

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПЛАЗМОННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СТЕКОЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕЛЕНИДА

В. С. Гурин

*НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
ул. Ленинградская, 14, 220006 Минск, Беларусь,
e-mail: gurin@bsu.by*

Для оптических золь-гель стекол, содержащих наночастицы селенида меди, выполняется моделирование плазмонного оптического поглощения на основе теории Друде. Исследуется зависимость резонансного поглощения от плазмонной частоты, определяемой концентрацией носителей заряда в наночастицах, и фактора затухания. Изменение положения максимума плазмонно-резонансного поглощения в видимой и ближней ИК-области соответствует экспериментальным спектрам стекол с наночастицами Cu_{2-x}Se .

Ключевые слова: наночастицы; селенид меди; плазмонный резонанс; теория Друде.

SIMULATION OF THE OPTICAL ABSORPTION OF THE PLASMONIC SOL-GEL GLASSES WITH COPPER SELENIDE NANOPARTICLES

V. S. Gurin

*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
Leningradskaya, 14, 220006 Minsk, Belarus
Corresponding author: V. S. Gurin (gurin@bsu.by)*

A simulation of the plasmonic optical absorption on the basis of Drude theory is performed for the optical sol-gel glasses containing copper selenide nanoparticles. The dependence of the resonance absorption is studied in dependence on plasmonic frequency determined through the charge carrier concentration in the nanoparticles and the damping factor. A variation of the plasmon resonance position in the visible and near-IR ranges corresponds to the experimental absorption spectra of the glasses with Cu_{2-x}Se nanoparticles.

Key words: nanoparticles; copper selenide; plasmon resonance; Drude theory.

ВВЕДЕНИЕ

Плазмоника в последние десятилетия стала одной из перспективных и быстроразвивающихся областей оптики конденсированных сред [1, 2]. При широко известной глубокой истории при интенсивном исследовании плазмонных оптических материалов продолжают открываться новые физические эффекты, как углубляющие понимание физической сущности новых явлений, так и открывающие важные приложения в разных областях техники, фотонике, наноэлектронике, медицине. Например, значительный интерес представляют новые материалы, в которых появляется плазмонный резонанс, эффекты сильного взаимодействия плазмонов с другими активными состояниями вещества, прямое влияние плазмонов на протекание химических реакций, фотокатализа и др. [3]. В оптике наноразмерных полупроводниковых материалов, главные свойства которых обусловлены присутствием квантоворазмерных

частиц разной размерности - квантовых точек (0D), квантовых проводников (1D), нанопластин (2D) и более сложных в пространственной организации, плазмонные эффекты имеют место при увеличении эффективной концентрации носителей заряда до величин, характерных для типичных металлов. Пионерские работы по плазмонике в полупроводниках пришлось на халькогениды меди в начале 2000-х годов [4–6], хотя соответствующие наночастицы были синтезированы и ранее. Размерный фактор способствует более выраженному проявлению собственной дефектности, переменной стехиометрии, поверхностным эффектам. Сульфиды и селениды меди в наноразмерном состоянии с выраженным плазмонным резонансом были получены как в коллоидной форме, стабилизированные лигандами на поверхности, в тонких пленках, в виде частиц в стеклянной или полимерной матрицах [4–10]. Для них свойственна достаточно широкая нестехиометрия, собственная дефектность кристаллической решетки и существенное влияние внешней среды на свойства полученных наноструктур, что обуславливает изменение концентрации носителей заряда. Полупроводники более широкой химической природы – оксиды, нитриды, элементарные полупроводники (Si, Ge) аналогичным образом (за счет преимущественно анионной дефектности) могут иметь повышенную концентрацию носителей, в результате явление плазмонного резонанса для полупроводников стало достаточно общим и уже нашло многочисленные приложения [11, 12].

В настоящем сообщении рассматриваются плазмонные оптические материалы в виде SiO_2 -стекол с инкорпорированными наночастицами селенида меди [9,10] с целью моделирования их характерного поглощения света за счет плазмонного резонанса. Эти стекла представляют собой вариант наноконпозиционной системы «частицы-матрица», в которой матрица – это аморфное SiO_2 -стекло, синтезированное по золь-гель технологии, а наночастицы – полупроводник селенид меди, стабилизированный в матрице при достаточно низкой концентрации, чтобы было допустимо анализировать взаимодействие света с отдельными частицами. Размер частиц находится в интервале 5–100 нм и может регулироваться условиями формирования материала и концентрацией наночастиц. Химический состав наночастиц может быть описан общей формулой Cu_{2-x}Se , $0 < x < 0,3$, кристаллическая структура близка к кубической низкотемпературной фазе селенида меди (берцелианит) [14, 15]. Оптика стекол с наночастицами селенида меди интересна тем, что в них возможно совместное проявление размерных эффектов полупроводниковых частиц и плазмонного резонанса, а стекла, в отличие от коллоидных наночастиц, стабилизированных лигандами на поверхности, более приемлимы в качестве оптических сред для нелинейной оптики и лазерной техники вследствие высокой механической и оптической прочности. Моделирование оптики плазмонов в них ранее не проводилось, хотя качественно природа плазмонного поглощения понятна и аналогична таковой для частиц халькогенидов меди, синтезированных в коллоидах. Принципиальным является повышенная концентрация носителей заряда, что и является предметом моделирования в настоящей работе.

Для расчета спектров поглощения плазмонных наночастиц используем выражение для коэффициента поглощения, полученное из теории рассеяния Ми для частиц размером меньше длины волны, $R \ll \lambda$ [15]:

$$\alpha = \left(\frac{18\pi C \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \right) \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (1)$$

где ε_1 и ε_2 – действительная и мнимая части диэлектрической функции наночастиц, ε_m – диэлектрическая проницаемость среды, в которой частицы локализованы. ω_p – плазменная частота, определяемая в данной модели концентрацией свободных носителей заряда N ,

$$\omega_p = (Ne^2/\varepsilon_0 m_{ef})^{1/2}, \quad (2)$$

где e – элементарный заряд, ε_0 – диэлектрическая постоянная, m_{ef} – эффективная масса носителей.

В формуле (1) C – объемная концентрация частиц в среде, причем полагается, что она низка, и взаимодействие света происходит с индивидуальными частицами. Последнее условие типично для исследуемых оптических материалов. В рамках теории Друде для плазмонов в наночастицах ε_1 и ε_2 выражаются в следующем виде в зависимости от частоты ($\omega = 2\pi c/\lambda$) с учетом фактора затухания плазмонного резонанса γ :

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}; \quad \varepsilon_2 = \frac{\gamma}{\omega} \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}. \quad (3)$$

В области оптических частот (UV-vis-NIR, $\lambda < 2 \mu\text{м}$) фактор затухания мал, и выражения упрощаются:

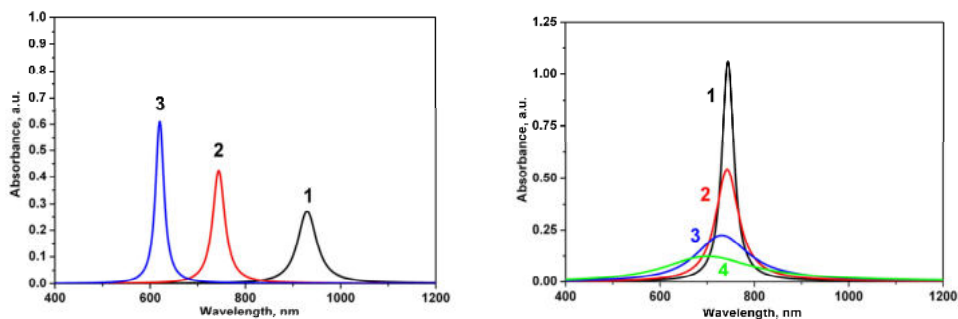
$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}; \quad \varepsilon_2 = \frac{\gamma \omega_p^2}{\omega^3}. \quad (4)$$

Величина ε_∞ в этих формулах представляет собой диэлектрическую проницаемость «неплазмонной» природы данного материала, за которую ответственны межзонное поглощение и взаимодействие света с ионами кристаллической решетки и экспериментально определяется в пределе высоких частот. Для селенида меди ε_∞ имеет значение 11,6 (естественно, имеется зависимость от стехиометрии Cu_xSe , состояния поверхности, методики синтеза и др.; в данной работе будет использовано постоянное значение из источника с обобщенными данными [14]). В дальнейшем можно проследить вклад ε_∞ в конечный результат спектров плазмонного резонанса. Следует заметить, что размерный фактор для спектров поглощения в явном виде не рассматривается в рамках этой модели. В одном из простейших вариантов он может быть учтен модификацией фактора затухания [15]:

$$\gamma = \gamma_{\text{bulk}} + V_f/L, \quad (5)$$

где γ_{bulk} – фактор затухания для массивного вещества, V_f – скорость электронов на поверхности Ферми, L – геометрический фактор, для сферических частиц связан с их радиусом R соотношением $L = 4R/3$.

Таким образом, моделирование спектров поглощения выполняется расчетом по формулам (1, 4), заданием величин плазмонной частоты, связанной с концентрацией носителей заряда и фактора затухания. На рисунке представлена серия рассчитанных спектров поглощения в относительных единицах при разных значениях указанных параметров.



Рассчитанные спектры поглощения для разных величин плазмонной частоты ω_p (слева): (1) $0,8 \cdot 10^{16}$, (2) $1 \cdot 10^{16}$ и (3) $1,2 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ при значении фактора затухания $1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ и для разных величин фактора затухания γ (справа): (1) $1 \cdot 10^{14}$, (2) $2 \cdot 10^{14}$, (3) $5 \cdot 10^{14}$ и (4) $1 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ при $\omega_p = 1 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$

Спектры на рис. 1 показывают, что максимум плазмонного резонанса закономерно смещается в область меньших длин волн при довольно незначительных изменениях ω_p , и при этом заметно увеличивается интенсивность поглощения. Спектр (1) соответствует положению плазмонного резонанса в исследуемых стеклах с наночастицами селенида меди [9, 10]. В то же время эффект фактора затухания также оказывается весьма значительным, несмотря на то, что используемый интервал изменения γ соответствует его относительной малости по сравнению с интервалом частот и ω_p , что оправдывает упрощения, ведущие к формулам (4). Увеличение фактора затухания от 10^{14} до 10^{15} с^{-1} приблизительно на порядок подавляет интенсивность поглощения, приводит к его уширению в несколько раз и небольшому смещению в область меньших длин волн. Типичные экспериментальные спектры стекол с плазмонными наночастицами селенида меди ближе к теоретическому (3) в этой серии. Таким образом, ключевые закономерности в изменении спектров плазмонного резонанса, моделируемые в рамках настоящего подхода по теории Друде, могут служить для интерпретации экспериментальных спектров поглощения плазмонных наночастиц. Исходя из значений плазмонной частоты можно оценить концентрацию носителей заряда, ответственных за генерацию плазмонного резонанса в этих наночастицах по формуле (2), которая оказывается равной $5,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ для спектра (1) на рисунке (слева). Для этого расчета использована эффективная масса носителей (дырок) $0,23 m_e$ [14] (вариация в зависимости от стехиометрии Cu_xSe и условий его получения имеет место в разных источниках). Для наночастиц селенида меди, синтезированных в коллоидах, концентрация носителей заряда также получается порядка $10^{21} - 10^{22} \text{ см}^{-3}$ [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Явление плазмонного резонанса, характерное для наночастиц полупроводников с повышенной концентрацией носителей заряда, моделируется по теории Друде на примере золь-гель стекол с наночастицами селенида меди. Исследовано изменение максимумов плазмонного поглощения в области длин волн 400–1200 нм, которым отвечает изменение основных параметров модели – плазмонной частоты ω_p и факто-

ра затухания γ . Из соответствия с экспериментальными спектрами поглощения указанных стекол концентрация носителей заряда оценивается около $2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, простая модель Друде может описывать принципиальные характеристики оптики плазмонных материалов с наночастицами селенида меди.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках задания 8.2.2.04. подпрограммы «Наноструктура» государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Климов, В.В. Наноплазмоника / В.В. Климов. – Физматлит, Москва, 2010. – 480с.
2. Навотный, Л. Основы нанооптики / Л. Навотный, Б. Хехт Б. - Физматлит, Москва, 2009. – 484 с.
3. Bozhevolnyi, S.I. Quantum Nanoplasmonics / S.I. Bozhevolnyi, L. Martin-Moreno, F. Garcia-Vidal – Springer Int. Publ., Switzerland, 2017. – 330p.
4. Reversible tunability of the near-infrared valence band plasmon resonance in Cu_{2-x}Se nanocrystals / D. Dorfs [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V.133, N29. – P. 11175–11180.
5. Fauchaux, J.A. Plasmon resonances of semiconductor nanocrystals: physical principles and new opportunities / J.A.Fauchaux, A. L. D. Stanton, P. K. Jain // J. Phys. Chem. Lett. – 2014. – V.5, N6. – P. 976–985.
6. Shedding light on vacancy-doped copper chalcogenides: shape-controlled synthesis, optical properties, and modeling of copper telluride nanocrystals with near-infrared plasmon resonances / I. Kriegel [et al.] // ACS Nano. – 2013.- V.7. P. 4367–4377.
7. Compound Copper Chalcogenide Nanocrystals / C.Coughlan [et al.] // Chem. Rev. - 2017. – V.117, N9. –P. 5865–6109.
8. Chen, X. Nanostructured Binary Copper Chalcogenides: Synthesis Strategies and Common Applications / X. Chen [et al.] // Nanoscale. – 2018. – V.10. – P. 15130.
9. Structure and optical properties of Cu_xO - and Cu_xSe -doped sol-gel silica glasses / V.S. Gurin [et al.] // Mater. Sci. Eng. C – 2003. - Vol. 23. - P.1063-1067.
10. Copper and copper selenide nanoparticles in the sol-gel matrices: Structural and optical / V.S. Gurin [et al.] // Mater. Sci. Eng. C. – 2006. – Vol. 26. - P. 952–955.
11. Comin, A. and Manna, L. New materials for tunable plasmonic colloidal nanocrystals / A. Comin, L. Manna // Chem. Soc. Rev. 2014. – V. 43. P. 3957–3975.
12. Impact of surface depletion on the plasmonic properties of doped semiconductor nanocrystals / O. Zandi [et al.] // Nature Mater. – 2018. – V.17. – P.707–717.
13. Glazov, V. M.; Pashinkin, A. S.; Fedorov, V. A. Phase Equilibria in the Cu-Se System. / V.M. Glazov, A.S. Pashinkin, V.A. Fedorov // Inorg. Mater. 2000. – V.36. P. 641–652.
14. Горбачев, В.В. Полупроводниковые соединения $\text{A}_2\text{B}^{\text{VI}}$ / В.В. Горбачев. – Москва: Металлургия, 1980. – 132 с.
15. Петров, Ю.И. Кластеры и малые частицы / В.И. Петров. – Москва: Наука, 1986. – 368с.
16. Correlating carrier density and emergent plasmonic features in Cu_{2-x}Se nanoparticles /L.E. Marbella [et al.] // Nanolett. 2017. – V. 17. - P.2414–2119.