ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 4, № 1 (2003) С. 118-122

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 4, № 1 (2003) P. 118-122

PACS: 42.79.WC, 78.40.-Q, 78.67.-N, 78.70.-G

В.В. Гоженко[1], Л.Г. Гречко[1], М.Л. Дмитрук[2], О.Ю. Семчук[1]

Оптичні властивості малої кулі поблизу підкладинки

Інститут хімії поверхні НАН України, вул. Генерала Наумова 17, Київ 03164, т. (044) 444-96-97, E-mail: user@surfchem.freenet.kiev.ua
Інститут фізики напівпровідників НАН України, пр. Науки, 45, 03028, м. Київ, Україна

В електростатичному наближенні розглянуто вплив підкладинки на оптичні властивості малої кулястої частинки. Для модельної системи "однорідна куля поблизу напівнескінченної підкладинки в однорідному зовнішньому полі" отримано систему рівнянь для знаходження мультипольних коефіцієнтів розкладу електростатичного потенціалу кулі. В дипольному наближенні знайдено тензор поляризовності кулі в такій системі і проаналізовано ефекти впливу підкладинки на оптичні спектри частинки.

Ключові слова: наночастинки, поверхневі плазмони, мультипольний розклад, дипольне наближення, спектр поглинання.

Стаття поступила до редакції 27.08.2002; прийнята до друку 23.02.2002

I. Вступ

Велика кількість фізичних застосувань малих (звичайно нанорозмірних) частинок пов'язана з використанням їх у вигляді різноманітних плівок та покриттів для потреб оптики, оптоелектроніки та інтегральної оптики. Важливим при цьому є те, що такі частинки здатні сильно взаємодіяти з електромагнітним випромінюванням. З часів роботи Мі [1] цей факт пояснюється збудженням поверхневих плазмонів в частинках, що призводить, наприклад, до появи нового піку поглинання у спектрі частинки порівняно із спектром відповідного суцільного матеріалу. Взаємодія частинок (через індуковані поля) як між собою, так і з підкладинкою призводить до подальшої модифікації одночастинкового спектру.

Вплив *міжчастинкової* взаємодії вивчений до цього часу досить детально. В роботі [2] показано, що навіть диполь-дипольна частина цієї взаємодії викликає розщеплення одночастинкового резонансу і зміщення новоутворених резонансів в напрямку як червоної, так і фіолетової межі спектру. Як свідчить експеримент [3], такі ж ефекти мають місце і внаслідок взаємодії частинок *з підкладинкою*. Але в теоретичних роботах загальноприйнято вважати (див., наприклад, [4,5]), що ця взаємодія може призводити лише до *червоного* зміщення одночастинкового резонансу. Для пояснення ж спостережуваного *фіолетового* зміщення доводиться залучати ефекти нелокальності [6] або розмірні [7] чи навіть квантові [8] ефекти.

В даній роботі показано, що експериментально спостережувані ефекти розщеплення і зміщення резонансу малої частинки внаслідок її взаємодії з підкладинкою цілком природно пояснюються на основі класичної електростатики з використанням простого дипольного наближення для поляризовності частинки та моделі Лоренца для діелектричної проникності матеріалу частинки та підкладинки.

II. Основні рівняння

Оптичні властивості малої кулі визначаються, головним чином, її (дипольною) поляризовністю α. Якщо вираз для α відомий, то можна обчислити [9] ефективності поглинання та розсіяння світла частинкою, а з умови $\alpha(\omega_{res}) \to \infty$ – також і частоту резонансного поглинання ω_{res}. Поляризовність кулі поблизу підкладинки можна знайти з розв'язку відповідної задачі.

В багатьох випадках реальні системи малих частинок, розташованих на підкладці, можна розглядати як системи однорідних куль поблизу напівнескінченного середовища. Такий розгляд є застосовним у тих випадках, коли розміри частинок набагато менші за товщину підкладинки, що звичайно й має місце тоді, коли працюють з наночастинками. Оскільки ми цікавимося впливом на оптичні властивості частинок саме підкладинки і не цікавимося впливом інших (сусідніх) частинок, будемо надалі розглядати модельну систему, що складається лише з єдиної однорідної кулі радіуса R, розташованої в однорідному напівнескінченному середовищі поблизу однорідної напівнескінченної

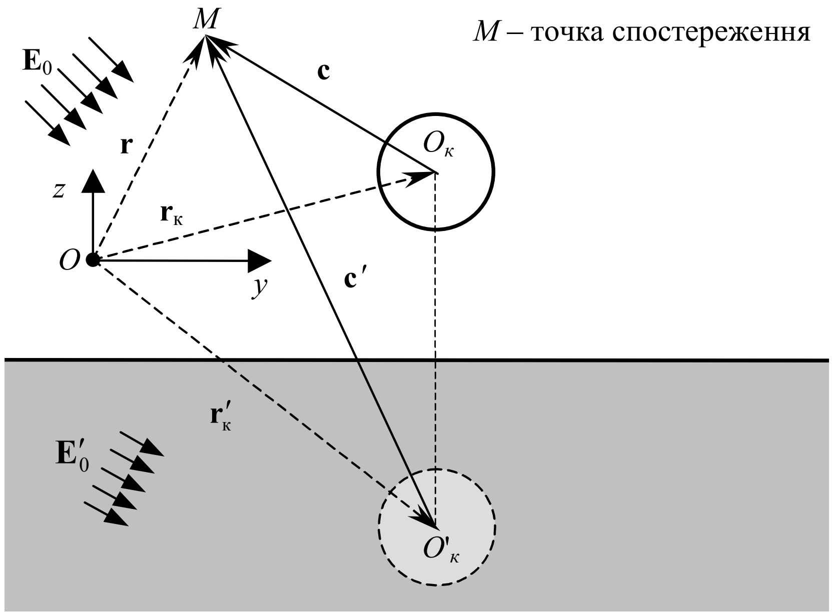

Рис. 1. Куля поблизу підкладинки в однорідному зовнішньому полі $\mathbf{E}_0$

підкладинки (рис. 1). Поле монохроматичної хвилі $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{kr}-\omega t)}$, яка освітлює систему, за умови $R << \lambda$ (λ – довжина хвилі) майже не змінюється в об'ємі та околі частинки, тому оптичні (λ ~300 нм) властивості наночастинки (R ~10 нм) можна отримати з електростатичного наближення, тобто розглядаючи систему в однорідному електростатичному полі напруженістю $\mathbf{E}_0$.

Нехай ε, ε_a та ε_s є діелектричні проникності відповідно кулі, оточуючого середовища (ambient) та підкладинки (substrate). Потенціал ψ результуючого поля в нашій модельній системі повинен задовольняти рівнянню Лапласа $\Delta\psi(\mathbf{r}) = 0$ та стандартним граничним умовам

$$\psi^i \underset{\sigma_{ij}}{=} \psi^j , \qquad \varepsilon_i \frac{\partial \psi^i}{\partial n_i} \underset{\sigma_{ij}}{=} \varepsilon_j \frac{\partial \psi^j}{\partial n_j} , \qquad (1)$$

відповідно всередині та на межі областей оточуючого середовища (область *I*), кулі (область *II*) та підкладинки (область *III*). Тут – діелектрична проникність речовини, що заповнює *i*-ту область (*i =I, II, III*), ψ^i – потенціал результуючого поля в області *i*, а символом σ_{ij} позначено спільну межу поділу областей *i* та *j*.

Будемо шукати розв'язок нашої крайової задачі у вигляді [10]

$$\psi^I = \psi^I_{ext} + \psi^I_{\kappa} + \psi^I_s = -\mathbf{E}_0\mathbf{r} + \sum_{lm} A_{lm} F_{lm}(\mathbf{c}) + \sum_{lm} A'_{lm} F_{lm}(\mathbf{c}') , \qquad (2)$$

$$\psi^{II} = \sum_{lm} B_{lm} G_{lm}(\mathbf{c}) , \qquad (3)$$

$$\psi^{III} = \psi^{III}_{ext} + \psi^{III}_{ind} = -\mathbf{E}'_0\mathbf{r} + \psi^{III}_0 + \sum_{lm} C_{lm} F_{lm}(\mathbf{c}') , \qquad (4)$$

де $\psi^I_{ext} = -\mathbf{E}_0\mathbf{r}$ та $\psi^{III}_{ext} = -\mathbf{E}'_0\mathbf{r} + \psi^{III}_0$ – потенціал зовнішнього поля $\mathbf{E}_0$ в оточуючому середовищі та всередині підкладинки відповідно; $\mathbf{E}'_0$ – напруженість зовнішнього поля всередині підкладинки ($\mathbf{E}'_0 \neq \mathbf{E}_0$ внаслідок "заломлення" силових ліній на межі підкладинки); ψ^{III}_0 – сталий внесок до потенціалу ψ^{III}_{ext}, що пов'язаний із вибором початку відліку координат; $\psi^I_\kappa = \sum_{lm} A_{lm} F_{lm}(\mathbf{c})$ – внесок до потенціалу ψ^I, обумовлений полем індукованих зарядів кулі; $\psi^I_s = \sum_{lm} A'_{lm} F_{lm}(\mathbf{c}')$ – внесок індукованих зарядів підкладинки; $\psi^{III}_{ind} = \sum_{lm} C_{lm} F_{lm}(\mathbf{c}')$ – внесок до ψ^{III} від індукованих зарядів кулі та підкладинки разом; $F_{lm}(\mathbf{r}) \equiv r^{-l-1} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ та $G_{lm}(\mathbf{r}) \equiv r^l Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ – кульові гармоніки, регулярні, відповідно, на нескінченності та в нулеві; $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ – сферична функція, нормована стандартним чином [11]; $\hat{\mathbf{r}} \equiv \mathbf{r}/r$ – одиничний вектор в напрямку $\mathbf{r}$; вектори $\mathbf{c} \equiv \mathbf{r} - \mathbf{r}_\kappa$, $\mathbf{c}' \equiv \mathbf{r} - \mathbf{r}'_\kappa$, $\mathbf{r}_\kappa$ та $\mathbf{r}'_\kappa$ показано на рис. 1.

Підставляючи розклади (2)–(4) в граничні умови (1), після дещо громіздких перетворень отримаємо вирази для величин A'_{lm}, B_{lm}, C_{lm} та ψ^{III}_0 через коефіцієнти A_{lm}, а також систему рівнянь для знаходження самих коефіцієнтів A_{lm}:

$$\psi_0^{III} = \left(1 - \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_s}\right) E_{0z} h_0 , \qquad A'_{lm} = (-1)^{l+m} \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_s}{\varepsilon_a + \varepsilon_s} A_{lm} ,$$

$$C_{lm} = \frac{2\varepsilon_a}{\varepsilon_a + \varepsilon_s} A_{lm} ,$$

$$\sum_{lm} \left\{ \delta^{lm}_{l_1 m_1} + K^{lm}_{l_1 m_1} \right\} A_{lm} = U_{l_1 m_1} , \qquad (5)$$

де E_{0z} – *z*-координата вектора $\mathbf{E}_0$; h_0 – висота початку відліку координат *O* над підкладинкою;

$$K^{lm}_{l_1 m_1} \equiv (-1)^{l+m} \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_s}{\varepsilon_a + \varepsilon_s} a_{l_1} T^{l_1 m_1}_{lm} F_{LM}(\mathbf{r}'_\kappa - \mathbf{r}_\kappa) ,$$

$$a_l \equiv \frac{l(\varepsilon - \varepsilon_a)}{l\varepsilon + (l+1)\varepsilon_a} R^{2l+1} , \quad U_{lm} \equiv \sqrt{\frac{4\pi}{3}} a_l E_0^m \delta_l^1 , \qquad (6)$$

$$T^{l_1 m_1}_{lm} \equiv (-1)^{l+m_1} \left[4\pi \frac{(2l+1)}{(2l_1+1)(2L+1)} \times \frac{(L+M)!(L-M)!}{(l+m)!(l-m)!(l_1+m_1)!(l_1-m_1)!} \right]^{1/2}$$

$$E_0^m \equiv \sqrt{\frac{4\pi}{3}} E_0 Y^*_{1m}(\hat{\mathbf{E}}_0) , \qquad (7)$$

$\delta^{lm}_{l_1 m_1} \equiv \delta^l_{l_1} \delta^m_{m_1}$ – багатоіндексний символ Кронекера, $l_1 = 0, 1, 2, \ldots$, $m_1 = -l_1, \ldots, l_1$, $L \equiv l + l_1$, $M \equiv m - m_1$, а символом * позначене комплексне спряження.

Система рівнянь (5) дозволяє обчислити мультипольні коефіцієнти A_{lm} розкладу поля індукованих зарядів кулі і тому є основою для обчислення тензора поляризовності $\hat{\alpha}$ кулі, компоненти якого виявляються пропорційними до A_{1m} $(l = 1,\ m = -1,\ 0,\ 1)$ [12]:

$$A_{1m} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}\ \alpha^m_{m_1} E_0^{m_1} . \qquad (8)$$

III. Поляризовність та оптичні властивості кулі

В дипольному наближенні, тобто відкидаючи всі члени з l>1, з (5) та (8) можна отримати

$$\alpha^m_{m_1} = \frac{a_1}{1 + \eta_m \dfrac{\varepsilon_a - \varepsilon_s}{\varepsilon_a + \varepsilon_s} \dfrac{a_1}{(2h)^3}} \delta^m_{m_1} , \qquad (9)$$

де $\eta_m \equiv \begin{cases} 1, & m = \pm 1 \\ 2, & m = 0 \end{cases}$, а *h* є висота центру кулі над підкладинкою. Отже, в обраній системі координат (див. рис. 1) тензор поляризовності кулі має діагональний вигляд, причому компоненти $\alpha_1^1 = \alpha_{-1}^{-1} \equiv \alpha^{\parallel}$ описують поляризацію кулі в напрямку вздовж підкладинки, а $\alpha_0^0 \equiv \alpha^{\perp}$ – в напрямку нормалі до підкладинки [12]. Вираз (9) є основним для подальшого вивчення впливу підкладинки, який можна провести аналітично або чисельно. Нижче ми використаємо обидві можливості.

1. Для отримання деяких *аналітичних* результатів вважатимемо, що куля і підкладинка мають частотно-залежні діелектричні проникності лоренцевого типу [9] (індексом *s* позначені величини, що стосуються підкладинки)

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} ,$$

$$\varepsilon_s(\omega) = 1 + \frac{\omega_{ps}^2}{\omega_{0s}^2 - \omega^2 - i\gamma_s\omega} , \qquad (10)$$

а оточуючим середовищем є вакуум або розріджені гази ($\varepsilon_a = 1$). В цьому випадку з умови $\alpha(\omega_{res}) \to \infty$ в наближенні малого загасання ($\gamma = \gamma_s = 0$) знаходимо з (9) резонансні частоти поглинання світла кулею:

, (11)

де $\tilde{\omega}_0^2 \equiv \omega_0^2 + \omega_p^2/3$, $\tilde{\omega}_{0s}^2 \equiv \omega_{0s}^2 + \omega_{ps}^2/2$, $x_m \equiv \eta_m \left[R/(2h)\right]^3$. З виразу (11) бачимо, що, на відміну від поодинокої кулі, яка має, як відомо [9], єдиний (фрьоліхівський) дипольний резонанс, розташована поблизу підкладинки куля має чотири резонансні частоти $(\omega_{res})_m^{\pm}$, що відповідають знакам "+" або "–" перед коренем у (11) та двом значенням $m = 0,\ \pm 1$. Схема розташування резонансів по відношенню до частот $\tilde{\omega}_0^2$ та $\tilde{\omega}_{0s}^2$ наведена на рис. 2.

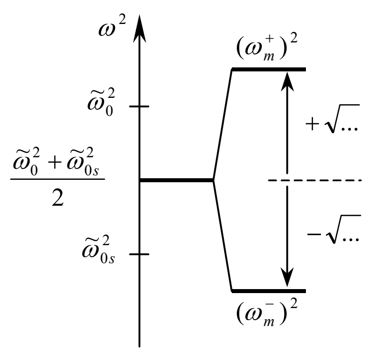

Рис. 2. Розташування резонансів ω_m^+ та ω_m^- згідно рівняння (11). Розщеплення одночастинкового резонансу показано схематично для однієї з компонент поляризовності ($\alpha^{\perp}$ або $\alpha^{\parallel}$). Для іншої компоненти якісний характер розщеплення такий самий, але з іншою величиною квадратного кореня $\sqrt{\ldots}$ з рівняння (11)

Далі, для розглядуваного нами випадку лоренцевих діелектричних функцій (10) поляризовність (9) можна записати у вигляді

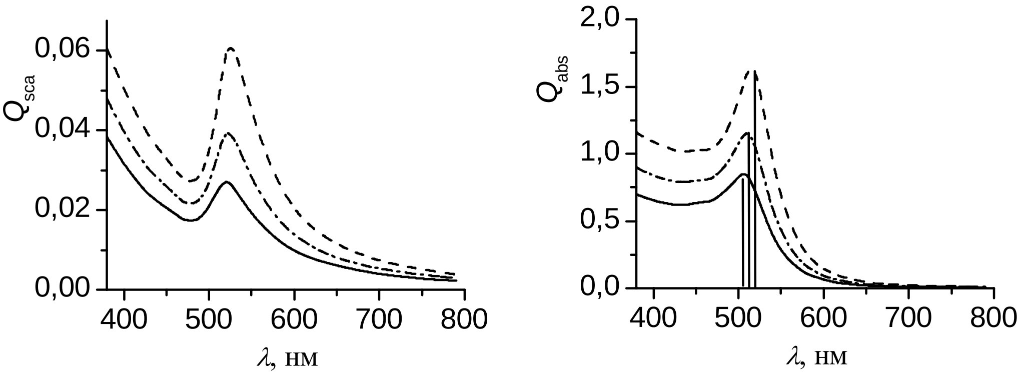

Рис. 3. Ефективності Q_{sca}, Q_{abs} розсіяння та поглинання світла кулею із золота радіусом R =20 нм на підкладці з арсеніду галію у вакуумі. Пунктирні та штрих-пунктирні криві – поздовжні та поперечні величини відповідно, суцільні криві – та ж куля, але без підкладки.

$$\alpha_m^m = R^3 \frac{\omega_p^2}{3}\left\{\frac{f_m^+}{(\omega_m^+)^2-\omega^2}+\frac{f_m^-}{(\omega_m^-)^2-\omega^2}\right\}, \quad (12)$$

де $$f_m^+ \equiv \frac{(\omega_m^+)^2-\tilde{\omega}_{0s}^2}{(\omega_m^+)^2-(\omega_m^-)^2},$$

$$f_m^- \equiv \frac{\tilde{\omega}_{0s}^2-(\omega_m^-)^2}{(\omega_m^+)^2-(\omega_m^-)^2} \quad (13)$$

З огляду на те, що $f_m^+ + f_m^- \equiv 1$, величини f_m^+ та f_m^- можна прямо трактувати як сили осциляторів мод ω_m^+ та ω_m^- відповідно, а поляризовність (12) – як результат суперпозиції внесків цих двох мод. Зауважимо, що якщо частота ω_m^+ або ω_m^- розташована поблизу частоти $\tilde{\omega}_{0s}$, то сила осцилятора відповідної моди згідно (13) виявляється малою і, отже, сама мода – оптично неактивною. Вирази (13) дозволяють, таким чином, визначити, які з чотирьох збуджуваних резонансних мод кулі $\omega_m^\pm$ ($m = 0, \pm 1$) є оптично активними і можуть спостерігатися в експерименті.

2. Вираз (9) може бути використаний також для проведення *чисельних* розрахунків оптичних властивостей малої кулі поблизу підкладинки за відомими формулами [9]. При цьому можна використовувати величини ε, ε_a, ε_s будь-якого вигляду, включаючи реалістичні. Як приклад, на рис. 3 наведено результати розрахунку ефективностей розсіяння Q_{sca} та поглинання Q_{abs} світла наночастинкою золота радіусом 20 нм, що лежить на підкладинці з арсеніду галію. Розмір частинки і комбінацію матеріалів взято з роботи [13], а величини $\varepsilon_{Au}(\lambda)$ та $\varepsilon_{GaAs}(\lambda)$ – з [14]. Як видно з рис. 3, підкладинка розщеплює і дещо зсуває резонансну частоту кулі, а також майже вдвічі збільшує ефективності Q_{sca} та Q_{abs}.

IV. Висновки

Присутність підкладинки кардинальним чином впливає на оптичні властивості малої частинки. Взаємодія зарядів, індукованих в частинці та підкладці полем електромагнітної хвилі, призводить до розщеплення резонансу кулястої частинки на *чотири* резонанси. Положення та інтенсивність новоутворених резонансів визначаються розміром частинки та її відстанню від підкладки, а також комбінацією діелектричних проникностей частинки, підкладки та оточуючого середовища. Резонанси, частоти яких мало відрізняються від частоти $\tilde{\omega}_{0s} \equiv [\omega_{0s}^2 + \omega_{ps}^2/2]^{1/2}$, що визначається лише параметрами підкладки, виявляються оптично неактивними. Вплив підкладинки призводить, крім того, до збільшення поглинання та розсіяння світла частинкою.

***Гоженко В.В.** – молодший науковий співробітник;*
***Гречко Л.Г.** – доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник*;
***Дмитрук М.Л.** – доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник;*
***Семчук О.Ю.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник*

[1] В.К. Медведев, Т.П. Смерека, С.И. Степановский и др. Адсорбция тербия и гадолиния на грани (100) кристалла вольфрама. // *ФТТ*, **33**(12), сс. 3623-3626 (1991).
[2] Т.П. Смерека, С.І. Степановський, Ф.М. Гончар, Р.Р. Каменецький. Електронно-адсорбційні властивості плівок гольмію на грані (100) кристала вольфраму. // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Фіз.*, сс. 107-111 (1993).

[3] N. Oslemzadeh, S.D. Barrett, J. Ledieu and E. Cox. A c(2x2) structure of Dy on W(100) with high thermal stability. // *Surface Science Letters*, **513**(2), pp. L425-L429 (2002).
[4] В.К. Медведев, Т.П. Смерека, С.И. Степановский, Ф.М. Гончар. Адсорбция тербия и самария на грани (112) кристалла вольфрама.// *УФЖ*, , **37(7)**, сс.1053-1057 (1992).
[5] Ф.М. Гончар, В.К. Медведев, Т.П. Смерека и др. Адсорбция гадолиния и диспрозия на грани (112) монокристалла вольфрама. // *ФТТ*, **29(9)**, сс.2833-2836 (1987).
[6] Ф.М. Гончар, В.К. Медведев, Т.П. Смерека, В.В. Савичев. Адсорбция гольмия на грани (112) монокристалла вольфрама. // *ФТТ*, **31(6)**, сс.249-251 (1989).
[7] J. Kolaczkiewicz and E. Bauer. The adsorption of europium and terbium on the tungsten (211) surface. // *Surface Science*, **154,** pp.357-370 (1985).
[8] М.С. Гупало, В.К. Медведев, Т.П. Смерека и др. Адсорбция лантана на грани (100) монокристалла вольфрама. // *ФТТ*, **19(10),** сс.2955-2959 (1977).
[9] В.К. Никулин, Н.Д. Потехина. Эффект изменения валентного состояния атомов редкоземельных элементов при адсорбции на переходных металлах. // *ФТТ*, **20(11)**, сс.3354-3357 (1978).
[10] С.Глесстон, К.Лейдлер, Г.Эйринг. *Теория абсолютных скоростей реакций*. ИЛ, М., (1948).
[11] С.І.Степановський, Т.П.Смерека, М.С.Гупало і ін. Електронний стан атомів тербію, адсорбованих на вольфрамі. // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. Електронні процеси в твердих тілах*. **21**, сс.99-102 (1987).

V.V. Gozhenko[1], L.G. Grechko[1], N.L. Dmytruk[2] and O.Yu. Semchuk[1]

Optical Properties of a Small Sphere near a Substrate

Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine,
17 General Naumov str., Kyiv 03164, tel. +380 (044) 444-96-97, E-mail: user@surfchem.freenet.kiev.ua
Institute of Semiconductor Physics of the NAS of Ukraine

Substrate influence on the optical properties of a small spherical particle is considered in the electrostatic approximation. A set of equations for solving the multipole coefficients of the electrostatic potential expansion is derived for a model system of a homogeneous sphere placed in a homogeneous external electric field near a semi-infinite substrate. In the dipole approximation, the polarizability tensor of the sphere is obtained, and the substrate effects on the optical spectra of the sphere are analyzed.