Письма в ЖЭТФ, том 100, вып. 6, с. 413 – 417

Влияние размерных эффектов на оптические характеристики одномерного фотонного кристалла с нанокомпозитным дефектом

С. Г. Моисеев[+*1)], *В. А. Остаточников*[+], *Д. И. Семенцов*[+]

[+] *Ульяновский государственный университет, 432017 Ульяновск, Россия*

[*] *Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники им. Котельникова РАН, 432011 Ульяновск, Россия*

Поступила в редакцию 22 июля 2014 г.

Исследованы спектральные характеристики одномерного фотонного кристалла со вставкой, выполненной из гетерогенного композитного материала, содержащего металлические наноразмерные частицы разного размера. Продемонстрировано влияние на спектр фотонного кристалла размерно-зависимой диэлектрической проницаемости наночастиц.

DOI: 10.7868/S0370274X14180040

1. Оптические свойства композитных сред определяются частотной и полевой зависимостью диэлектрической и магнитной проницаемостей используемых материалов, а также геометрией и характером распределения компонент по объему композита. Особый интерес представляют гетерогенные композиты, выполненные в виде диэлектрической матрицы с металлическими включениями. Характерным свойством таких композитов является наличие резонансных особенностей в частотных зависимостях эффективных характеристик, обусловленных поверхностным плазмонным резонансом в металлических частицах. Частота и ширина области резонанса зависят от концентрации, размера, формы и пространственной ориентации включений (в случае частиц несферической формы), что позволяет варьировать оптические характеристики композита в широком диапазоне [1–5].

Использование матричных нанокомпозитов в качестве сред, входящих в состав одномерных фотонных кристаллов (ФК) – слоисто-периодических структур, в спектрах отражения и пропускания которых наблюдаются фотонные запрещенные зоны (ФЗЗ), – приводит к проявлению таких эффектов, как возникновение дополнительной ФЗЗ, расщепление областей пропускания в ФЗЗ дефектных ФК, поляризационная чувствительность спектров ФК [6–9]. Предполагается, что включения, взвешенные в объеме матрицы композита, имеют размер, много меньший длины волны излучения, распределены по объему равномерно и, как следствие, на макроскопическом уровне композитная среда является однородной. Для оптического диапазона толщина слоев одномерного ФК составляет порядка четверти длины волны излучения, что также накладывает ограничение на максимальный размер наночастиц: для нанокомпозитного слоя толщиной порядка 100–150 нм выполнение условия квазиоднородности возможно при характерном размере частиц менее 30 нм. Для столь малых частиц нельзя пренебрегать зависимостью их диэлектрической проницаемости (ДП) от размера, в частности связанной с ограничением длины свободного пробега электронов проводимости [10, 11]. В настоящей работе проведен анализ влияния размерной коррекции ДП металлических наночастиц, содержащихся в одном из слоев одномерного ФК, на его спектральные характеристики.

2. Рассмотрим одномерную слоисто-периодическую структуру, период L которой состоит из двух оптически изотропных слоев с толщинами L_1 и L_2 и скалярными ДП ε_1 и ε_2. Будем считать магнитные проницаемости μ_1 и μ_2 каждого из слоев в оптическом диапазоне равными единице. Слоистая структура помещена в среду с единичным показателем преломления. Считаем, что волна распространяется вдоль нормали к границам раздела слоев (параллельно оси OZ). В этом случае решение уравнений Максвелла приводит к двум ортогонально поляризованным собственным волнам с компонентами поля $(H_x, E_y, 0)$ и $(E_x, H_y, 0)$ соответственно. С учетом их пропорциональности множителю $\exp(i\omega t)$ определим координатную зависимость компонент поля в каждом из слоев ($j = 1, 2$) для волны первого типа следующим образом:

[1)] e-mail: serg-moiseev@yandex.ru

$$E_{xj} = A_j \exp(-ik_j z) + B_j \exp(ik_j z), \quad H_{yj} = -\frac{i}{k_0}\frac{dE_{xj}}{dz}, \tag{1}$$

где $k_j = k_0\sqrt{\varepsilon_j}$ – константа распространения в каждом из слоев, $k_0 = \omega/c$, ω и c – частота и скорость волны в вакууме, A_j и B_j – амплитуды полей. Введем двухкомпонентный вектор $\mathbf{F}_j$ с компонентами E_{xj} и H_{xj} и передаточную матрицу $\hat{m}_j$, которая связывает амплитуды волнового поля на входной и выходной поверхностях j-го слоя, т.е. $\mathbf{F}_j(z) = \hat{m}_j \mathbf{F}_j(z+L_j)$ [12]:

$$\hat{m}_j = \begin{pmatrix} \cos k_j L_j & -(i/n_j)\sin k_j L_j \\ -in_j \sin k_j L_j & \cos k_j L_j \end{pmatrix}, \tag{2}$$

где $n_j = \sqrt{\varepsilon_j}$ – показатель преломления j-го слоя. Для бинарной периодической структуры введем передаточную матрицу периода структуры $\hat{M} = \hat{m}_1\hat{m}_2$. Тогда для ФК, содержащего дефектный слой, полная передаточная матрица структуры будет записываться в виде

$$\hat{Q} = \hat{M}^u \hat{m}_d \hat{M}^v, \tag{3}$$

где $\hat{m}_d$ – передаточная матрица дефектного слоя, $\hat{M}^u$ и $\hat{M}^v$ – передаточные матрицы участков ФК, образованных соответственно из u-го и v-го бинарных слоев (u и v – целые положительные числа). Через элементы матрицы Q могут быть выражены энергетические коэффициенты прохождения и отражения ФК [12]:

$$R = \left|\frac{(Q_{11}+n_N Q_{12})n_0 - (Q_{21}+n_N Q_{22})}{(Q_{11}+n_N Q_{12})n_0 + (Q_{21}+n_N Q_{22})}\right|^2, \tag{4}$$

$$T = \frac{n_N}{n_0}\left|\frac{2n_0}{(Q_{11}+n_N Q_{12})n_0 + (Q_{21}+n_N Q_{22})}\right|^2,$$

где $n_0 = \sqrt{\varepsilon_0}$ и $n_N = \sqrt{\varepsilon_N}$ – показатели преломления сред, граничащих с ФК, которые в настоящей работе положены равными единице. При наличии в слоях ФК потерь энергетический коэффициент поглощения находится по формуле

$$A = 1 - T - R. \tag{5}$$

Для описания оптических свойств композитного слоя воспользуемся приближением эффективной среды. Суть этого приближения состоит в предположении о том, что гетерогенная смесь различных материалов, обладающая на макроскопическом уровне оптической однородностью, может характеризоваться некоторой эффективной (усредненной) диэлектрической проницаемостью ε_{eff}. Для композитных материалов различной топологии разработаны модели эффективной среды Бруггемана, Максвелла–Гарнета, Ландау–Лифшица и т.д. [10, 13]. В настоящей работе рассматривается случай, когда дефектный слой ФК выполнен из диэлектрика с металлическими включениями сферической формы, причем объемная доля включений не превышает 30 %. Эффективные оптические характеристики подобных композитов, в том числе в области плазмонного резонанса металлических включений, наиболее адекватно описываются соотношением модели Максвелла–Гарнета [13]:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_m \left[1 + \frac{3\eta(\varepsilon_p - \varepsilon_m)}{3\varepsilon_m + (1-\eta)(\varepsilon_p - \varepsilon_m)}\right], \tag{6}$$

где η – объемная доля включений, ε_m и ε_p – ДП матрицы и включений соответственно, а магнитные проницаемости компонент полагаются равными единице.

Для описания оптических свойств металлических наночастиц воспользуемся выражением модели Друде:

$$\varepsilon_p(\omega) = \varepsilon_0 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}, \tag{7}$$

где ω_p – плазменная частота свободного электронного газа в неограниченном объеме, ε_0 – вклад решетки в ДП металла, γ – скорость релаксации, которая совпадает с шириной линии плазмонного резонанса электронного газа (в приближении $\gamma \ll \omega$). Соотношение модели Максвелла–Гарнета (6) получено в рамках квазиэлектростатического приближения, условием которого является малость по сравнению с длиной волны в среде размера наночастиц. Кроме того, как было отмечено выше, на размер частиц накладывается ограничение, обусловленное субволновой толщиной композитного слоя в составе

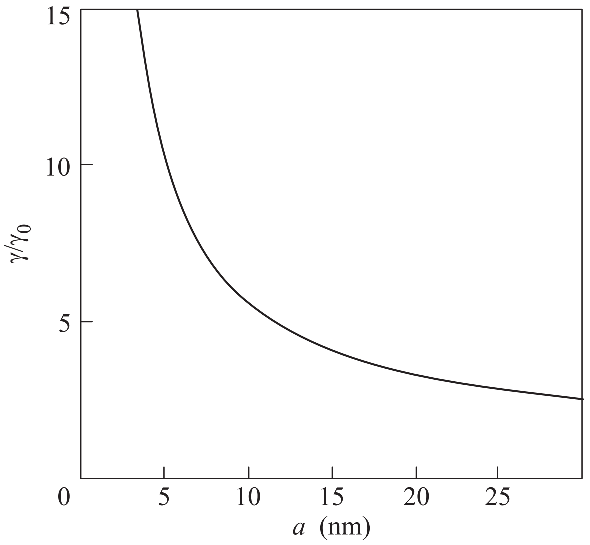

Рис. 1. Зависимость отношения γ/γ_0 от радиуса наночастиц a

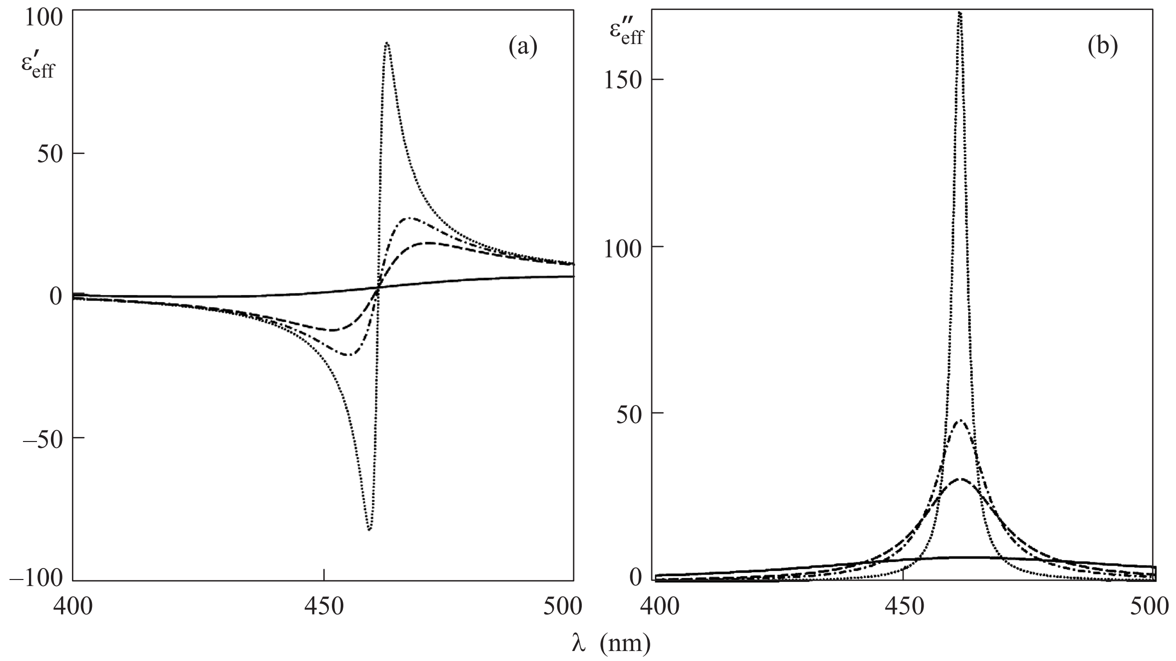

Рис. 2. Зависимости действительной (a) и мнимой (b) частей эффективной диэлектрической проницаемости нанокомпозита от длины электромагнитной волны при $a = 2$, 10 и 18 нм с учетом (сплошная, штриховая, штрихпунктирная) и без учета (пунктир) размерной коррекции ДП наночастиц. Объемная доля наночастиц $\eta = 0.2$

ФК. Исходя из этого в настоящей работе будет рассматриваться композит с частицами размером 30 нм и менее. При размерах менее 20–30 нм ДП металлических частиц является размерно-зависимой функцией [10]. Размерный эффект имеет место, когда средняя длина свободного пробега электронов проводимости превосходит размер наночастиц и существенный вклад в релаксацию начинают вносить процессы рассеяния электронов на поверхности частицы. Столкновения электронов с поверхностью наночастицы феноменологически учитываются введением добавки к скорости релаксации, обратно пропорциональной радиусу a частицы [10, 11]:

$$\gamma(a) = \gamma_0 + A\frac{v_{\rm F}}{a}, \qquad (8)$$

где γ_0 – константа затухания для неограниченного объема металла, $v_{\rm F}$ – скорость электронов при энергии, равной энергии Ферми. Коэффициент пропорциональности A определяется деталями процесса рассеяния электронов на поверхности наночастиц, не имеет однозначного теоретического выражения. Обычно его полагают равным единице.

Заметим, что при размерах частиц, меньших 1–2 нм, когда длина волны де Бройля электронов становится сравнимой с размерами частицы, начинают играть заметную роль эффекты размерного квантования, также приводящие к модификации ДП [11]. В настоящей работе мы полагаем диаметр частиц большим 3 нм, когда макроскопическое описание остается справедливым. Для радиусов от 2 до 30 нм выражение (7) с учетом поправки (8) воспроизводит спектр металлической наночастицы достаточно точно.

На рис. 1 показано изменение отношения параметров релаксации γ/γ_0 при увеличении радиуса частиц. В качестве материала наночастиц выбрано серебро ($V_f = 1.4 \cdot 10^6$ м/с, $\hbar\gamma_0 = 0.02$ эВ [14]). Из приведенного графика следует, что в частицах нанометрового размера вклад размерно-зависимой поправки $v_{\rm F}/a$ является значительным: размерно-зависимая константа затухания (8) может превышать объемное значение γ_0 на порядок величины.

3. Рассмотрим нанокомпозит, матрица которого выполнена из материала $\mathrm{SiO_2}$ с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_m = 2.25$. На рис. 2 приведены полученные с использованием соотношений (4) и (5) частотные зависимости действительной ($\varepsilon'_{\rm eff}$) и мнимой ($\varepsilon''_{\rm eff}$) частей эффективной проницаемости данного нанокомпозита, содержащего наночастицы серебра радиусом $a = 2$, 10 и 18 нм (сплошная, штриховая и штрихпунктирная линии), а также при $a \to \infty$ (пунктир), которому отвечает ДП без учета размерной поправки, т.е. ДП объемного материала. Спектральные зависимости получены при одинаковой объемной доле наночастиц. Параметры наночастиц вы-

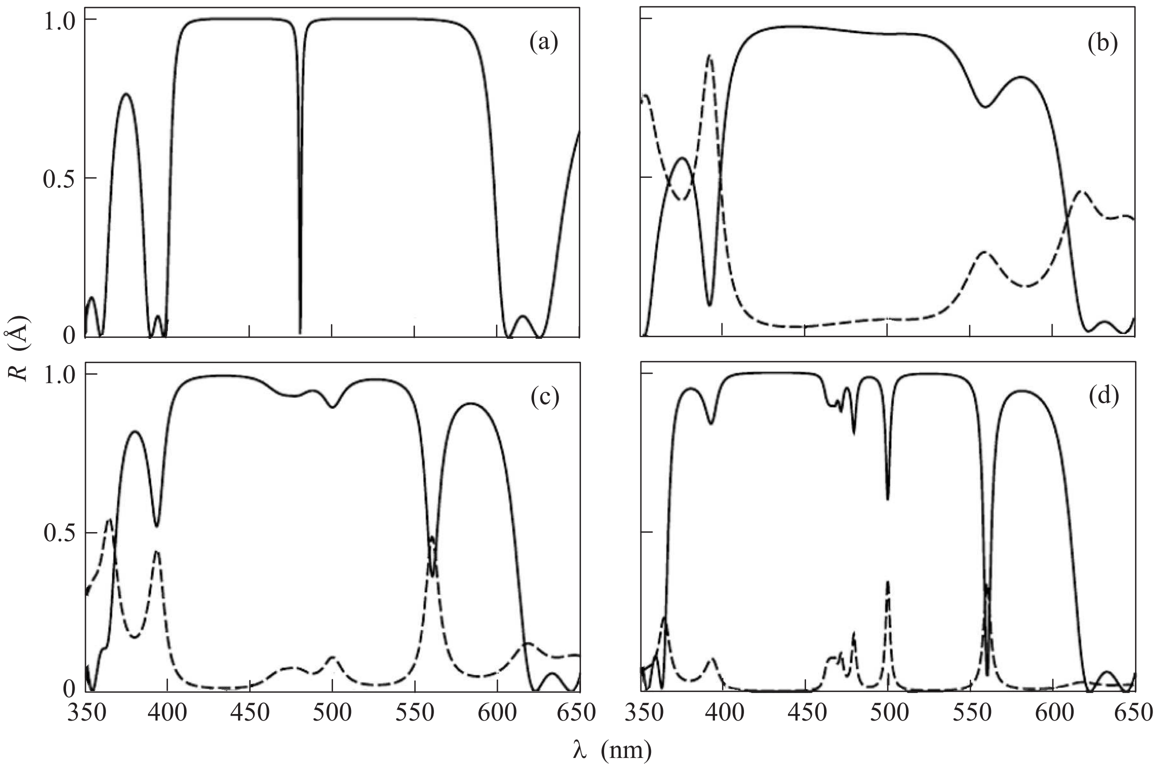

Рис. 3. Спектры отражения и поглощения (сплошная и штриховая линии) ФК конфигурации $\hat{M}^6\hat{m}_d\hat{\hat{M}}^6$ с дефектом толщиной $L_3 = 160$ нм без наночастиц (a), а также с наночастицами радиуса $a = 2$ нм(b) и 10 нм (c) с учетом и без учета (d) размерной коррекции ДП наночастиц. Объемная доля наночастиц $\eta = 0.2$

браны следующими: $\varepsilon_0 = 5$, $V_f = 1.4 \cdot 10^6$ м/с, $\hbar\omega_p = 9$ эВ, $\hbar\gamma_0 = 0.02$ эВ [14]. Из представленных зависимостей видно, что ДП композита в области плазмонного резонанса значительно отличается от значений, полученных без учета размера наночастиц. Заметим, что уменьшение размера наночастиц приводит к уменьшению амплитудных значений действительной и мнимой частей эффективной ДП. Из представленных на рис. 2b зависимостей также следует, что несмотря на увеличение скорости релаксации электронов и, соответственно, рост потерь в наночастицах, при уменьшении их размера наблюдается "просветление" композита: коэффициент экстинкции нанокомпозита в области плазмонного резонанса уменьшается согласно соотношению $\mathrm{Im}\,(\varepsilon_{\rm eff}^{1/2}) = \frac{9\eta k_0 \varepsilon_m^{3/2}\,\mathrm{Im}\,(\varepsilon_p)}{[\mathrm{Re}\,(\varepsilon_p)+2\varepsilon_m]^2+[\mathrm{Im}\,(\varepsilon_p)]^2} \sim [\mathrm{Im}\,(\varepsilon_p)]^{-1}$. Просветление композита с уменьшением размера наночастиц является следствием ослабления их отклика в поле световой волны из-за ухудшения добротности колебаний.

4. Рассмотрим нормальное падение плоской линейно поляризованной волны на поверхность ФК, окруженного средами с диэлектрическими проницаемостями $\varepsilon_0 = \varepsilon_N = 1$. Пусть материалами слоев, составляющих бинарную ячейку ФК, являются SiO_2 и TiO_2 с диэлектрическими проницаемостями $\varepsilon_1 = 2.25$, $\varepsilon_2 = 5.52$ и толщинами $L_1 = 80$ нм, $L_2 = 51$ нм соответственно. На рис. 3 показаны результаты расчета спектров отражения и поглощения (сплошная и штриховая линии) ФК конфигурации $M^6 m_d \bar{M}^6$, имеющего дефектный слой толщиной $L_3 = 160$ нм, без наночастиц и с наночастицами при $a = 2$ и 10 нм, а также, формально, при $a \to \infty$, что отвечает случаю ДП для объемного материала. Матрица $\hat{\hat{M}}$ описывает часть ФК, в которой порядок следования слоев изменен на зеркально-противоположный относительно части структуры $\hat{M}$, т.е. $\hat{\hat{M}} = \hat{m}_2\hat{m}_1$.

Наличие дефектного нерезонансного слоя (слоя без наночастиц) в структуре ФК приводит к подавлению отражения и возникновению полосы пропускания в узком спектральном диапазоне внутри ФЗЗ (рис. 3a). Наличие в дефектном слое металлических наночастиц приводит к модификации его оптических характеристик (изменению показателя преломления и коэффициента экстинкции) и, как следствие, к изменению спектров отражения, пропускания и поглощения ФК [6, 7]. При этом спектральные характеристики ФК, рассчитанные с учетом размерных эффектов в наночастицах (рис. 3b и c), отличаются от спектров, полученных для объемных значений ДП металла (рис. 3d). Важно отметить, что ДП наночастиц является размерно-зависимой функцией. Поэтому эффективные характеристики композитного слоя и, как следствие, спектры ФК оказываются зависящими от их радиуса. Из сравнения рис. 3b и c видно, что при изменении размера частиц меняется глубина провалов в спектре отражения ФК. Зависимость ДП металлических наночастиц от размера может быть использована при разработке дизайна слоистых структур, в частности фотонных кристаллов, с заданными параметрами энергетического спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект # 14.Z50.31.0015, задание # 3.2202.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности).

---

1. J. Z. Zhang and C. Noguez, Plasmonics **3**, 127 (2008).
2. J. A. Reyes-Esqueda, C. Torres-Torres, J.-C. Cheang-Wong, A. Crespo-Sosa, L. Rodríguez-Fernández, C. Noguez, and Alicia Oliver, Opt. Express **16**, 710 (2008).
3. K. N. Rozanov, A. V. Osipov, D. A. Petrov, S. N. Starostenko, and E. P. Yelsukov, J. Mag. Mag. Mater. **321**, 738 (2009).
4. С. Г. Моисеев, Изв. ВУЗов. Физика **52**, 7 (2009).
5. T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jäckel, T. A. Klar, and J. Feldmann, Adv. Mater. **22**, 1805 (2010),
6. С. Я. Ветров, А. Ю. Авдеева, И. В. Тимофеев, ЖЭТФ **140**, 871 (2011).
7. С. Г. Моисеев, В. А. Остаточников, Д. И. Семенцов, Квантовая электроника **42**, 557 (2012).
8. С. Я. Ветров, Р. Г. Бикбаев, И. В. Тимофеев, ЖЭТФ **144**, 1129 (2013).
9. A. Labbani, R. Saoudi, and A. Benghalia, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **11**, 085103 (2009).
10. U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin (1995).
11. Н. Г. Хлебцов, Квант. электроника **38**, 504 (2008).
12. М. Борн, Э. Вольф, Основы оптики, Наука, М. (1970).
13. J. E. Spanier and I. P. Herman, Phys. Rev. B **61**, 10437 (2000).
14. V. Yannopapas, A. Modinos, and N. Stefanou, Opt. and Quantum. Electron. **34**, 227 (2002).