

УДК 535.015

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

А. В. Мекшун, С. С. Моритака, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев

Методом FDTD выполнены численные расчеты и проведен сравнительный анализ спектров экстинкции света одиночных серебряных наночастиц, имеющих форму сферы, стержня, гантели, диска и треугольной призмы. Продемонстрирована сильная зависимость результатов для интенсивностей и положений максимумов пиков локализованных плазмонных резонансов от геометрической формы частицы.

Ключевые слова: наноплазмоника, спектры экстинкции, серебряные наночастицы, локализованные плазмонные резонансы.

Введение. Интенсивное развитие наноплазмоники в последние два десятилетия определяется ее многочисленными приложениями для решения ряда фундаментальных проблем оптики ближнего поля и для разработки разнообразных фотонных и оптоэлектронных устройств. Локализованные поверхностные плазмоны возбуждаются в металлических наночастицах [1–4] и в металлосодержащих наноструктурах [5–8] и представляют собой коллективные синфазные колебания плотности заряда, которые ограничены на поверхности металлической наночастицы. Поэтому их свойства существенно зависят от размеров и геометрической формы металлической структуры. При совпадении частоты внешнего электромагнитного поля с одной из собственных частот плазменных колебаний наблюдается явление локализованного поверхностного плазмонного резонанса, которое возникает из-за согласованного движения электронов проводимости, взаимодействующих с полем. Явление состоит в сильном возрастании напряженности локального поля вблизи наночастицы по сравнению с напряженностью внешнего поля, так что при частотах поля, близких к частоте пика плазмонного резонанса, происходит резкое увеличение сечений поглощения и рассеяния света.

ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: mekshun@bk.ru.

Цель работы и методика расчетов. Целью данной работы является проведение численных расчетов сечений экстинкции серебряных наночастиц различной геометрической формы и сравнительный анализ полученных результатов для интенсивностей и положений максимумов спектральных пиков плазмонных резонансов. Расчеты выполнены для сферических, стержнеобразных и гантелеобразных наночастиц, а также для нанопластинок с основанием в виде дисков и равносторонних треугольников. Для сферических частиц нами использовалась теория Ми, а для частиц более сложной формы метод FDTD. Используемый нами способ расчета диэлектрических функции серебряных наночастиц с учетом размерного эффекта описан в статьях [9–11].

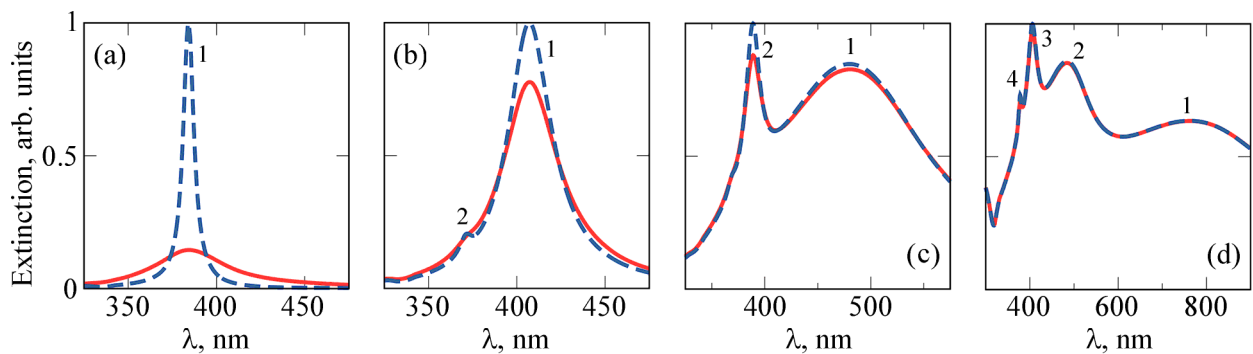


Рис. 1: Спектры экстинкции (относительные единицы) в водном растворе серебряных сферических наночастиц с диаметрами $D = 10, 50, 100$ и 200 нм (рисунки (a), (b), (c) и (d), соответственно). Сплошные кривые – результаты расчетов в рамках теории Ми с использованием частотно- и размерно-зависящей диэлектрической функции $\epsilon_m(\omega, D)$. Штриховые кривые – то же с использованием диэлектрической функции объемного серебряного образца. Цифры у кривых указывают порядки, n , мультипольных (2^n -польных) плазмонных резонансов, проявляющихся в спектрах при различных значениях диаметра частицы ($n = 1$ – дипольный, $n = 2$ – квадрупольный, $n = 3$ – октупольный, $n = 4$ – гексадекапольный).

Результаты расчетов и обсуждение. На рис. 1 приведены результаты расчетов нормированных сечений экстинкции, σ_{ext} , серебряных наносфер в водном растворе, рассчитанных по теории Ми. Зависимости сечений, σ_{ext} , от длины световой волны в вакууме, λ , дают наглядное представление о положениях максимумов локализованных плазмонных резонансов и интенсивностях спектральных пиков при значениях диаметра сферы $D = 10, 50, 100$ и 200 нм. При $D = 10$ и 50 нм спектральные пики на рис. 1((a), (b)) соответствуют электро-дипольному плазмонному резонансу ($n = 1$). С увеличени-

ем диаметра частицы характер спектров экстинкции усложняется и в зависимости σ_{ext} от λ дополнительно к электро-дипольному пику, $n = 1$, появляются новые пики плазмонных резонансов более высокого порядка мультипольности $n > 1$ (сначала электро-квадрупольный, $n = 2$, при $D = 50$ и 100 нм (рис. 1(b),(c)), а затем при $D = 200$ нм одновременно три пика: электро-квадрупольный, $n = 2$, электро-октапольный, $n = 3$, и электро-гексадекапольный, $n = 4$ (рис. 1(d)). Приведенные на рис. 1 результаты дают также возможность установить, каким образом размерный эффект в диэлектрической функции, $\varepsilon_m(\omega, D)$, серебряной наночастицы влияет на ее оптические свойства. С этой целью на этом рисунке проведено сравнение результатов для $\sigma_{\text{ext}}(\lambda)$, рассчитанных с учетом эффекта рассеяния свободных электронов на поверхности раздела металл/вода (сплошные кривые) и без учета этого эффекта (штриховые кривые), т.е. с использованием экспериментальных данных [12, 13] для диэлектрической функции, $\varepsilon_{\text{Ag}}(\omega)$, объемного образца.

Этот эффект проявляется особенно сильно, если размер частицы, $D = 10$ нм, значительно меньше средней длины свободного пробега электронов, $l_{\infty}^{\text{Ag}} = 53.3$ нм, в объемном образце. При этом пик дипольного плазмонного резонанса в наночастице, рассчитанный с использованием диэлектрической проницаемости объемного серебра при $D = 10$ нм, оказывается значительно уже, чем наблюдавшийся в эксперименте [14, 15]. Использование зависящей от размера частицы диэлектрической функции серебра, $\varepsilon_{\text{Ag}}(\omega, D)$, приводит к его уширению в 6.8 раз при $D = 10$ нм и в 1.3 раз при $D = 50$ нм, а соответствующие значения максимума интенсивности дипольного пика при этом уменьшаются в 6.8 и в 1.3 раз. Когда диаметр частицы, D , значительно превышает величину $l_{\infty}^{\text{Ag}} = 53.3$ нм, размерный эффект в диэлектрической функции серебра практически не оказывает влияния на спектр экстинкции (см. рис. 1(c),(d)).

В случае металлической частицы вытянутой формы (наностержень, нанопровод) плазмонный пик разделяется на два. Чем больше отличаются по величине продольные и поперечные размеры стержня, тем больше становится расстояние между положениями максимумов этих пиков по шкале длин волн. Пик, смещающийся в область больших частот, соответствует колебаниям электронов перпендикулярно длинной оси стержня, а второй пик (смещенный в красную область спектра) – колебаниям вдоль его длинной оси. Зависимость положений пиков плазмонных резонансов и распределения интенсивностей в спектрах экстинкции света серебряных наностержней в водном растворе от длины световой волны в вакууме представлена на рис. 2 при различных значениях длины стержня $L = 20 - 100$ нм и заданном поперечном размере $D = 20$ нм. При

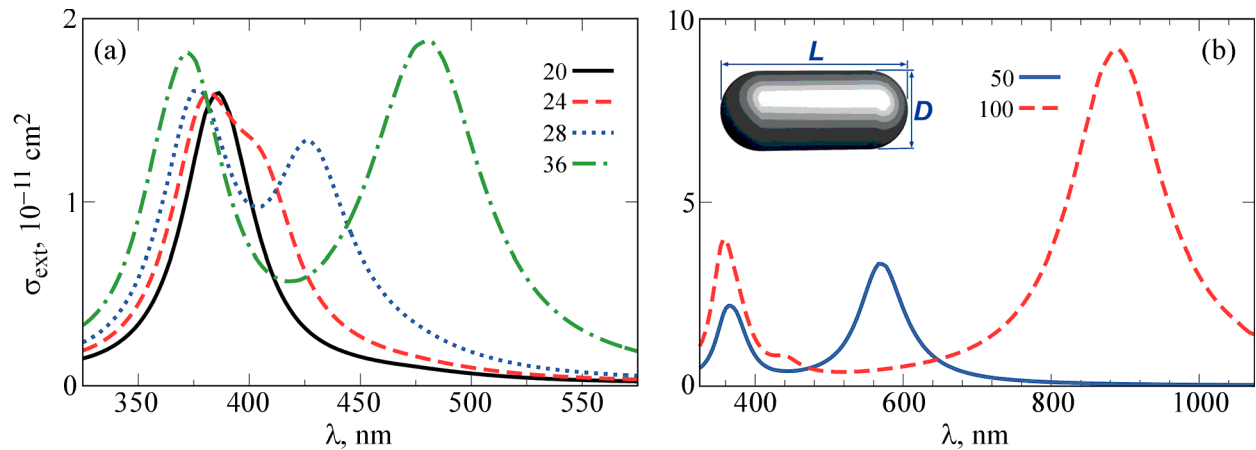


Рис. 2: Сечения экстинкции в водном растворе серебряных наностержней с круглыми концами (диаметр $D = 20$ нм) и различными длинами L , варьирующимися от 20 до 100 нм. Расчеты выполнены для случая естественно поляризованного света.

$L = 20$ нм наностержень с закругленными концами трансформируется в сферическую наночастицу диаметром $D = 20$ нм, так что сравнение результатов, полученных при $L = 24 - 40$ нм и для значения $L = D = 20$ нм дает представление о различиях в характере спектров экстинкции серебряных частиц вытянутой и сферической (сплошная кривая на рис. 2) формы.

Для того, чтобы наглядно продемонстрировать влияние формы плазмонных наночастиц на характер и особенности их оптических спектров на рис. 3 проведено сравнение результатов расчетов методом FDTD сечений экстинкции серебряных наноструктур различной формы, имеющих приблизительно одинаковый объем $V = 8500 \text{ нм}^3$. В качестве конкретных систем для такого сравнения выбраны наносфера диаметром $D = 25$ нм (сплошная красная кривая 1); нанодиск с диаметром $D = 27$ нм и высотой $h = 15$ нм (штриховая кривая 2); наностержень с поперечным диаметром $D = 15$ нм и продольной длиной $L = 49$ нм (пунктирная кривая 3); гантеля с длиной $L = 42$ нм, диаметром шаров $D = 20$ нм и диаметром перетяжки $h = 10$ нм (штрихпунктирная кривая 4); треугольная призма с длиной ребра $L = 33$ нм и высотой $h = 15$ нм (штрихпунктирная кривая 5). Приведенные результаты соответствуют сечениям, усредненным по трем возможным ориентациям частицы, т.е. рассматриваются условия естественно поляризованного падающего на частицы света.

Рисунок 3 показывает, что положения максимумов спектральных пиков и само их количество существенным образом зависит от геометрической формы частицы. Так,

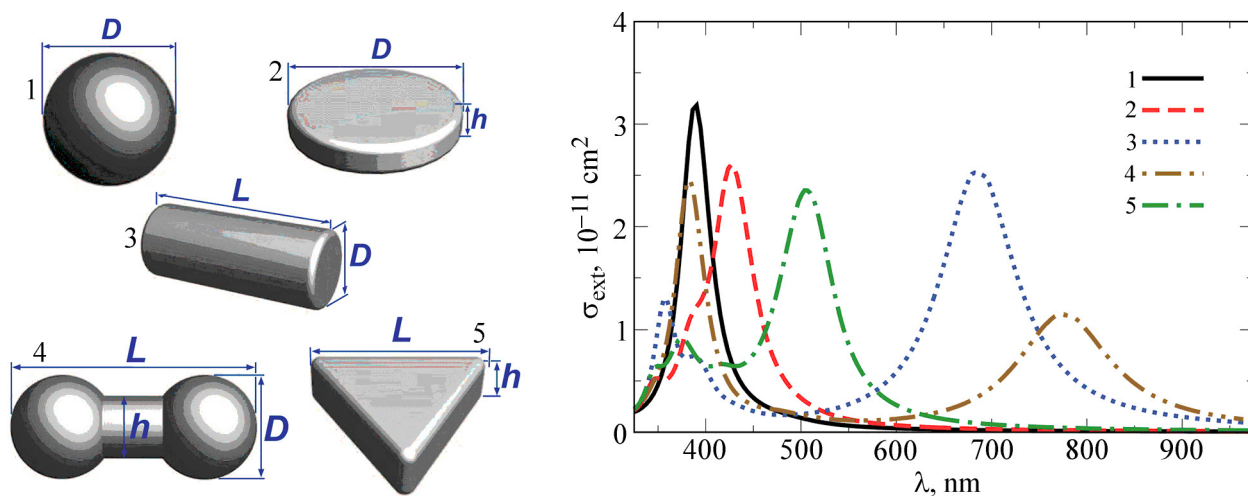


Рис. 3: Сечения экстинкции в воде серебряных наночастиц различной формы, имеющих одинаковый объём $V = 8500 \text{ нм}^3$: (1) – сфера с диаметром 25 нм; (2) – диск с диаметром $D = 27 \text{ нм}$ и высотой $h = 15 \text{ нм}$; (3) – стержень с диаметром $D = 15 \text{ нм}$ и длиной $L = 49 \text{ нм}$; (4) – гантеля с длиной $L = 42 \text{ нм}$, диаметром шаров $D = 20 \text{ нм}$ и диаметром перетяжки $h = 10 \text{ нм}$; (5) – треугольная призма с длиной ребра $L = 33 \text{ нм}$ и высотой $h = 15 \text{ нм}$. Сечения усреднены по трем возможным ориентациям частицы.

для серебряной сферы малого размера в спектре экстинкции имеется всего один пик, соответствующий электро-дипольному плазмонному резонансу (сплошная кривая 1). Для наностержня с длиной L , в 3.3 раза превышающей его диаметр D , имеется два спектральных пика, отвечающих продольному (длинноволновый пик) и поперечному (коротковолновый пик) плазмонным резонансам. По два плазмонных пика в спектрах экстинкции имеется также для серебряных дисков и треугольных призм [16, 17].

Выводы. Таким образом, варьируя форму частицы можно добиться того, чтобы пик плазмонного резонанса был расположен в заданном интервале длин волн в пределах его спектральной ширины. Это свойство плазмонных наночастиц является привлекательным для создания наноструктур и наноматериалов с заданными оптическими свойствами. В целом, можно заключить, что продемонстрированная на рис. 3 сильная зависимость результатов от геометрической формы частицы означает, что полученные экспериментально в достаточно широком диапазоне длин волн спектры экстинкции света совместно с результатами компьютерного моделирования могут быть использованы для надежного определения формы частицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-79-30086).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] N. J. Halas, S. Lal, W.-S. Chang, et al., *Chem. Rev.* **111**(6), 3913 (2011). DOI: 10.1021/cr200061k.
- [2] N. C. Lindquist, P. Nagpal, K. M. McPeak, et al., *Rep. Prog. Phys.* **75**(3), 036501 (2012). DOI: 10.1088/0034-4885/75/3/036501.
- [3] U. Y. Qazi, R. Javaid, *Advances in Nanoparticles* **5**(1), 27 (2016). DOI: 10.4236/anp.2016.51004.
- [4] H. Yu, Y. Peng, Y. Yang, and Z.-Y. Li, *Comput. Mater.* **5**(45), (2019). DOI: 10.1038/s41524-019-0184-1.
- [5] B. G. DeLacy, O. D. Miller, C. W. Hsu, et al., *Nano Lett.* **15**(4), 2588 (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b00157.
- [6] А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев, *Квантовая электроника* **48**(11), 1035 (2018). DOI: 10.1070/qel16777.
- [7] A. D. Kondorskiy, V. S. Lebedev, *Opt. Express* **27**(8), 11783 (2019). DOI: 10.1364/OE.27.011783.
- [8] F. Todisco, M. De Giorgi, M. Esposito, et al., *ACS Photon.* **5**(1), 143 (2018). DOI: 10.1021/acsp Photonics.7b00554.
- [9] В. С. Лебедев, А. С. Медведев, *Квантовая электроника* **42**(8), 701 (2012). DOI: 10.1070/QE2012v042n08ABEH014833.
- [10] В. С. Лебедев, А. С. Медведев, *Квантовая электроника* **43**(11), 1065 (2013). DOI: 10.1070/qe2013v043n11abeh015180.
- [11] Б. И. Шапиро, Е. С. Тышкунова, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев, *Квантовая электроника* **45**(12), 1153 (2015). DOI: 10.1070/qe2015v045n12abeh015869.
- [12] P. V. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **6**(12), 4370 (1972). DOI: 10.1103/PhysRevB.6.4370.
- [13] S. Babar, J. H. Weaver, *Appl. Opt.* **54**(3), 477 (2015). DOI: 10.1364/AO.54.000477.
- [14] N. Komatani, M. Tsubonishi, T. Fujita, et al., *Langmuir* **17**(3), 578 (2001). DOI: 10.1021/la0013190.
- [15] В. С. Лебедев, А. С. Медведев, Д. Н. Васильев и др., *Квантовая электроника* **40**(3), 246 (2010). DOI: 10.1070/qe2010v040n03abeh014209.
- [16] A. D. Kondorskiy, N. T. Lam, V. S. Lebedev, *J. Russ. Laser Res.* **39**(1), 56 (2018). DOI: 10.1007/s10946-018-9689-1.

- [17] Н. Т. Лам, А. Д. Кондорский, В. С. Лебедев, Краткие сообщения по физике ФИАН **46**(12), 34 (2019). DOI: 10.3103/S1068335619120066.

Поступила в редакцию 15 июля 2020 г.

После доработки 26 июля 2020 г.

Принята к публикации 27 июля 2020 г.