Письма в ЖЭТФ, том 103, вып. 9, с. 657 – 661 © 2016 г. 10 мая

Спектральные свойства плазмонных резонансов в решеточной модели бинарных нанокомпозитов

Н. А. Олехно[+*1)], *Я. М. Бельтюков*[+], *Д. А. Паршин*[×]

[+]*Физико-технический институт им. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия*

[*]*С.-Петербургский национальный исследовательский Академический университет РАН, 194021 С.-Петербург, Россия*

[×]*С.-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, 195251 С.-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 4 февраля 2016 г.
После переработки 24 марта 2016 г.

Один из способов описания плазмонных резонансов в неупорядоченных металл-диэлектрических нанокомпозитах состоит в замене исходного композита электрической сетью в виде решетки, связи которой представляют собой случайно расположенные комплексные импедансы. В настоящей работе применен общий метод описания резонансов в бинарных сетях, состоящих из двух типов импедансов, являющихся произвольными функциями частоты (Th. Jonckheere, J.M. Luck, J. Phys. A **31**, 3687 (1998)). В его рамках рассмотрено обобщение низкочастотной L-C модели, в которой металлическим областям в решетке сопоставляются индуктивные связи L, а областям диэлектрика – емкостные связи C_d. Для анализа спектра резонансов во всей оптической области более аккуратной моделью является замена металлических областей связями, представляющими собой параллельные LC-контура с резонансной частотой, равной плазменной частоте металла ω_p. В работе рассмотрены спектральные свойства этой модели, а также модели нанокомпозита, состоящего из двух металлов с различными плазменными частотами. В рамках использованного матричного представления установлены аналитические соотношения между спектрами всех таких систем и спектрами первоначальной L-C модели. Получены общие выражения, описывающие зависимость резонансного спектра композитов произвольной геометрии от диэлектрической проницаемости матрицы.

Неупорядоченный металл-диэлектрический нанокомпозит представляет собой систему, состоящую из металлических гранул нанометрового масштаба, встроенных в матрицу из диэлектрика. При падении света на такую неоднородную среду в системе гранул возникают резонансные колебания электронной плотности – поверхностные плазмоны [1], обуславливающие интересные оптические свойства этих сред. Например, аномальное поглощение в инфракрасном диапазоне и ярко выраженные нелинейные эффекты [2]. В неупорядоченных композитах плазмонные резонансы образуют коллективные моды, локальные электрические поля которых демонстрируют сильные флуктуации [3], ответственные за появление в таких средах гигантского поверхностно-усиленного рамановского рассеяния [4].

Один из способов описания плазмонных резонансов в неупорядоченных нанокомпозитах состоит в замене исходной неоднородной среды электрической сетью, представляющей собой случайную решетку из комплексных импедансов [5–7]. Такое представление возникает при дискретизации уравнений Максвелла для исходного композита в квазистатическом приближении. При этом разными авторами рассматривались различные типы сетей для вычисления оптического поглощения [5, 6, 8], флуктуаций локальных полей [2, 4, 9] и спектра резонансов [10–12]. В настоящее время наиболее популярной и широко изученной моделью является L-C модель [10], где в области частот $\omega\tau \gg 1$ (τ – время релаксации импульса электронов) металлическим областям композита сопоставляются индуктивные связи L, а диэлектрику отвечают емкостные связи C_d. Однако эта упрощенная модель справедлива лишь в низкочастотной области спектра, лежащей много ниже плазменной частоты металла ω_p. В более общем случае в рамках простейшей модели Друде металлу отвечают связи в виде параллельных LC-контуров с резонансной частотой, равной плазменной частоте ω_p [6, 12]. Спектр плазмонных резонансов в такой модели до сих пор остается неизученным.

Целью данной работы является установление соответствия между резонансами в различных сетевых моделях бинарных нанокомпозитов и получение общих выражений, связывающих резонансные спектры композитов с одинаковой геометрией, но разны-

[1)]e-mil: olekhnon@gmail.com

ми свойствами материала компонент. Для этого задача о резонансах в случайной сети будет решена в общем случае для двух сортов комплексных импедансов, произвольным образом зависящих от частоты. Мы рассмотрим спектральную плотность резонансов для металл-диэлектрических нанокомпозитов при замене участков металла связями, представляющими собой параллельные LC-контура. Также в работе рассмотрена плотность резонансов для нанокомпозита, состоящего из смеси двух металлов с различными плазменными частотами.

Напомним кратко, как вычисление резонансного спектра нанокомпозита в сетевой модели сводится к задаче на обобщенные собственные значения. Более детальный вывод приведен в [12]. Рассмотрим квазистатическое приближение, в рамках которого длина волны света в диэлектрике и толщина скин-слоя в металле c/ω_p много больше размеров металлических гранул. Тогда уравнения Максвелла сводятся к локальной связи между плотностью тока j и электрическим потенциалом φ в металле или диэлектрике

$$\mathbf{j} = \sigma_{m,d}(\omega)\mathbf{E}, \quad \mathbf{E} = -\mathrm{grad}\varphi. \tag{1}$$

Здесь $\sigma_{m,d}(\omega)$ – высокочастотная удельная проводимость металла или диэлектрика, соответственно, которая связана с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_{m,d}(\omega)$ этих сред соотношением

$$\sigma_{m,d}(\omega) = i\omega\varepsilon_{m,d}(\omega)/4\pi. \tag{2}$$

Дискретизация уравнения (1) приводит к представлению композита сетью из комплексных импедансов, значения которых определяются конкретным видом функций $\varepsilon_{m,d}(\omega)$, а также характеристиками решетки дискретизации. В модели Друде при $\omega\tau \gg 1$ диэлектрическая проницаемость металла имеет вид $\varepsilon_m(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$. Проницаемость диэлектрика $\varepsilon_d(\omega) = \varepsilon_d$ в оптическом диапазоне можно считать постоянной, не зависящей от частоты. При дискретизации с помощью простой кубической решетки с постоянной a (которая много меньше характерного размера гранул) значения проводимостей (кондактансов) внутри диэлектрических и металлических областей равны $Y_d(\omega) = -i\omega a\varepsilon_d/4\pi$ и $Y_m(\omega) = -(i\omega a/4\pi + \omega_p^2 a/4\pi i\omega)$, соответственно. Таким значениям проводимостей соответствуют емкости $C_d = \varepsilon_d a/4\pi$ в диэлектрике и параллельные LC-контура

$$C = C_m = a/4\pi, \quad L = L_m = 4\pi c^2/(a\omega_p^2) \tag{3}$$

в металле, собственная частота которых $c/\sqrt{L_m C_m}$ равна плазменной частоте металла ω_p. Выражение для индуктивности L_m в этом случае совпадает с выражением для кинетической индуктивности соответствующего участка металла L_{kin}. Эта индуктивность обусловлена кинетической энергией носителей заряда, а не энергией магнитного поля. В области низких частот $1/\tau \ll \omega \ll \omega_p$ параллельный LC-контур может быть заменен одной индуктивной связью L_m ввиду того, что $i\omega C_m \ll c^2/i\omega L_m$. Такое приближение использовалось в работах [2, 4, 7, 10, 12].

В дальнейшем будем считать, что сеть состоит из двух типов элементов с фиксированными параметрами, расположение которых может быть произвольным. В случае, когда постоянная решетки дискретизации a много меньше характерного размера гранул, в сети могут быть расположены большие участки связей одного типа, отвечающие металлическим гранулам или промежуткам между ними. В литературе для исследования спектральных свойств неупорядоченных нанокомпозитов часто используют модель случайной электрической сети, в которой каждая связь может быть "металлической" с вероятностью p или "диэлектрической" с вероятностью $1-p$. Такой модели соответствует параметр решетки дискретизации, близкий к размеру отдельных гранул. При численном моделировании мы будем использовать модель случайной сети для сравнения наших результатов с существующими в литературе.

Для исследования резонансного спектра случайной сети с произвольной топологией запишем первый закон Кирхгофа в виде

$$\sum_{j\neq i} Y_{ij}(\varphi_i - \varphi_j) = 0. \tag{4}$$

Он отражает то, что сумма токов, втекающих в любой узел i из всех соседних узлов j, равна нулю. Здесь Y_{ij} – зависящий от частоты кондактанс между узлами i и j, а φ_i и φ_j – потенциалы на узлах i и j, соответственно. Вводя симметричную матрицу кондактансов $\hat{Y}$, значения элементов которой Y_{ij} с $i \neq j$ равны кондактансам между узлами i и j, а диагональные элементы матрицы дополнены по *правилу сумм* $Y_{ii} = -\sum_{j\neq i} Y_{ij}$, приходим к системе линейных уравнений

$$\sum_j Y_{ij}\varphi_j = 0. \tag{5}$$

Условием существования ненулевых решений системы (5) является равенство нулю ее определителя $|\hat{Y}(\omega)| = 0$. Из этого условия находится спектр резонансных частот ω_j. Спектральная плотность резонансов $\rho(\omega)$ определяется при этом по формуле

$$\rho(\omega) = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N}\delta(\omega-\omega_j), \tag{6}$$

где N – полное число нетривиальных резонансных частот системы. Собственные вектора задачи φ_i отвечают распределению потенциала на узлах решетки для собственных мод.

Для бинарного нанокомпозита матрицу кондактансов можно представить в виде суммы двух слагаемых

$$\hat{Y}(\omega) = Y_m(\omega)\hat{A}_m + Y_d(\omega)\hat{A}_d, \tag{7}$$

где $\hat{A}_m$ и $\hat{A}_d$ — матрицы связности для первой (образованной "металлическими" связями $Y_m(\omega)$) и второй (образованной "диэлектрическими" связями $Y_d(\omega)$) компонент сети. Их недиагональные элементы A_{ij} равны 1, если узлы i и j соединены соответствующим кондактансом и равны 0, если нет. Диагональные элементы матриц связности также дополнены по правилу сумм $A_{ii} = -\sum_{j\neq i} A_{ij}$. Таким образом, мы приходим к обобщенной задаче на собственные значения $|\hat{A}_d + (Y_m(\omega)/Y_d(\omega))\,\hat{A}_m| = 0$, собственные числа которой представляют собой отношение кондактансов компонент сети для резонансных частот ω_j. Согласно (2), это отношение можно заменить отношением диэлектрических функций компонент композита $\varepsilon_{m,d}(\omega)$. Окончательно задачу можно привести к виду [10]

$$|\hat{A}_m - \lambda\hat{A}| = 0, \tag{8}$$

где полная матрица связности $\hat{A} = \hat{A}_m + \hat{A}_d$ представляет собой дискретный лапласиан на соответствующей решетке, а собственные числа λ_j связаны с резонансными частотами ω_j выражением

$$\lambda_j = \frac{\varepsilon_d(\omega_j)}{\varepsilon_d(\omega_j) - \varepsilon_m(\omega_j)}. \tag{9}$$

Поскольку матрицы $-\hat{A}_{m,d}$ симметричны по построению и благодаря правилу сумм обе положительно определены [13], собственные числа λ_j всегда вещественны, положительны, и находятся в интервале $0 \leqslant \lambda_j \leqslant 1$ [14].

Важнейшим свойством уравнения (8) является независимость матриц $\hat{A}_m$ и $\hat{A}$ от конкретного вида диэлектрической проницаемости компонент композита $\varepsilon_{m,d}(\omega)$. Следовательно, собственные числа λ_j также определяются только геометрией композита, а их связь с резонансными частотами дается правой частью выражения (9). Таким образом, достаточно численно исследовать спектральные свойства в простейшей L-C модели нанокомпозитов, широко изученной в литературе [10]. Тогда резонансные спектры в других моделях получаются из нее путем простого преобразования частот по формуле (9). Похожая идея установления соответствия между задачами с одинаковой геометрией, но разными свойствами компонент была использована в работе [15] при изучении низкочастотной проводимости неупорядоченных сред.

В низкочастотной L-C модели, в которой $\varepsilon_d(\omega) = \varepsilon_d$ и $\varepsilon_m(\omega) = -\omega_p^2/\omega^2$, выражение (9) для λ сводится к виду

$$\lambda_j = \frac{\varepsilon_d\omega_j^2}{\omega_p^2 + \varepsilon_d\omega_j^2}. \tag{10}$$

Резонансам соответствует область частот $0 \leqslant \omega \leqslant \infty$ $(0 \leqslant \lambda \leqslant 1)$. В то же время для LC-C сетей с параллельными контурами $\varepsilon_d(\omega) = \varepsilon_d$, а $\varepsilon_m(\omega) = 1-\omega_p^2/\omega^2$, и

$$\lambda_j = \frac{\varepsilon_d\omega_j^2}{\omega_p^2 + (\varepsilon_d - 1)\omega_j^2}. \tag{11}$$

Резонансам в этом случае соответствует область частот $0 \leqslant \omega \leqslant \omega_p$.

Спектральная плотность резонансов $\rho(\omega)$ для трехмерных сетей с топологией кубической решетки при замене участков металла индуктивностями L и LC-контурами приведена на рис. 1. Хорошо видно

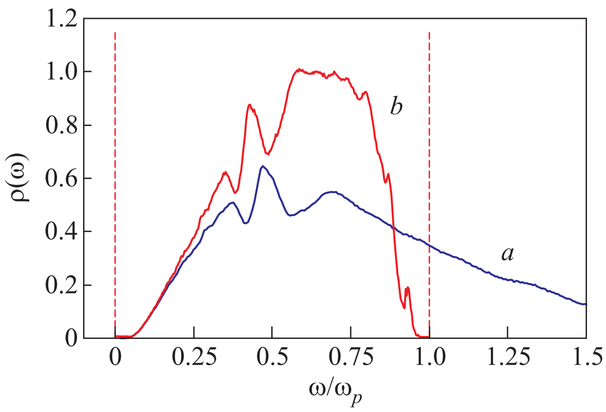

Рис. 1. (Цветной онлайн) Спектральная плотность резонансов $\rho(\omega)$ для случайных сетей в виде кубической решетки при концентрации отвечающих металлу связей $p = 0.2$. Кривая a отвечает сетям, в которых участкам металла сопоставлены одиночные индуктивности L, кривая b – сетям с параллельными LC-контурами. Проницаемость диэлектрика $\varepsilon_d = 1$. Результат численного расчета для решеток $12 \times 12 \times 12$ узлов с периодическими граничными условиями и усреднением по 3000 реализаций. Пунктирным линиям соответствуют нулевая частота и частота объемного плазмона ω_p

существенное отличие сетей с параллельными LC-контурами от обычной L-C модели: в случае LC-контуров в спектре композита отсутствуют частоты $\omega > \omega_p$. Это качественно объясняется с позиций модели Друде. Действительно, при частоте излучения $\omega > \omega_p$ диэлектрическая проницаемость металла $\varepsilon_m(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$ становится положительной, и композит превращается в безрезонансную смесь двух прозрачных для излучения диэлектриков.

Кроме того, в спектре присутствуют вырожденные резонансы на частотах $\omega = 0$ и $\omega = \omega_p$, отвечающие бесконечно долгой релаксации заряда в диэлектрике и продольным плазмонам в объеме металла, соответственно (пунктирные линии на рис. 1). Их количество в основном определяется числом узлов, все примыкающие к которым связи относятся к одному типу – "диэлектрическим" или "металлическим" [10].

Согласно (8), каждому резонансу в LC-C модели с частотой ω соответствует резонанс в L-C модели с частотой ω_0 и тем же собственным вектором, характеризующим распределение полей в моде. Связь между резонансными частотами ω_0 и ω может быть легко получена путем приравнивания собственных чисел λ (9) при использовании для проницаемости металла выражений $\varepsilon_m^0 = -\omega_p^2/\omega_0^2$ и $\varepsilon_m = 1 - \omega_p^2/\omega^2$, соответственно. Тогда при $\varepsilon_d(\omega) = \varepsilon_d$ получаем

$$\omega = \frac{\omega_0}{\sqrt{1 + \omega_0^2/\omega_p^2}}. \qquad (12)$$

Отсюда следует, что частоты ω не могут превосходить плазменную частоту ω_p даже при $\omega_0 \to \infty$, что согласуется с приведенными выше физическими рассуждениями. Однако в области низких частот $\omega_0 \ll \omega_p$ резонансные частоты ω и ω_0 в обеих моделях совпадают, что также видно на рис. 1.

Задача (8) позволяет также в явном виде получить закон преобразования резонансного спектра композита произвольной геометрии в зависимости от проницаемости диэлектрика ε_d. Рассмотрим композит, в котором проницаемость металлических гранул описывается моделью Друде с $\varepsilon_m(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$. Обозначим частоты резонансов при проницаемости диэлектрика $\varepsilon_d = 1$ через ω_0, а при проницаемости $\varepsilon_d > 1$ – через ω. Тогда, приравнивая соответствующие значения λ, имеем

$$\frac{\omega_p^2}{\omega_0^2} - 1 = \frac{1}{\varepsilon_d}\frac{\omega_p^2}{\omega^2} - \frac{1}{\varepsilon_d}. \qquad (13)$$

Разрешая это уравнение относительно частоты ω, получаем ее связь с ω_0 и ε_d

$$\omega = \frac{\omega_0}{\sqrt{\varepsilon_d - (\varepsilon_d - 1)\omega_0^2/\omega_p^2}}. \qquad (14)$$

Это выражение описывает, как частоты резонансов ω зависят от проницаемости диэлектрической матрицы ε_d. Вся информация о геометрии сети и отвечающего ей композита при этом учтена в исходном резонансном спектре ω_0. Видно, что частоты резонансов при изменении ε_d смещаются не просто пропорционально $1/\sqrt{\varepsilon_d}$, но и в зависимости от своего собственного значения ω_0. В простых частных случаях выражение (14) приводит к известным результатам. Например, для поверхностного дипольного плазмонного резонанса в сферической грануле, находящейся в вакууме, $\omega_0 = \omega_p/\sqrt{3}$, что дает известное выражение для частоты этого резонанса в грануле, находящейся в диэлектрике

$$\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{2\varepsilon_d + 1}}. \qquad (15)$$

В то же время, из (14) видно, что частота ω_p при изменении проницаемости диэлектрической матрицы переходит сама в себя. Действительно, она отвечает объемному плазмону, поля которого сосредоточены в объеме металла и не взаимодействуют с окружающим диэлектриком.

Приведенная матричная формулировка верна, вообще говоря, не только для металл-диэлектрических композитов, но и для произвольных бинарных нанокомпозитов, составляющие которых могут представлять собой металл, диэлектрик или полупроводник. Например, для композита, состоящего из двух металлов с разными плазменными частотами ω_{p1} и ω_{p2} (для определенности $\omega_{p1} < \omega_{p2}$), имеем $\varepsilon_{m1} = 1 - \omega_{p1}^2/\omega^2$, $\varepsilon_{m2} = 1 - \omega_{p2}^2/\omega^2$ и

$$\lambda_j = \frac{\varepsilon_{m1}(\omega_j)}{\varepsilon_{m1}(\omega_j) - \varepsilon_{m2}(\omega_j)} = \frac{\omega_j^2 - \omega_{p1}^2}{\omega_{p2}^2 - \omega_{p1}^2}. \qquad (16)$$

Резонансам соответствует область частот $\omega_{p1} \leqslant \omega \leqslant \omega_{p2}$. В этой области частот первый металл с $\varepsilon_{m1} > 0$ играет роль диэлектрика, а второй с $\varepsilon_{m2} < 0$ – обычного металла.

Рассмотрим изменение резонансного спектра композита в случае перехода диэлектрик-металл, когда проницаемость диэлектрической фазы меняется с ε_d на $\varepsilon_{m1} = 1 - \omega_{p1}^2/\omega^2$, и нанокомпозит превращается в смесь двух металлов с проницаемостями ε_{m1} и ε_{m2} и различными плазменными частотами. Распределение моментов электрических полей в такой смеси рассмотрено в работе [16]. Приравнивая выражения (9) для λ на частотах ω_0 и ω

$$\frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_d - \varepsilon_{m2}(\omega_0)} = \frac{\varepsilon_{m1}(\omega)}{\varepsilon_{m1}(\omega) - \varepsilon_{m2}(\omega)}, \qquad (17)$$

получаем связь между ними в виде

$$\omega = \sqrt{\frac{\omega_0^2(\varepsilon_d\omega_{p2}^2 - \omega_{p1}^2) + \omega_{p1}^2\omega_{p2}^2}{\omega_0^2(\varepsilon_d - 1) + \omega_{p2}^2}}. \tag{18}$$

Нетрудно заметить, что частота ω, соответствующая $\omega_0 = \omega_{p2}$, также оказывается равной ω_{p2}, а $\omega_0 = 0$ отвечает $\omega = \omega_{p1}$.

Как отмечалось, все резонансные частоты ω в таком композите находятся в полосе частот от ω_{p1} до ω_{p2} (рис. 2). Это также видно из свойств модели

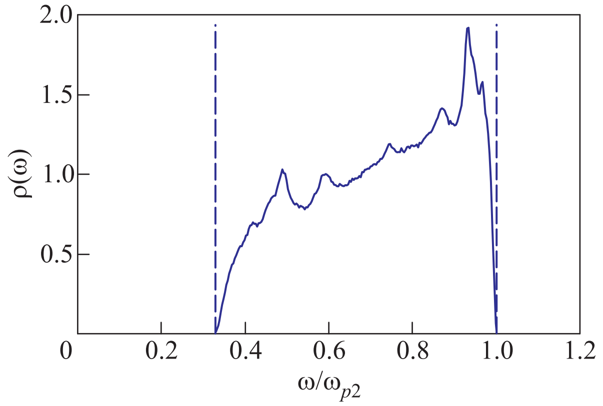

Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектральная плотность резонансов для сетей, состоящих из двух типов параллельных контуров с собственными частотами ω_{p1} и $\omega_{p2} = 3\omega_{p1}$. Результат численного расчета для двумерной решетки 12×12 с периодическими граничными условиями при концентрации параллельных LC-контуров первого типа (с резонансной частотой ω_{p1}) $p = 0.35$. Усреднение проведено по 30000 реализаций. Вертикальным пунктирным линиям соответствуют объемные плазмонные резонансы с частотами ω_{p1} и ω_{p2}

Друде: при частоте излучения $\omega < \omega_{p1}$ вещественные части проницаемостей обеих компонент композита отрицательны, и условие существования поверхностного плазмона, подразумевающее противоположность знаков диэлектрических проницаемостей, не выполнено. При частотах $\omega > \omega_{p2}$ обе составляющие композита прозрачны для падающего излучения, и резонансов в системе также не возникает.

Таким образом, в данной работе рассмотрена матричная формулировка для нахождения частот плазмонных резонансов, позволяющая установить прямое соответствие между всеми классами сетевых моделей бинарных нанокомпозитов. В ее рамках исследована спектральная плотность резонансов для случайных сетей с параллельными LC-контурами (соответствующими металлу), встроенными в решетку емкостей (соответствующую диэлектрику). Показано, что такая модель правильно отражает спектральные свойства композитов металл-диэлектрик во всем диапазоне частот $1/\tau \ll \omega \leqslant \omega_p$, в отличие от ранее использованной L-C модели, применимой лишь в области частот, много меньших плазменной частоты металла ω_p. Исследована плотность резонансов в модели нанокомпозита, состоящего из двух металлов с разными плазменными частотами ω_{p1} и ω_{p2}.

В рамках разработанной формулировки получены аналитические выражения, описывающие зависимость резонансного спектра произвольных металл-диэлектрических (и других бинарных) композитов от параметров компонент (но при неизменной геометрии), например, от проницаемости диэлектрика ε_d или при замене диэлектрика на металл.

Авторы выражают благодарность В.И. Козубу за многочисленные ценные обсуждения. Н.А. Олехно и Я.М. Бельтюков благодарят РФФИ (16-32-00359) и фонд "Династия" за финансовую поддержку.

---

1. В. В. Климов, *Наноплазмоника*, Физматлит, М. (2009), 480 с.
2. A. K. Sarychev and V. M. Shalaev, Phys. Rep. **335**, 275 (2000).
3. F. Brouers, S. Blacher, and A. K. Sarychev, in: *Fractal Reviews in the Natural and Applied Sciences*, ed. by M. M. Novak, (1995), p. 237.
4. F. Brouers, S. Blacher, A. N. Lagarkov, A. K. Sarychev, P. Gadenne, and V. M. Shalaev, Phys. Rev. B **55**, 13234 (1997).
5. R. S. Koss and D. Stroud, Phys. Rev. B **35**, 9004 (1987).
6. X. C. Zeng, P. M. Hui, and D. Stroud, Phys. Rev. B **39**, 1063 (1989).
7. J. P. Clerc, G. Giraud, J. M. Laugier, and J. M. Luck, Advances in Physics **39**(3), 191 (1990).
8. X. Zhang and D. Stroud, Phys. Rev. B **48**, 6658 (1993).
9. С. О. Бояринцев, А. К. Сарычев, ЖЭТФ **140**, 1103 (2011).
10. Th. Jonckheere and J. M. Luck, J. Phys. A **31**, 3687 (1998).
11. J. Stäring, B. Mehlig, Y. V. Fyodorov, and J. M. Luck, Phys. Rev. E **67**, 047101 (2003).
12. Н. А. Олехно, Я. М. Бельтюков, Д. А. Паршин, ФТТ **57**, 118 (2015).
13. R. A. Horn and C. R. Johnson, *Matrix Analysis*, Cambridge University Press (1990), 561 p.
14. J. M. Ortega, *Matrix Theory: A Second Course*, Springer Science and Business Media, N.Y. (1987), 262 p.
15. A. L. Efros and B. I. Shklovskii, Phys. Stat. Sol. (b) **76**, 475 (1976).
16. E. M. Baskin, M. V. Entin, A. K. Sarychev, and A. A. Snarskii, Physica A **242**, 49 (1997).