

НАНОМАТЕРИАЛ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЗРАЧНОСТИ

А.С. Шалин^{1,2}, А.С. Кадочкин²

¹Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

²Ульяновский государственный университет

Поступила в редакцию 20.11.2012

Исследованы оптические свойства пространственно упорядоченных нанокомпозитов, состоящих из сферических диэлектрических наночастиц. Представлено аналитическое решение, позволяющее использовать формулы Эйри (метод «мнимой границы») для описания взаимодействия света с упорядоченным нанокомпозитом без усреднения оптических постоянных по объёму. Показано хорошее согласие полученных результатов с точным численным расчетом.

Ключевые слова: метаматериал, наночастица, формулы Эйри, мнимая граница.

ВВЕДЕНИЕ

Большое внимание привлекает в последнее время исследование оптических свойств искусственных материалов, состоящих из различного рода наноразмерных объектов, внедренных в некую матрицу, и получивших в литературе название «метаматериалы» [1–4]. Указанный интерес обусловлен возможностью достижения ряда необычных эффектов, обусловленных композиционной структурой среды, а также спецификой рассеяния света наночастицами. Действительно, за счет варьирования материальных и геометрических параметров системы достигается, например, возможность получения сред с гигантским, сверхмалым либо отрицательным показателем преломления [1,5,6], а также показателем преломления, реальная часть которого близка к единице [7].

Для теоретического описания указанных структур в работах [8,9] применяется обобщенная теория Ми. Хотя решение, предложенное Ми [10], получено для дифракции на одной сфере, оно может быть распространено и на системы из любого количества взаимодействующих частиц, путем введения формализма 3j-символов и символов Клебша-Гордана, позволяющих учесть многократность рассеяния света на нанокластерах [8]. Однако, использование данного подхода не всегда целесообразно. Действительно, взаимодействие частиц является весьма дальнедействующим и требует учета весьма большого количества взаимно влияющих элементов. Вследствие этого, точное решение задачи указанным методом возможно лишь численно и требует больших затрат времени. Подобные же затруднения имеет место в случае применения иных методов, использующих

Шалин Александр Сергеевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Ульяновского отделения ИРЭ РАН, старший научный сотрудник НИТИ. E-mail: shalin_a@rambler.ru

Кадочкин Алексей Сергеевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиофизики и электроники. E-mail: askadochkin@sv.ulsu.ru

прямое решение уравнений Максвелла, как то: метод конечных элементов (FEM) [11], метод конечных временных разностей (FDTD) [12,13], метод связанных диполей (CDA) и пр.

В данной работе нами предлагается аналитический подход к описанию оптических свойств упорядоченных нанокомпозитов, позволяющий представить агрегат из наночастиц произвольной толщины в виде математической бесконечно тонкой границы раздела, обладающей нефренелевскими коэффициентами отражения и пропускания. При этом, для описания оптических свойств системы, становится возможным использовать простые соотношения Эйри для нескольких границ раздела, одна из которых является «мнимой» и характеризует «сжатый» наноагрегат.

1. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим структуру, показанную на рис. 1 и воспользуемся методом интегральных уравнений [14–16]. Поле, создаваемое композитной средой в каждой точке пространства, может быть записано в следующем общем виде:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_I(\mathbf{r}, t) + \int_V \text{rot rot} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}', t - R/c)}{R} dV' + \frac{3}{4\pi} \sum_{j=1}^J \int_V \text{rot rot} \frac{\tilde{\epsilon}_j(\mathbf{r}') - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_j(\mathbf{r}') + 2\tilde{\epsilon}_m} \frac{\mathbf{E}_{j, \text{eff}}(\mathbf{r}', t - R_j/c)}{R_j} dV', \quad (1)$$

где $\mathbf{E}_I(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{0I} \exp(i\mathbf{k}_0 \mathbf{r} - i\omega t)$ – внешняя волна в точке наблюдения \mathbf{r} , \mathbf{k}_0 – волновой вектор. Первый интеграл в правой части определяет поле, создаваемое средой-матрицей с поляризацией \mathbf{P} , пропорциональной падающему на поверхность среды полю, и диэлектрической проницаемостью $\tilde{\epsilon}_m$. При этом $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ – расстояние от точки интегрирования \mathbf{r}' , расположенной внутри среды, до точки наблюдения, V – объем среды, c – скорость света в вакууме, аргумент $(t - R/c)$ характеризует запаздывание со-

может быть легко вычислен [14–16]. В результате получено следующее соотношение:

$$\mathbf{E}_{j\text{ sca}}(\mathbf{R}, t) = \alpha_p \hat{f}_j(R) \mathbf{E}'_{j\text{ eff}}(\mathbf{r}_j, t), \quad (6)$$

где введены обозначения:

$$f_j^\square(R) = \exp(ik_0 R) \left(\frac{2}{R^3} - \frac{2ik_0}{R^2} \right),$$

$$f_j^\perp(R) = \exp(ik_0 R) \left(-\frac{1}{R^3} + \frac{ik_0}{R^2} + \frac{k_0^2}{R} \right),$$

$$\alpha_p = a^3 \frac{\tilde{\epsilon} - 1}{\tilde{\epsilon} + 2}. \quad (7)$$

Очевидно, что если окружающая частицу среда не является вакуумом, величины $\tilde{\epsilon}$ и n в (6) – относительные, а не абсолютные, а также необходима замена $k_0 \rightarrow k_0 \tilde{n}_m$.

Преобразовывая интегральные слагаемые в (3), (4) в соответствии с (6)–(7), получим следующую систему уравнений для полей:

$$\mathbf{E}'_{i\text{ eff}}(\mathbf{r}_i, t) = \alpha_p \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} \hat{f}_j(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \mathbf{E}'_{j\text{ eff}}(\mathbf{r}_j, t) + \left[\hat{R}_{21} \mathbf{E}_m(0, t) + \hat{T}_{12} \mathbf{E}_l(0, t) \right]_{\left(t - \frac{(\mathbf{k}_0 \mathbf{r}_i) \tilde{n}_m}{k_0 c} \right)}, \quad (8)$$

$$\mathbf{E}_m(0, t) = \alpha_p \sum_{j=1}^{\infty} \hat{f}_j(|\mathbf{r}_j|) \mathbf{E}'_{j\text{ eff}}(\mathbf{r}_j, t). \quad (9)$$

Прямое вычисление $\mathbf{E}'_{i\text{ eff}}$ из системы уравнений (6)–(9) не представляется возможным, поскольку, ввиду наличия в (7) членов, пропорциональных $1/R$, взаимное поляризующее влияние частиц является дальнедействующим [18,19]. В связи с этим, предлагается использовать метод послойного расчета полей в нанокompозите, заключающийся в разделении конечного по толщине агрегата на $S + 1$ взаимодействующих монослоев [15] (см. рис. 1).

Расположим систему координат таким образом, чтобы центр рассматриваемой i -й наночастицы имел координаты $\boldsymbol{\delta} + \eta \Delta = (0, 0, -\delta - \eta \Delta)$, где $\boldsymbol{\delta}$ – расстояние от поверхности до плоскости, проходящей через центры наночастиц первого слоя, Δ – расстояние между слоями (рис. 1). При этом система уравнений (8)–(9) примет вид:

$$\mathbf{E}'_{\eta} = \alpha_p \mathbf{E}'_{\eta} \hat{A}_{p\eta} + \sum_{\substack{k=0 \\ k \neq \eta}}^S \alpha_p \mathbf{E}'_k \hat{C}_p^\pm((\eta - k)\Delta) + \left[\hat{R}_{21} \mathbf{E}_m(0, t) + \hat{T}_{12} \mathbf{E}_l(0, t) \right]_{\left(t - \frac{\mathbf{k}_0(\boldsymbol{\delta} + \eta \Delta) \tilde{n}_m}{k_0 c} \right)}, \quad (10)$$

$$\mathbf{E}_m(0, t) = \alpha_p \sum_{k=0}^S \mathbf{E}'_k \hat{C}_p^+(-\boldsymbol{\delta} - k\Delta), \quad (11)$$

где индексы k, η соответствуют номеру слоя. Первому слою присвоен номер 0, а также учтено, что, так как все кластеры в пределах одного слоя находятся в равных условиях, выполняется равенство: $|\mathbf{E}'_{m\text{ eff}}| = |\mathbf{E}'_{j\eta\text{ eff}}| = |\mathbf{E}'_{\eta}|$. Разность фаз $\mathbf{E}'_{m\eta}$ и $\mathbf{E}'_{j\eta}$ учтем в соответствии с принципом трансляционной симметрии [20, 21], согласно которому напряженность поля, падающего на слой из наночастиц, удовлетворяет условию:

$$\mathbf{E}_{inc}(\mathbf{r}_j) = \mathbf{E}_{inc}(0) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_j),$$

где $j = 1, 2 \dots \infty$, а вектор $\mathbf{q} = (q_x, q_y, 0)$, где $q_x = k_0 \sin\theta_l \cos\varphi$, $q_y = k_0 \sin\theta_l \sin\varphi$, θ_l – угол падения, φ – угол между координатной осью x и плоскостью падения.

В выражениях (10)–(11) введены следующие обозначения:

$$\hat{A}_{p\eta} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} \hat{f}_j(|\mathbf{r}_{j\eta} - \boldsymbol{\delta} - \eta \Delta|) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_{j\eta}) \quad (12)$$

– решеточная сумма, описывающая поле, создаваемое наночастицами η -го слоя в центре принадлежащей ему i -й частицы; $\mathbf{r}_{j\eta}$ – радиус-вектор j -й частицы η -го слоя,

$$\hat{C}_p^\pm((\eta - k)\Delta) = \sum_{j=1}^{\infty} \hat{f}_j(|\boldsymbol{\delta} + \eta \Delta - \mathbf{r}_{jk}|) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_{jk}). \quad (13)$$

– решеточная сумма, описывающая поле, создаваемое k -м слоем в i -й частице η -го слоя. При этом \hat{C}_p^+ имеет место при $k > \eta$ (поле излучается в положительном направлении оси z , аргумент $\hat{C}_p^\pm((\eta - k)\Delta)$ – положительный вектор), а \hat{C}_p^- – при $k < \eta$ (поле излучается в отрицательном направлении оси z , аргумент $\hat{C}_p^\pm((\eta - k)\Delta)$ – отрицательный вектор). Вычисление решеточных сумм вида (12) и (13) проделано нами ранее [14–16] и здесь приводиться не будет. Отметим, что учет ненулевых затухающих гармоник в сумме \hat{C}_p^\pm необходим лишь в случае больших значений постоянных решетки, малых радиусов частиц либо больших длин волн [14–16], поэтому можно записать следующее выражение для \hat{C}_p^\pm :

$$\hat{C}_p^\pm(\mathbf{r}) = C_n \exp(\mp i\mathbf{k}_0 \mathbf{r} \tilde{n}_m),$$

$$C_n = \frac{\mathbf{E}_l}{|\mathbf{E}_l|} \cdot \frac{2\pi(ik_0 \tilde{n}_m)^2}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| (ik_{0z} \tilde{n}_m)}. \quad (14)$$

где k_{0z} – z -компонента волнового вектора, $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ – направляющие векторы решетки слоя. С учетом (14) выражение (5) легко привести к виду:

$$\hat{r} = \frac{\mathbf{E}_r(0, t)}{\mathbf{E}_I(0, t)} = \frac{\hat{R}_{12} + \hat{R}_{nc} \exp\{2i\tilde{n}_m(\mathbf{k}_0\delta)\}}{1 - \hat{R}_{21}\hat{R}_{nc} \exp\{2i\tilde{n}_m(\mathbf{k}_0\delta)\}}, \quad (15)$$

что в точности соответствует виду коэффициента отражения Эйри для пленки, расположенной на поверхности подстилающей среды, причем

$$\hat{R}_{nc} = \alpha_p \sum_{k=0}^S C_n \exp(i\mathbf{k}_0(k\Delta)\tilde{n}_m) \frac{\mathbf{E}'_{knc}}{\mathbf{E}_I(0, t)}$$

– тензор нефренелевских коэффициентов отражения ансамбля наночастиц, равный отношению напряженности поля, создаваемого им на своей верхней границе, к напряженности поля падающей волны. Следует отметить, что \mathbf{E}'_{knc} – напряженность эффективного поля в k -м слое в отсутствие границы раздела, которая определяется решением укороченной системы уравнений (10)–(11):

$$\begin{aligned} \mathbf{E}'_{\eta nc} &= \mathbf{E}_I(0, t) + \alpha_p \mathbf{E}'_{\eta nc} \hat{A}_{p\eta} + \\ &+ \sum_{\substack{k=0, \\ k \neq \eta}}^S \alpha_p \mathbf{E}'_{knc} \hat{C}_p^{\pm}((\eta - k)\Delta). \end{aligned} \quad (16)$$

Аналогично записывается коэффициент пропускания системы, описывающий полное поле, прошедшее в среду-матрицу:

$$\hat{t} = \frac{\mathbf{E}_t(\delta + S\Delta, t)}{\mathbf{E}_I(0, t)} = \frac{\hat{T}_{12}\hat{T}_{nc} \exp\{i\tilde{n}_m(\mathbf{k}_0\delta)\}}{1 - \hat{R}_{21}\hat{R}_{nc} \exp\{2i\tilde{n}_m(\mathbf{k}_0\delta)\}}, \quad (17)$$

где тензор нефренелевских коэффициентов пропускания наноагрегата

$$\hat{T}_{nc} = \exp\{iS(\mathbf{k}_0\Delta)\} + \hat{R}_{nc}$$

равен отношению напряженности поля, созданного агрегатом наночастиц на своей нижней границе, к напряженности падающего поля.

Таким образом, упорядоченный наноагрегат, внедренный в среду-носитель, может быть трактован как некая мнимая граница раздела двух сред, бесконечно тонкая и обладающая сложными нефренелевскими коэффициентами отражения и пропускания. Другими словами, рассматриваемая система может быть представлена в виде пленки, толщиной δ (расстояние от поверхности среды-матрицы до мнимой границы), расположенной на поверхности полубесконечной подстилающей среды, хотя в действительности и пленка, и подложка состоят из одного и того же материала и, соответственно, обладают одинаковым показателем преломления. Следует отметить, что ранее [22] предпринимались попыт-

ки трактовать слой наночастиц (либо упорядоченный агрегат из нескольких слоев) как пленку конечной толщины с неким эффективным показателем преломления. Однако, ввиду отсутствия четких границ слоя, которые можно было бы считать границами данной пленки, толщина последней определяется в различных источниках по-разному. Данное затруднение легко понять, если представить монослой не из сферических частиц, а из неких мицеллярных нанообразований, представляющих собой ядро, покрытое иглообразными наростами. При этом неочевидно, что следует понимать под толщиной данной гетерогенной пленки: следует ли ее определить как диаметр ядра либо необходимо включить в пленку также и мицеллярные «иглы». Поскольку от того, как выбраны границы композитной пленки, зависит фактор заполнения ее наночастицами, эффективный показатель преломления является функцией толщины, что влияет на результирующие расчетные оптические характеристики системы.

В рамках рассматриваемого формализма указанные затруднения отсутствуют, поскольку понятия толщины гетерогенной пленки, представляющей собой слой наночастиц, а также ее эффективного показателя преломления теряют смысл. Выражения (15), (17) весьма удобны, поскольку позволяют, единожды рассчитав эффективные поля в наноагрегате из простой системы алгебраических уравнений (16), использовать хорошо проработанный в классической оптике многослойных покрытий формализм Эйри для решения более сложных задач, касающихся исследования электродинамических свойств трехмерных многоуровневых композитных образований как в полубесконечных, так и в слоистых средах. Отметим, что если композит внедрен в пленку конечной толщины, выражения (15), (17) необходимо преобразовать в формулы Эйри для трех границ раздела.

3. СРАВНЕНИЕ С ТОЧНЫМ ЧИСЛЕННЫМ РАСЧЕТОМ

Предложенный подход апробируем сравнением с точным численным решением уравнений Максвелла методом конечных элементов. На рис. 2 показаны расчетные спектральные зависимости коэффициента отражения двух стеклянных пленок, в каждую из которых внедрены три упорядоченных монослоя наночастиц. Очевидно, что полученные результаты находятся в хорошем согласии со строгим решением, что подтверждает применимость и точность предложенного метода моделирования оптических свойств нанокompозитных пленок. Более того, поскольку в рамках метода конечных элементов нановключения

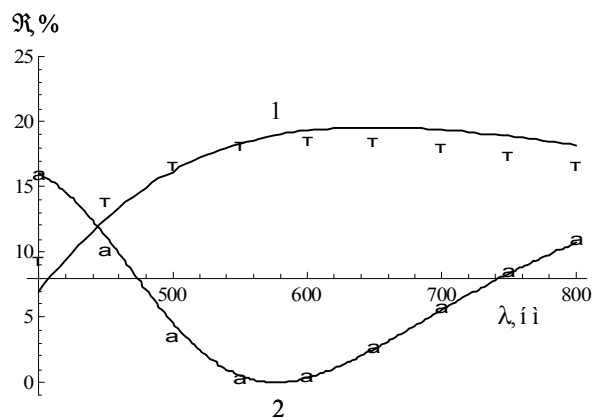


Рис. 2. Спектр отражения пленки с тремя слоями наночастиц. Точками показаны результаты численного решения, сплошной линией – расчет в рамках предлагаемого метода.

Параметры системы: 1 – толщина пленки

$$h = 100 \text{ нм}, a = 10 \text{ нм}, |a_{1,2}| = 3a, \Delta = 4a; 2 -$$

$$h = 180 \text{ нм}, a = 15 \text{ нм}, |a_{1,2}| = 4a, \Delta = 5a.$$

Среда-матрица – стекло: $\tilde{n}_m = 1.5$, показатель преломления наночастиц $n = 2.5$

характеризуются не микроскопическими величинами, как это имеет место в уравнении (1), а макроскопической диэлектрической проницаемостью материала, из которого они состоят, согласие расчетных данных также подтверждает верность соответствующего преобразования (6), (7), позволяющего перейти к макроскопическому описанию как диэлектрических, так и проводящих наночастиц.

Следует отметить, что межчастичное расстояние в рассмотренных упорядоченных агрегатах таково (см. подпись к рис. 2), что в разложении рассеянного частицами поля (7) существенную роль играют члены, пропорциональные ik_0 / R^2 и $1 / R^3$, а также запаздывающее электродинамическое взаимодействие, которые, как следует представленных на рис. 2 результатов, адекватно учитываются в рамках предлагаемой модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе были исследованы оптические свойства упорядоченных нанонагрегатов из сферических диэлектрических наночастиц. Предложен аналитический метод «мнимой границы» для вычисления оптических параметров нанокompозитных систем. Показано, что подобные структуры могут быть описаны формулами Эйри, применяемыми обычно для расчёта характеристик многослойных систем и покрытий. Рассматриваемый агрегат из наночастиц играет роль мнимой границы бесконечно малой

толщины со специфическими нефренелевскими коэффициентами отражения и пропускания, в которых учитывается взаимодействие частиц друг с другом и с материалом матрицы. Рассматриваемый метод «мнимой границы» не требует усреднения оптических констант по объёму нанонагрегата (гомогенизации) и является микроскопическим. Показано хорошее согласие расчетных оптических характеристик системы с результатами применения точного численного метода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 12-02-97036-р_поволжье_a; № 12-02-31423-мол_a, а также при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Кадры» 2012–2013 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shalaev V.M., Cai W., Chettiar U.K., Yuan H.-K., Sarychev A.K., Drachev V.P., and Kildishev A.V. Negative index of refraction in optical metamaterials. *Opt. Lett.* 2005. 30. 3356–3358.
2. Smith D.R. and Pendry J.B. Homogenization of Metamaterials by Field Averaging // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2006. 23. 391–403.
3. Agranovich V.M., Shen Y.R., Baughman R.H., and Zakhidov A.A. Linear and nonlinear wave propagation in negative refraction metamaterials // *Phys. Rev. B.* 2004. 69. 165112.
4. O.N. Gadomskii and A. S. Shalin // *J. Exp. Theor. Phys.* 105, 761 (2007).
5. Grigorenko N., Geim A. K., Gleeson H. F., and Zhang Y. Nanofabricated media with negative permeability at visible frequencies // *Nature.* 2005. 438. 335–338.
6. Experimental demonstration of Near-Infrared Negative-Index Metamaterials / S. Zhang, W. Fan, N.C. Panoiu, K.J. Malloy, R.M. Osgood, and S.R.J. Brueck // *Phys. Rev. Lett.* 2005. 95. 137404.
7. Very low-refractive-index optical thin films consisting of an array of SiO₂ nanorods / J.-Q. Xi, J. K. Kim, E. F. Schubert, D. Ye, T. M. Lu, S.-Y. Lin, and J. S. Juneja. // *Opt. Lett.* 2006. 31. 601–603.
8. Mishchenko M.I., Travis L.D., Lacis A.A. Scattering, absorption and emission of light by small particles. Cambridge: Cambridge University Press, 2002. 457 p.
9. Haarmans M.T., Bedeaux D. The polarizability and the optical properties of lattices and random distributions of small metal spheres on a substrate. *Thin Solid Films.* 1993. 224. 117–131.
10. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen // *Ann. Phys.* 1908. 25. 377.
11. Arfken G.B., Weber H.J. *Mathematical Methods for Physicists.* New York: Academic Press, 1995. 1195 p.
12. Taflove A., Hagness S.C. *Computational Electrodynamics: The Finite-difference Time-Domain Method.* – Boston: Artech House, 2000. 886 p.
13. Prather D.W., Shi S. Formulation and application of the finite-difference time-domain method for the analysis of axially symmetric diffractive optical elements // *J. Opt. Soc. Am. A.* 1999. 16. 1131–1142.
14. Shalin A.S., Moiseev S.G. // *Opt. Spectrosc.* 2009. V.106. P. 916.

15. *Shalin A.S.* // J. Commun. Technol. Electron. 2009. V. 54. P. 699.
16. *Shalin A.S.* // Progress in Electromagnetic Research B. 2011. V. 31. P. 45.
17. *Борн М. Вольф Э.* Основы оптики. Москва: Наука, 1973. 720 с.
18. *Борн К., Хаффмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. Москва: Мир, 1986. 664 с.
19. *Mishchenko M.I., Travis L.D., and Lacis A.A.* Scattering, Absorption and Emission of Light by Small Particles. Cambridge: Cambridge University Press, 2002. 351 p.
20. *Wijers M.J. and Poppe G.P.M.* Microscopic treatment of the angular dependence of surface induced optical anisotropy // Phys. Rev. B. 1992. 46. 7605–7620.
21. *Poppe G.P.M., Wijers C.M.J. and Silfhout A.* IR spectroscopy of CO physisorbed on NaCl(100) // Microscopic treatment. Phys. Rev. B. 1991. 44. 7917–7929.
22. *Milton G.W.* The Theory of Composites. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. 420 p.

HIGH TRANSPARENCY NANOMATERIAL

© 2012 A.S. Shalin^{1,2}, A.S. Kadochkin²

¹Ul'yanovsk Branch of Institute of Radio Engineering and Electronics
named after V.A. Kotel'nikov of RAS

²Ul'yanovsk State University

Optical properties of spatially ordered nanocomposites consisting of spherical dielectric nanoparticles have been investigated. We proposed an analytical solution allowing us to use simple Airy formulas (“imaginary boundary” method) to describe interaction of a light with an ordered nanostructure without averaging of optical constants over the volume. It has been shown a good agreement between the results obtained with the exact numerical calculations

Keywords: metamaterial, Airy formulae, imaginary boundary.

Alexandr Shalin, Candidate of Physics and Mathematics, Senior Research Fellow at the Ul'yanovsk Branch of IRE RAS, Senior Research Fellow at the Technological Institute.

E mail: shalin_a@rambler.ru

Alexey Kadochkin, Candidate of Physics and Mathematics, Senior Research Fellow at the Technological Institute.

E mail: askadochkin@sv.su.ru