

Инверсия поглощения и рассеяния при плазмонном резонансе в наночастицах с металлической оболочкой

© А.И. Сидоров

Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,
199034 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: aisidorov@newmail.ru

(Поступило в Редакцию 13 декабря 2005 г.)

Представлены результаты численного моделирования оптических свойств сферических наноструктур, состоящих из диэлектрического ядра с поглощением (усилением) и металлической оболочки в условиях плазмонного резонанса. Показано, что уменьшение поглощения в ядре приводит к увеличению сечений поглощения и рассеяния наноструктуры в спектральной области плазмонного резонанса. При наличии в ядре усиления возникает дополнительный резонанс, сопровождающийся изменением характера зависимости сечений поглощения и рассеяния от коэффициента усиления. Рассмотрены условия возникновения такого резонанса.

PACS: 78.67.-n

Композитные среды с наночастицами благородных металлов представляют большой практический интерес при разработке быстродействующих оптических переключателей [1,2]. Линейные и нелинейные оптические свойства таких сред определяются плазмонным резонансом металлических наночастиц и свойствами прозрачной матрицы. При наличии у наночастицы внутренней структуры, например диэлектрического ядра, появляются дополнительные возможности управления ее оптическими свойствами — спектральным положением плазмонного резонанса и характером оптического отклика на внешнее воздействие. Это объясняет большое количество экспериментальных и теоретических исследований таких наноструктур в последние годы [3–5].

При изучении нелинейно-оптических свойств наноструктур с диэлектрическим ядром и металлической оболочкой, как правило, учитывается либо нелинейная восприимчивость металлической оболочки [3], либо нелинейная добавка к показателю преломления материала ядра [5]. В то же время в полупроводниках и диэлектриках существует целый ряд нелинейно-оптических эффектов, приводящих к изменению коэффициента поглощения, которые могут быть использованы для управления оптическими свойствами наноструктур ядро–оболочка. Такие эффекты можно разделить на две группы. К первой относятся эффекты, сопровождающиеся увеличением коэффициента поглощения при увеличении интенсивности излучения: двухфотонное поглощение, светоиндуцированный фазовый переход полупроводник–металл [6], обратное насыщающееся поглощение [7]. Ко второй — эффекты, при которых рост интенсивности излучения приводит к просветлению среды: эффект Бурштейна–Мосса [8], насыщение экситонного [9] и примесного поглощений [10]. Кроме того, в полупроводниковом (диэлектрическом) ядре может быть создана инверсия населенности уровней, например, с помощью оптической накачки. В этом случае ядро наноструктуры может обладать усилением.

Данная работа посвящена изучению влияния поглощения (усиления) в ядре сферической наноструктуры типа ядро–оболочка на оптические характеристики плазмонного резонанса. Рассмотрены наноструктуры, размер которых много меньше длины волны, но больше радиуса экситона. Это позволяет пренебречь квантово-размерными эффектами в наноструктуре. При численном моделировании не учитывались спектральная дисперсия коэффициента поглощения (усиления) и изменение показателя преломления. Указанные допущения позволяют четко выделить непосредственный вклад изменения коэффициента поглощения в модуляцию оптических характеристик наноструктуры при плазмонном резонансе.

Сечения поглощения и рассеяния наночастицы с оболочкой описываются следующими выражениями [11]:

$$\sigma_a = \frac{8\pi^2 \sqrt{\epsilon_h} r_s^3}{\lambda} \text{Im}(\delta), \quad (1)$$

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

Здесь δ — поляризуемость наночастицы

$$\delta = \frac{\epsilon_s \epsilon_a - \epsilon_h \epsilon_b}{\epsilon_s \epsilon_a + 2\epsilon_h \epsilon_b}, \quad \epsilon_a = \epsilon_c(3 - 2P) + 2\epsilon_s P, \quad (3)$$

$$\epsilon_b = \epsilon_c + \epsilon_c(3 - P), \quad (3)$$

$$P = 1 - \left(\frac{r_c}{r_s}\right)^3, \quad (4)$$

ϵ_h , ϵ_c , ϵ_s — диэлектрическая проницаемость среды, ядра и оболочки соответственно, r_c — радиус ядра, r_s — радиус оболочки, λ — длина волны излучения.

Условием возникновения плазмонного резонанса является обращение в нуль действительной части знаменателя поляризуемости наночастицы [11]:

$$\text{Re}(A) = \text{Re}(\epsilon_s \epsilon_d + 2\epsilon_h \epsilon_b) = 0. \quad (5)$$

Численное моделирование проводилось для следующих параметров: показатели преломления среды и ядра — $n_h = 1.5$, $n_c^* = 3.5 - ik$; материал оболочки — серебро (использовались оптические константы серебра из [12] для спектрального интервала $\lambda = 0.8 - 1 \mu\text{m}$); радиус ядра и оболочки — $r_c = 0.01$, $r_s = 0.0121 \mu\text{m}$.

На рис. 1 показано влияние изменения коэффициента поглощения в ядре наноструктуры на спектральные характеристики сечения поглощения и рассеяния вблизи плазмонного резонанса. При отсутствии поглощения в ядре плазмонный резонанс приводит к появлению на спектре поглощения и рассеяния наночастицы узких резонансных полос. Увеличение коэффициента поглощения k в ядре наночастицы от 0 до 0.5 приводит к уменьшению сечения поглощения и рассеяния всей наночастицы в спектральном интервале плазмонного

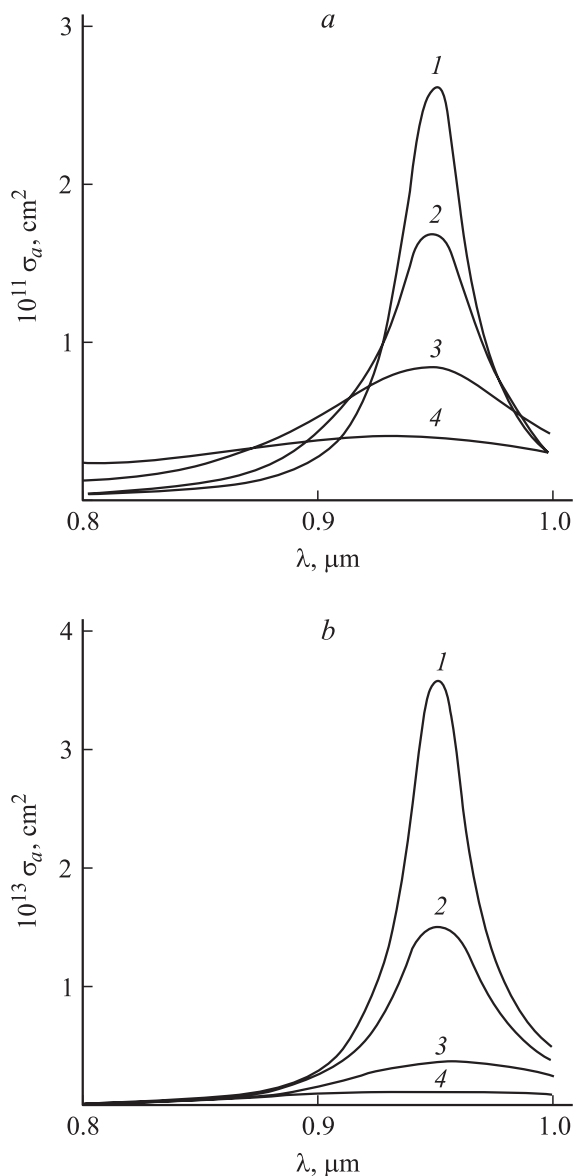


Рис. 1. Спектры сечения поглощения (а) и рассеяния (б) наночастиц с оболочкой из Ag и поглощающим ядром: 1 — $k_c = 0$, 2 — 0.05, 3 — 0.2, 4 — 0.5.

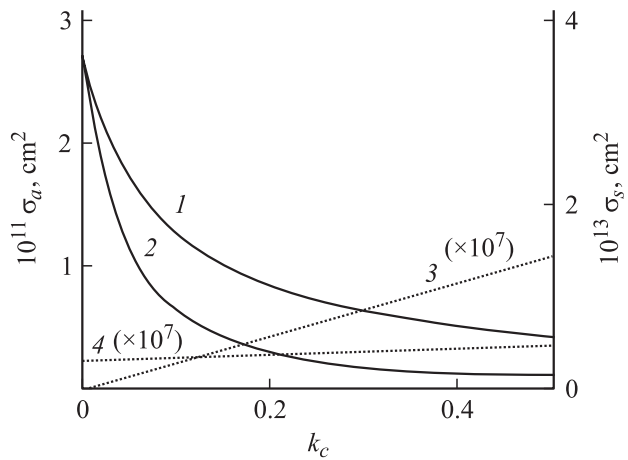


Рис. 2. Зависимость сечения поглощения (1, 3) и рассеяния (2, 4) наночастиц от коэффициента поглощения: 1, 2 — наночастица с оболочкой из Ag в максимуме плазмонного резонанса; 3, 4 — наночастица без оболочки.

резонанса. Этот эффект сопровождается существенным увеличением спектральной ширины полос поглощения и рассеяния и небольшим сдвигом этих полос в коротковолновую область спектра.

На рис. 2 показаны зависимости амплитуды сечения поглощения и рассеяния наночастицы с оболочкой в максимуме резонанса от коэффициента поглощения в ядре. Для сравнения на рисунке приведены аналогичные зависимости для наночастицы без металлической оболочки. Из рисунка видно, что наибольшее изменение сечения поглощения и рассеяния наночастицы с оболочкой происходит при $k < 0.1$, причем влияние поглощения в ядре наночастицы в большей степени сказывается на сечении поглощения. При отсутствии у наночастицы металлической оболочки повышение ее поглощения приводит к увеличению сечения поглощения и рассеяния. Изменение k в данном случае очень мало влияет на сечение рассеяния наночастицы: модуляция σ_s наночастицы без оболочки в сотни раз меньше, чем модуляция σ_s наночастицы с оболочкой при одном и том же изменении коэффициента поглощения.

Таким образом, в наночастице с металлической оболочкой, в условиях плазмонного резонанса, происходит инверсия зависимостей сечения поглощения и рассеяния от коэффициента поглощения в ядре по сравнению с наночастицей без оболочки. Описанный эффект имеет простое объяснение — увеличение потерь в резонансной системе приводит к ухудшению условий резонанса, уменьшению его амплитуды и уширению резонансной полосы. Такая инверсия оптических свойств структурированных наночастиц с металлической оболочкой вблизи плазмонного резонанса дает возможность создавать композитные среды с новыми нелинейно-оптическими свойствами: инверсной зависимостью оптического отклика, по сравнению с композитной средой из неструктурированных наночастиц.

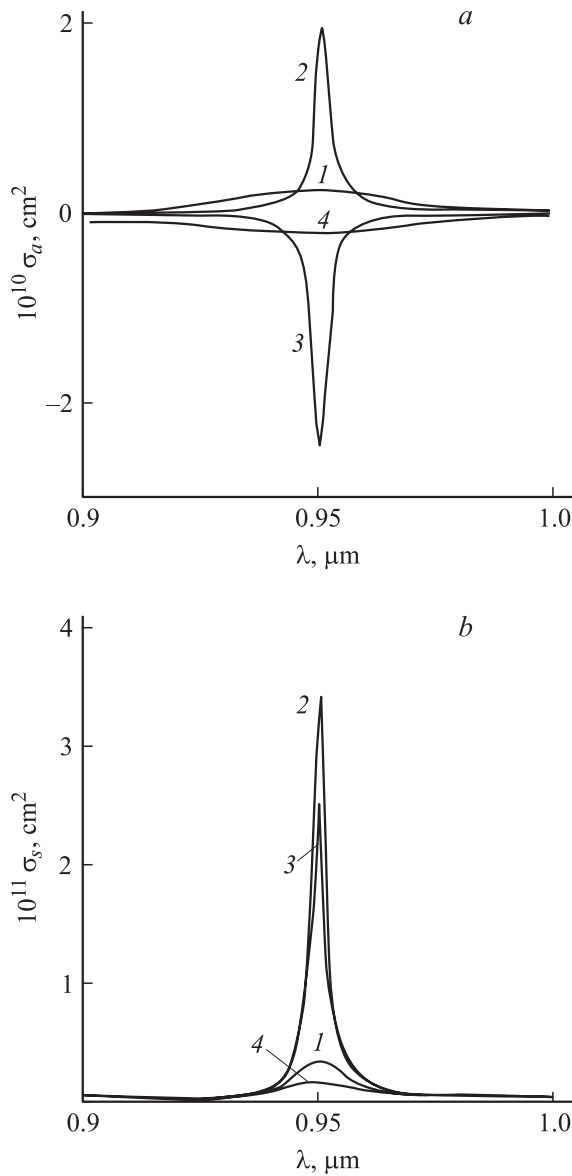


Рис. 3. Спектры сечения поглощения (а) и рассеяния (b) наночастиц с оболочкой из Ag и ядром, обладающим усилением: 1 — $k_c = 0.06$, 2 — 0.08, 3 — 0.09, 4 — 0.1.

При создании в наночастице инверсии населенностей в ней может возникнуть усиление излучения. Усиление в композитной среде с наночастицами может быть получено, например, с помощью оптической накачки. В этом случае в полупроводниковых наноструктурах могут возникать эффекты, подобные лазерной генерации [13,14]. В связи с этим представляет интерес анализ оптических характеристик сферических наноструктур полупроводник–металл вблизи плазмонного резонанса при наличии усиления в полупроводниковом ядре наноструктуры.

Численное моделирование проводилось для сферических наночастиц, состоящих из полупроводникового ядра, обладающего усилением излучения, и оболочки из металлического серебра. Показатель преломления

ядра — $n_c^* = 3.5$, радиус ядра — $r_c = 0.01$, радиус оболочки — $r_s = 0.0121 \mu\text{m}$. Наночастицы находятся в среде без поглощения с показателем преломления $n_h = 1.5$.

На рис. 3 показаны расчетные спектры сечения поглощения и рассеяния наночастиц вблизи плазмонного резонанса при изменении коэффициента усиления ядра k в интервале 0.05–0.1. Видно, что с ростом коэффициента усиления уменьшается ширина полосы плазмонного резонанса и увеличивается ее амплитуда. При $k \approx 0.09$ достигается максимальное сечение поглощения и рассеяния в центре резонанса. Однако при дальнейшем увеличении k происходит резкое сокращение поглощения и рассеяния, причем величина σ_a становится отрицательной. Этот процесс сопровождается увеличением спектральной ширины полосы плазмонного резонанса.

Характер зависимостей $\sigma_a(k)$ и $\sigma_s(k)$ структурированной наночастицы в максимуме плазмонного резонанса иллюстрирует рис. 4. Для сравнения на рисунке показаны аналогичные зависимости для наночастицы без металлической оболочки, видно, что при $k \approx 0.09$ происходит резонансное изменение сечения поглощения и рассеяния наночастиц с металлической оболочкой. При $k > 0.09$ знак меняется $d\sigma/dk$ на противоположный.

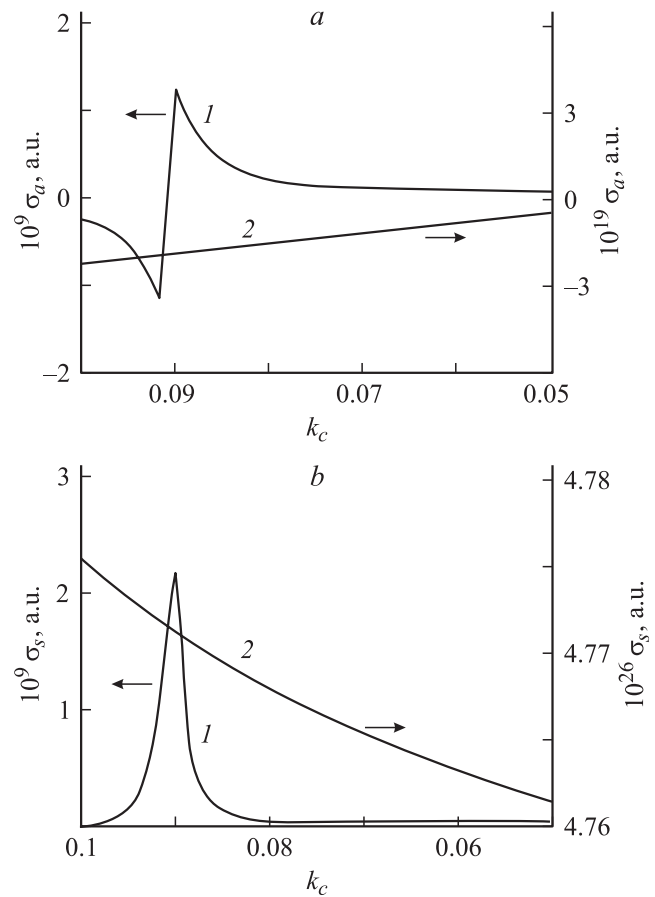


Рис. 4. Зависимость сечения поглощения (а) и рассеяния (b) наночастиц от коэффициента усиления: 1 — наночастица с оболочкой из Ag в максимуме плазмонного резонанса, 2 — наночастица без оболочки.

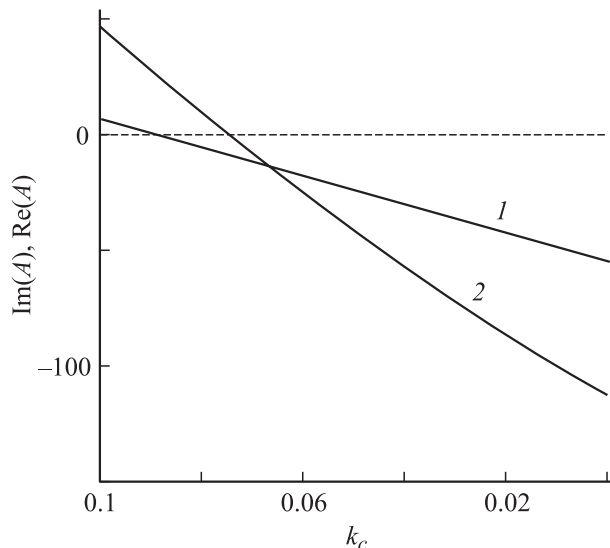


Рис. 5. Зависимость действительной (2) и мнимой (1) частей знаменателя поляризуемости наночастицы с оболочкой из Ag от коэффициента усиления ядра.

Коэффициент усиления влияет на оптические свойства структурированных наночастиц в значительно большей степени, чем на свойства наночастиц без оболочки. Например, модуляция сечения рассеяния наночастицы с оболочкой более чем в 10^3 раз превышает модуляцию, наночастицы без оболочки при одном и том же изменении k .

Анализ показал, что описанный резонанс возникает при иных условиях, нежели обычный плазмонный резонанс в наночастицах с металлической оболочкой. Условием возникновения обычного резонанса является обращение в нуль действительной части знаменателя поляризуемости наночастицы — $\text{Re}(A) = 0$ (3)–(5). Плазмонный резонанс, рассмотренный выше, возникает при обращении в нуль мнимой части знаменателя поляризуемости — $\text{Im}(A) = 0$ (рис. 5). При соответствующем подборе геометрических параметров наночастицы возможно совмещение двух типов плазмонных резонансов: $\text{Re}(A) = \text{Im}(A) = 0$. В этом случае происходит резкое уменьшение спектральной ширины резонансных полос сечения поглощения и рассеяния и увеличение их амплитуды. Необходимо отметить, что возникновение нового типа плазмонного резонанса в структурированной наночастице возможно лишь при очень высоком коэффициенте усиления в ядре. Однако оптимизация геометрических размеров наночастицы, а также диэлектрических проницаемостей ее компонентов позволяет уменьшить величину k , соответствующую резонансу, в 2–3 раза.

Таким образом, оптическая реакция наночастицы с металлической оболочкой на изменение коэффициента поглощения или усиления в ядре, в условиях плазмонного резонанса, существенно отличается от реакции обычной, не структурированной наночастицы. Увеличение поглощения в ядре наночастицы с металлической

оболочкой приводит к уменьшению ее сечения поглощения и рассеяния — происходит инверсия оптической реакции по сравнению с обычной наночастицей. При наличии усиления в ядре возможно возникновение нового плазмонного резонанса, приводящего к дополнительной модуляции оптических параметров наночастицы.

Рассмотренные эффекты позволяют расширить возможности создания новых композитных сред с нелинейно-оптическими свойствами для оптических переключателей и модуляторов излучения. При этом могут быть использованы известные нелинейно-оптические эффекты, связанные со светоиндуцированным изменением коэффициента поглощения — двухфотонное поглощение, насыщение экситонного поглощения, эффект Бурштейна–Мосса и др. Достоинством структурированных наночастиц является не только возможность инвертирования оптического отклика, но и увеличение его амплитуды. При использовании наночастиц с ядром, обладающим усилением, появляется возможность создания новых типов светуправляемых оптических переключателей с чрезвычайно высоким коэффициентом модуляции оптических характеристик.

Работа выполнена при поддержке FGAN-FOM и ISTC (партнерский проект № 3063).

Список литературы

- [1] *Chakraborty P.* // J. Mater. Sci. 1998. Vol. 33. N 8. P. 2235.
- [2] *Hamanaka Y., Nakamura A., Omi S.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 74. N 12. P. 1712.
- [3] *Averitt R.D., Westcott S.L., Halas N.J.* // JOSA B. 1999. Vol. 16. N 10. P. 1814.
- [4] *Averitt R.D., Westcott S.L., Halas N.J.* // JOSA B. 1999. Vol. 16. N 10. P. 1824.
- [5] *Gao L.* // Phys. Lett. A. 2003. Vol. 318. P. 119.
- [6] *Rini M., Cavalleri A., Schoenlein R.W.* et al. // Opt. Lett. 2005. Vol. 30. N 5. P. 558.
- [7] *Wray J.E., Liu K.C., Chen C.H.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 64. N 21. P. 1785.
- [8] *Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б.* Полупроводниковая оптоэлектроника. М.: Мир, 1976. 431 с.
- [9] *Kang I., Wise F.W.* // JOSA B. 2000. Vol. 14. P. 1632.
- [10] *Сидоров А.И.* // Оптик. журн. 2002. Т. 69. № 1. С. 7.
- [11] *Neeves A.E., Birnboim M.H.* // JOSA B. 1989. Vol. 6. N 4. P. 787.
- [12] *Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В.* Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник. Л.: Химия, 1984. 215 с.
- [13] *Zhi-Yuan Li, Kai-Ming Ho* // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 045315.
- [14] *Protsenko I.E., Uskov A.V., Zaimidoroga O.A.* et al. // Phys. Rev. A. 2005. Vol. 71. P. 063812.