

09.4

## Поляризуемость наночастиц металлов в телекоммуникационном диапазоне длин волн

© А.И. Сидоров<sup>1,2</sup>, А.И. Сивак<sup>1</sup>, Н.В. Вакула<sup>1</sup><sup>1</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sidorov@oi.ifmo.ru

Поступило в Редакцию 9 января 2020 г.

В окончательной редакции 9 января 2020 г.

Принято к публикации 12 марта 2020 г.

Проведено численное моделирование поляризуемости и сечения поглощения металлических (Ag, Au, Cu и Na) наночастиц в стекле вдали от плазмонного резонанса, в спектральном интервале 1–1.6 мкм. На примере наночастиц Ag показано, что в телекоммуникационном диапазоне длин волн сечение поглощения наночастиц уменьшается в  $10^3$  раз по сравнению с аналогичной величиной в области плазмонного резонанса. В то же время поляризуемость уменьшается лишь в 10 раз. Проведено сравнение поляризуемостей наночастиц из указанных материалов, имеющих разную геометрию. Показана перспективность применения металлических наночастиц для создания электрооптических стекол.

**Ключевые слова:** наночастица, поляризуемость, сечение поглощения, электрооптическое стекло.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.11.49496.18202

Электрооптические эффекты широко используются для управления оптическими сигналами в системах телекоммуникаций и обработки информации. Как правило, в электрооптических устройствах используются электрооптические кристаллы [1], такие как LiNbO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> и др. Однако технологии их выращивания и обработки сложны. В настоящее время созданы дешевые электрооптические стеклокерамики, содержащие электрооптические нано- и микрокристаллы [2,3]. Из таких стеклокерамик могут быть изготовлены различные оптические элементы, в том числе оптические волокна. Основным их недостатком является повышенное светорассеяние. Атомы и ионы тяжелых металлов обладают относительно высокой электронной поляризуемостью. Поэтому стекла, содержащие такие атомы или ионы, также предлагаются в качестве электрооптических материалов [4,5]. Металлические наночастицы (НЧ) обладают значительно большей поляризуемостью, чем ионы тяжелых металлов, особенно в спектральном интервале, соответствующем плазмонному резонансу [6,7], который лежит в видимой или ультрафиолетовой областях спектра. Однако в области плазмонного резонанса сечение поглощения металлических НЧ резко возрастает. Вдали от плазмонного резонанса, например в телекоммуникационном диапазоне длин волн, сечение поглощения уменьшается, а поляризуемость НЧ остается относительно высокой. В неорганических стеклах и кристаллах могут быть синтезированы металлические НЧ из разных металлов (Ag, Au, Cu, Na и др.), имеющие различную форму, размеры и структуру [8–11]. В связи с этим изучение поляризуемости металлических НЧ в стеклах вдали от плазмонного резонанса представляет как научный, так и практический интерес. Электрооптический

коэффициент композитных материалов зависит от концентрации активных центров и их поляризуемости. Поэтому в настоящей работе поставлена задача изучения методами численного моделирования влияния материала и геометрии металлических НЧ на их поляризуемость в стекле в спектральном интервале 1–1.6 мкм.

Численное моделирование проводилось для НЧ, размер которых много меньше длины волны излучения. В этом случае для расчета поляризуемости НЧ может быть использовано дипольное квазистатическое приближение [6,7,12]. В данном приближении поляризуемость  $\delta$  описывается следующими выражениями: для сферической НЧ

$$\delta = 2\pi r^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_h}{\epsilon_p + 2\epsilon_h},$$

где  $r$  — радиус НЧ,  $\epsilon_p$  — диэлектрическая проницаемость НЧ,  $\epsilon_h$  — диэлектрическая проницаемость окружающей среды;

для сферической НЧ с диэлектрической оболочкой

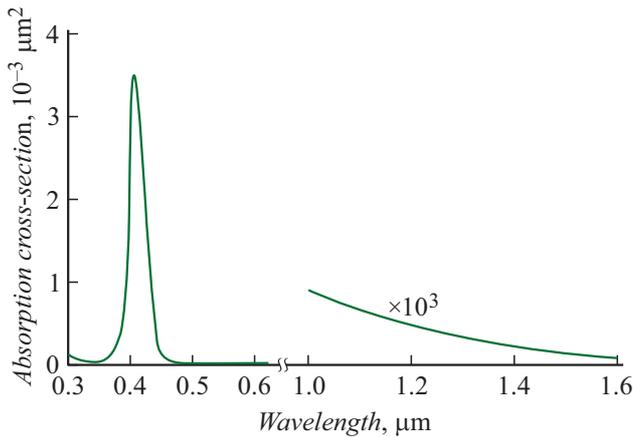
$$\delta = 2\pi r_s^3 \frac{\epsilon_s \epsilon_a - \epsilon_h \epsilon_b}{\epsilon_s \epsilon_a + 2\epsilon_h \epsilon_b},$$

$$\epsilon_a = \epsilon_c (3 - 2P) + 2\epsilon_s P,$$

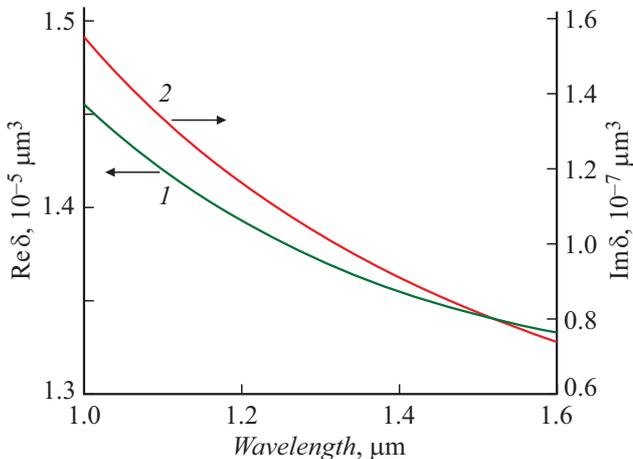
$$\epsilon_b = \epsilon_c + \epsilon_s (3 - P), \quad P = 1 - \left(\frac{r_c}{r_s}\right)^3,$$

где  $\epsilon_h$ ,  $\epsilon_c$ ,  $\epsilon_s$  — диэлектрические проницаемости среды, ядра и оболочки наночастицы соответственно,  $r_c$  — радиус ядра,  $r_s$  — радиус оболочки; для наносфероида (эллипсоида вращения)

$$\delta_i = 4a^2 b \frac{\epsilon_p - \epsilon_h}{3\epsilon_h + 3L_i(\epsilon_p - \epsilon_h)}.$$



**Рис. 1.** Спектральная зависимость сечения поглощения сферической наночастицы из серебра.



**Рис. 2.** Спектральная зависимость действительной (1) и мнимой (2) частей поляризуемости сферической наночастицы из серебра в стекле.

Здесь индекс  $i = 1, 2$  соответствует ориентации электромагнитного поля вдоль осей  $a$  и  $b$  сфероида,  $\varepsilon_p$  и  $\varepsilon_h$  — диэлектрические проницаемости материалов сфероида и среды соответственно,  $L$  — геометрический фактор,

$$L_i = \frac{a^2 b}{2} \int_0^\infty \frac{dx}{(z_i^2 + x) \sqrt{(a^2 + x)(b^2 + x)(c^2 + x)}}, \quad z_i = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}.$$

Сечение поглощения НЧ  $\sigma_a$  описывается следующим выражением:

$$\sigma_a = k \text{Im} \delta,$$

где  $k$  — волновое число ( $k = 2\pi/\lambda$ ),  $\lambda$  — длина волны излучения. Из приведенных выражений видно, что поляризуемость НЧ пропорциональна объему НЧ и зависит как от диэлектрической проницаемости НЧ, так и от диэлектрической проницаемости окружающей среды. Влияние длины волны проявляется через дис-

персию оптических констант. Моделирование проводилось для НЧ Ag, Au, Cu и Na радиусом  $r = 10 \text{ nm}$  с учетом дисперсии их оптических констант [13–15]. Показатель преломления силикатного стекла  $n = 1.52$ . Показатель преломления оболочки для НЧ с оболочкой  $n = 2.2$  (AgCl). Расчеты проводились для наносфероидов с  $a = 10 \text{ nm}$  и  $b = 20 \text{ nm}$ .

На рис. 1 показана спектральная зависимость сечения поглощения сферической НЧ из серебра в стекле. В спектре присутствует узкая полоса поглощения на длине волны  $\lambda = 0.41 \mu\text{m}$ , соответствующая плазмонному резонансу НЧ серебра. В спектральном интервале 1–1.6  $\mu\text{m}$  сечение поглощения НЧ более чем на три порядка меньше величины в области плазмонного резонанса. Плазмонные резонансы сферических НЧ из Au, Cu и Na в стекле находятся на длинах волн 0.53, 0.56 и 0.51  $\mu\text{m}$  соответственно.

В качестве примера на рис. 2 показаны спектральные зависимости действительной и мнимой частей поляризуемости сферической НЧ из серебра в стекле для спектрального интервала 1–1.6  $\mu\text{m}$ . Из рисунка видно, что при увеличении длины волны происходит незначительное уменьшение действительной части поляризуемости. При этом мнимая часть поляризуемости уменьшается примерно в 2 раза. Спектральные зависимости действительной и мнимой частей поляризуемости для НЧ из Au, Cu и Na, а также для НЧ других геометрий имеют аналогичный вид.

**Таблица 1.** Влияние материала сферической НЧ на сечение поглощения ( $\sigma_a$ ), действительную ( $\text{Re} \delta$ ) и мнимую ( $\text{Im} \delta$ ) части поляризуемости НЧ

Материал	$\lambda, \mu\text{m}$	$\sigma_a, \mu\text{m}^2$	$\text{Re} \delta, \mu\text{m}^3$	$\text{Im} \delta, \mu\text{m}^3$
Ag	0.41	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$
	1.0	$9.2 \cdot 10^{-7}$	$1.45 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$
	1.6	$2.8 \cdot 10^{-7}$	$1.33 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-8}$
Au	1.0	$1 \cdot 10^{-6}$	$1.46 \cdot 10^{-5}$	$1.52 \cdot 10^{-7}$
	1.6	$2.2 \cdot 10^{-7}$	$1.34 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-8}$
Cu	1.0	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-7}$
	1.6	$4.2 \cdot 10^{-7}$	$1.35 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$
Na	1.0	$2.2 \cdot 10^{-6}$	$1.88 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{-7}$
	1.6	$5 \cdot 10^{-7}$	$1.46 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$

**Таблица 2.** Влияние геометрии НЧ из Ag на длине волны 1.5  $\mu\text{m}$  на сечение поглощения ( $\sigma_a$ ), действительную ( $\text{Re} \delta$ ) и мнимую ( $\text{Im} \delta$ ) части поляризуемости НЧ

Геометрия НЧ	$\sigma_a, \mu\text{m}^2$	$\text{Re} \delta, \mu\text{m}^3$	$\text{Im} \delta, \mu\text{m}^3$
Сфера	$3 \cdot 10^{-7}$	$1.35 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-8}$
Сфера с оболочкой	$3.5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Наносфероид			
Длинная ось	$3 \cdot 10^{-6}$	$5.5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-7}$
Короткая ось	$4 \cdot 10^{-7}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Табл. 1 иллюстрирует влияние материала НЧ на ее сечение поглощения и поляризуемость для случая сферических НЧ. Для сравнения в таблице приведены данные характеристики для НЧ из серебра на длине волны плазмонного резонанса ( $\lambda = 0.41 \mu\text{m}$ ). Видно, что при переходе из области плазмонного резонанса в телекоммуникационный диапазон сечение поглощения НЧ из серебра уменьшается более чем на три порядка. В то же время действительная часть поляризуемости уменьшается лишь в 10 раз. При этом мнимая часть поляризуемости претерпевает значительное уменьшение — в  $(1.5-3) \cdot 10^3$  раз. Минимальное сечение поглощения в телекоммуникационном диапазоне имеют НЧ из Ag, максимальное — НЧ из Na. НЧ из Au и Cu имеют величины поляризуемости, близкие к поляризуемости НЧ из Ag. Максимальную поляризуемость имеют НЧ из Na.

Рассмотрим влияние геометрии НЧ на поляризуемость и сечение поглощения на примере НЧ из Ag на длине волны  $1.5 \mu\text{m}$  (табл. 2). Из таблицы видно, что изменение геометрии НЧ при равных размерах слабо влияет на сечение поглощения НЧ. В то же время при добавлении к сферической НЧ диэлектрической оболочки с высоким показателем преломления или при переходе от сферической НЧ к наносфероиду происходит увеличение поляризуемости. Так,  $\text{Re}d$  наносфероида вдоль длинной оси в 4 раза больше, чем у сферической НЧ, а  $\text{Im}d$  наносфероида в сравнении с величиной для сферической НЧ больше в 8.7 раза.

Таким образом, с точки зрения поляризуемости оптимальным материалом НЧ для создания электрооптических стекол в телекоммуникационном диапазоне длин волн является Na, а оптимальной геометрией НЧ является наносфероид. Полученные результаты могут быть использованы при разработке композитных материалов на основе стекол с металлическими НЧ для устройств управления оптическими сигналами.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект 16.1651.2017/4.6).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [4] Tagantsev D.K., Kazansky P.G., Lipovskii A.A., Maluev K.D. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2008. V. 354. P. 1369–1375.
- [5] Jilkova K., Mika M., Kostka P., Lahodny F., Nekvindova P., Jankovsky O., Bures R., Kavanova M. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2019. V. 518. P. 51–56.
- [6] Kreibitz U., Vollmer M. *Optical properties of metal clusters*. N.Y.: Springer, 1995. 547 p.
- [7] Климов В.В. *Наноплазмоника*. М.: Физматлит, 2009. 480 с. [Klimov V.V. *Nanoplasmonics*. Singapore: Pan Stanford, 2014. 430 p.].
- [8] Dubrovin V.D., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Shakhverdov T.A., Agafonova D.S. // *Opt. Mater.* 2014. V. 36. P. 753–759.
- [9] Demichev I.A., Nikonorov N.V., Sidorov A.I. // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. P. 19344–19349.
- [10] Bochkareva E.S., Nikonorov N.V., Podsvirov O.A., Prosnikov M.A., Sidorov A.I. // *Plasmonics*. 2016. V. 11. P. 241–246.
- [11] Bochkareva E.S., Sidorov A.I., Yurina U.V., Podsvirov O.A. // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*. 2017. V. 403. P. 1–6.
- [12] Bohren C.F., Huffman D.R. *Absorption and scattering of light by small particles*. N.Y.: John Wiley & Sons, 1983. 544 p.
- [13] Inagaki T., Arakawa E.T., Birkhoff R.D., Williams M.W. // *Phys. Rev. B*. 1976. V. 13. P. 5610–5612.
- [14] Schulz L.G. // *J. Opt. Soc. Am.* 1954. V. 44. P. 357–362.
- [15] Palik E.D. *Handbook of optical constants of solids*. San Diego: Academic press, 1998. V. 3. 470 p.

- [1] Tarafder A., Karmakar B. // *Ferroelectrics — material aspects* / Ed. M. Lallart. Croatia: InTech, 2011. P. 240–278.
- [2] Jain H. // *Ferroelectrics*. 2004. V. 306. P. 111–119.
- [3] Tarafder A., Annapurna K., Chaliha R.S., Tiwari V.S., Gupta P.K., Karmakar B. // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 489. P. 281–287.