

Поглощение и рассеяние инфракрасного излучения наночастицами диоксида ванадия с металлической оболочкой

© О.П. Михеева, А.И. Сидоров

Научно-исследовательский институт лазерной физики,
199034 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 15 августа 2002 г.)

Представлены результаты численного моделирования сечения поглощения и рассеяния наночастиц диоксида ванадия с оболочкой из серебра и золота до и после фазового перехода полупроводник–металл в VO_2 для спектральных интервалов 1–1.2, 1.3–1.7 и 9–12 μm . Показано, что вблизи плазмонных резонансов при переходе VO_2 в металлическое состояние сечения поглощения и рассеяния наночастиц для фиксированной длины волны уменьшаются, а вдали от резонансов возрастают. В первом случае эффект связан со сдвигом полосы плазмонного резонанса, во втором — непосредственно с увеличением поглощения VO_2 при фазовом переходе.

Нелинейно-оптические среды с наночастицами полупроводников или металлов являются перспективными материалами для создания быстродействующих оптических переключателей. Особенностью сред, содержащих наночастицы металлов, является возникновение плазмонного резонанса для частоты излучения, равной или близкой плазменной частоте колебания свободных электронов металла. Плазмонный резонанс сопровождается увеличением сечения поглощения и рассеяния наночастиц и локальным усилением амплитуды поля электромагнитной волны внутри и вблизи наночастицы [1–4]. В результате локального усиления поля оптический нелинейный отклик среды с наночастицами может увеличиваться на несколько порядков. Плазмонные резонансы простых сферических наночастиц благородных металлов (Ag, Au, Pt) лежат в видимой области спектра [2]. У наночастиц, имеющих более сложную структуру — с диэлектрическим ядром, окруженным сплошной металлической оболочкой (например, ядро из Au_2S с оболочкой из Au [5–7] либо ядро из CdS с оболочкой из Ag [8]), возникают дополнительные плазмонные резонансы в ближнем ИК диапазоне. Существующие в настоящее время технологии позволяют создавать тонкую металлическую или полупроводниковую оболочку контролируемой толщины на частицах диаметром в десятки–сотни ангстрем [5,9]. В том случае, если диэлектрическое ядро наночастицы окружено оболочкой из островковой пленки металла, дополнительный плазмонный резонанс может возникнуть и в среднем ИК диапазоне [10]. Как показано в [10], для наночастиц из галогенидов серебра с оболочкой из островковой пленки серебра вблизи плазмонного резонанса в 10-микронной области спектра происходит оптическое ограничение излучения. Наночастицы с подобной структурой представляют значительный прикладной интерес, так как, во-первых, варьируя их геометрические параметры, появляется возможность задавать длину волны плазмонного резонанса и область высокой нелинейности материала, и, во-вторых, подбором материала ядра наночастицы

создавать нелинейно-оптические среды с заданными оптическими свойствами.

Диоксид ванадия обладает обратимым фазовым переходом (ФП) полупроводник–металл, при котором происходит значительное изменение его диэлектрической проницаемости [11,12]. Для энергии фотонов $h\nu > E_g$ ($E_g = 0.7 \text{ eV}$ — ширина запрещенной зоны VO_2 в полупроводниковой фазе [11,12]) ФП в VO_2 может быть инициирован за сотни фемтосекунд неравновесными электронными процессами в результате фотогенерации носителей заряда [13]. Для $h\nu \ll E_g$ ФП инициируется тепловыми процессами [11]. Благодаря своим уникальным свойствам, VO_2 в виде поликристаллических пленок используются в визуализаторах ИК излучения [11], реверсивных голографических средах [11], модуляторах, переключателях и ограничителях ИК излучения [14,15]. Поэтому представляется актуальным исследование оптических свойств наночастиц VO_2 с целью расширения возможностей управления излучением оптическими устройствами на основе данного материала. В данной работе представлены результаты анализа оптических свойств наночастиц с ядром из VO_2 , имеющих оболочку из Ag или Au как вблизи, так и вдали от плазмонного резонанса, а также влияния на эти свойства ФП в VO_2 . Анализ проводился для спектральных интервалов 1–1.2, 1.3–1.7 и 9–12 μm .

Численное моделирование оптических свойств наночастиц проводилось в приближении рэлеевского рассеяния (размер наночастиц много меньше длины волны излучения) для наночастиц, имеющих сферическое ядро и тонкую поглощающую оболочку. Условие возникновения плазмонного резонанса для таких частиц в приближении их малой концентрации имеет вид [16]:

$$\text{Re}(A) = \text{Re}(\varepsilon_s \varepsilon_a + \varepsilon_h \varepsilon_b) = 0. \quad (1)$$

Здесь:

$$\begin{aligned} \varepsilon_a &= \varepsilon_c(3 - 2P) + 2\varepsilon_s P, \\ \varepsilon_b &= \varepsilon_c + \varepsilon_c(3 - P), \quad P = 1 - \left(\frac{r_c}{r_s}\right)^3, \end{aligned}$$

ε_c , ε_s и ε_h — диэлектрическая проницаемость ядра наночастицы, ее оболочки и окружающей среды соответственно; r_c и r_s — радиус ядра и радиус оболочки наночастицы. Эффективная диэлектрическая проницаемость среды, содержащей такие наночастицы, описывается следующим выражением [16]:

$$\varepsilon = \varepsilon_h + 3g \cdot \delta. \quad (2)$$

Здесь

$$\delta = \frac{\varepsilon_s \varepsilon_a - \varepsilon_h \varepsilon_b}{\varepsilon_s \varepsilon_a + 2\varepsilon_h \varepsilon_b},$$

g — объемная концентрация частиц.

Сечения поглощения (σ_a) и рассеяния (σ_s) для наночастиц с оболочкой, согласно [7], могут быть представлены в виде

$$\sigma_a = \frac{8\pi^2 \sqrt{\varepsilon_h} r_s^3}{\lambda} \text{Im}(\delta), \quad (3)$$

$$\sigma_s = \frac{128\pi^5 \varepsilon_h^2 r_s^6}{3\lambda^4} |\delta|^2. \quad (4)$$

Как показано в [10], в среднем ИК диапазоне узкие плазмонные резонансы возникают в том случае, если металлическая оболочка наночастиц представляет собой не сплошную, а островковую пленку. Эффективная диэлектрическая проницаемость островковой металлической пленки может существенно отличаться от диэлектрической проницаемости массивного металла. Она определяется диполь-дипольным взаимодействием между островками, которое в свою очередь зависит от формы островков, расстояния между ними и диэлектрической проницаемости окружающей среды [17]. Согласно [17], компоненты эффективной диэлектрической проницаемости островковой пленки могут быть представлены в виде

$$\varepsilon_f^* = \chi^* + \varepsilon_3, \quad \frac{1}{\varepsilon_f^{**}} = \frac{1}{\varepsilon_3} - \chi^{**} \frac{d}{\varepsilon_3^2}. \quad (5)$$

Здесь ε_f — эффективная диэлектрическая проницаемость пленки, ε_3 — диэлектрическая проницаемость ядра наночастицы, χ — эффективная поляризуемость, d — плотность упаковки частиц пленки. Верхние символы * и ** здесь и ниже указывают ориентацию вектора электрического поля соответственно параллельно и перпендикулярно границе раздела сред.

Поляризуемость, с учетом диполь-дипольного взаимодействия, согласно [17], может быть представлена как

$$\chi^{*,**} = \frac{2\varepsilon_1 \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \left[F^{*,**} + \left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_3} - 1 \right)^{-1} \right]^{-1}, \quad (6)$$

где

$$F^* = f^* - \frac{\pi^2}{24} \cdot \frac{2\varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \frac{d_a}{a}, \quad F^{**} = f^{**} + \frac{\pi^2}{12} \cdot \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \frac{d_a}{a}.$$

Здесь ε_m — диэлектрическая проницаемость металла; ε_1 — диэлектрическая проницаемость среды, окружающей наночастицу; f — фактор деполяризации, зависящий от формы частиц $f^* = 0.5 \cdot (1 - f^{**})$, d_a —

Оптические константы VO₂ до и после фазового перехода [19,20]

$\lambda, \mu\text{m}$	$n^*(T < 50^\circ\text{C})$	$n^*(T > 70^\circ\text{C})$
10.6	$2.55 - i \cdot 0.08$	$8 - i \cdot 9$
1.55	$3.26 - i \cdot 0.17$	$1.7 - i \cdot 2.5$
1.06	$3.1 - i \cdot 0.5$	$1.7 - i \cdot 1.8$

весовая толщина металлической пленки, a — среднее расстояние между частицами металла в пленке.

При моделировании использовались спектральные зависимости оптических констант сплошных пленок Ag и Au из [18] и поликристаллических пленок VO₂ из [19,20]. В таблице приведены комплексные показатели преломления ($n^* = n - i \cdot k$) поликристаллической пленки VO₂ до ($T < 50^\circ\text{C}$) и после ($T > 70^\circ\text{C}$) ФП.

Из таблицы видно, что наиболее сильное изменение оптических констант VO₂ при ФП происходит на длине волны 10.6 μm . Причем dn/dT и dk/dT для данной длины волны имеют положительный знак. Для ближнего ИК диапазона характерно относительно небольшое изменение n и k при ФП, высокий коэффициент поглощения в полупроводниковой фазе и отрицательный знак dn/dT .

В каждом спектральном интервале численное моделирование проводилось для двух типов наночастиц. Для наночастиц первого типа параметры ядра, сплошной оболочки и окружающей среды выбирались таким образом, чтобы плазмонный резонанс для VO₂ в полупроводниковой фазе приходился примерно на середину спектрального интервала. Для наночастиц второго типа — таким образом, чтобы условие плазмонного резонанса в данном спектральном интервале не выполнялось. Ниже приведены характеристики частиц обоих типов для каждого спектрального интервала.

$\lambda = 9-12 \mu\text{m}$. I тип наночастиц — $r_c = 200 \text{ nm}$, $r_s = 202 \text{ nm}$, $n_h = 1.4$, $f^* = 0.0073$, $d_a = 0.105$, $a = 0.1$, оболочка из островковой пленки Ag. При расчете в качестве параметров сплошной пленки использовалась эффективная толщина и диэлектрическая проницаемость островковой пленки. Наилучшие условия для возникновения плазмонного резонанса появляются в том случае, если островковая пленка лежит на границе двух сред, одна из которых имеет $n = 1$. Данное условие может быть выполнено, например, в том случае, если наночастицы находятся в среде из мелкодисперсного непоглащающего порошка: KCl, KBr или BaF₂. II тип наночастиц — $r_c = 200 \text{ nm}$, $r_s = 208 \text{ nm}$, $n_h = 1.4$, $f^* = 0.06$, $d_a = 0.1$, $a = 0.1$, оболочка из островковой пленки Ag.

$\lambda = 1.3-1.7 \mu\text{m}$. I тип наночастиц — $r_c = 15 \text{ nm}$, $r_s = 16.2 \text{ nm}$, $n_h = 1.5$, оболочка из сплошной пленки Au. II тип наночастиц — $r_c = 30 \text{ nm}$, $r_s = 31 \text{ nm}$, $n_h = 1.8$, оболочка из сплошной пленки Au.

$\lambda = 1-1.2 \mu\text{m}$. I тип наночастиц — $r_c = 10 \text{ nm}$, $r_s = 11.5 \text{ nm}$, $n_h = 1.5$, оболочка из сплошной пленки

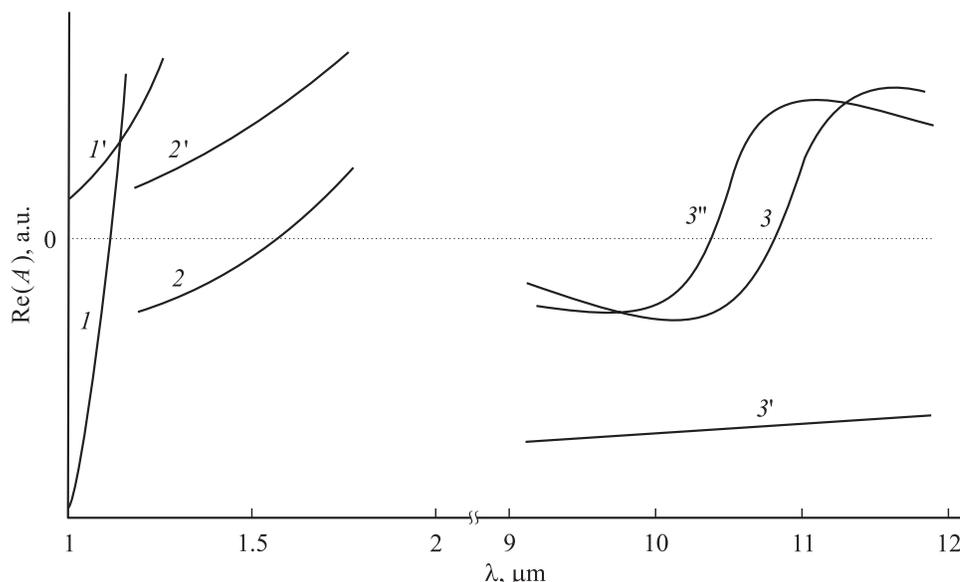


Рис. 1. Возбуждение плазмонного резонанса ($\text{Re}(A) = 0$) в наночастицах VO_2 с металлической оболочкой (I тип). 1–3 — до ФП, 1'–3' — после ФП, 3'' — начальная стадия ФП.

ки Au. II тип наночастиц — $r_c = 10 \text{ nm}$, $r_s = 10.7 \text{ nm}$, $n_h = 1.8$, оболочка из сплошной пленки Au.

Как видно из рис. 1, для наночастиц первого типа до начала ФП в VO_2 условие возникновения плазмонного резонанса ($\text{Re}(A) = 0$) выполняется примерно в середине каждого спектрального интервала. На начальной стадии ФП плазмонный резонанс смещается в сторону меньших длин волн (кривая 3''). После перехода VO_2 в металлическую фазу плазмонный резонанс отсутствует во всем спектральном интервале.

На рис. 2 показаны спектральные зависимости сечения поглощения и рассеяния наночастиц первого типа для спектрального интервала $9\text{--}12 \mu\text{m}$. Из рис. 2, *a* видно, что до ФП в VO_2 сечение поглощения имеет ярко выраженный максимум, связанный с плазмонным резонансом, на $\lambda = 10.1 \mu\text{m}$. На начальной стадии ФП максимум поглощения сдвигается на $\lambda = 9.6 \mu\text{m}$. Поэтому на данной длине волны сначала наблюдается рост поглощения, а затем его спад. После завершения ФП на зависимости $\sigma_a(\lambda)$ особенности отсутствуют и уровень поглощения во всем спектральном интервале уменьшается. Для $\lambda = 10.1 \mu\text{m}$ отношение сечения поглощения до и после ФП равно 4. На спектральных зависимостях сечения рассеяния до ФП и на начальной стадии ФП наблюдаются слабо выраженные максимумы, связанные с плазмонным резонансом (рис. 2, *b*). Слабое влияние плазмонного резонанса на увеличение сечения рассеяния связано с относительно низким коэффициентом поглощения VO_2 в полупроводниковой фазе в данной области спектра. В результате перехода VO_2 в металлическую фазу сечение рассеяния во всем спектральном интервале возрастает. Следует отметить, что для $\lambda = 12 \mu\text{m}$ ФП слабо влияет на изменение поглощения и рассеяния. В то же время расчет показы-

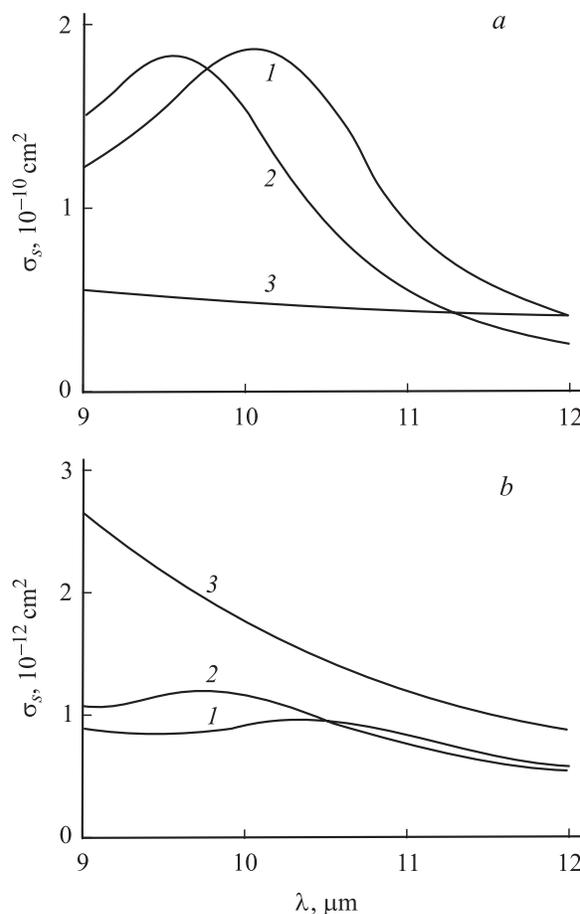


Рис. 2. Сечение поглощения (*a*) и рассеяния (*b*) наночастиц VO_2 с оболочкой из островковой пленки Ag (I тип). 1 — до ФП, 2 — начальная стадия ФП, 3 — после ФП.

вает, что эффективный показатель преломления среды с наночастицами данного типа на этой длине волны изменяется на 0.01 при объемной концентрации частиц в среде, равной 1%. Этот эффект представляет интерес для записи светоиндуцированных фазовых решеток и обращения волнового фронта излучения.

Для частиц второго типа отсутствие плазмонного резонанса приводит к тому, что ФП в VO_2 сопровождается увеличением сечения поглощения (рис. 3) и рассеяния (спектральные зависимости сечения рассеяния имеют вид, аналогичный приведенным на рис. 3 для сечения поглощения). Для $\lambda = 10 \mu\text{m}$ величина σ_a возрастает в 2.5 раза, величина σ_s — в 4 раза. Оптические параметры металлической оболочки в данном случае слабо влияют на оптические свойства наночастиц и приводят лишь к незначительному увеличению их поглощения и рассеяния как до, так и после ФП. Изменение σ_a и σ_s для таких наночастиц определяется только увеличением коэффициента поглощения VO_2 при ФП. Таким образом, плазмонный резонанс в наночастицах VO_2 с металлической оболочкой существенным образом влияет на характер изменения их оптических свойств при ФП.

На рис. 4 показаны спектральные зависимости сечения поглощения и рассеяния наночастиц VO_2 со сплошной оболочкой из Au в спектральной области $1.3\text{--}1.7 \mu\text{m}$ при наличии плазмонного резонанса (наночастицы I типа). В данном случае вблизи плазмонного резонанса до ФП в VO_2 наблюдаются сильно выраженные максимумы как на зависимости $\sigma_a(\lambda)$, так и на зависимости $\sigma_s(\lambda)$. Это вызвано достаточно высоким поглощением VO_2 в полупроводниковой фазе в данной области спектра. В результате ФП происходит сдвиг плазмонного резонанса в сторону меньших длин волн, а затем его исчезновение. Для длины волны $\lambda = 1.5 \mu\text{m}$ этот процесс сопровождается уменьшением сечения поглощения и рассеяния. Величина σ_a при этом уменьшается в 11 раз, а величина σ_s — в 10 раз. Для $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$

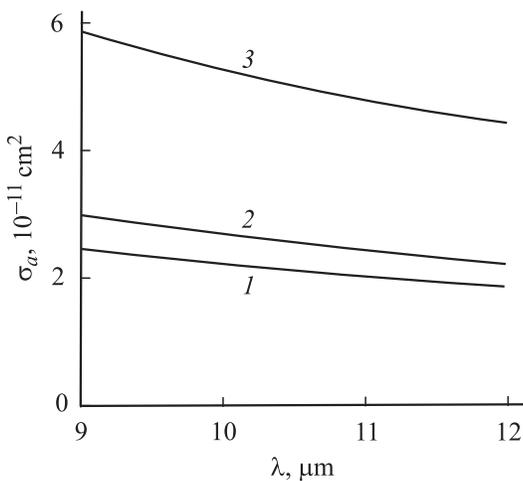


Рис. 3. Сечение поглощения наночастиц VO_2 с оболочкой из островковой пленки Ag (II тип). 1 — до ФП, 2 — начальная стадия ФП, 3 — после ФП.

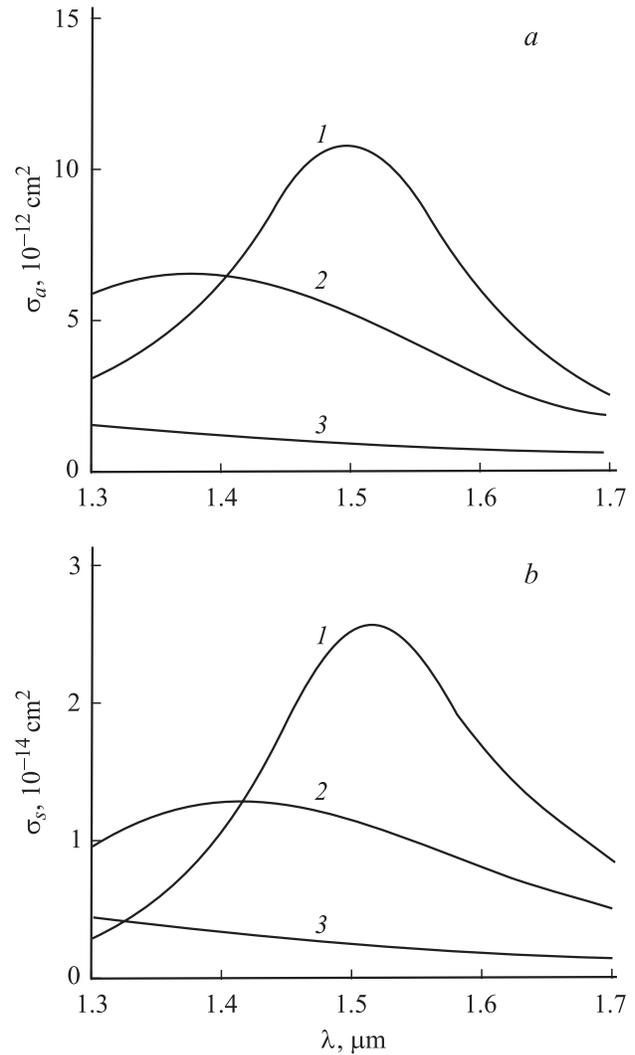


Рис. 4. Сечение поглощения (a) и рассеяния (b) наночастиц VO_2 с оболочкой из пленки Au (I тип). 1 — до ФП, 2 — начальная стадия ФП, 3 — после ФП.

в процессе ФП сначала наблюдается рост сечения поглощения и рассеяния, связанный со сдвигом плазмонного резонанса, а затем уменьшение. Для $\lambda = 1.7 \mu\text{m}$ при ФП происходит относительно небольшое уменьшение величин σ_a и σ_s .

Для наночастиц второго типа ФП в VO_2 приводит к увеличению сечения поглощения и рассеяния во всем спектральном интервале $\lambda = 1.3\text{--}1.7 \mu\text{m}$. Спектральные зависимости σ_a для данного случая показаны на рис. 5. В результате ФП для $\lambda = 1.5 \mu\text{m}$ происходит увеличение σ_a в 10 раз. Зависимости $\sigma_s(\lambda)$ имеют аналогичный вид, а увеличение сечения рассеяния для $\lambda = 1.5 \mu\text{m}$ при ФП составляет 30 раз. Как и в случае $\lambda = 10 \mu\text{m}$, изменение σ_a и σ_s при ФП для данного типа наночастиц определяется только увеличением коэффициента поглощения VO_2 при ФП.

Расчеты, проведенные для спектрального интервала $1\text{--}1.2 \mu\text{m}$, показали, что изменение оптических свойств

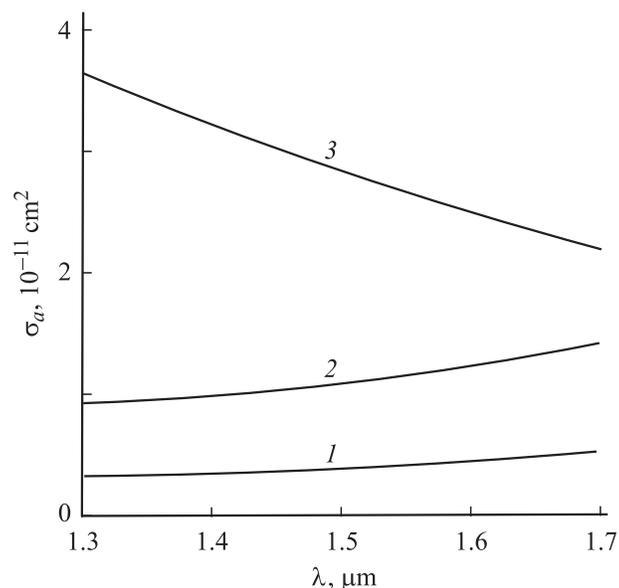


Рис. 5. Сечение поглощения наночастиц VO_2 с оболочкой из пленки Au (II тип). 1 — до ФП, 2 — начальная стадия ФП, 3 — после ФП.

наночастиц VO_2 со сплошной оболочкой из Au I и II типов при ФП качественно соответствует изменению оптических свойств наночастиц в спектральном интервале $1.3\text{--}1.7\ \mu\text{m}$. Зависимости $\sigma_a(\lambda)$ и $\sigma_s(\lambda)$ для $\lambda = 1\text{--}1.2\ \mu\text{m}$ имеют вид, аналогичный показанным на рис. 4 и 5. При наличии плазмонного резонанса максимум сечения поглощения и рассеяния приходится на длину волны $1.13\ \mu\text{m}$. ФП в VO_2 приводит к уменьшению величин σ_a и σ_s для $\lambda = 1.13\ \mu\text{m}$ соответственно в 5 и 4 раза. Для наночастиц второго типа в отсутствие плазмонного резонанса при ФП для $\lambda = 1.13\ \mu\text{m}$ происходит увеличение σ_a и σ_s соответственно в 4 и 10 раз. Меньшее по сравнению с $\lambda = 1.5\ \mu\text{m}$ изменение σ_a и σ_s при ФП связано с уменьшением изменения коэффициента поглощения VO_2 при ФП при уменьшении длины волны излучения (см. таблицу).

Представленные результаты показывают, что в наночастицах VO_2 , имеющих тонкую пленку из благородного металла, могут быть созданы условия, при которых возникает плазмонный резонанс в ближнем ИК диапазоне, а в случае островковой металлической пленки — и в среднем ИК диапазоне. Плазмонный резонанс оказывает существенное влияние на оптические свойства таких наночастиц и характер изменения этих свойств при ФП в VO_2 . Так, если в отсутствие плазмонного резонанса ФП приводит к увеличению сечения поглощения и рассеяния наночастицы, то при его наличии наблюдается обратный процесс. Таким образом, в среде, содержащей наночастицы VO_2 с металлической оболочкой, при светоиндуцированном ФП может наблюдаться как увеличение пропускания излучения, так и ограничение излучения. Варьирование объемной концентрации таких наночастиц в среде дает возможность

создавать нелинейно-оптические материалы с заданными линейными и нелинейными оптическими свойствами и изменять эти свойства в широких пределах. Описанные среды с наночастицами VO_2 могут найти применение в нелинейно-оптических переключателях и модуляторах лазерного излучения ИК диапазона.

Список литературы

- [1] Jadonisi G., Mmarigliano V., Zuchelli G.P. // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 23. N 10. P. 5163–5175.
- [2] Bloemer M.J., Buncick M.C., Warmack R.J. et al. // J. Opt. Soc. Am. B. 1988. Vol. 5. N 12. P. 2551–2560.
- [3] Weber W.H., Ford G.W. // Opt. Lett. 1981. Vol. 6. N 3. P. 122–124.
- [4] Chu L.-C., Wang S. // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 31. N 2. P. 693–699.
- [5] Zhou H.S., Honma I., Komiyama H. et al. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. N 16. P. 12 052–12 056.
- [6] Averitt R.D., Westcott S.L., Halas N.J. // J. Opt. Soc. Am. B. 1999. Vol. 16. N 10. P. 1814–1823.
- [7] Averitt R.D., Westcott S.L., Halas N.J. // J. Opt. Soc. Am. B. 1999. Vol. 16. N 10. P. 1824–1832.
- [8] Haus J.W., Zhou H.S., Takami S. et al. // J Appl. Phys. 1993. Vol. 73. N 3. P. 1043–1048.
- [9] Han M.Y., Huang W., Chew C.H. et al. // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102. P. 1884–1887.
- [10] Сидоров А.И. // Оптический журнал. 2003. Т. 70. № 2. С. 20–25.
- [11] Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход полупроводник–металл и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
- [12] Bruckner W., Opperman H., Reichelt W. et al. Vanadiumoxide. Berlin: Akademie-Verlag, 1983. 252 p.
- [13] Becker M.F., Buckman A.B., Walser R.M. et al. // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 79. N 5. P. 2404–2408.
- [14] Case F.C. // Appl. Opt. 1991. Vol. 30. N 28. P. 4119–4123.
- [15] Михеева О.П., Сидоров А.И. // Оптический журнал. 2001. Т. 68. № 4. С. 48–52.
- [16] Neeves A.E., Birnboim M.H. // J. Opt. Soc. Am. B. 1989. Vol. 6. N 4. P. 787–796.
- [17] Yamaguchi, Takahashi H., Sudoh A. // J. Opt. Soc. Am. 1978. Vol. 68. N 8. P. 1039–1044.
- [18] Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984. 215 с.
- [19] Коновалова О.П., Сидоров А.И., Шаганов И.И. // Оптический журнал. 1999. Т. 66. № 5. С. 13–22.
- [20] Tazawa M., Jin P., Tanemura S. // Appl. Opt. 1998. Vol. 37. N 10. P. 1858–1961.