

СПЕКТРЫ ДИПОЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ КЛАСТЕРОВ ИЗ ДВУХ ПРОВОДЯЩИХ НАНОЧАСТИЦ С ВЫРОЖДЕННЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ГАЗОМ

Кучеренко М.Г., Налбандян В.М.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Использование в качестве плазмонных наноантенн кластеров из отдельных металлических наночастиц расширяет перечень возможных применений таких объектов в электронике и фотонике [1]. Дополнительные параметры кластеров, появляющиеся при объединении отдельных компонентов в целостную систему, позволяют производить более тонкое регулирование спектральных и трансформационных характеристик наноагрегата [2]. В композитном варианте можно сочетать частицы различных металлов, полуметаллов и полупроводников, или формировать гибридные структуры из проводящих и диэлектрических частей [3]. В зависимости от вида материала, входящего в состав кластерного фрагмента, между этими фрагментами могут быть инициированы взаимодействия различного типа: плазмон-плазмонное, плазмон-экситонное и другие [4]. В [5] была исследована модификация спектра дипольной электрической поляризуемости кластера из двух проводящих сферических наночастиц во внешнем магнитном поле в случае, когда электронный газ металла не являлся вырожденным. Однако, хорошо известно [6], что вплоть до температур плавления металлов их электронный газ остается вырожденным. Аналогичная ситуация характерна для сильнолегированных полупроводников и полуметаллов. По этой причине, в ряде работ [7-10], посвященных металлическим свойствам наночастиц в электромагнитных полях, большое внимание уделено факту вырожденности электронного газа в таких объектах.

В данной работе исследуется дипольная динамическая поляризуемость двухчастичного нанокластера, состоящего из металлических глобул с вырожденным электронным газом. В общем случае частицы имеют различные радиусы, образованы из разных проводящих материалов и могут иметь многослойную структуру [11]. В случае однородных сферических частиц радиуса R из проводящего материала с вырожденным электронным газом, поляризуемость $\alpha(\omega)$ отдельной частицы определяется выражением [6, 8-9]:

$$\alpha(\omega) = R^3 \left[1 + \frac{3\varepsilon_m [k(\omega)R \operatorname{ctg} k(\omega)R - 1]}{2[\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m][k(\omega)R \operatorname{ctg} k(\omega)R - 1] + \varepsilon(\omega)[k(\omega)R]^2} \right]. \quad (1)$$

где ε_m - диэлектрическая проницаемость среды, в которую помещена частица; $\varepsilon(\omega)$ - частотнозависимая диэлектрическая проницаемость проводника, из которого состоит частица. Комплекснозначная функция частоты $\varepsilon(\omega)$ определяется выражениями [6-10]

$$k^2(\omega) = -\frac{4m_e^{3/2}e^{5/2}}{\pi\hbar^3\varepsilon(\omega)}\sqrt{2\varphi_0}, \quad \varphi_0 = \frac{(9\pi N_e)^{2/3}\hbar^2}{2^{7/3}m_e R^2}, \quad (2)$$

в которые входят фундаментальные константы m_e, e электрона и постоянная Планка \hbar . Постоянный потенциал φ_0 определяет характерную для каждого металла или полуметалла длину $l = \hbar^{3/2}(2\varphi_0 m_e^3 e^5)^{-1/4}$ томас-фермиевского экранирования. Величина N_e в (2) представляет собой полное число свободных электронов в наноглобуле, и тогда из (2) следует, что потенциал φ_0 зависит только от концентрации n_e вырожденного электронного газа металла и не зависит от радиуса R наночастицы. В случае частиц-сфероидов, или при наложении внешнего магнитного поля, скалярная поляризуемость $\alpha(\omega)$ отдельной частицы становится тензором второго ранга [2-3]. Далее в работе рассматриваются только скалярные поляризуемости $\alpha(\omega)$ отдельных наночастиц.

При образовании из двух различных сферических частиц осесимметричного нанокластера (рис. 1) его эффективная поляризуемость $\tilde{\alpha}_{cl}(\omega)$ становится тензорной величиной, которая в приближении квазитоочечных диполей [2-3, 5]:

$$\tilde{\alpha}_{cl}(\omega) = \left[\mathbf{I} - \alpha_1(\omega)\alpha_2(\omega)\vec{G}(\mathbf{r})\vec{G}(\mathbf{r}) \right]^{-1} \times \left\{ \alpha_1(\omega) \left[\mathbf{I} + \alpha_2(\omega)\vec{G}(\mathbf{r}) \right] + \alpha_2(\omega) \left[\mathbf{I} + \alpha_1(\omega)\vec{G}(\mathbf{r}) \right] \right\}. \quad (3)$$

Скалярные функции $\alpha_1(\omega), \alpha_2(\omega)$ в (3) представляют собой поляризуемости наночастиц кластера, а тензор $\vec{G}(r, \theta, \phi)$ является квазистатической диадической функцией Грина, которая в сферической системе координат принимает вид

$$\vec{G}(r, \theta, \phi) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{r^3} + \frac{3\cos^2\phi\sin^2\theta}{r^3} & \frac{3\cos\phi\sin^2\theta\sin\phi}{r^3} & \frac{3\cos\theta\cos\phi\sin\theta}{r^3} \\ \frac{3\cos\phi\sin^2\theta\sin\phi}{r^3} & -\frac{1}{r^3} + \frac{3\sin^2\phi\sin^2\theta}{r^3} & \frac{3\cos\theta\sin\theta\sin\phi}{r^3} \\ \frac{3\cos\theta\cos\phi\sin\theta}{r^3} & \frac{3\cos\theta\sin\theta\sin\phi}{r^3} & -\frac{1}{r^3} + \frac{3\cos^2\theta}{r^3} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Тензор $\tilde{\alpha}_{cl}(\omega)$, как и тензор $\vec{G}(r, \theta, \phi)$ (4), имеет девять компонент. Ниже мы приводим результаты расчетов и обсуждаем свойства характерных ненулевых компонент тензора $\tilde{\alpha}_{cl}(\omega)$, иногда сравнивая их со спектром скалярной поляризуемости $\alpha(\omega)$ отдельной наночастицы. Используется следующая система обозначений компонент тензора: $[\tilde{\alpha}_{cl}(\omega)]_{ij} \equiv \alpha_{cl}^{ij}$, где $i, j=1, 2, 3$. Ось

кластера направляем вдоль оси Z декартовой системы ($\theta = 0, \phi = 0$). Тогда компонента α_{cl}^{11} тензора $\tilde{\alpha}_{cl}(\omega)$ характеризует поляризуемость кластера при ориентации вектора \mathbf{E} электрического поля вдоль оси X . Компонент α_{cl}^{22} – при направлении вектора \mathbf{E} вдоль оси Y , а α_{cl}^{33} – вдоль оси Z . Очевидно, что $\alpha_{cl}^{11}(\omega) = \alpha_{cl}^{22}(\omega)$.

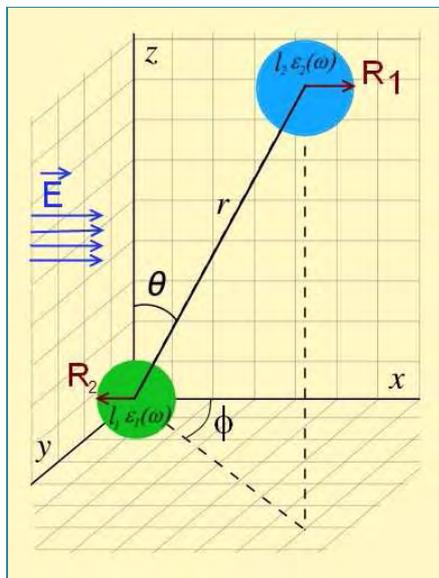


Рис. 1. Конфигурация системы «двухчастичный кластер-внешнее поле». Вектор напряженности \mathbf{E} однородного электрического поля направлен параллельно оси X . Ориентация оси кластера относительно осей декартовой системы задается углами θ и ϕ . Показаны радиусы R_1 и R_2 наночастиц кластера и расстояние r между центрами глобул.

Далее, на рисунках 2-5 приведены результаты расчетов частотных зависимостей компонента $\alpha_{cl}^{11}(\omega) = \alpha_{cl}(\omega)$ поляризуемости кластера (т.е. вектор напряженности электрического поля \mathbf{E} и ось кластера взаимно перпендикулярны).

При рассмотрении других вариантов с различными направлениями векторов \mathbf{E} и \mathbf{r} , оказалось, что изменяется только амплитуда спектра поляризуемости кластера, без сколь-нибудь существенной деформации самого спектра. Поэтому такие графики здесь не приводятся, из-за их невысокой информативности.

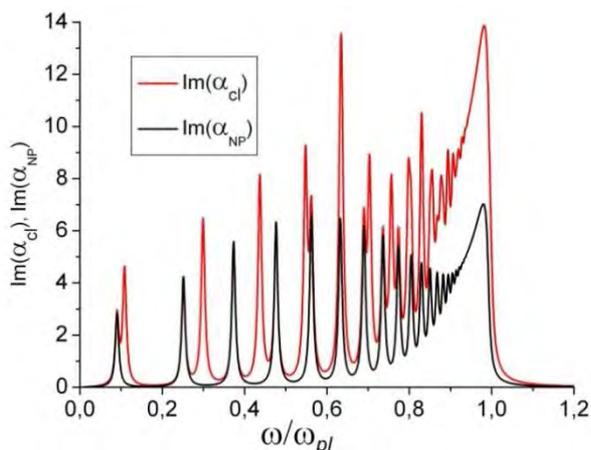


Рис. 2а Спектры мнимых частей поляризуемостей кластера (красный) и отдельной сферической наночастицы (черный)

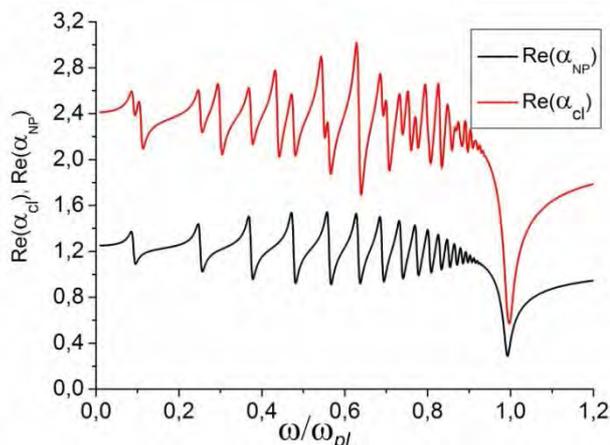


Рис. 2б Спектры действительных частей поляризуемостей кластера (красный) и отдельной сферической наночастицы (черный)

$$\gamma_1 = 1.42 \cdot 10^{14}, \gamma_2 = 1.45 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}, \omega_{pl1} = 1.37 \cdot 10^{16}, \omega_{pl2} = 1.38 \cdot 10^{16} \text{ c}^{-1}, R_1 = R_2 = 5, r = 12 \text{ нм},$$

$$l_1 = 0.2, l_2 = 0.3 \text{ нм}, \epsilon_m = 1.2, \theta = 0, \phi = 0.$$

На рис. 2а -2б произведено сравнение спектров мнимых (2а) и действительных (2б) частей поляризуемостей нанокластера, составленного из наночастиц одинакового радиуса, но различного материала (красный) и отдельной сферической наночастицы (черный). Двухкомпонентный материальный состав кластера приводит к обогащению спектра кластера по сравнению со спектром отдельной частицы.

На рис. 3 представлены спектры поляризуемости кластера из двух сферических наночастиц одинакового радиуса, но разных проводящих материалов, рассчитанные для различных значений длины томас-фермиевского экранирования плазмы одного из шаров. Даже небольшие изменения этого параметра во второй значащей цифре приводят к заметным изменениям спектров. Переход к значению $l=0,7$ нм, типичному для легированного полупроводника или полуметалла, приводит к драматической перестройке спектра (рис. 3г).

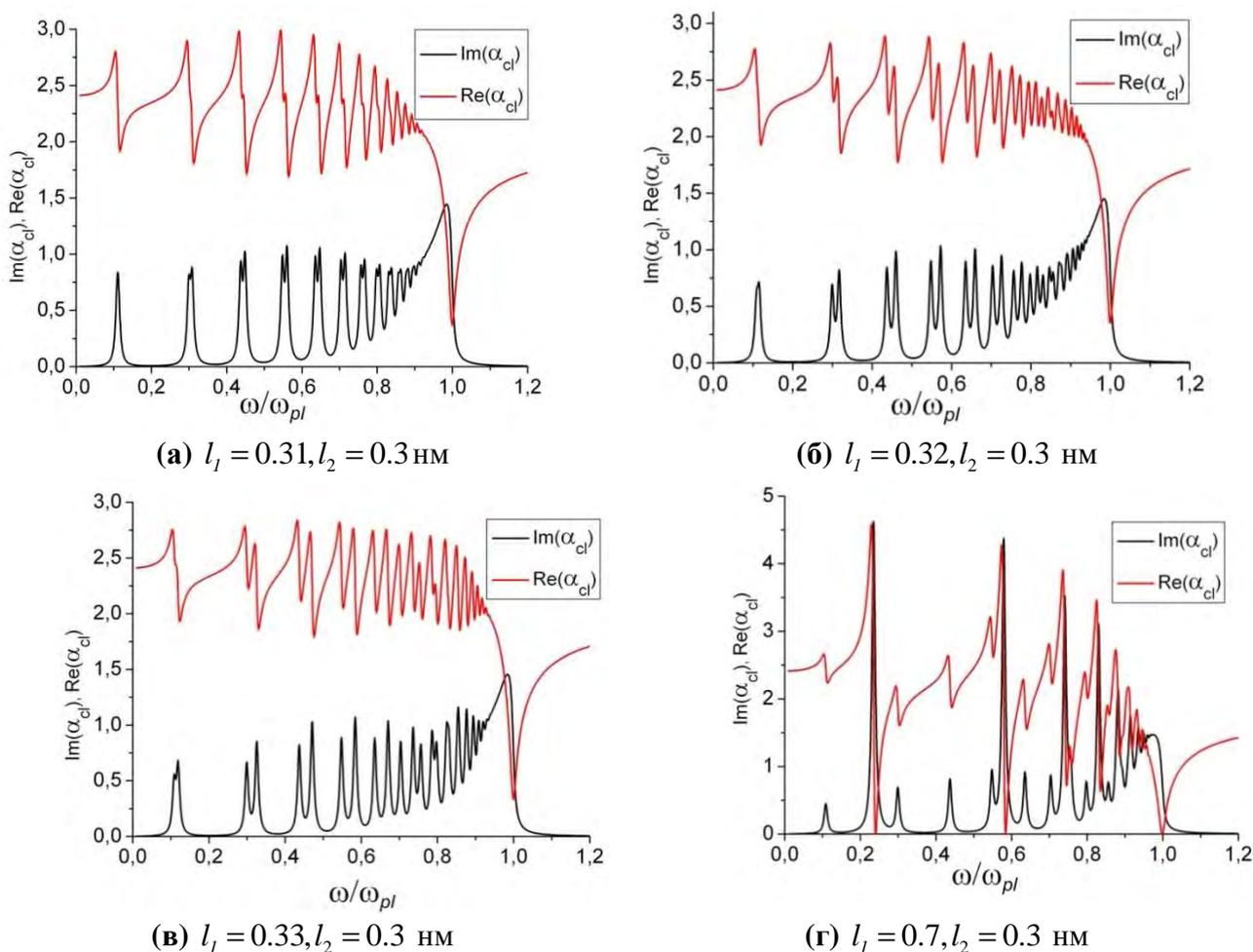


Рис. 3 Деформация спектров $\text{Im}(\alpha_{cl})$ и $\text{Re}(\alpha_{cl})$ кластера при изменении параметра томас-фермиевского экранирования l одной из частиц. $\gamma_1 = \gamma_2 = 1.45 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$, $R_1 = R_2 = 5$, $r = 12$ нм, $l_1 = l_2 = 0.102$ нм, $\epsilon_m = 1.2$, $\theta = 0$, $\varphi = 0$.

Диэлектрическая проницаемость металла в расчетах использовалась в форме Друде-Зоммерфельда: $\epsilon(\omega) = 1 - \omega_{pl}^2 (\omega^2 - i\gamma\omega)^{-1}$. При большом значении

длины экранирования $l = \sqrt{a_B(3\pi^2 n_e)^{-1/3}} \sim 1$ нм в спектрах поляризуемости исчезает большинство линий, т.е. электронный газ металла ведет себя подобно классическому газу, что было замечено ранее в [6] для частиц. В этих условиях, в случае отдельного шара в спектре остается только одна резонансная частота Ми.

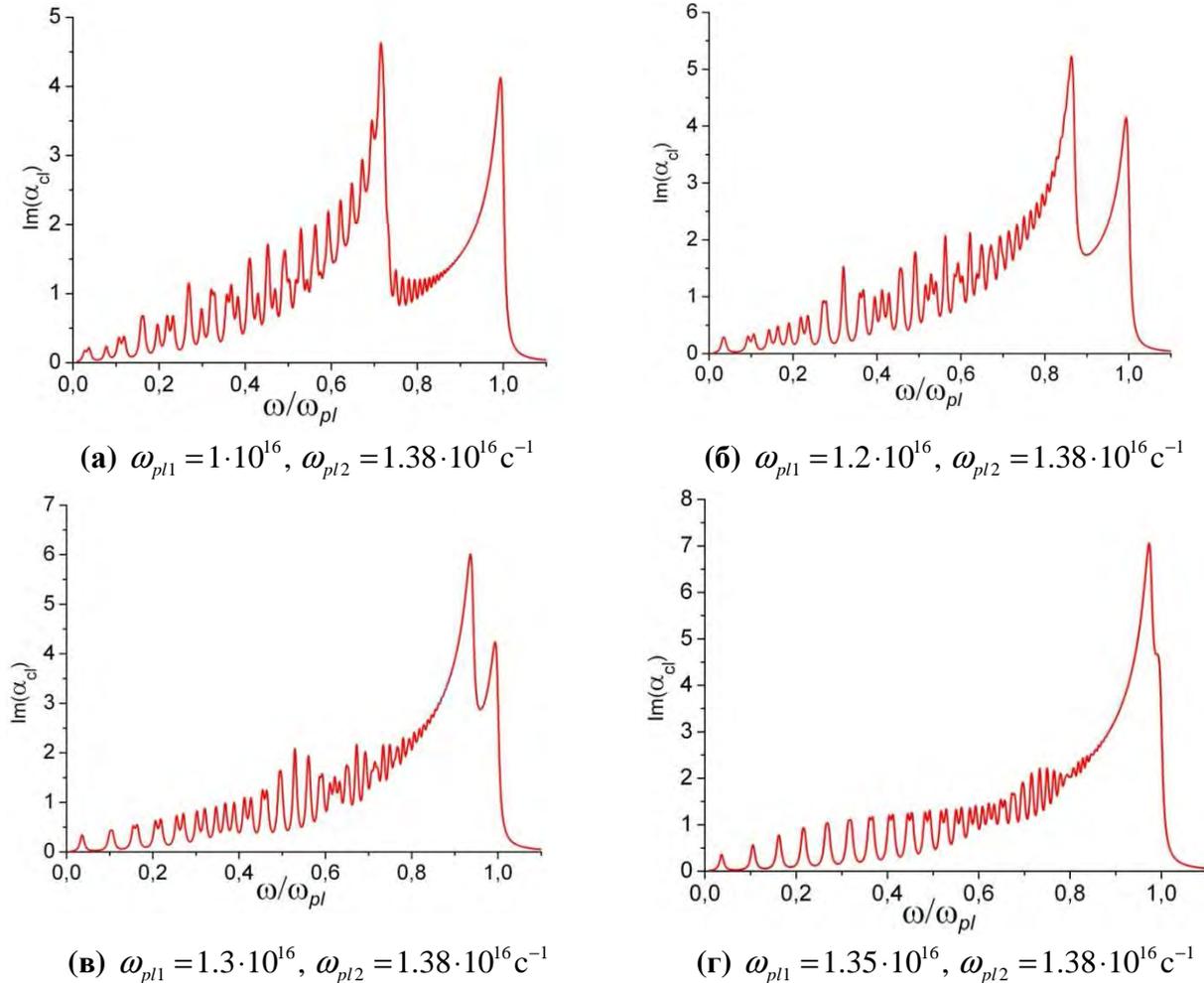


Рис. 4 Деформация спектров $\text{Im}(\alpha_{cl})$ двухчастичного кластера при изменении плазменной частоты металла одной из частиц $\gamma_1 = \gamma_2 = 1.45 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$, $R_1 = R_2 = 5$, $r = 12$ нм, $l_1 = l_2 = 0.102$ нм, $\varepsilon_m = 1.2$, $\theta = 0$, $\varphi = 0$.

На рис. 4 представлены спектры мнимых частей поляризуемости двухчастичного кластера, состоящего из двух сферических наночастиц одинакового радиуса, из различных металлов с одинаковыми длинами томас-фермиевского экранирования, но разными плазменными частотами. Из рис. 4 видно, что чем больше разница между плазменными частотами металлов, составляющих частицы, тем сильнее искажается результирующий спектр кластера, возникает второй, отчетливо выраженный резонансный пик, сдвигающийся в сторону низких частот по мере увеличения указанной разности.

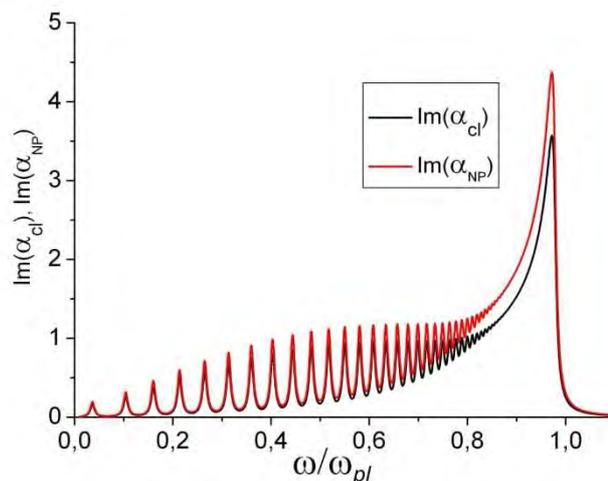


Рис. 5 Спектры мнимых частей поляризуемости отдельной проводящей наночастицы (красный) и кластера, состоящего из металлической и диэлектрической наночастиц (черный).

$$\gamma_1 = 1.45 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}, R_1 = 5, R_2 = 7, r = 15 \text{ нм}, l_1 = 0.102 \text{ нм}, \varepsilon_m = 1.2, \theta = 0, \varphi = 0.$$

Проведенные исследования поляризуемости двухчастичного кластера позволили выявить некоторые закономерности. В случае, когда кластер состоит из двух идентичных наночастиц, изменения размера кластера r приводят к следующим изменениям поляризуемости. Если *ось кластера r и вектор напряженности электрического поля \mathbf{E} сонаправлены*, то с увеличением расстояния между частицами величина поляризуемости уменьшается, а если вектор \mathbf{E} *перпендикулярен оси кластера r* , то она увеличивается. В случае, когда частицы кластера состоят из разных материалов, эта зависимость может носить обратный характер.

Увеличение величины диэлектрической проницаемости среды ε_m приводит к увеличению амплитуды спектра поляризуемости.

Изменение взаимной ориентации векторов \mathbf{E} (напряженности электрического поля) и \mathbf{r} (оси кластера) приводит, главным образом, к изменению амплитуды, структура спектра заметным образом не изменяется.

Спектры поляризуемостей кластера и частицы похожи по структуре в том случае, когда компоненты кластера идентичны, т.е. частицы имеют одинаковые значения параметров ω_{pl} , γ , l и R . Если же величина одного из этих параметров изменяется даже незначительно, в спектре кластера наблюдается появление новых резонансных частот. Изменение частоты γ столкновений электронов для металлов обеих частиц мало влияет на форму спектров. При неизменности параметров частиц, изменение частоты γ не приводит к появлению новых резонансных частот в спектре, а только меняет его амплитуду.

Небольшое изменение плазменной частоты одной частицы, приводит к сильным искажениям спектра, возникают новые резонансные пики (рис. 4). Это происходит даже в том случае, когда все остальные параметры частиц кластера одинаковы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и

правительства Оренбургской области (проект № 14-02-97000).

Список литературы

1. Климов, В.В. Наноплазмоника : монография / В.В. Климов. – / Москва: Физматлит, - 2009. - 480 с. – ISBN 978-5-9221-1030-3.
2. Кучеренко, М.Г. Тензорное представление динамической поляризуемости двухчастичного нанокластера в приближении точечных диполей / М.Г. Кучеренко // Матер. Всеросс. научно-метод. конфер. «Университетский комплекс как регион. центр образования, науки и культуры». Вопросы фундам. и прикл. физики. Оренбург: ОГУ, 2013.
3. Кучеренко, М.Г. Модификация спектра дипольной электрической поляризуемости кластера из двух проводящих сферических наночастиц во внешнем магнитном поле / М.Г. Кучеренко, В.М. Налбандян // Вестник ОГУ. 2014. №1 (162). С. 118-126.
4. Sugakov, V. I. Localized exciton states with giant oscillator strength in quantum well in vicinity of metallic nanoparticle / V. I. Sugakov and G. V. Vertsimakha // Phys. Rev. B. – 2010. –V. 81. - P. 235308.
5. Kucherenko, M.G. Influence of magnetic field on absorption spectra of hybrid nanoclusters / M.G. Kucherenko, V.M. Nalbandyan // Russian-Japanese Conference «Chemical Physics of Molecules and Polyfunctional Materials»: Proceedings. 29-31 October 2014. – OSU, Orenburg, Russia / ИПК «Университет», 2014. – P.59-61.
6. Кучеренко, М.Г. Динамическая поляризуемость наношара в случае вырожденного электронного газа и ее роль в плазмонном механизме передачи энергии / М.Г. Кучеренко // Вестник ОГУ. 2012. №1. С. 141-149.
7. Смирнов, М. Б. Многократная ионизация томас- фермиевского кластера сильным электромагнитным полем / М. Б. Смирнов, В.П. Крайнов // ЖЭТФ. 1999. -Т. 115. - Вып. 6. –С. 2014-2019.
8. Крайнов, В.П. Эволюция больших кластеров под действием ультракороткого сверхмощного лазерного импульса / В.П. Крайнов, М. Б. Смирнов // Успехи физ. наук. 2000. -Т. 170. -№ 9. –С. 969-990.
9. Гадомский, О.Н. Электронные состояния в металлических кластерах / О.Н. Гадомский, А.С. Шалин // ЖЭТФ. 2007. –Т. 131. - Вып. 5. –С. 5-13.
10. Kucherenko, M.G. Plasmon resonances in absorption and scattering spectra of bimetallic nanoparticles with degenerate electronic gas / M.G. Kucherenko, T.M. Chmereva // Russian-Japanese Conference «Chemical Physics of Molecules and Polyfunctional Materials»: Proceedings. 29-31 October 2014. – OSU, Orenburg, Russia / ИПК «Университет», 2014. – P.78-80.