shell and a metal core cases. Dependence of resonance spectral positions and resonance absolute magnitudes on a metal volume fraction had been studied by the example of silver.

It was founded that nanosize double-layer particles with a metal shell have two plasma resonance peaks in extinction spectra. Spectral positions of the peaks in contrast with absolute magnitudes in maximum depend only on a metal volume fraction and don't depend on a shell's thickness within a particle parameter range is investigated.

Литература

1. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М., 1984. С. 13.
2. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М., 1986.
3. Genzel L., Martin T. P., Kreibig U. // Z. Phys. 1975. Vol. 21. P. 339 – 346.
4. Лушников А.А., Максименко В.В., Симонов А.Я. Диспергированные металлические пленки. Киев, 1976. С. 72.
5. Aden A.L., Kerker M. // J. Appl. Phys. 1951. Vol. 22. P. 1242– 1246.
6. Kreibig U., Fragstein C.V. // Z. Phys. 1969. Vol. 224. P. 307 – 323.
7. Kachan S.M., Ponyavina A.N. // Reviews and Short Notes to Nanomeeting'99. Minsk, 1999. P. 103 – 107.
8. Johnson P.B., Christy R.W. // Phys. Rev. B. 1972. No 12. P. 4370 – 4379.

Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси

Поступила в редакцию
29.03.99