

# Нанокompозитный материал с единичным показателем преломления

С.В.Сухов

*Рассмотрены оптические свойства композитной среды, состоящей из металлических наночастиц, расположенных в узлах трехмерной решетки и внедренных в диэлектрическую матрицу. Показано, что при некотором соотношении диэлектрических констант показатель преломления композитной среды может стать равным единице. Для описания оптических свойств композитной среды разработан метод, учитывающий эффекты запаздывания при взаимодействии наночастиц с излучением. Показано, что в пределе пренебрежимо малых расстояний между наночастицами по сравнению с длиной волны полученные результаты совпадают с результатами теории Максвелла-Гарнета.*

**Ключевые слова:** металлodieлектрические композиты, гетерогенные среды, фотонные кристаллы.

## 1. Введение

Искусственные одно-, двух- и трехмерные структуры в последнее время часто оказываются предметом исследования. В качестве таких структур могут использоваться фотонные кристаллы, различные гетерогенные среды, микроструктурированные волокна. Типичной рассматриваемой системой является структура, составленная из металлических частиц, внедренных в диэлектрическую матрицу. Для анализа подобных структур часто применяют численные методы, в частности метод конечных разностей [1], метод конечных элементов или метод моментов [2, 3]. Однако с помощью этих методов нельзя достичь физического понимания свойств подобных структур. Альтернативным методом описания композитных структур является использование эффективных диэлектрической и магнитной проницаемостей. Обычно в этом случае применяют теорию Максвелла-Гарнета [4, 5]. Однако эта теория непригодна, когда частицы занимают более 30 % объема композитной среды. Кроме того, теория Максвелла-Гарнета неприменима, когда расстояние между частицами, составляющими композитную среду, оказывается сравнимым с длиной волны внешнего излучения. Во всех этих случаях приходится использовать специальные методы расчета оптических свойств композитных материалов [6–8].

В настоящей работе предложен метод расчета эффективной диэлектрической проницаемости композитной среды на основе детального учета запаздывания радиационного взаимодействия между составляющими среду частицами. Разработанный метод позволяет рассчитывать оптические свойства композитных сред, в которых расстояние между частицами сопоставимо с длиной волны внешнего излучения.

В последнее время интенсивно исследуются «левые

среды» [9, 10], особенностью которых является отрицательный показатель преломления и, как следствие, необычные электромагнитные свойства среды. Большой практический интерес представляют также материалы с нулевым показателем преломления [11]. Теоретически исследуется возможность использования композитных материалов для получения высокого показателя преломления [12, 13]. В настоящей работе рассматривается возможность создания композитной среды с единичным показателем преломления. Единичный показатель преломления может быть получен в резонансных средах в результате насыщения взаимодействия интенсивного оптического излучения со средой [14]. В отличие от этого случая для получения единичного показателя преломления в предлагаемом в данной статье композите не требуется присутствия сильного насыщающего поля. Кроме того, соответствующим подбором параметров можно добиться того, что показатель преломления будет единичным в широком спектральном диапазоне. При этом не только фазовая, но и групповая скорость распространения оптических импульсов в композите будет совпадать со скоростью распространения света в вакууме. Композитный материал с единичным показателем преломления может быть использован, например, для создания слабоотражающих покрытий.

Предположим, что слой материала с комплексным показателем преломления  $\tilde{n} = n + ik$  ( $n = 1$ ,  $k \ll 1$ ) нанесен на идеально отражающую поверхность. Полагаем, что свет падает на этот слой из вакуума. Тогда амплитудный коэффициент отражения от слоя будет определяться следующей формулой [15]:

$$r = \frac{r_{\text{inf}} - \exp(2i\psi)}{1 - r_{\text{inf}} \exp(2i\psi)}, \quad (1)$$

где  $r_{\text{inf}}$  – амплитудный коэффициент отражения от полубесконечной гетерогенной среды; в случае нормального падения света

$$r_{\text{inf}} = \frac{-ik}{2 + ik}. \quad (2)$$

С.В.Сухов. Ульяновское отделение Института радиотехники и электроники РАН, Россия, 432011 Ульяновск, ул. Гончарова, 48; e-mail: ufire@mv.ru

Поступила в редакцию 9 февраля 2005 г., после доработки – 28 июня 2005 г.

Из (2) следует, что  $|r_{\text{inf}}| \sim \kappa \ll 1$ . Величина  $\psi$  в (1) при нормальном падении света определяется выражением

$$\psi = k_0 h (1 + i\kappa),$$

где  $k_0$  – волновое число в вакууме;  $h$  – толщина слоя. При выполнении условия  $h \geq 1/(k_0 \kappa)$  экспонента в выражении (1) становится пренебрежимо малой величиной и  $r \approx r_{\text{inf}}$ ,  $|r| \ll 1$ . В этом случае отражение от слоя практически отсутствует.

Определим, какими свойствами должны обладать компоненты композита, чтобы показатель преломления среды стал равным единице.

## 2. Постановка задачи

Рассмотрим структуру, составленную из идентичных сфер, расположенных в узлах регулярной периодической решетки. Для того чтобы оценить соотношение оптических констант компонент композитной среды для получения единичного показателя преломления, воспользуемся теорией Максвелла-Гарнета. Согласно этой теории эффективная диэлектрическая проницаемость двухкомпонентной гетерогенной среды определяется уравнением [4, 5]

$$\frac{\varepsilon_{\text{mix}} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{\text{mix}} + 2\varepsilon_m} = \eta \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_m}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_m}, \quad (3)$$

где  $\varepsilon_{\text{mix}}$ ,  $\varepsilon_m$ ,  $\varepsilon_b$  – диэлектрические проницаемости гетерогенной среды, матрицы и материала сфер соответственно;  $\eta$  – относительный объем, занимаемый шарами. Так как  $\eta$  может принимать значения только в интервале (0, 1), то из (3) получим, что

$$\varepsilon_b \in (-2\varepsilon_m, 1). \quad (4)$$

Если в качестве материала матрицы будет использоваться диэлектрик с  $\varepsilon_m > 1$ , то из (4) следует, что диэлектрическая проницаемость материала сфер в интересующей нас области спектра должна быть отрицательной. В спектральной области 200 – 2000 нм этим свойством обладают только металлы. В данной работе рассматривается возможность использования серебра в качестве материала для частиц композита. Это обусловлено тем, что серебро, в отличие от других металлов, в оптическом диапазоне имеет сравнительно небольшую мнимую часть диэлектрической проницаемости.

Для того чтобы рассеяние на частицах композита было рэлеевским и композит для внешнего излучения можно было считать однородной средой, размеры частиц должны быть намного меньше длины волны. Максимальный радиус наночара  $r_b^{\text{max}}$  для длины волны  $\lambda$  определяется формулой [16]

$$r_b^{\text{max}} = \frac{\lambda}{2\pi|\varepsilon_b|^{1/2}}. \quad (5)$$

Для серебряных наночаров  $r_b^{\text{max}} = 20$  нм при  $\lambda = 800$  нм и 30 нм при  $\lambda = 400$  нм. При относительном объеме наночаров  $\eta = 0.1$  и радиусе  $r_b = 20$  нм расстояние между центрами наночаров  $R_b$  составит  $\sim 70$  нм. Произведение  $kR_b$  ( $k = 2\pi/\lambda$ ), определяющее величину эффектов запаздывания, в этом случае намного больше нуля ( $kR_b \approx 0.8$  при  $\lambda = 500$  нм). Это говорит о том, что эффекты запаздывания должны играть значительную роль. Поэтому целесообразно обобщить уравнение (3) на случай, когда

расстояние между наночарами нельзя считать пренебрежимо малым по сравнению с длиной волны.

## 3. Влияние эффектов запаздывания на оптические свойства композитных сред

Рассмотрим единичный шар с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_b$ , расположенный внутри среды с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_m$  на значительном расстоянии от границ раздела. Известно [15], что шар, помещенный во внешнее электростатическое поле  $E_1$ , создает в окружающей его среде поле, определяемое диполем с моментом

$$d_b = \alpha_b E_1 = r_b^3 \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_m}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_m} E_1. \quad (6)$$

где  $\alpha_b$  – поляризуемость наночаров. В случае, когда на шар падает электромагнитная волна с напряженностью  $E_1$ , формула (6) остается справедливой при условии, что размеры шара  $r_b$  малы по сравнению с длиной волны и внешняя среда не является усиливающей. Действительно, в данном случае напряженность поля внутри шара можно считать постоянной во всем объеме, а при учете влияния внешней среды на поляризацию шара можно ограничиться ближней зоной, т.е. учитывать только электростатическую часть рассеянного поля.

Предположим теперь, что мы имеем набор наночаров, расположенных в узлах регулярной периодической решетки. Проводя аналогию со случаем диполей, находящихся в вакууме [17], определяем поле в месте расположения произвольного наночара с помощью следующего выражения:

$$E(r_i) = E_1(r_i) + \sum_j \nabla \times \nabla \times d_b G(R) + i \frac{2}{3} k_m^3 d_b, \quad (7)$$

где  $G(R) = R^{-1} \exp(ik_m R)$  – функция Грина для диэлектрической среды с проницаемостью  $\varepsilon_m$ ;  $k_m$  – волновое число в материале матрицы;  $R = |r_i - r_j|$  – расстояние между  $i$ -м и  $j$ -м наночарами. Суммирование в (7) проводится по всем наночарам, за исключением  $i$ -го. Дифференцирование осуществляется по координатам точки наблюдения. Формула (7) отличается от аналогичной формулы в [17] наличием последнего слагаемого в правой части. Это слагаемое учитывает самовоздействие диполя  $d_b$  через рассеянное электромагнитное поле и ответственно за выполнение закона сохранения энергии. Роль данного слагаемого особенно существенна в разреженных средах [18]. Согласно микроскопическому подходу к взаимодействию излучения с конденсированными средами внешняя волна гасится на поверхности раздела сред [17]. Предположим, что поле в композите представляет собой плоскую электромагнитную волну с волновым вектором  $k_{\text{mix}}$ . Это предположение справедливо только для точек наблюдения, находящихся в центре наночаров. Для таких точек поляризующее влияние матрицы уже учтено выражением (6). Если бы мы рассматривали точки наблюдения, находящиеся в диэлектрической матрице, то потребовался бы дополнительный учет неоднородности поля между наночарами и решение пришлось бы искать в более сложном виде, например в виде разложения по плоским волнам.

Распространяя суммирование в (7) на бесконечный объем, можно считать, что внешняя волна погашена на бесконечности, и опустить  $E_1$  в формуле (7). Умножив

обе части уравнения (7) на единичный вектор  $\mathbf{e}$ , направленный вдоль вектора поляризации внешней волны, и поделив их на амплитуду этой волны, получим уравнение для определения эффективного показателя преломления нанокompозитного материала  $n_{\text{mix}}$  с учетом эффектов запаздывания:

$$1 = \alpha_b \mathbf{e} \sum \nabla \times \nabla \times \mathbf{e} \exp(i\mathbf{k}_m \mathbf{R}) \exp(i\mathbf{k}_{\text{mix}} \mathbf{R}) + i \frac{2}{3} k_m^3 \alpha_b, \quad (8)$$

где  $k_{\text{mix}} = n_{\text{mix}} k_0$ .

В случае, когда расстояния между наночастицами пренебрежимо малы по сравнению с длиной волны, сумму в (8) можно заменить интегралом. Используя стандартную процедуру получения выражения для показателя преломления [17], можно показать, что выражение (8) переходит в формулу (3).

Как было отмечено выше, для рассматриваемого композита расстояния между наночастицами нельзя считать малыми по сравнению с длиной волны. Для вычисления решеточных сумм в этом случае воспользуемся методом сферы Лоренца [18, 19]. В данном методе предполагается, что внутри сферы определенного радиуса  $L_0$  наночастицы распределены дискретно, а вне этой сферы можно перейти к непрерывному распределению наночастиц. Кроме того, нужно учитывать, что для разреженных сред за пределами сферы Лоренца при замене суммирования интегрированием необходимо учитывать дополнительные поправочные слагаемые [18]. Уравнение (7), таким образом, запишется в следующем виде:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_\sigma + \mathbf{E}_b + \int_\sigma \nabla \times \nabla \times N_b \mathbf{d}_b G(\mathbf{R}) d^3 \mathbf{r}', \quad (9)$$

где  $\mathbf{E}_\sigma$  определяет вклад от атомов внутри сферы Лоренца объемом  $\sigma$ ;  $N_b$  – концентрация наночастиц в диэлектрической матрице. Интегрирование в (9) проводится по всему объему среды, за исключением сферы Лоренца, окружающей точку наблюдения. Слагаемое  $\mathbf{E}_b$  возникает при переходе от суммирования к интегрированию за пределами сферы Лоренца из-за конечности произведения  $k_m R_b$ . Согласно [18]

$$\mathbf{E}_b = N_b (k_m R_b)^2 \hat{\gamma}_{b0} \mathbf{d}_b + N_b R_b^2 \hat{\gamma}_{b2} : (\nabla \nabla \mathbf{d}_b).$$

Предполагаем, что наночастицы расположены в узлах простой кубической решетки. Тогда [18]

$$\hat{\gamma}_{b0} \mathbf{d}_b = -\frac{\pi}{9} \mathbf{d}_b, \quad \hat{\gamma}_{b2} : (\nabla \nabla \mathbf{d}_b) = \frac{\pi}{30} \left( \frac{1}{3} \Delta \mathbf{d}_b - \text{grad div } \mathbf{d}_b \right).$$

Поле  $\mathbf{E}_\sigma$  можно определить прямым численным расчетом. Ввиду того, что при изменении радиуса сферы Лоренца поле  $\mathbf{E}$  флуктуирует около некоторого значения из-за частичной несогласованности областей суммирования и интегрирования, радиус сферы Лоренца в численных расчетах изменялся от  $2R_b$  до нескольких десятков  $R_b$ . В качестве конечного результата использовалось усредненное значение  $\mathbf{E}$ , рассчитанное при нескольких значениях  $L_0$ . Интеграл в (9) вычисляется аналитически. Интегрирование проводилось в сферической системе координат по всему пространству, за исключением сферы Лоренца. При этом вкладом от бесконечности пренебрегалось. Конечное выражение для интеграла в (9) не будет здесь приведено из-за его громоздкости.

#### 4. Результаты численных расчетов

Распространяя интегрирование в (9) на бесконечный объем и опуская  $\mathbf{E}_1$ , можно получить уравнение, аналогичное (8), для расчета диэлектрической проницаемости материала матрицы  $\epsilon_m$  при условии, что показатель преломления нанокompозита равен единице. При выполнении расчетов необходимо учитывать, что оптические свойства металлических наночастиц зависят от их размеров. В работе [20] изменение оптических свойств металлического шара нанометрового размера оценивалось, исходя из квантового подхода. При этом полагалось, что электроны проводимости помещены в потенциальную яму с бесконечно высокими стенками. В настоящей работе для оценки изменения  $\epsilon_b$  используется классическая модель, учитывающая ограничение длины свободного пробега электрона [21]. Эта модель позволяет получить выражение для  $\epsilon_b$  в аналитическом виде. Согласно ей конечные размеры металлических шаров приводят к изменению скорости релаксации электронов зоны проводимости. В соответствии с этим скорость релаксации электронов в наночастицах  $\gamma$  связана со скоростью релаксации электронов в объеме металла  $\gamma_0$  следующим соотношением:

$$\gamma = \gamma_0 + v_F r_b^{-1},$$

где  $v_F$  – средняя скорость электронов на поверхности Ферми (для серебра  $v_F = 1.4 \times 10^6$  м/с). Выражение для диэлектрической проницаемости наночастицы записывается в виде [22]

$$\epsilon_b(\omega) = \epsilon_{\text{exp}}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (10)$$

где  $\epsilon_{\text{exp}}(\omega)$  – экспериментально определенная диэлектрическая проницаемость массивного образца;  $\omega_p$  – плазменная частота;  $\omega$  – частота внешнего излучения. Для серебра  $\hbar\gamma_0 = 0.02$  эВ,  $\hbar\omega_p = 9.2$  эВ [22]. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{\text{exp}}(\omega)$  взята из работы [23].

На рис.1 показаны результаты численного расчета показателя преломления матрицы  $n_m$  композитного материала с единичным показателем преломления в случае, когда в качестве материала наночастиц используется серебро. На этом же рисунке приведена зависимость показателя преломления матрицы от длины волны, полученная на основе формулы Максвелла-Гарнета (3). Видно, что для расстояний между наночастицами  $R_b \approx 30$  нм эффекты запаздывания дают несущественный вклад в изменение  $n_m$ . Однако уже при  $R_b \approx 50$  нм разница между показателями преломления  $n_m$ , рассчитанными с учетом и без учета эффектов запаздывания, может достигать нескольких десятков процентов.

Можно видеть, что для обеспечения условия  $n_{\text{mix}} = 1$  показатель преломления диэлектрической матрицы  $n_m$  должен быть достаточно высоким. Уменьшение объемной доли наночастиц  $\eta$  приводит к уменьшению  $n_m$ . Однако в этом случае следует ожидать, что полученный композит будет обладать заметной пространственной дисперсией в связи с тем, что решеточные суммы могут быть различными для разных направлений вектора  $\mathbf{k}_{\text{mix}}$ .

В настоящей работе при выполнении расчетов по формуле (8) полагалось, что вектор  $\mathbf{k}_{\text{mix}}$  в решетке наночастиц имеет направление  $[0, 0, 1]$ . Чтобы свести к минимуму проявление пространственной дисперсии, ячейка

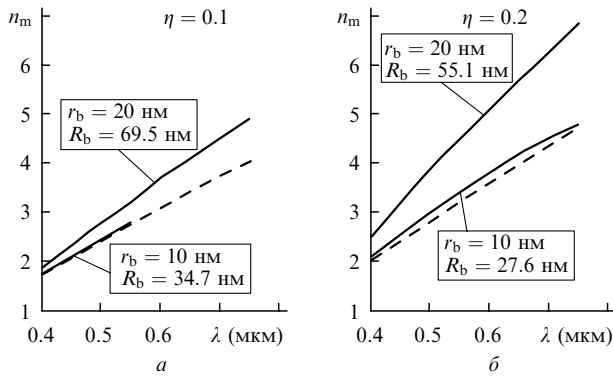


Рис.1. Зависимости показателя преломления матрицы  $n_m$  композитного материала с единичным показателем преломления от длины волны внешнего излучения  $\lambda$  для относительного объема наночастиц  $\eta = 0.1$  и  $0.2$ , радиуса наночастиц  $r_b = 10$  и  $20$  нм и расстояния между наночастицами  $R_b = 34.7, 69.5$  (а) и  $27.6, 55.1$  нм (б). Штриховые линии – поведение  $n_m$  при расчете по формуле Максвелла-Гарнета без учета изменения оптических свойств наночастиц.

Вигнера–Зейтца решетки наночастиц должна принимать форму, максимально приближенную к форме сферы [19], что имеет место, например, для объемно центрированной кубической решетки или решетки, характерной для алмаза. Выполненные расчеты показывают, что уменьшение объемной доли наночастиц приводит также к тому, что условие  $\text{Re } n_{\text{mix}} = 1$  в некоторых областях спектра может не достигаться ни при каких значениях  $n_m$ . Из рис.1,а следует, что при  $\eta = 0.1$ ,  $r_b = 10$  нм условие  $\text{Re } n_{\text{mix}} = 1$  не может быть выполнено для  $\lambda > 550$  нм. При объемных долях наночастиц  $\eta < 0.05$  показатель преломления композитной среды не достигает единицы во всем оптическом диапазоне.

На рис.2 показано, что запаздывание взаимодействия между наночастицами приводит к увеличению коэффициента поглощения композитного материала. При уменьшении размеров наночастиц мнимая часть их диэлектрической проницаемости увеличивается. Несмотря на это, при уменьшении размеров наночастиц и поддержании их одинаковой концентрации поглощение композита в целом может уменьшаться из-за уменьшения эффектов запаздывания. Следует отметить, что использованный в работе метод расчета решеточных сумм не позволяет получить с достаточной точностью значение суммы при

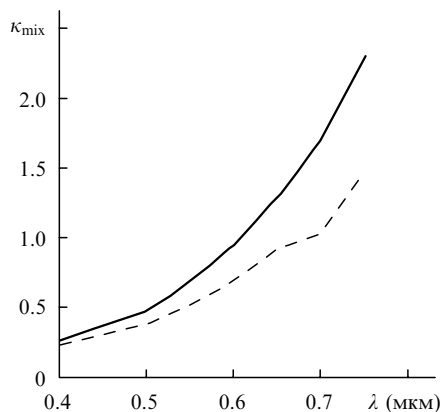


Рис.2. Коэффициент поглощения  $\kappa_{\text{mix}} = \text{Im } n_{\text{mix}}$  композитного материала с единичным показателем преломления при  $\eta = 0.2$ ,  $r_b = 10$  нм. Сплошная кривая – результаты расчета по формуле (8), штриховая – результаты расчетов, выполненных на основе формулы Максвелла-Гарнета.

$\text{Im}(k_{\text{mix}} R_b) > 1$ . Поэтому на рис.2 приведены зависимости от  $\lambda$  коэффициентов поглощения  $\kappa_{\text{mix}}$  только для  $r_b = 10$  нм и  $\eta = 0.2$ .

Из рис.1 и 2 видно, что условия получения единичного показателя преломления металлдиэлектрического композита наиболее благоприятны в синей области спектра. Именно в этой области требуемый коэффициент преломления матрицы  $n_m$  является не слишком высоким, а поглощение композитного материала ожидается не слишком большим. При длине волны внешнего излучения 400 нм имеем  $\kappa_{\text{mix}} = 0.25$ . При этом коэффициент отражения от полубесконечной нанокompозитной среды составит около 1%.

Поглощение композита можно попытаться уменьшить, подобрав в качестве материала для наночастиц металл с меньшей мнимой частью диэлектрической проницаемости. Поглощение композитного материала также можно уменьшить, если в качестве матрицы использовать активную среду [12, 13]. Однако принимая во внимание ограничения, применяемые при получении уравнения (8), можно ожидать, что это уравнение, а вместе с ним и уравнение Максвелла-Гарнета неприменимо для активных сред. Действительно, при выводе выражения (6) и рассмотрении поляризующего влияния окружающей среды на наночастицу использовалось электростатическое приближение и учитывалось влияние только части среды, расположенной в ближней зоне. В случае усиливающей среды нельзя ограничиваться электростатическим приближением, т.к. удаленные участки матрицы будут оказывать очень большое влияние на рассеивающий наночастицу. Следовательно, обобщение предложенной модели на случай активных сред требует отдельного рассмотрения.

1. Fan S., Villeneuve P.R., Jannopoulos J.D. *Phys. Rev. B*, **54**, 11245 (1996).
2. Lucas E.W., Fontana T.P. *IEEE Trans. Antennas Propag.*, **43**, 145 (1995).
3. Gedney S.D., Lee J.F., Mittra R. *IEEE Trans. Antennas Propag.*, **40**, 363 (1992).
4. Maxwell-Garnett J.C. *Philos. Trans. Roy. Soc. A*, **203**, 385 (1904).
5. Maxwell-Garnett J.C. *Philos. Trans. Roy. Soc. A*, **205**, 237 (1906).
6. Contopanagos H.F. et al. *J. Opt. Soc. Am. A*, **16**, 1682 (1999).
7. Lamb W., Wood D.M., Ashcroft N.W. *Phys. Rev. B*, **21**, 2248 (1980).
8. Kachan S.M., Ponyavina A.N. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 103 (2002).
9. Pendry J.B. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3966 (2000).
10. Smith D.R., Padilla W.J., Vier D.C., et al. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4184 (2000).
11. Enoch S., Tayeb G., et al. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 213902 (2002).
12. Ораевский А.Н., Проценко И.Е. *Письма в ЖЭТФ*, **72**, 641 (2000).
13. Ораевский А.Н., Проценко И.Е. *Квантовая электроника*, **31**, 252 (2001).
14. Аллен Л., Эберли Дж. *Оптический резонанс и двухуровневые атомы* (М.: Мир, 1978).
15. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред* (М.: Физматлит, 2001).
16. Стреттон Дж. *Теория электромагнетизма* (М.: ОГИЗ–Гостехиздат, 1948).
17. Борн М., Вольф Э. *Основы оптики* (М.: Наука, 1970).
18. Ghiner A.V., Surdutovich G.I. *Phys. Rev. B*, **56**, 6123 (1997).
19. Крутицкий К.В., Сухов С.В. *Оптика и спектроскопия*, **83**, 305 (1997).
20. Xiao M., Bozhevolnyi S., Keller O. *Appl. Phys. A*, **62**, 115 (1996).
21. Kreibitz U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer, 1995).
22. Yannopoulos V., Modinos A., Stefanou N. *Opt. Quantum Electron.*, **34**, 227 (2002).
23. Ordal M.A., Long L.L., Bell S.E., et al. *Appl. Opt.*, **22**, 1099 (1983).