УДК 535.341

І. Я. Яремчук, В. М. Фітьо, Я. В. Бобицький
Національний університет “Львівська політехніка”

МОДЕЛЮВАННЯ ПЛАЗМОННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ АЛМАЗОПОДІБНОЇ ВУГЛЕЦЕВОЇ ПЛІВКИ ТА НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

© Яремчук І. Я., Фітьо В. М., Бобицький Я. В., 2016

Розраховано оптичні константи алмазоподібної вуглецевої плівки, з диспергованими в неї наночастинками срібла різної форми, за допомогою ефективної теорії Максвелла–Гарнетта. Здійснено моделювання оптичних характеристик нанокомпозитного матеріалу залежно від розміру і форми включень та матеріалу матриці.

Ключові слова: нанокомпозит, ефективна теорія Максвелла–Гарнетта, плазмонний резонанс.

I. Yaremchuk, V. Fitio, Ya. Bobitski,
Lviv Polytechnic National University

MODELLING OF THE PLASMONIC PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE MATERIALS BASED ON DIAMOND-LIKE CARBON FILM AND SILVER NANOPARTICLES

© Yaremchuk I., Fitio V., Bobitski Ya., 2016

Optical characteristics of nanocomposite materials have been modeled depends on materials of the nanoparticles and the matrix, the size and shape of nanoparticles. The optical constants of diamond-like carbon films doped with nanoparticles of silver are considered within the framework of the effective theory of Maxwell–Garnett. It is shown that the concentration, size, shape of nanoparticles and the interaction between them affect the value of the complex effective refractive index of the nanocomposite and are crucial for provision of maximum absorption peak (plasmon peak) and the width of the absorption spectrum. The modeling of the optical properties of the diamond-like carbon film doped by silver nanoparticles with spheroidal shape was provided. In this case the plasmon peaks are shifted to longer wavelengths and broadened. In addition, additionale absorption peaks appear.

It is demonstrate that renormalized Maxwell–Garnett effective theory, which includes size effect and near field interaction between nanoparticles, can be successfully applied to describe the optical properties of silver diamond-like carbon nanocomposite films with the high concentration of Ag nanoparticles. The obtained results suggest as well that a random mixture consisting of a diamond-like carbon film with embedded isolated silver inclusions is promising material for the fabrication of tunable nanocomposites that could used in different optical systems employing surface plasmon resonance.

Key words: nanocomposite, effective theory Maxwell–Garnett, plasmon resonance.

Вступ

Розвиток сучасних технологій та мініатюризація електронних приладів неухильно ведуть до необхідності створення, дослідження та використання нано- та мікророзмірних об’єктів, таких як нанокомпозитні системи, мезочастинки, квантові точки тощо [1]. Тому розроблення методів управління електромагнітним випромінюванням у наномасштабі, зокрема поглинання і генерація

випромінювання є актуальним завданням, яке сьогодні потребує вирішення. Поглинання електромагнітного випромінювання є однією з ключових проблем у низці прикладних задач, таких як фотовольтаїка і термофотовольтаїка, фотодетектування, генерація гарячих електронів і термоплазмоніка [2]. З урахуванням згаданих практичних застосувань розуміння процесів поглинання електромагнітного випромінювання є надзвичайно важливим для оптимізації поглинання в наявних системах та розроблення нових підходів до поглинання електромагнітної енергії, зокрема з використанням наноматеріалів та нанокомпозитних середовищ. Отже, теоретичне вивчення та модельний аналіз спектральних, ближньопольових характеристик оптичного відгуку наночастинок різної структури та форми як окремих елементів, а також елементів композитних середовищ дадуть можливість контрольовано змінювати параметри композиту (матеріали матриці та наночастинок, їх розміри та форму) та створювати композитні матеріали з наперед заданими діелектричними та оптичними властивостями.

У роботі досліджено взаємодію оптичного випромінювання з нанокомпозитом на основі алмазоподібної вуглецевої плівки, в яку дисперговано наночастинки срібла. Такий вибір зроблено, зважаючи на те, що алмазоподібні вуглецеві плівки є предметом пильної уваги вчених через їхні незвичайні властивості, такі як низький коефіцієнт тертя і висока зносостійкість, стійкість до корозії та хімічна інертність, високий електричний опір, інфрачервона прозорість і високий показник заломлення [3]. Крім того, алмазоподібні вуглецеві плівки вже мають різноманітне практичне застосування як механічні елементи, оптичні компоненти та біоматеріали [4]. Останні дослідження показують, що алмазоподібні вуглецеві плівки, які містять металеві нановключення, можуть бути ефективними у різних практичних застосуваннях. Унікальні оптичні властивості таких наноструктур ґрунтуються на тому, що у видимій області спектра наявні резонансні смуги плазмонного поглинання, характеристики яких залежать від матеріалу частинок та матеріалу матриці, від розміру і форми наночастинок, від їх об’ємної концентрації, а також від морфології композитних матеріалів [5]. Наночастинки срібла як плазмонний матеріал мають переваги порівняно з наночастинками золота або міді, такі як вища інтенсивність поверхневого плазмонного резонансу, нижчі оптичні втрати, а також забезпечують вищий коефіцієнт корисної дії перетворення сонячної енергії [6].

Теоретичне обгрунтування

Нанокомпозитний матеріал, в якому включення відокремлені один від одного на відстані, коротшій за довжину хвилі світла, характеризується ефективним показником заломлення. Простою моделлю такого матеріалу є матриця з діелектричною проникністю ε_h, в яку дисперговані нановключення з діелектричною сталою ε_i. Вважається, що розміри включень значно більші, ніж міжатомні відстані, так що для них можна використати значення ε_i і ε_h. Переважно розглядають дві топології випадкового нанокомпозиту: геометрія Максвелла–Гарнетта [7], в якій сферичні наночастинки або невеликі включення-нанообласті у випадковий спосіб дисперговані в матриці, й геометрія Бругеманна [8], в якій включення мають більший фактор заповнення і дві складові фаз будуть змішані. Оскільки ми досліджуємо нанокомпозитний матеріал з фактором заповнення наночастинок, меншим за 30 %, то детальніше розглянемо ефективну теорію Максвелла–Гарнетта.

Теорія Максвелла–Гарнетта дає можливість описати залежність оптичних властивостей матеріалу від концентрацій включень в ньому. Якщо композит складається з двох частин, кожна з яких має діелектричну константу e_i та e_h, фактор заповнення середовища f, то ефективна діелектрична проникність e_{eff} має вигляд [7]:

$$e_{eff} = e_h \frac{e_i(1+2f)+2e_h(1-f)}{e_i(1-f)+e_h(2+f)}, \tag{1}$$

де умову плазмонного резонансу задано виразом $e_i(1-f)+e_h(2+f)=0$.

Класична теорія має обмеження, оскільки враховує лише значення концентрації (фактора заповнення середовища), тоді як розмір матеріалу впливає на показник заломлення цього матеріалу.

В роботі [9] запропонована розширена теорія Максвелла–Гарнетта, яка відрізняється від класичної тим, що враховує розміри наночастинок і описується таким співвідношенням:

$$e_{eff} = e_h \frac{e_i(1+2f)+2e_h(1-f)+(e_h-e_i)(1-f)\Delta}{e_i(1-f)+e_h(2+f)+(e_h-e_i)(1-f)\Delta}, \tag{2}$$

де $\Delta = x^2 + (2/3)ix^3$, $x = \sqrt{e_2}\, 2pR/l$, R – радіус наночастинок, λ – довжина хвилі.

Необхідно зауважити, що тут вводиться припущення, що абсолютно всі включення в матриці мають однакову форму (сферичних наночастинок) та однакові розміри, що значно менші за довжину хвилі світла.

Розширена теорія Максвелла–Гарнетта враховує розмірний ефект металевих нановключень. Але складні системи, що містять лише однакові стабілізовані наночастинки, становлять обмежений інтерес для технічних і практичних застосувань. Ізольовані наночастинки викликають найбільший інтерес для фундаментальних досліджень, тоді як для практичного використання застосовуються системи з частинками різної форми та розміру, котрі взаємодіють між собою. Тому необхідно враховувати диполь-дипольні взаємодії між частинками. Крім того, розширена теорія Максвелла–Гарнетта перестає бути надійною, якщо фактор заповнення, як правило, великий. У роботі [10] запропонована перенормована теорія Максвелла–Гарнетта, яка враховує взаємодію між частинками і може використовуватися для композитних матеріалів з високим фактором заповнення *f*.

Відповідно до перенормованої теорії Максвелла–Гарнетта [10] ефективна діелектрична проникність визначається за формулою:

$$\frac{e_{eff} - e_h}{e_{eff} + 2e_h} = \frac{4p}{3}\frac{f}{V}a^*, \tag{3}$$

де f – фактор заповнення наночастинок; V – об'єм наночастинки.

Співвідношення між e_{eff} і a^* дає змогу розширити теорію Максвелла–Гарнета для несферичних наночастинок. Перенормована усереднена поляризованість визначається таким виразом [10]:

$$a^* = \frac{2\bar{a}}{k}\left\{1 - \frac{\sqrt{1-k(1-d)}}{2}\left[\sqrt{1-n} + \frac{\arcsin(n^{1/2})}{n^{1/2}}\right]\right\}, \tag{4}$$

де $\bar{a} = 1/3(2a_\perp + a_\parallel)$, $k = f\left(\bar{a}/R^3\right)^2$, $n = 3kd/(1-k(1-d))$.

Параметр анізотропії визначається виразом $d = (a_\perp - a_\parallel)/(2a_\perp + a_\parallel)$, а компоненти тензора поляризованості $a_\perp$ і $a_\parallel$ дорівнюють $a_\perp = \frac{e_i/e_h - 1}{(e_i/e_h - 1)n_\perp + 1}\left(\frac{V}{4p}\right)$, $a_\parallel = \frac{e_i/e_h - 1}{(e_i/e_h - 1)n_\parallel + 1}\left(\frac{V}{4p}\right)$, де $n_\perp$ і $n_\parallel$ є геометричними факторами, які називаються деполяризаційними коефіцієнтами і визначаються як $n_\perp = \frac{1}{3} \mp \frac{1}{15}e^2$, $n_\parallel = \frac{1}{3} \pm \frac{2}{15}e^2$, e – це відхилення від співвісності; знаки плюс і мінус відповідають деформаціям у вертикальному та горизонтальному напрямках.

Переріз поглинання наночастинок можна визначити так [11]:

$$C_{abs} = \frac{12pke_h \operatorname{Im}(e_i)}{R^3|e_i - e_h|^2}|\bar{a}|^2. \tag{5}$$

Результати та обговорення

Для розрахунків оптичних характеристик нанокомпозитного матеріалу вибрано фактор заповнення срібних наночастинок, що дорівнює 0,22. Комплексна діелектрична проникність срібла описується такою формулою [12, 13]:

$$e_i = 4 - 54l^2 + il\left(0{,}38 + 0{,}71l^2\right). \tag{6}$$

У випадку використання наночастинок металу діелектрична проникність масивного металу повинна бути змінена, оскільки необхідно врахувати зменшення довжини вільного пробігу електронів у наночастинках. Комплексна діелектрична стала срібних наночастинок з поправкою, зумовленою залежністю від плазмової частоти ω_p і радіуса наночастинок R, наведена в роботі [14] і записується так:

$$e_i = 4 - 54\,l^2 + i\,l\left(0{,}38 + 0{,}71\,l^2\right) + h\,\frac{w_p\,l^3}{(2pc)^3}\,\frac{V_f}{R}\,, \tag{7}$$

де w_p – плазмова частота ($1.38\times10^{16}\,s^{-1}$); V_f – швидкість Фермі електронів провідності ($1.4\times10^{6}\,ms^{-1}$); c – швидкість світла; η – фактор (між 0,6 і 1), який пов'язаний з швидкістю розсіювання вільних електронів; l – довжина хвилі.

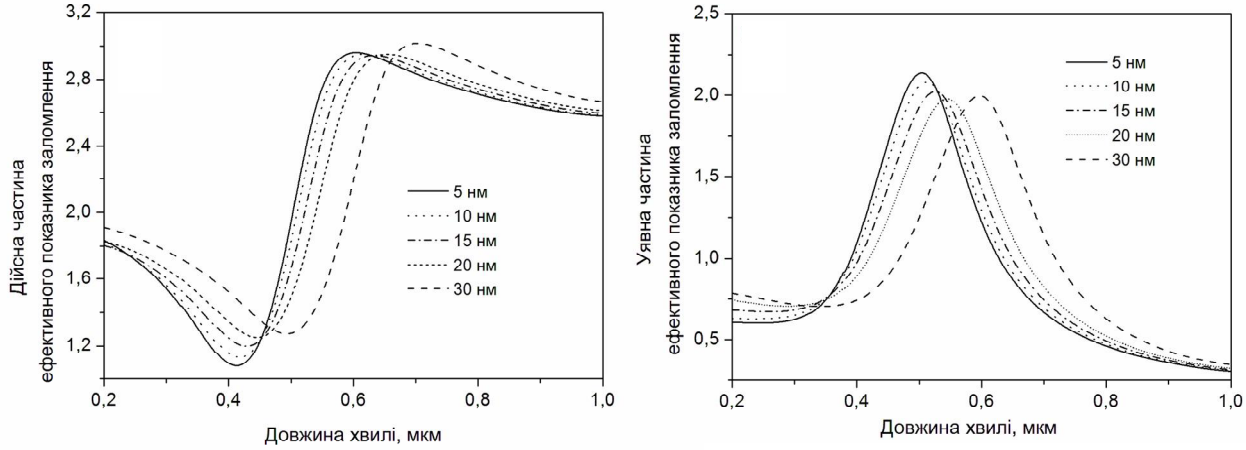
Значення комплексного показника заломлення алмазоподібної вуглецевої плівки використано з двох експериментальних дисперсійних кривих, наведених у роботі [15], які можна описати поліномом п'ятого порядку:

$$\begin{aligned} n1 &= 1.71008 + 3.83101\,l - 17.69471\,l^2 + 32.32631\,l^3 - 26{,}6745\,l^4 + 8.28604\,l^5 \\ k1 &= 0.48969 + 4.38252\,l - 21.24796\,l^2 + 36{,}21797\,l^3 - 27.71919\,l^4 + 8.05628\,l^5 \end{aligned}, \tag{8}$$

$$\begin{aligned} n2 &= 1.00162 + 5.91464\,l - 13.5173\,l^2 + 14.07168\,l^3 - 6{,}98211\,l^4 + 1.35719\,l^5 \\ k2 &= 0.24338 + 1.86238\,l - 8.15507\,l^2 + 10{,}66064\,l^3 - 5.50305\,l^4 + 0.90659\,l^5 \end{aligned}. \tag{9}$$

Як показано у попередніх наших роботах [5, 15], пік перерізу поглинання окремих наночастинок зсувається в область коротких довжин хвиль та призводить до збільшення інтенсивності піка поглинання в результаті зниження величини показника заломлення матриці (алмазоподібної вуглецевої плівки). Цей результат відповідає квазістатичній моделі розсіювання частинок, яка діє, коли $R << \lambda$ [16]. Амплітуда піка поглинання зменшується у міру збільшення уявної частини показника заломлення матриці за рахунок зменшення поляризованості наночастинок і взаємодії між ними. У матеріалів з нижчим значенням уявної частини ефективного показника заломлення поглинання буде вищим, проте, якщо поглинання матеріалу надто низьке, втрати в наночастинках домінуватимуть. Отже, поглинання чутливе до комплексного показника заломлення матриці композитного матеріалу, тому під час оцінювання поглинання нанокомпозиту необхідно враховувати спектральну залежність показника заломлення матриці.

Збільшення розміру срібних наночастинок призводить до зсуву спектра ефективного комплексного показника заломлення нанокомпозитної плівки в довгохвильову область, як показано на рис. 1. Показник заломлення алмазоподібної плівки розраховано за формулою (2), тобто без урахування взаємодії між частинками. Показник заломлення матриці розраховано за формулою (8).



а *б*

Рис. 1. Дійсна (а) та уявна (б) частини ефективного показника заломлення алмазоподібної вуглецевої плівки з диспергованими в неї наночастинками срібла різного радіуса за сталого фактора заповнення (22 %) без урахування взаємодії між частинками

Експериментальні результати [3] показують, що наночастинки в алмазоподібній вуглецевій плівці не мають ідеальної сферичної форми, внаслідок чого ефективні властивості нанокомпозитної плівки будуть різними. Рис. 2 демонструє вплив форми наночастинок на ефективні оптичні властивості нанокомпозитної плівки за різних значень відхилення від співвісності (*e*). Значення відхилення від співвісності наночастинок вибрано в діапазоні від 0 до 1,5. Бачимо, що для деформованих наночастинок з відхиленням від співвісності $e > 0{,}5$ характерні зміщення і деформація кривих. Отже, форма наночастинок впливатиме на оптичні характеристики реальних нанокомпозитних матеріалів.

Як зазначено вище, значення показника заломлення матриці впливає на оптичні характеристики нанокомпозиту, тому на рис. 2 наведено результати моделювання для двох різних значень діелектричної сталої матриці (алмазоподібної вуглецевої плівки), розрахованих за формулами (8) (рис. 2, *а*, *б*) та (9) (рис. 2, *в*, *г*). Як бачимо, параметри матриці визначають величину комплексного ефективного показника заломлення, тоді як параметри включень (срібних наночастинок) визначатимуть положення піка плазмонного резонансу. В разі збільшення несиметричності наночастинок з'являються два піки, що відповідають пікам резонансного поглинання. Два резонансні піки поглинання пояснюються коливанням електронів поперек і вздовж осі симетрії частинок. Крім того, збільшення відхилення від співвісності призводить до зростання інтенсивності піків поглинання і збільшення відстані між ними.

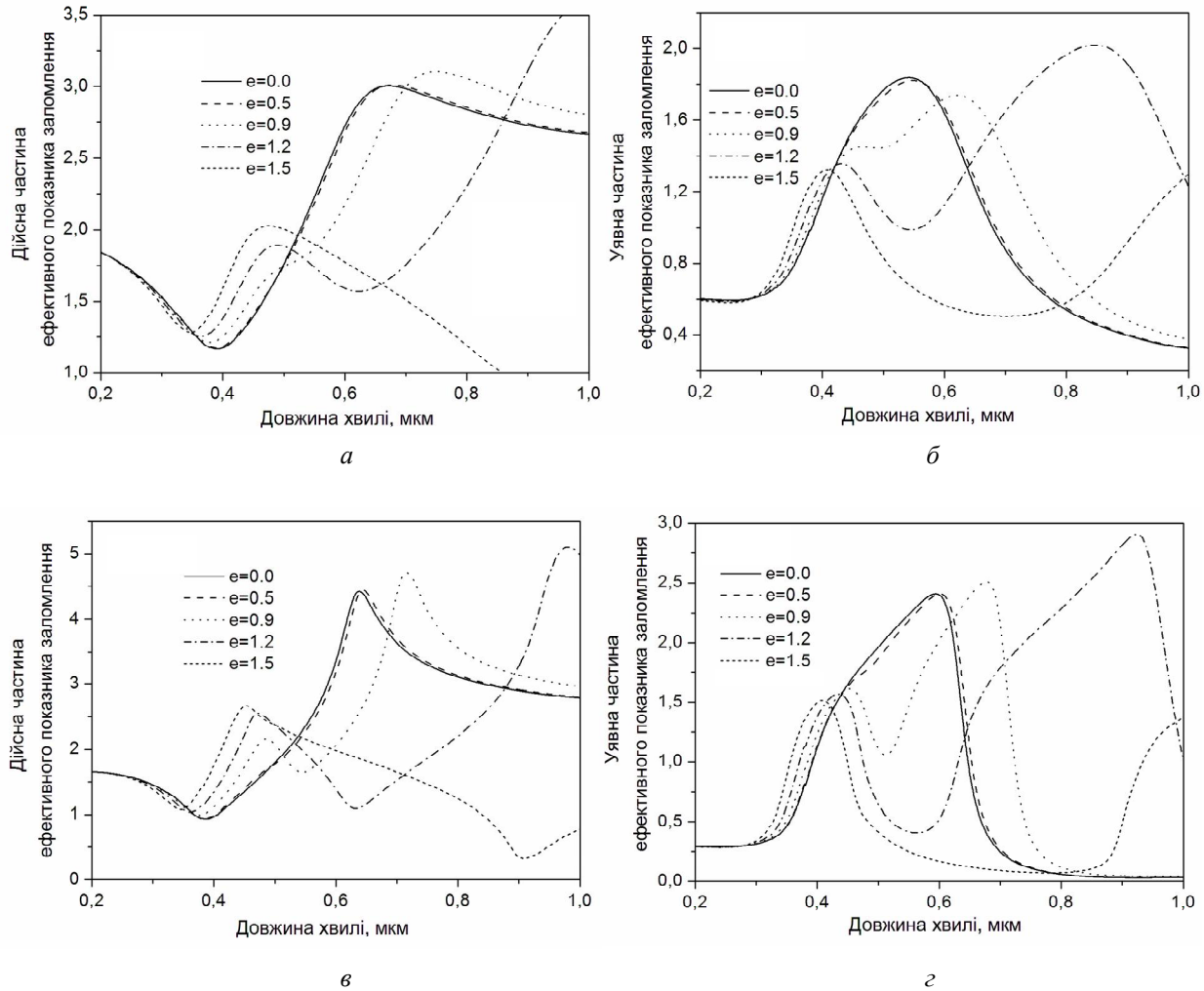
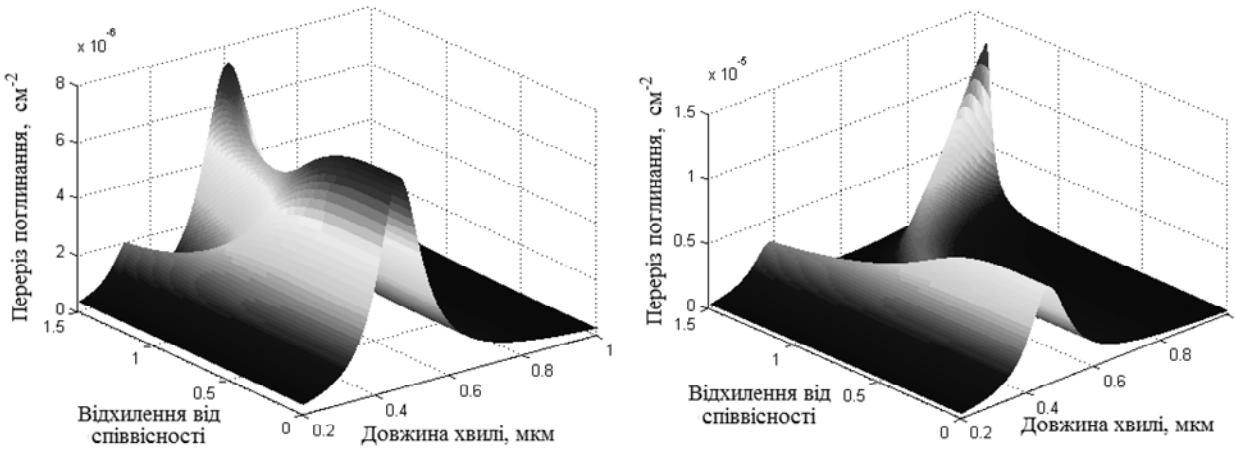


Рис. 2. Залежність комплексного ефективного показника заломлення нанокомпозитного матеріалу від довжини хвилі для різних значень відхилення від співвісності (e) та показника заломлення матриці (а,б – показник заломлення алмазоподібної вуглецевої плівки розраховано за формулою (8); в, г – за формулою (9))

Використовуючи ефективні діелектричні константи нанокомпозитного матеріалу, розрахували перерізи поглинання сфероїдних частинок (деформованих вертикально та горизонтально) в алмазоподібній плівці з показником заломлення, визначеним за формулою (8) (див. рис. 3, *а*, *б*). Відхилення від співвісності вибрано в діапазоні від 0 до 1,5. Один пік поглинання спостерігається в наночастинках з відхиленням від співвісності, меншим за 0,9. Наночастинки зі $e > 0{,}9$ мають два піки поглинання, які зі збільшенням несферичності розходяться та розширюються. Варто зазначити, що величина поглинання, яка відповідає першому піку, вища за величину поглинання другого піка у випадку наночастинок, деформованих у горизонтальному напрямку, і навпаки для наночастинок, деформованих у вертикальному напрямку.



а *б*

Рис. 3. Переріз поглинання наночастинок срібла, деформованих у горизонтальному (а) та вертикальному (б) напрямках залежно від довжини хвилі та відхилення від співвісності

Висновки

Розраховано оптичні константи алмазоподібної вуглецевої плівки з диспергованими в неї наночастинками срібла. Показано, що розмір, форма наночастинок, а також взаємодія між ними впливають на величину комплексного ефективного показника заломлення нанокомпозиту та мають визначальне значення для положення максимуму піка поглинання (плазмонного піка) та ширини спектра поглинання. Наночастинки з високим відхиленням від співвісності мають яскраво виражені додаткові піки поглинання і можуть бути ефективно описані за допомогою перенормованої ефективної теорії Максвелла–Гарнетта. Звичайно, форма реальних частинок не буде ідеально сфероїдна, їх розміри дещо різнитимуться, тому результати моделювання можуть відрізнятися від експериментальних. Однак такий підхід цілком доречний, оскільки дає змогу точно описати властивості цих частинок.

Зазначимо, що поява другого плазмонного піка може бути корисною у різних прикладних застосуваннях. Для прикладу, подвійний плазмонний резонанс можна використати для виготовлення хімічних давачів, у яких звуження ширини плазмонних піків призводить до збільшення розділення давача.

1. Nanocomposite Science and Technology / Ajayan P. M., Schadler L. S., Braun P. V. Weinheim. Wiley-VCH Verlag GmbH Co. 2003. 2. Berini P. Surface plasmon photodetectors and their applications // Laser & Photonics Reviews. 2014. No. 8.2. P. 197–220. 3. Robertson J. Diamond like amorphous carbon // Sci. Eng. R-Rep. 2002. Vol. 37. P. 129–281. 4. Tribological behaviour of WC/C coatings operating under different lubrication regimes/ B. Podgornik, J. Vižintin, S. Jacobson, S. Hogmar // Wear. 2006. No. 261. P. 32–40. 5. Modeling of the plasmonic properties of DLC-Ag nanocomposite films / I. Yaremchuk, A. Tamulevičienė, T. Tamulevičius, K. Šlapikas, Z. Balevičius, S. Tamulevičius // Physica status solidi (a).

2014. Vol. 211. No. 2. P. 329–335. 6. Optical and elastic properties of diamond-like carbon with metallic inclusions: A theoretical study / G. A. Tritsaris, C. Mathioudakis, P. C. Kelires, E. Kaxiras // Journal of Applied Physics. 2012. Vol. 112. P. 103503-1–103503-6. 7. Maxwell G. Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions. II // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character. 1906. P. 237–288. 8. Stroud D. The effective medium approximations: Some recent developments // Superlattices and microstructures. 1998. Vol. 23. No. 3. P. 567–573. 9. Ruppin R. Evaluation of extended Maxwell-Garnett theories // Optics Communications. 2000. Vol. 182. No. 4. P. 273–279. 10. Renormalized polarizability in the Maxwell Garnett theory / R. G. Barrera, G. Monsivais, W. L. Mochán // Physical Review B. 1988. Vol. 38. No. 8. P. 5371–5377. 11. Khlebtsov N.G. Optics and biophotonics of nanoparticles with a plasmon resonance // Kvantovaya electronika. 2008. Vol. 38. No. 6. P. 504–529. 12. Treacy M. M. J. Dynamical diffraction explanation of the anomalous transmission of light through metallic gratings // Physical Review B. 2002. Vol. 66. No. 19. P. 195105. 13. Johnson P. B., Christy R. W. Optical constants of the noble metal // Physical review B. 1972. Vol. 6. No. 12. P. 4370. 14. Berger A. Prolate silver particles in glass surfaces // Journal of non-crystalline solids. 1993. Vol. 163. No. 2. P. 185–194. 15. Annealing Effects on Structure and Optical Properties of Diamond-Like Carbon Films Containing Silver / Š. Meškinis, A. Čiegis, A. Vasiliauskas, K. Šlapikas, R. Gudaitis, I. Yaremchuk, V. Fitio, Y. Bobitski, S. Tamulevičius / Nanoscale Research Letters. 2016. Vol. 11. No. 146. P. 1–9. 16. Bohren C. F., Huffman D. R. Absorption and scattering of light by small particles. New York. Wiley, 1983.

References

1. Ajayan, P. M., Schadler, L. S., Braun, P. V (2003). Nanocomposite Science and Technology, Wiley-VCH Verlag GmbH Co, Weinheim. 2. Berini, P. (2014), "Surface plasmon photodetectors and their applications", Laser & Photonics Reviews, vol. 8, no. 2, pp. 197–220. 3. Robertson, J. (2002), "Diamond like amorphous carbon", Sci. Eng. R-Rep., vol. 37, pp. 129–281. 4. Podgornika, B., Vižintin, J., Jacobson, S., Hogmar, S. (2006), "Tribological behaviour of WC/C coatings operating under different lubrication regimes", Wear, no 261, pp. 32–40. 5. Yaremchuk, I., Tamulevičienė, A., Tamulevičius, T., Šlapikas, K., Balevičius, Z., Tamulevičius, S., (2014), "Modeling of the plasmonic properties of DLC-Ag nanocomposite films", Physica status solidi (a), vol. 21, no 2, pp. 329–335. 6. Tritsaris, G.A,. Mathioudakis, C., Kelires, P.C., Kaxiras, E., (2012), "Optical and elastic properties of iamond-like carbon with metallic inclusions: A theoretical study", Journal of Applied Physics, voll. 112, pp. 103503-1 – 103503-6. 7. Maxwell, G., (1906), "Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions. II", Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Characterю, pp. 237–288. 8. Stroud, D., (1998), "The effective medium approximations: Some recent developments", Superlattices and microstructures, vol. 23, no 3, pp. 567–573. 9. Ruppin, R., (2000), "Evaluation of extended Maxwell-Garnett theories" Optics Communications, vol. 182, no 4, pp. 273–279. 10. Barrera, R.G., Monsivais, G., Mochán, W.L. (1988) "Renormalized polarizability in the Maxwell Garnett theory", Physical Review B, vol. 38, no. 8, pp. 5371–5377. 11. Khlebtsov, N.G., (2008), "Optics and biophotonics of nanoparticles with a plasmon resonance", Kvantovaya. Electroika, vol. 38. no 6, pp. 504–529. 12. Treacy, M.M.J., (2002), "Dynamical diffraction explanation of the anomalous transmission of light through metallic gratings" Physical Review B, vol. 66, no 19, pp. 195105–19109. 13. Johnson, P.B., Christy, R-W., (1972), "Optical constants of the noble metals", Physical review B, vol. 6, no 12, pp. 4370–4379. 14. Berger, A., (1993), "Prolate silver particles in glass surfaces", Journal of non-crystalline solids, vol. 163, no 2, pp. 185–194. 15. Meškinis, Š., Čiegis, A., Vasiliauskas, A., Šlapikas, K., Gudaitis, R., Yaremchuk, I., Fitio, V., Bobitski, Y., Tamulevičius, S., (2015), "Annealing Effects on Structure and Optical Properties of Diamond-Like Carbon Films Containing Silver", Nanoscale Research Letters, vol. 11, no 146, pp. 1–9. 16. Bohren, C. F., (1983), Absorption and scattering of light by small particles, Wiley, New York.