

УДК 535.3

С. В. Сахно¹, Ю. А. Кротов², А. В. Яковец¹¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)²НИИ «Полюс» им. М. Ф. Стельмаха

Особенности фотопоглощения на «core-shell» наночастицах в различных матрицах при наличии плазмонных резонансов

Работа посвящена исследованию особенностей поглощения электромагнитного излучения на сферических наночастицах с металлическим ядром и полупроводниковым покрытием в спектральном диапазоне, охватывающем плазмонные резонансы наносфер из вещества ядра и покрытия. Расчет проведен в рамках дипольного приближения и модели Друде для диэлектрической проницаемости для различных матриц и геометрических параметров наночастицы. Показано, что спектр поглощения содержит два пика, отвечающих плазмонным резонансам вещества ядра и покрытия. Установлено, что с изменением отношения радиуса ядра к радиусу наночастицы, а также диэлектрической проницаемости матрицы положение высокочастотного пика заметно смещается, в то время как низкочастотный максимум остается практически неизменным.

Ключевые слова: наночастицы с покрытием, фотопоглощение, плазмонный резонанс, модель Друде.

S. V. Sakhno¹, Yu. A. Krotov², A. V. Yakovets¹¹Moscow Institute of Physics and Technology²Joint Stock Company «Polyus Research Institute of M. F. Stelmakh»

Features of photoabsorption on «core-shell» nanoparticles in various matrices in the presence of plasmon resonances

The work is devoted to the study of the features of absorption of electromagnetic radiation on spherical nanoparticles with a metal core and a semiconductor coating in the spectral range covering the plasmon resonances of nanospheres from the substance of the core and coating. The calculation is carried out within the framework of the dipole approximation and the Drude model for the dielectric constant for various matrices and geometric parameters of a nanoparticle. It is shown that the absorption spectrum contains two peaks corresponding to plasmon resonances of the core and coating matter. It is found that with a change in the ratio of the core radius to the nanoparticle radius, as well as the dielectric constant of the matrix, the position of the high frequency peak shifts noticeably, while the low frequency maximum remains practically unchanged.

Key words: coated nanoparticles, photoabsorption, plasmon resonance, Drude model.

1. Введение

В работе рассматриваются особенности поглощения электромагнитного излучения на сферических наночастицах, состоящих из ядра с радиусом b и диэлектрической проницаемостью ε_c и сферического слоя с внешним радиусом a и диэлектрической проницаемостью ε_s (см. рис. 1). Для краткости мы в дальнейшем будем называть эти наночастицы «core-shell» наночастицами. Предполагается, что однородные наночастицы с диэлектрическими

© Сахно С. В., Кротов Ю. А., Яковец А. В., 2021

© Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», 2021

проницаемостями ядра и сферической оболочки имеют плазмонные резонансы в оптическом диапазоне длин волн.

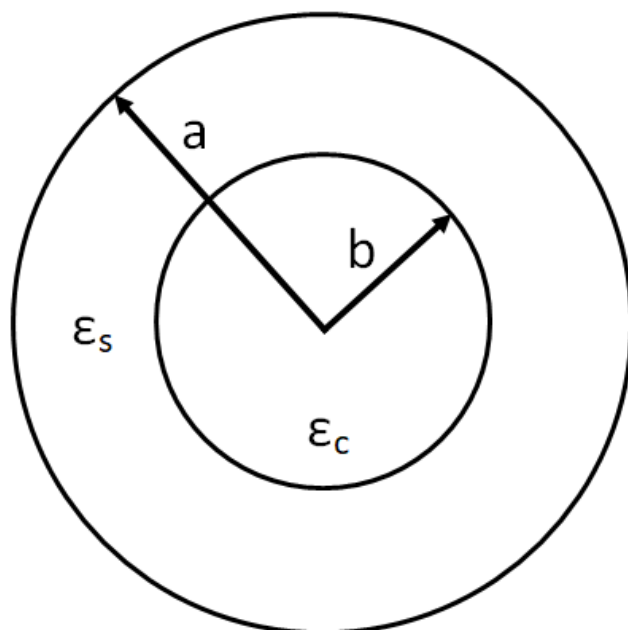


Рис. 1. Сферическая «core-shell» наночастица

2. Метод расчета

Выражение для спектрального сечения фотопоглощения на полупроводниковой наночастице в дипольном приближении (длина волны излучения много больше размера наночастицы) может быть найдено с помощью оптической теоремы [1]:

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{4\pi\omega\sqrt{\varepsilon_m}}{c} \text{Im}\alpha(\omega), \quad (1)$$

где ω – частота излучения, ε_m – диэлектрическая проницаемость среды, в которую помещена наночастица, c – скорость света в вакууме, $\alpha(\omega)$ – динамическая поляризуемость наночастицы. В случае «core-shell» наночастицы эффективная динамическая поляризуемость имеет вид [2]:

$$\alpha(\omega) = a^3 \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_m)(\varepsilon_c + 2\varepsilon_s) + q^3(2\varepsilon_s + \varepsilon_m)(\varepsilon_c - \varepsilon_s)}{(\varepsilon_s + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_c + 2\varepsilon_s) + q^3(2\varepsilon_s - 2\varepsilon_m)(\varepsilon_c - \varepsilon_s)}. \quad (2)$$

Здесь для краткости введен параметр $q = b/a$. Очевидно, что для $q = 0$ или 1 наночастица становится однородной с диэлектрической проницаемостью ε_s или ε_c .

В данной работе пренебрегаем частотной зависимостью диэлектрической проницаемости матрицы в интересующем нас спектральном диапазоне $\varepsilon_m = const$.

Предполагаем далее, что диэлектрические проницаемости вещества ядра и оболочки описываются с помощью формулы Друде [1]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}, \quad (3)$$

где ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость вещества, γ – константа релаксации, ω_p – плазменная частота.

Для конкретности рассмотрим далее случай, когда ядро частицы серебряное, а покрытие состоит из окиси цинка ZnO.

Соответствующие параметры для диэлектрической проницаемости, входящие в формулу (3), приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Вещество/параметр	ω_p , эВ	ε_∞	γ , эВ
Ag	9.1	3.7	0.018
ZnO	0.71	3.7	0.029

В случае однородной наносферы частота, отвечающая плазмонному резонансу, дается выражением:

$$\omega_{res} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m} - \gamma^2}. \quad (4)$$

При выводе формулы (4) была использована модель Друде (3) для диэлектрической проницаемости вещества. Для серебра и оксида цинка частоты плазмонного резонанса, вычисленные по формуле (4), с использованием данных табл. 1 и $\varepsilon_m = 1$ равны:

$$\omega_{res}(Ag) = 3.812 \text{ эВ}, \quad \omega_{res}(ZnO) = 0.296 \text{ эВ}. \quad (5)$$

3. Результаты и обсуждение

Используем теперь формулы (1) – (3) для расчета сечения фотопоглощения наночастицы Ag/ZnO в спектральном диапазоне, охватывающем резонансные частоты (5). В расчетах предполагаем $a = 5$ нм. На рисунке 1 изображен спектр поглощения рассматриваемой наночастицы для различных значений параметра q и фиксированного значения диэлектрической проницаемости матрицы $\varepsilon_m = 1$. На всех нижеприведенных рисунках абсцисса измеряется в электронвольтах, а ордината в квадратных нанометрах.

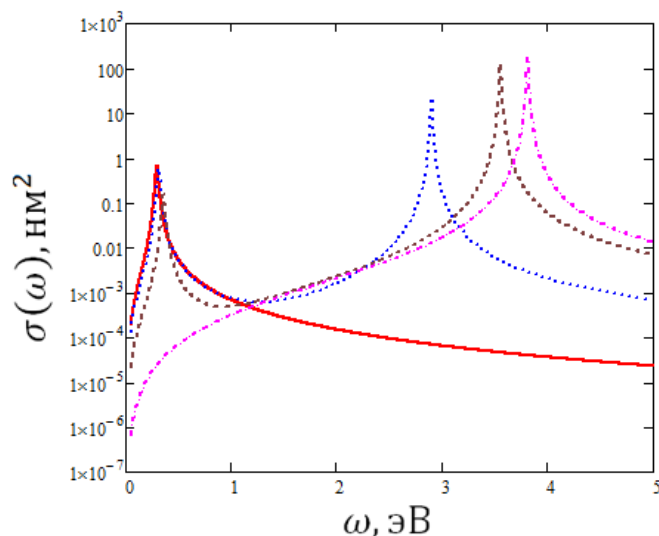


Рис. 2. Спектр фотопоглощения для сферической «core-shell» наночастицы Ag/ZnO для различных значений параметра q : сплошная кривая – $q = 0$, пунктир – $q = 0.5$, штриховая кривая $q = 0.9$, штрих-пунктир – $q = 1$; $\varepsilon_m = 1$

Из приведенного рисунка видно, что при значении параметра $q = 0$ (в пределе однородной наночастицы из оксида цинка) имеется один максимум с частотой, равной второму значению частоты из формулы (5). В противоположном случае $q = 1$ реализуется предел однородной серебряной наночастицы, когда также имеет место единственная резонансная частота, равная 3.812 эВ.

Данные предельные случаи легко проследить аналитически с помощью формулы (2). Действительно, для $q = 0$ из (2) имеем

$$\alpha(\omega, q = 0) = a^3 \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_m}{\varepsilon_s + 2\varepsilon_m}. \quad (6)$$

Если же $q = 1$, то

$$\alpha(\omega, q = 1) = a^3 \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_m}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_m}. \quad (7)$$

Таким образом, при $q = 0$ поляризуемость (6) отвечает однородной наночастице с диэлектрической проницаемостью оболочки, а формула (7) описывает поляризуемость однородной сферической наночастицы с диэлектрической проницаемостью ядра. Отметим, что формула, аналогичная (6)–(7) получается из выражения (2), если $\varepsilon_c = \varepsilon_s$.

В промежуточных случаях $q = 0.5, 0.9$ сечение фотопоглощения «core-shell» наночастицы имеет два максимума: низкочастотный и высокочастотный, которые располагаются между значениями резонансных частот однородных наночастиц (5). При этом положение низкочастотного максимума очень близко к частоте, отвечающей плазмонному резонансу однородной наночастицы из оксида цинка. Высокочастотный плазмонный максимум сильно зависит от параметра q и может существенно отличаться от своего однородного предела (серебряной наночастицы).

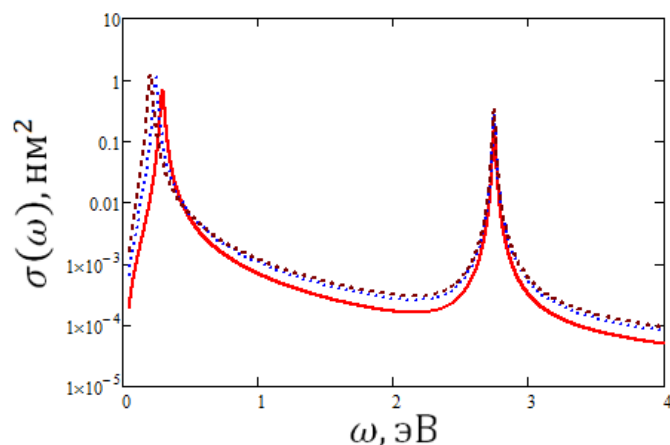


Рис. 3. Спектр фотопоглощения наночастицы Ag/ZnO для $q = 0.1$ и различных значениях диэлектрической проницаемости матрицы: сплошная кривая – $\varepsilon_m = 1$, пунктир – $\varepsilon_m = 2.25$, штриховая кривая – $\varepsilon_m = 4$

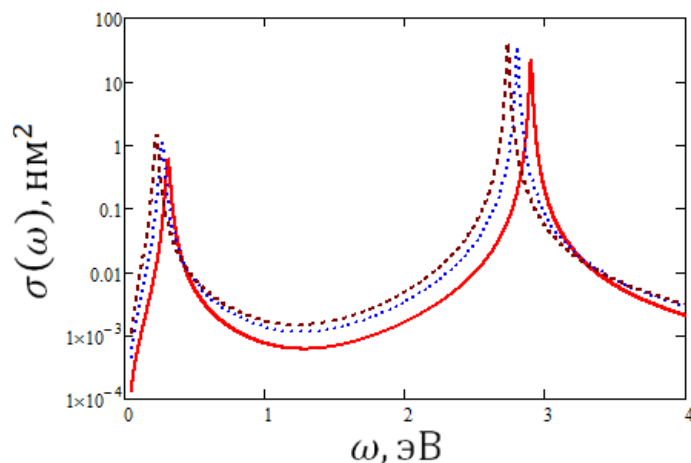
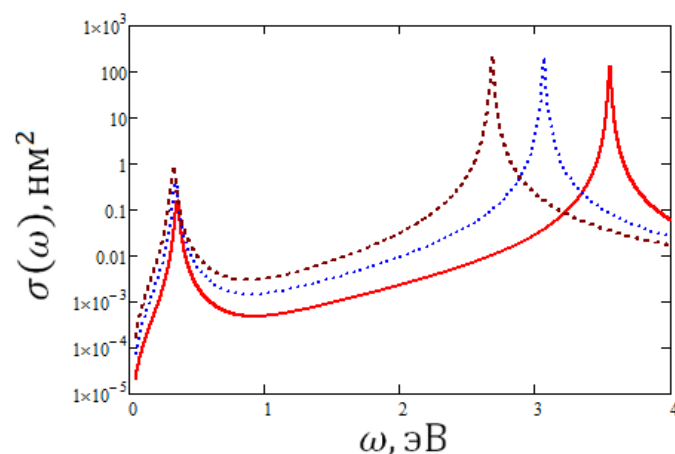


Рис. 4. То же, что на рис. 3 для $q = 0.5$

Рис. 5. То же, что на рис. 3 для $q = 0.9$

На рисунках 3–5 изображены спектры фотопоглощения наночастицы Ag/ZnO для различных величин диэлектрической проницаемости матрицы и разных значений параметра q .

Как видно из приведенных рисунков, сдвиг плазмонных максимумов с изменением диэлектрической проницаемости матрицы возрастает с ростом параметра q для высокочастотного резонанса. Положение низкочастотных плазмонных максимумов слабо зависит как от диэлектрической проницаемости матрицы, так и от величины параметра q .

4. Заключение

В дипольном приближении теоретически исследованы особенности фотопоглощения электромагнитного излучения наночастицами, состоящими из сферического ядра и оболочки, помещенными в различные матрицы. Рассмотрен спектральный диапазон, в котором проявляются плазмонные резонансы для однородных сферических наночастиц из вещества ядра и оболочки. Анализ проведен в рамках модели Друде для диэлектрической проницаемости. Рассмотрен случай серебряного ядра и оболочки из оксида цинка. Показано, что спектр фотопоглощения содержит два плазмонных максимума, отвечающих вкладу ядра и оболочки в рассматриваемый процесс. Проанализирована зависимость положения плазмонных максимумов от диэлектрической проницаемости матрицы ϵ_m и параметра q , равного отношению радиуса ядра наночастицы к ее внешнему радиусу. Установлено, что высокочастотный плазмонный максимум существенно смещается при изменении величин ϵ_m и q , в то время как низкочастотный пик слабо от зависит от этих параметров.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке оптических сенсоров [3, 4] на базе «core-shell» наночастиц с различными веществами ядра и оболочки, так же с различной величиной геометрического параметра q .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-07-00235 А.

Литература

1. Астапенко В.А. Взаимодействие излучения с атомами и наночастицами. Москва : Интеллект, 2010. 492 с.
2. Chettiar U.K., Engheta N. Internal homogenization: Effective permittivity of a coated sphere // Optics Express. 2012. V. 20, N 21.
3. Сахно С.В., Храмов Е.С., Яковец А.В., Сахно Е.В. Влияние геометрической формы полупроводниковой наночастицы ИТО на чувствительность оптического плазмонного сенсора // Труды МФТИ. 2020. Т. 12, № 1. С. 61–66.

4. *Astapenko V.A., Manuilovich E.S., Sakhno S.V., Khramov E.S., Sakhno E.V.* Optical plasmon sensor based on ITO nanoparticles // Engineering and Telecommunication (EnT-MIPT). 2018. DOI 10.1109/EnT-MIPT.2018.00019

References

1. *Astapenko V.A.* Interaction of radiation with atoms and nanoparticles. Moscow : Intellect, 2010. 492 p. (in Russian).
2. *Chettiar U. K., Engheta N.* Internal homogenization: Effective permittivity of a coated sphere. Optics Express. 2012. V. 20, N 21.
3. *Sakhno S.V., Khramov E.S., Yakovets A.V., Sakhno E.V.* The influence of the geometric shape of an ITO semiconductor nanoparticle on the sensitivity of an optical plasmon sensor. Proceedings of MIPT. 2020. V. 12, N 1. P. 61–66. (in Russian).
4. *Astapenko V.A., Manuilovich E.S., Sakhno S.V., Khramov E.S., Sakhno E.V.* Optical plasmon sensor based on ITO nanoparticles. Engineering and Telecommunication (EnT-MIPT). 2018. DOI 10.1109/EnT-MIPT.2018.00019

Поступила в редакцию 20.11.2020