

ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ДВУХСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

А. В. Коротун^{1*}, А. А. Коваль¹, И. Н. Титов²

УДК 535.341;620.3

¹ Национальный университет “Запорожская политехника”,
69063, Запорожье, Украина; e-mail: andko@zntu.edu.ua

² UAD Systems, 69002, Запорожье, Украина

(Поступила 14 ноября 2019)

В классическом приближении исследованы оптические свойства наночастиц типа ядро—металлическая оболочка и композитов на их основе. Рассчитаны частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости двухслойных частиц, а также коэффициента поглощения композита на их основе. Установлено существование мелкомасштабных осцилляций действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости и коэффициента поглощения в низкочастотной области спектра. Проанализировано поведение диэлектрической проницаемости двухслойных наночастиц для предельных случаев тонкой и толстой оболочек. Рассмотрено влияние эффективной длины свободного пробега электронов на оптические характеристики двухслойных наночастиц. Продемонстрировано наличие двух максимумов коэффициента поглощения композита, обусловленных гибридизацией полярных мод.

Ключевые слова: наноболочка, композит, диэлектрическая проницаемость, частотная зависимость, поглощение.

We investigated the optical properties of nanoparticles of the core-metal shell type and the composites based on them in the classical approximation. The frequency dependences of the real and imaginary parts of the dielectric permeability of bilayer particles, as well as the absorption coefficient of the composites based on them, are calculated. We established the existence of small-scale oscillations of the real and imaginary parts of the dielectric permeability and absorption coefficient in the low-frequency region of the spectrum. The behavior of the dielectric function of bilayer nanoparticles for the limiting cases of thin and thick shells is analyzed. The influence of the effective mean free path of electrons on the optical characteristics of bilayer nanoparticles is considered. The presence of two maxima of the absorption coefficient of the composite due to the hybridization of polar modes is demonstrated.

Keywords: nanoshell, composite, dielectric function, frequency dependence, absorption.

Введение. Оптические свойства наноразмерных металл-диэлектрических структур в настоящее время являются предметом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований [1—10]. Одна из характерных особенностей оптических свойств таких наноструктур — появление в спектрах полос поглощения и рассеяния, обусловленных плазмонными резонансами. Положение этих спектральных особенностей зависит как от материала наноструктур, так и от их морфологии (размера, формы и пространственной организации) [11, 12].

Большой интерес вызывают слоистые наноструктуры типа А-В, в которых ядро вещества А окружено оболочкой вещества В. Среди подобных структур отдельное место занимают металлические наноболочки, что обусловлено перспективами их применения в биосенсорике [1], иммунодетектировании [13], оптической визуализации биообъектов [14] и лазерной фотодеструкции раковых клеток [14—16]. При этом эффективность наноболочек в качестве меток для фототермолиза может

OPTICAL ABSORPTION OF A COMPOSITE BASED ON BILAYER METAL-DIELECTRIC SPHERICAL NANOPARTICLES

A. V. Korotun^{1*}, A. A. Koval¹, I. N. Titov² (¹ National University “Zaporizhzhia Politechnic”, 69063, Zaporizhzhia, Ukraine; ² UAD Systems, 69002, Zaporizhzhia, Ukraine)

быть связана не только с их нагревом, но и с формированием взрывных паровых пузырьков [17]. Кроме того, изменение коэффициента поглощения или усиления в диэлектрическом ядре может приводить к усилению оптического отклика наноструктуры по сравнению с безоболочечной наночастицей (НЧ) [18, 19].

Известно [14], что резонансное рассеяние оболочечных НЧ $\text{SiO}_2\text{-Au}$ с $R = 40\text{—}200$ нм более чем на порядок превышает рассеяние обычных частиц коллоидного золота с $R = 5\text{—}25$ нм. Наличие сверхсильного рассеяния позволяет наблюдать отдельные оболочечные НЧ в темном поле микроскопа, вследствие чего становится возможным создание высококонтрастных меток для визуализации биоспецифических взаимодействий макромолекул-зондов, адсорбированных на частицах, с молекулами-мишенями [20].

Большой практический интерес представляет исследование оптических свойств композитов на основе сферических металлических наноболочек [21—23], что обусловлено созданием композитных материалов и фотонных кристаллов с оболочечными включениями. Так, в работе [4] рассматривалось влияние температуры и кластеризации НЧ на оптические свойства композитов с наноболочками. Влияние уменьшения поглощения в диэлектрическом ядре сферической металлической наноболочки на увеличение сечения поглощения и рассеяния подобной структуры в спектральной области плазмонного резонанса анализировалось в [18]. В [22] теоретически исследован оптический отклик периодических структур наноразмерных оболочек с использованием метода многократного рассеяния на оболочке. Такой подход применим к фотонно-кристаллическим системам с поглощающими или сильно диспергирующими металлическими включениями. В работе [23] на основе теории Клаузиуса—Моссотти/Максвелла—Гарнетта изучен эффективный линейный отклик композита с оболочечными эллипсоидальными частицами. Однако влияние размерных эффектов на частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости сферических наноболочек и коэффициента поглощения композитов со случайным распределением подобных включений не исследовалось, поэтому рассматриваемая задача является актуальной.

Цель данной работы — анализ и обобщение подходов к учету механизмов поверхностного рассеивания электронов в металлических наноболочках для исследования оптического поглощения света композитами на их основе. Для расчета коэффициента поглощения используется подход, адаптированный в [10] для композитов на основе двухслойных металлоксидных НЧ.

Основные соотношения. Рассмотрим систему металлических наноболочек, состоящих из диэлектрического ядра радиусом a с диэлектрической проницаемостью ϵ_c , покрытых слоем металла толщиной t с диэлектрической проницаемостью ϵ_s , распределенных случайным образом в твердом диэлектрике с проницаемостью ϵ_m (рис. 1).

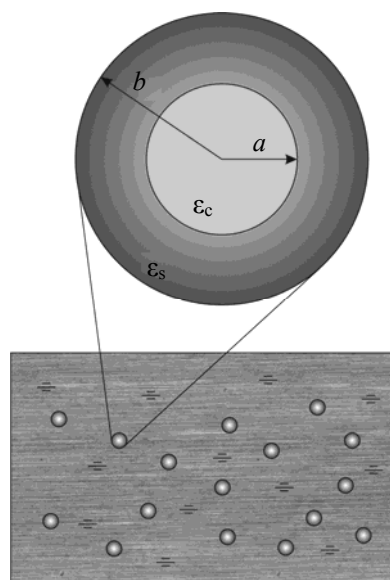


Рис. 1. Геометрия наноболочки с внутренним (a) и внешним (b) радиусами и трехмерное случайное распределение наноболочек в матрице

Для описания оптических свойств подобной системы заменим оболочку однородной сферической частицей того же внешнего размера (радиусом $b = a + t$) с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_{\text{core-shell}}$, определяемой выражением [24]:

$$\varepsilon_{\text{core-shell}} = \varepsilon_s \frac{(2\varepsilon_s + \varepsilon_c) + 2Q^3(\varepsilon_c - \varepsilon_s)}{(2\varepsilon_s + \varepsilon_c) - Q^3(\varepsilon_c - \varepsilon_s)}, \quad (1)$$

где $Q = 1 - t/b = 1 - q$.

Коэффициент поглощения композита:

$$\eta(\omega) = \frac{9\omega}{c} \beta \varepsilon_m^{3/2} \frac{\text{Im} \varepsilon_{\text{core-shell}}}{(\text{Re} \varepsilon_{\text{core-shell}} + 2\varepsilon_m)^2 + (\text{Im} \varepsilon_{\text{core-shell}})^2}, \quad (2)$$

где β — объемное содержание оболочек; c — скорость света; ω — частота падающей электромагнитной волны.

Считая диэлектрическую проницаемость металлической оболочку комплекснозначной функцией частоты $\varepsilon_s(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ и подставляя ее в формулу (1), получаем

$$\varepsilon_{\text{core-shell}} = \frac{(\varepsilon_1 + i\varepsilon_2) \left[(2\varepsilon_1 + \varepsilon_c + 2i\varepsilon_2) + 2Q^3(\varepsilon_c - \varepsilon_1 - i\varepsilon_2) \right]}{(2\varepsilon_1 + \varepsilon_c + 2i\varepsilon_2) - Q^3(\varepsilon_c - \varepsilon_1 - i\varepsilon_2)}$$

или, избавляясь от комплексных величин в знаменателе:

$$\varepsilon_{\text{core-shell}} = \frac{\text{Re} \Lambda + i \text{Im} \Lambda}{\Xi}, \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} \text{Re} \Lambda = & 4\varepsilon_1^3 + 4\varepsilon_1^2\varepsilon_c + 4\varepsilon_1\varepsilon_2^2 + \varepsilon_1\varepsilon_c^2 + Q^3 \left[-2\varepsilon_1^3 + 5\varepsilon_1^2\varepsilon_c + 3\varepsilon_1\varepsilon_c^2 + 2\varepsilon_1\varepsilon_2^2 + 4\varepsilon_2^2\varepsilon_c \right] - \\ & - 2Q^6 \left[\varepsilon_1\varepsilon_c^2 - 2\varepsilon_1^2\varepsilon_c - \varepsilon_1^3 + 2\varepsilon_2^2\varepsilon_c - \varepsilon_1\varepsilon_2^2 \right], \end{aligned} \quad (4)$$

$$\text{Im} \Lambda = \varepsilon_2 \left\{ 4\varepsilon_1^2 + 4\varepsilon_2^2 + \varepsilon_c^2 + 4\varepsilon_1\varepsilon_c + Q^3 \left[2\varepsilon_1^2 - 6\varepsilon_2^2 + \varepsilon_c^2 - 6\varepsilon_1\varepsilon_c \right] + 2Q^6 \left[-3\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 - \varepsilon_c^2 + 4\varepsilon_1\varepsilon_c \right] \right\}, \quad (5)$$

$$\Xi = (2\varepsilon_1 + \varepsilon_c)^2 + 4\varepsilon_2^2 - 2Q^3 \left[(2\varepsilon_1 + \varepsilon_c)(\varepsilon_c - \varepsilon_1) + 2\varepsilon_2^2 \right] + Q^6 \left[(\varepsilon_c - \varepsilon_1)^2 + \varepsilon_2^2 \right]. \quad (6)$$

Рассмотрим предельные случаи.

1. Толстая оболочка ($Q \rightarrow 0$, $q \rightarrow 1$), имеем

$$\text{Re} \Lambda = 4\varepsilon_1^3 + 4\varepsilon_1^2\varepsilon_c + 4\varepsilon_1\varepsilon_2^2 + \varepsilon_1\varepsilon_c^2 = \varepsilon_1 (4\varepsilon_1^2 + 4\varepsilon_1\varepsilon_c + 4\varepsilon_2^2 + \varepsilon_c^2),$$

$$\text{Im} \Lambda = \varepsilon_2 (4\varepsilon_1^2 + 4\varepsilon_2^2 + \varepsilon_c^2 + 4\varepsilon_1\varepsilon_c),$$

$$\Xi = 4\varepsilon_1^2 + 4\varepsilon_2^2 + \varepsilon_c^2 + 4\varepsilon_1\varepsilon_c,$$

отсюда

$$\text{Re} \varepsilon_{\text{core-shell}} = \varepsilon_1; \quad \text{Im} \varepsilon_{\text{core-shell}} = \varepsilon_2. \quad (7)$$

2. Тонкая оболочка ($Q \rightarrow 1$, $q \ll 1$, $q \rightarrow 0$). Сохраняя слагаемые, пропорциональные первой степени q , получаем

$$Q^3 = (1 - q)^3 \cong 1 - 3q; \quad Q^6 = (1 - q)^6 \cong 1 - 6q.$$

Тогда в выражении (3)

$$\begin{aligned} \text{Re} \Lambda \cong & 4\varepsilon_1^3 + 4\varepsilon_1^2\varepsilon_c + 4\varepsilon_1\varepsilon_2^2 + \varepsilon_1\varepsilon_c^2 + (1 - 3q) \left[-2\varepsilon_1^3 + 5\varepsilon_1^2\varepsilon_c + 3\varepsilon_1\varepsilon_c^2 + 2\varepsilon_1\varepsilon_2^2 + 4\varepsilon_2^2\varepsilon_c \right] - \\ & - 2(1 - 6q) \left[\varepsilon_1\varepsilon_c^2 - 2\varepsilon_1^2\varepsilon_c - \varepsilon_1^3 + 2\varepsilon_2^2\varepsilon_c - \varepsilon_1\varepsilon_2^2 \right] = \varepsilon_1 (4\varepsilon_1^2 + 8\varepsilon_2^2 + 2\varepsilon_c^2 + 13\varepsilon_1\varepsilon_2) \times \\ & \times \left[1 - 3q \frac{2\varepsilon_1^3 + 6\varepsilon_1\varepsilon_2^2 - \varepsilon_1\varepsilon_c^2 - 4\varepsilon_2^2\varepsilon_c + 13\varepsilon_1^2\varepsilon_c}{\varepsilon_1 (4\varepsilon_1^2 + 8\varepsilon_2^2 + 2\varepsilon_c^2 + 13\varepsilon_1\varepsilon_2)} \right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \operatorname{Im} \Lambda &= \varepsilon_2 \left\{ 4\varepsilon_1^2 + 4\varepsilon_2^2 + \varepsilon_c^2 + 4\varepsilon_1\varepsilon_c + (1-3q) \left[2\varepsilon_1^2 - 6\varepsilon_2^2 + \varepsilon_c^2 - 6\varepsilon_1\varepsilon_c \right] + 2(1-6q) \times \right. \\ &\quad \left. \times \left[-3\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 - \varepsilon_c^2 + 4\varepsilon_1\varepsilon_c \right] \right\} = 6\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_c \left[1 + q \frac{10\varepsilon_1^2 + 2\varepsilon_2^2 + 3\varepsilon_c^2 - 10\varepsilon_1\varepsilon_c}{2\varepsilon_1\varepsilon_c} \right], \\ \Xi &\equiv (2\varepsilon_1 + \varepsilon_c)^2 + 4\varepsilon_2^2 - 2(1-3q) \left[(2\varepsilon_1 + \varepsilon_c)(\varepsilon_c - \varepsilon_1) + 2\varepsilon_2^2 \right] + (1-6q) \left[(\varepsilon_c - \varepsilon_1)^2 + \varepsilon_2^2 \right] = \\ &= (9\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2) \left[1 - 6q \frac{3\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 - 3\varepsilon_1\varepsilon_c}{9\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \right], \end{aligned}$$

откуда

$$\Xi^{-1} = \frac{1}{9\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \left[1 + 6q \frac{3\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 - 3\varepsilon_1\varepsilon_c}{9\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \right].$$

Поэтому действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости двухслойной НЧ принимают вид:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \varepsilon_{\text{core-shell}} &= \frac{\varepsilon_1 (4\varepsilon_1^2 + 8\varepsilon_2^2 + 2\varepsilon_c^2 + 13\varepsilon_1\varepsilon_2)}{9\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \times \\ &\times \left[1 + 3q \left(2 \frac{3\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 - 3\varepsilon_1\varepsilon_c}{9\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \frac{2\varepsilon_1^3 + 6\varepsilon_1\varepsilon_2^2 - \varepsilon_1\varepsilon_c^2 - 4\varepsilon_2^2\varepsilon_c + 13\varepsilon_1^2\varepsilon_c}{\varepsilon_1 (4\varepsilon_1^2 + 8\varepsilon_2^2 + 2\varepsilon_c^2 + 13\varepsilon_1\varepsilon_2)} \right) \right], \end{aligned} \quad (8)$$

$$\operatorname{Im} \varepsilon_{\text{core-shell}} = \frac{6\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_c}{9\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \left[1 + q \left(6 \frac{3\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 - 3\varepsilon_1\varepsilon_c}{9\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \frac{10\varepsilon_1^2 + 2\varepsilon_2^2 + 3\varepsilon_c^2 - 10\varepsilon_1\varepsilon_c}{2\varepsilon_1\varepsilon_c} \right) \right]. \quad (9)$$

В рамках теории Друде диэлектрическая проницаемость металлической оболочки

$$\varepsilon_s(\omega) = \varepsilon^\infty - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (10)$$

где ε^∞ — компонента, описывающая вклад ионного остова; $\omega_p^2 = e^2 n_e / \varepsilon_0 m^*$ — плазменная частота, n_e — концентрация электронов проводимости, m^* — эффективная масса электронов; τ — время релаксации.

Классическое описание взаимодействия электромагнитной волны с электронами проводимости в терминах диэлектрической проницаемости для случая металлических наноболочек нуждается в “размерной” коррекции. Это обусловлено тем, что при уменьшении размеров частиц до наномасштабов существенное влияние приобретает рассеивание электронов на границах оболочки. Для учета данного факта величину τ , входящую в (10), следует заменить на τ_{eff} [25]:

$$1 / \tau_{\text{eff}} = 1 / \tau_{\text{bulk}} + 1 / \tau_s. \quad (11)$$

где τ_{bulk} — время релаксации в объемном металле; τ_s — размерно-зависимый вклад поверхностного рассеяния

$$1 / \tau_s = A(\omega, L_{\text{eff}}) v_F / L_{\text{eff}}, \quad (12)$$

v_F — скорость Ферми; L_{eff} — эффективный средний пробег электронов; $A(\omega, L_{\text{eff}})$ — эффективный параметр, определяемый деталями процесса рассеивания электронов поверхностью оболочки.

В предположении диффузного рассеивания для сферических систем $A = 3/4$, в [26] для сферической оболочки найдено $A = 1/2(3/\pi)^{1/3}$, а использование кинетического подхода [27, 28] приводит к соотношению

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

где $v_s = v_F / 2L_{\text{eff}}$.

Существуют несколько подходов к определению эффективного среднего пробега электронов L_{eff} . Так, в простейшем случае L_{eff} полагают равным толщине оболочки t :

$$L_{\text{eff}} = t = (1 - Q)b. \quad (14)$$

При моделировании оптических свойств стекла, содержащего НЧ серебра с диэлектрическим ядром, в [29] предложено аналитическое выражение

$$L_{\text{eff}} = t \left(2 \frac{b}{t} - 1 \right)^{1/3} = b \left[(1 - Q^2)(1 - Q) \right]^{1/3}. \quad (15)$$

В предположении изотропного рассеивания в [30] получено:

$$L_{\text{eff}} = b \left[\frac{1}{1 + Q^2} - \frac{Q}{2} - \frac{(1 - Q)(1 - Q^2)}{4(1 + Q^2)} \ln \frac{1 - Q}{1 + Q} \right]. \quad (16)$$

Далее используем соотношения (1)–(6) и (10)–(16) для расчета эффективного времени релаксации, действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости двухслойной НЧ и коэффициента поглощения света композитами на их основе.

Результаты и их обсуждение. Вычисления проведены для композитов на основе металл-диэлектрических НЧ алюминия, меди и золота с различным радиусом ядра (SiO_2 ($\epsilon_c = 2.25$)) и толщиной металлической оболочки, находящихся в тефлоне ($\epsilon_m = 2, 3$). Параметры металлов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Параметры металлов

Параметр	Al	Cu	Au
r_s/a_0 [31]	2.07	2.11	3.01
m^*/m_e	1.06 [32] 1.48 [33] 1.60 [34]	1.49 [35]	0.99 [35]
ϵ^∞	1	12.03 [36]	9.84 [36]
τ , фс [31]	8	27	29

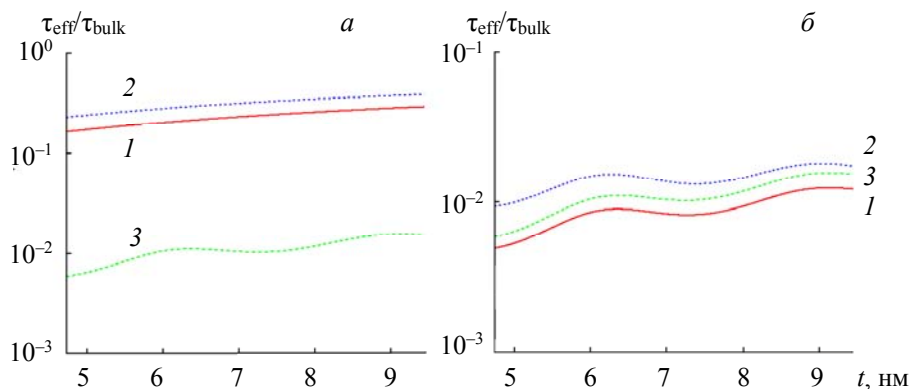


Рис. 2. Размерные зависимости эффективного времени релаксации в металлических наноболочках при $L_{\text{eff}} = t$: а — $A = 3/4$ (1), $\frac{1}{2}(3/\pi)^{1/3}$ (2) и $A(\omega, L_{\text{eff}})$ (3); б — при $A = A(\omega, L_{\text{eff}})$, параметр L_{eff} определен по формулам (14) (1), (15) (2) и (16) (3)

На рис. 2 представлены зависимости эффективного времени релаксации для различных подходов к определению величин A и L_{eff} (см. выше). Результаты расчетов указывают на то, что существенное отличие τ_{eff} имеет место только в случае кинетического подхода к определению параметра A , в то время как способ определения L_{eff} мало влияет на τ_{eff} . Поэтому дальнейшие расчеты проведены для случая $L_{\text{eff}} = t$ и определения $A = A(\omega, t)$ формулой (13).

На рис. 3, а–в изображены частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости двухслойной сферической НЧ с ядром SiO_2 , покрытой металлическими оболочками разной толщины. Во всех случаях функция $\text{Re}\epsilon_{\text{core-shell}}(\hbar\omega)$ является знакопеременной, кривые качествен-

но подобны, однако значения $\text{Re}\epsilon_{\text{core-shell}}$ для любых частот больше в случае частицы $\text{SiO}_2\text{-Au}$. Кроме того, для всех металлов при $\hbar\omega \leq 1.5$ эВ заметны мелкомасштабные осцилляции, обусловленные классическими размерными эффектами. Отметим: чем больше толщина оболочки, тем больше $|\text{Re}\epsilon_{\text{core-shell}}|$.

На рис. 3, a' — e' приведены аналогичные зависимости для мнимой части диэлектрической проницаемости. Качественно кривые подобны, а незначительные количественные отличия (наличие второго максимума в исследуемой области спектра в случаях $\text{SiO}_2\text{-Au}$ и $\text{SiO}_2\text{-Cu}$) объясняются разными концентрациями электронов в металлических оболочках Au, Cu и Al. Увеличение толщины оболочек, как и в случае $|\text{Re}\epsilon_{\text{core-shell}}|$, приводит к росту $\text{Im}\epsilon_{\text{core-shell}}(\hbar\omega)$.

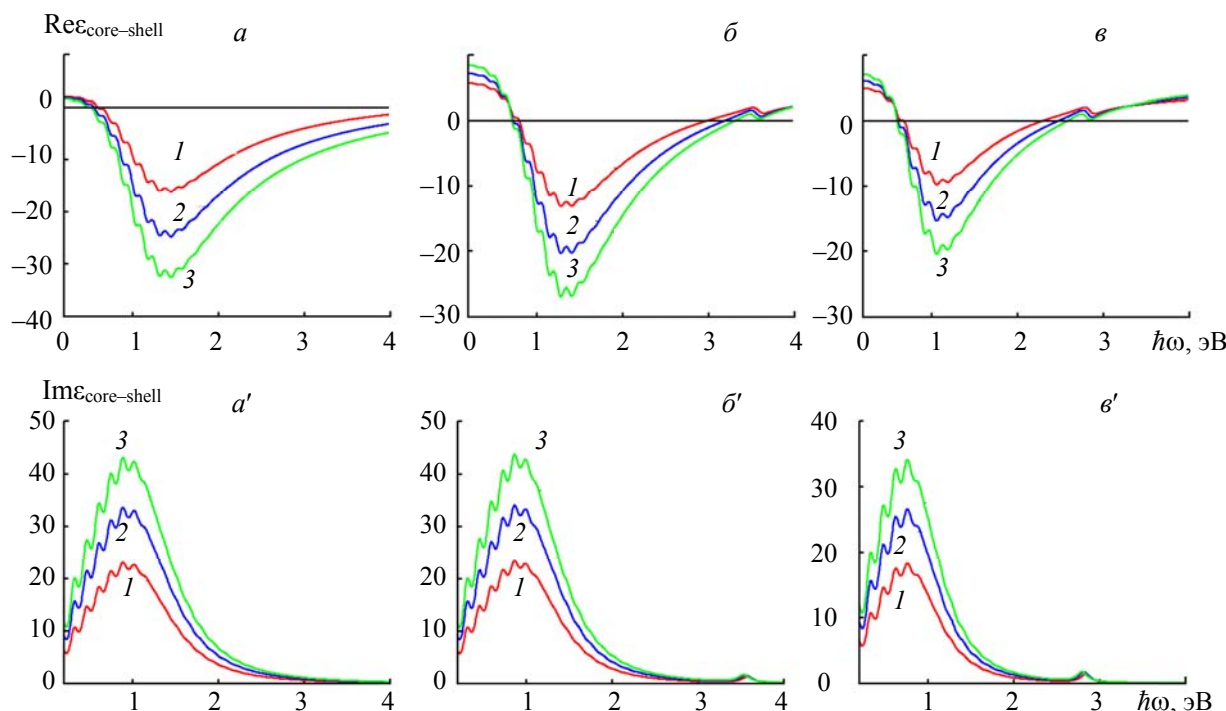


Рис. 3. Частотные зависимости действительной (a — e) и мнимой (a' — e') частей диэлектрической проницаемости двухслойных НЧ Al (a), Cu (b) и Au (c) с ядром SiO_2 при толщинах оболочки $t = 5$ (1), 10 (2) и 20 нм (3)

Частотные зависимости коэффициента поглощения композита с НЧ $\text{SiO}_2\text{-Me}$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Cu}$ и Au) при тех же геометрических параметрах частиц показаны на рис. 4. В случае включений $\text{SiO}_2\text{-Al}$ кривые качественно подобны и близки количественно, а с уменьшением толщины металлической наноболочки имеет место “красное” смещение максимума функции $\eta(\hbar\omega)$, связанное со снижением содержания металлической фракции. В отличие от случая $\text{SiO}_2\text{-Al}$ аналогичные кривые для $\text{SiO}_2\text{-Cu}$ и $\text{SiO}_2\text{-Au}$ имеют два максимума в рассматриваемом интервале частот, за исключением случая “толстой” оболочки ($t \sim r$). Это свидетельствует о возможности управления оптическими свойствами композита путем вариации геометрических параметров включений.

Причина возникновения двух максимумов коэффициента поглощения заключается в следующем. Минимум знаменателя выражения (2) соответствует условию резонансного поглощения света, которое является результатом возбуждения собственных поверхностных мод двухслойной НЧ. Поскольку при малом затухании ($\text{Im}\epsilon_{\text{core-shell}} \ll |\text{Re}\epsilon_{\text{core-shell}} + 2\epsilon_m|$) условием резонанса, как видно из (2), является $\text{Re}\epsilon_{\text{core-shell}} = -2\epsilon_m$, такое резонансное поглощение света — результат возбуждения дипольных поверхностных мод. При этом, как показано в [37], две основные полярные моды наноболочки могут возникать вследствие гибридизации полярных мод металлической наносферы и диэлектрического включения (рис. 5). На рис. 4 два четко различимых резонанса наноболочки являются следствием связывающих и антисвязывающих мод шара и нановключения.

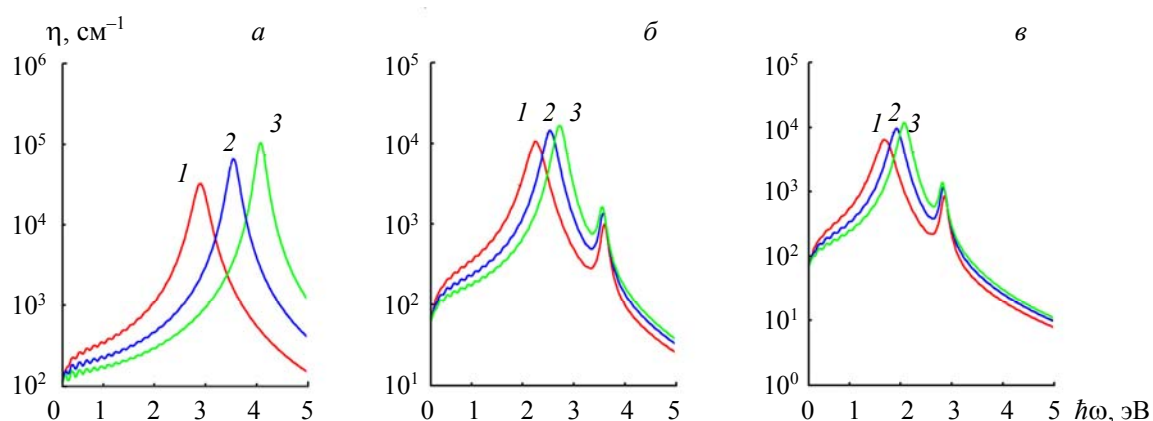


Рис. 4. Частотные зависимости коэффициента поглощения композита на основе двухслойных НЧ Al (а), Cu (б) и Au (в) при различных толщинах оболочки: $t = 5$ (1), 10 (2) и 20 нм (3) в тефлоне ($\beta = 0.005$)

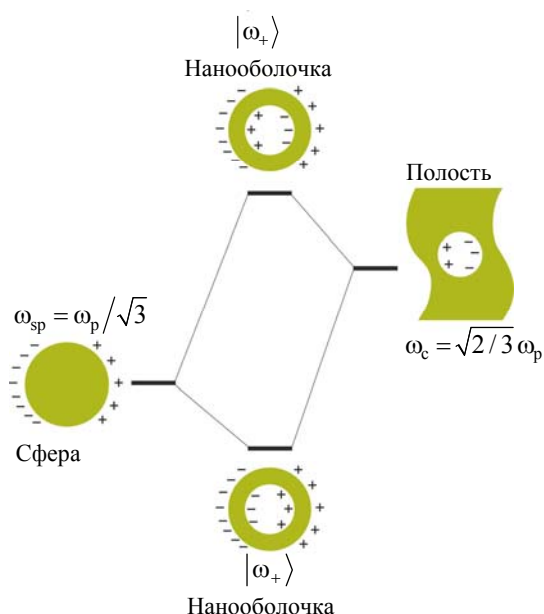


Рис. 5. Схематическое изображение гибридизации плазмона в металлических нанооболочках [35]

Для интерпретации экспериментальных результатов чаще всего используется модель Друде с различными подгоночными параметрами — плазменной частотой и временем релаксации. Поскольку приводимые в литературе эффективные массы электронов m^* могут различаться, отдельный интерес представляет исследование влияния этого параметра на коэффициент поглощения композита. В связи с этим на рис. 6, а показаны частотные зависимости коэффициента поглощения композита с включениями $\text{SiO}_2\text{-Al}$ при разных m^* ¹. Результаты расчетов свидетельствуют о “красном” смещении максимума коэффициента поглощения с увеличением эффективной массы электронов, соответственно, об уменьшении плазменной частоты и частоты резонансного поглощения света.

Частотные зависимости коэффициента поглощения $\eta(\hbar\omega)$ композита с двухслойными частицами с разными радиусами диэлектрического ядра продемонстрированы на рис. 6, б. Особенности этих зависимостей — наличие двух максимумов, связанных с гибридизацией полярных мод, причем второй максимум более ярко выражен для случая нанооболочек с большим радиусом диэлектрического

¹ Расчеты для нанооболочек Al, представленные на всех рисунках, кроме рис. 6, а, проведены при $m^* = 1.48m_e$.

ядра. Кроме того, с увеличением размера композитной частицы наблюдается “красное” смещение первого максимума, обусловленное уменьшением содержания металла в частице.

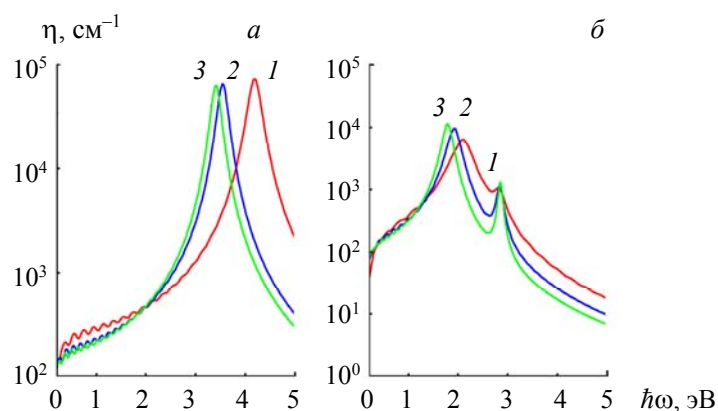


Рис. 6. Частотные зависимости коэффициента поглощения композита на основе наноболочек толщиной $t = 10$ нм в тефлоне ($\beta = 0.005$): *a* — Al с эффективными массами электронов $m^* = 1.06m_e$ (1), $1.48m_e$ (2) и $1.60m_e$ (3); *б* — Au с радиусами ядра $r = 10$ (1), 20 (2) и 30 нм (3)

Заключение. Получены аналитические выражения для диэлектрической проницаемости наночастиц типа диэлектрическое ядро—металлическая оболочка и коэффициента поглощения композита на их основе. Рассмотрены предельные случаи “толстой” и “тонкой” оболочек. Проведено сравнение существующих подходов к определению времени релаксации, связанного с рассеиванием электронов на поверхностях металлической оболочки. Установлено, что наиболее оптимальным подходом в этом случае является определение параметра A кинетическим методом и приравнивание эффективного среднего пробега электронов к толщине металлической оболочки.

Исследованы частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости и коэффициента поглощения композита при вариации радиуса диэлектрического ядра и толщины металлической оболочки. Показано, что увеличение толщины оболочки приводит к росту $\text{Re}\epsilon_{\text{core-shell}}(\hbar\omega)$, $\text{Im}\epsilon_{\text{core-shell}}(\hbar\omega)$ и $\eta(\hbar\omega)$, а также “фиолетовому” сдвигу максимумов. Существование двух максимумов коэффициента поглощения обусловлено возникновением двух полярных мод металлической наноболочки вследствие гибридизации полярных мод металлической наносферы и диэлектрического ядра, при этом второй максимум возрастает с увеличением радиуса диэлектрического ядра. С увеличением общего радиуса наноболочки при фиксированной толщине металлического слоя имеет место “красное” смещение максимума коэффициента поглощения, связанное с уменьшением содержания металлической фракции. Продемонстрировано, что корректный учет механизмов рассеивания приводит к проявлению мелкомасштабных осцилляций всех исследуемых величин в низкочастотной области спектра, являющихся следствием классических размерных эффектов.

- [1] B. N. Khlebtsov, N. G. Khlebtsov. *J. Quant. Spectrosc. RA*, **107** (2007) 306—314
- [2] K. Tanabe. *J. Phys. Chem.*, **112** (2008) 15721—15728
- [3] M. G. Blaber, M. D. Arnold, M. J. Ford. *J. Phys. Chem. Lett.*, **113** (2009) 3041—3045
- [4] H. Y. Chung, H. Y. Xie, P. T. Leung, D. P. Tsai. *Sol. State Commun.*, **149** (2009) 2151—2155
- [5] M. A. Garcia. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44** (2011) 283001
- [6] V. Amendola, R. Pilot, M. Frascioni, O. M. Maragò, M. A. Iati. *J. Phys.: Condens. Matter*, **29** (2017) 203002
- [7] V. Yu. Reshetnyak, I. P. Pinkevych, T. J. Sluckin, A. M. Urbas, D. R. Evans. *Eur. Phys. J. Plus*, **133** (2018) 373
- [8] Y. Ye, T. P. Chen, Z. Liu, X. Yuan. *Nanoscale Res. Lett.*, **13**, N 1 (2018) 299 (11pp.)
- [9] В. И. Балыкин, П. Н. Мелентьев. *УФН*, **188**, № 2 (2018) 143—168
- [10] А. В. Коротун, А. А. Коваль, В. И. Рева. *Журн. прикл. спектр.*, **86**, № 4 (2019) 549—556
- [A. V. Korotun, A. A. Koval', V. I. Reva. *J. Appl. Spectr.*, **86** (2019) 606—612]

- [11] **N. Kalyaniwalla, J. W. Haus, R. Inguva, M. H. Birnboim.** *Phys. Rev. A*, **42**, N 9 (1990) 5613—5621
- [12] **R. D. Averitt, S. L. Westcott, N. J. Halas.** *J. Opt. Soc. Am. B*, **16**, N 10 (1999) 1824—1832
- [13] **B. Khlebtsov, L. Dykman, V. Bogatyrev, V. Zharov, N. Khlebtsov.** *Nanoscale Res. Lett.*, **2** (2007) 6—11
- [14] **C. Loo, L. Hirsch, M.-H. Lee, E. Chang, J. West, N. Halas, R. Drezek.** *Opt. Lett.*, **30**, N 9 (2005) 1012—1014
- [15] **D. Pissuwan, S. M. Valenzuela, M. B. Cortie.** *Trends Biotech.*, **24**, N 2 (2006) 62—67
- [16] **X. Huang, P. K. Jain, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed.** *Las. Med. Sci.*, **23** (2008) 217—228
- [17] **G. Akchurin, B. Khlebtsov, G. Akchurin, V. Tuchin, V. Zharov, N. Khlebtsov.** *Nanotech.*, **19** (2008) 015701
- [18] **А. И. Сидоров.** *ЖТФ*, **76**, № 10 (2006) 136—139
- [19] **J. A. Gordon, R. W. Ziolkowski.** *Opt. Express*, **15**, N 5 (2007) 2622—2653
- [20] **Н. Г. Хлебцов, В. А. Богатырев, Л. А. Дыкман, Б. Н. Хлебцов.** *Рос. нанотехнол.*, **2** (2007) 69—86
- [21] **J. Li, G. Sun, C. T. Chan.** *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 075117
- [22] **C. Tserkezis, G. Gantzounis, N. Stefanou.** *J. Phys.: Condens. Matter*, **20** (2008) 075232
- [23] **A. V. Goncharenko.** *Chem. Phys. Lett.*, **386** (2004) 25—31
- [24] **Г. ван де Хюлст.** *Рассеяние света малыми частицами*, Москва, ИИЛ (1961) 92
- [25] **U. Kreibig, M. Volmer.** *Optical Properties of Metal Clusters*, Berlin, Springer (1995) 81
- [26] **W. A. Kraus, G. C. Schatz.** *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 6130—6139
- [27] **N. I. Grigorchuk, P. M. Tomchuk.** *Phys. Rev. B*, **84**, N 8 (2011) 085448
- [28] **П. М. Томчук, Д. В. Бутенко.** *УФЖ*, **60**, № 10 (2015) 1043—1049
- [29] **C. G. Granqvist, O. Hunderi.** *J. Phys. B*, **30** (1978) 47—51
- [30] **S. M. Kachan, A. N. Ponyavina.** *J. Mol. Struct.*, **563-564** (2001) 267—272
- [31] **Н. Ашкрофт, Н. Мермин.** *Физика твердого тела*. Т. 1, Москва, Мир (1979) 20, 25
- [32] **C. Fall.** *Ab initio Study of the Work Functions of Elemental Metal Crystals*, Lausanne, EPFL (1999)
- [33] **А. Анималу.** *Квантовая теория кристаллических твердых тел*, Москва, Мир (1981) 244
- [34] **У. Харрисон.** *Теория твердого тела*, Москва, Мир (1972) 148
- [35] **P. B. Johnson, R. W. Christy.** *Phys. Rev. B*, **6** (1972) 4370—4379
- [36] **I. I. Shaganov, T. S. Perova, K. Berwick.** *Photon. Nanostruct. – Fundam. Applicat.*, **27** (2017) 24
- [37] **E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, P. Nordlander.** *Science*, **302** (2003) 419—422