

АНТИОТРАЖАЮЩЕЕ ПОКРЫТИЕ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

© 2013 С.Г. Моисеев^{1,2}, М.С. Явтушенко¹, И.О. Явтушенко¹, А.В. Жуков¹¹ Ульяновский государственный университет² Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН

Поступила в редакцию 21.06.2013

Предложен дизайн светопоглощающего композитного покрытия на основе диэлектрической матрицы и металлических наночастиц сферической формы. Отражательная способность покрытия снижена за счет согласования оптических характеристик нанокompозитной структуры и окружающей среды. Ключевые слова: антиотражающее покрытие, плазмонный нанокompозит, модель эффективной среды, оптика анизотропных сред.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие нанотехнологии привело к взрыво-подобному росту интереса исследователей (как теоретиков, так и экспериментаторов) к проблеме разработки более совершенных функциональных покрытий и структур, предназначенных для управления электромагнитными волнами. Предметом исследований стали структуры, позволяющие скрывать объекты от электромагнитного излучения [1, 2], фильтры [3], просветляющие покрытия [4], “суперлинзы” [5], электромагнитные “черные дыры” [6]. В солнечной энергетике, а также в других отраслях техники востребованы светопоглощающие (антиотражающие) покрытия, применяемые, например, для устранения паразитного переотражения и повышения эффективности фототермального преобразования. Получены высокоэффективные светопоглощающие покрытия на основе углеродных нанотрубок [7], наноструктурированных металлических пленок [8]. В настоящей работе исследована возможность изготовления антиотражающего (светопоглощающего) покрытия на основе гетерогенного композитного материала с металлическими наночастицами. Наличие диссипативной подсистемы - металлических частиц с плазмонным резонансом в видимой области спектра - позволяет контролировать спектральные свойства и эффективность поглощения света за счет варьирования концент-

рации и формы наночастиц. Рассмотрен случай нанокompозита с одинаково ориентированными наночастицами в форме сплюснутых сферидов одинакового размера.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Одинаково ориентированные включения задают выделенное направление в композите - ось текстуры. В силу симметрии подобный композит обладает свойством двулучепреломляющего материала с оптической осью, совпадающей с осью текстуры. Свойства подобного нанокompозита характеризуется тензором эффективной диэлектрической проницаемости следующего вида:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_o & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_e & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_e \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где главные значения представлены величинами ε_e и ε_o , отвечающими продольной и поперечной поляризации света относительно оси текстуры композита, то есть необыкновенному и обыкновенному лучам. В рамках модели эффективной среды Максвелла-Гарнета для композита с изотропной матрицей можно записать [9,10]:

$$\varepsilon_e = \frac{\varepsilon_m + (g_{\parallel} \varepsilon_{p\parallel} - \varepsilon_m) \eta}{1 + (g_{\parallel} \varepsilon_m - 1) \eta},$$

$$\varepsilon_o = \frac{\varepsilon_m + (g_{\perp} \varepsilon_{p\perp} - \varepsilon_m) \eta}{1 + (g_{\perp} \varepsilon_m - 1) \eta}, \quad (2)$$

где ε_m и ε_p - диэлектрические проницаемости матрицы и включений, η - объемная доля включений,

$$g_{\parallel} = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_{\parallel} (\varepsilon_{p\parallel} - \varepsilon_m)},$$

Моисеев Сергей Геннадьевич, кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник.

E-mail: serg-moiseev@yandex.ru

Явтушенко Марина Сергеевна, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель.

E-mail: myavtushenko@mail.ru

Явтушенко Игорь Олегович, кандидат физико-математических наук, доцент. E-mail: yavigor@mail.ru

Жуков Андрей Викторович, кандидат физико-математических наук, доцент. E-mail: zhukovAV@ulsu.ru

$$\mathbf{g}_\perp = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_\perp (\varepsilon_{p\perp} - \varepsilon_m)}. \quad (3)$$

Предполагается, что матрица наноконпози- та представлена непоглощающей средой с пока- зателем преломления $n_m = \sqrt{\varepsilon_m} \in \mathfrak{R}$. В настоя- щей работе диэлектрическая функция металли- ческой наночастицы рассматривается с учетом ограничения длины свободного пробега электро- на из-за его столкновений с поверхностью час- тички [11], поэтому диэлектрические проницае- мости частиц несферической формы для продоль- ной $\varepsilon_{p\parallel}$ и поперечной $\varepsilon_{p\perp}$ поляризации могут отличаться, что учтено в выражениях (3). Фак- торы деполяризации L для поля, направленного параллельно или перпендикулярно полярной оси сфероида, в длинноволновом приближении рас- считываются по формулам

$$L_\parallel = \frac{1}{1 - \xi^2} \left(1 - \xi \frac{\arcsin \sqrt{1 - \xi^2}}{\sqrt{1 - \xi^2}} \right),$$

$$L_\perp = (1 - L_\parallel) / 2, \quad (4)$$

где o есть отношение длин полярной a и эквато- риальной b полуосей сфероида: случай $\xi < 1$ со- ответствует сплюснутому сфероиду (диску), $\xi > 1$ – вытянутому, $\xi = 1$ – шару. Заметим, что компоненты (2) тензора эффективной диэлект- рической проницаемости наноконпозиата зависят от аспектного отношения o частицы.

В рамках приближения эффективной среды отражательная и пропускная способности композитного слоя могут быть рассчитаны на осно- ве уравнений оптики слоистых сред. Пусть ани- зотропная наноконпозиатная пленка толщиной h , характеризуемая комплексными показателями преломления обыкновенного и необыкновенно- го лучей $\tilde{n}_o = \sqrt{\varepsilon_o}$ и $\tilde{n}_e = \sqrt{\varepsilon_e}$, разделяет две по- лубесконечные однородные изотропные среды с показателями преломления n_1 и n_2 . Для опре- деленности рассмотрим случай, когда ось тексту- ры наноконпозиата направлена перпендикуляр- но границам раздела сред. Для нормального па- дения света отражательная и пропускная способности такой пленки не зависят от поляри- зации падающей световой волны.

Если падающая волна во внешней среде с по- кажателем преломления n_1 обладает либо p -, либо s -поляризацией, то в силу симметрии рас- сматриваемой структуры волны, возбужденные в одноосной пленке и в подложке будут иметь ту же самую, т.е. p - или s -поляризацию. Полные ам- плитудные коэффициенты отражения и пропус- кания анизотропного слоя, выраженные через френелевские коэффициенты отражения ($r_{1p,s}, r_{2p,s}$) и пропускания ($t_{1p,s}, t_{2p,s}$) на грани-

цах среда – пленка – подложка и изменение фазы ($\beta_{p,s}$), претерпеваемой волной при прохождении через пленку, для p - и s -поляризации имеют сле- дующий вид [12]:

$$r_p = \frac{r_{1p} + r_{2p} \exp(-i2\beta_p)}{1 + r_{1p} r_{2p} \exp(-i2\beta_p)},$$

$$r_s = \frac{r_{1s} + r_{2s} \exp(-i2\beta_s)}{1 + r_{1s} r_{2s} \exp(-i2\beta_s)}, \quad (5)$$

$$t_p = \frac{t_{1p} t_{2p} \exp(-i\beta_p)}{1 + r_{1p} r_{2p} \exp(-i2\beta_p)},$$

$$t_s = \frac{t_{1s} t_{2s} \exp(-i\beta_s)}{1 + r_{1s} r_{2s} \exp(-i2\beta_s)}, \quad (6)$$

где изменение фазы, отличающееся для p - и s -по- ляризации, определяется выражениями

$$\beta_p = 2\pi \frac{h}{\lambda} \frac{\tilde{n}_o}{\tilde{n}_e} \sqrt{\tilde{n}_e^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_1},$$

$$\beta_s = 2\pi \frac{h}{\lambda} \sqrt{\tilde{n}_o^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_1}, \quad (7)$$

а френелевские коэффициенты определяются формулами

$$r_{1p} = \frac{\tilde{n}_o \tilde{n}_e \cos \varphi_1 - n_1 \sqrt{\tilde{n}_e^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_1}}{\tilde{n}_o \tilde{n}_e \cos \varphi_1 + n_1 \sqrt{\tilde{n}_e^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_1}},$$

$$r_{1s} = \frac{n_1 \cos \varphi_1 - \sqrt{\tilde{n}_o^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_1}}{n_1 \cos \varphi_1 + \sqrt{\tilde{n}_o^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_1}}, \quad (8)$$

$$r_{2p} = \frac{n_2 \sqrt{\tilde{n}_e^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_1} - \tilde{n}_o \tilde{n}_e \cos \varphi_2}{\tilde{n}_o \tilde{n}_e \cos \varphi_2 + n_2 \sqrt{\tilde{n}_e^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_1}},$$

$$r_{2s} = -\frac{n_2 \cos \varphi_2 - \sqrt{\tilde{n}_o^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_1}}{n_2 \cos \varphi_2 + \sqrt{\tilde{n}_o^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_1}}, \quad (9)$$

$$t_{1p} = \frac{2n_1 \cos \varphi_1 \sqrt{\tilde{n}_e^4 - (\tilde{n}_e^2 - \tilde{n}_o^2) n_1^2 \sin^2 \varphi_1}}{\tilde{n}_e (\tilde{n}_o \tilde{n}_e \cos \varphi_1 + n_1 \sqrt{\tilde{n}_e^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_1})},$$

$$t_{1s} = \frac{2n_1 \cos \varphi_1}{n_1 \cos \varphi_1 + \sqrt{\tilde{n}_o^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_1}}, \quad (10)$$

$$t_{2p} = \frac{2\tilde{n}_o \tilde{n}_e \sqrt{\tilde{n}_e^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_1}}{(\tilde{n}_o \tilde{n}_e \cos \varphi_2 + n_2 \sqrt{\tilde{n}_e^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_1}) \sqrt{\tilde{n}_e^4 - (\tilde{n}_e^2 - \tilde{n}_o^2) n_1^2 \sin^2 \varphi_1}},$$

$$t_{2s} = \frac{2\sqrt{\tilde{n}_o^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_1}}{n_2 \cos \varphi_2 + \sqrt{\tilde{n}_o^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_2}}. \quad (11)$$

Угол падения φ_1 и угол преломления в подложке φ_2 связаны законом Снеллиуса $n_1 \sin \varphi_1 = n_2 \sin \varphi_2$. Отражательная R и пропускная T способности слоя рассчитываются с помощью (5)-(11) по формулам

$$R_{p,s} = |r_{p,s}|^2, \quad T_{p,s} = \frac{n_2 \cos \varphi_2}{n_1 \cos \varphi_1} |t_{p,s}|^2. \quad (12)$$

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНОГО ПОКРЫТИЯ

Принцип действия рассматриваемого светопоглощающего покрытия заключается в следующем: падающий световой луч разделяется на передней поверхности на отраженный и преломленный; преломленный луч поглощается в толще нанокompозитного слоя; интенсивность отраженного луча максимально ослабляется за счет согласования оптических характеристик окружающей среды и слоя. В данном случае нанокompозитный слой является неинтерференционным покрытием, интенсивность отраженного луча не зависит от свойств подстилающей среды и не изменяется при увеличении толщины покрытия.

Проведем оценку необходимых параметров светопоглощающего покрытия, ограничившись для упрощения анализа случаем нормального падения света. В неинтерференционном антиотражающем покрытии световой луч испытывает однократное отражение, поэтому расчет отражательной способности может быть проведен на основе френелевской формулы

$$R = \left| \frac{n_1 - \tilde{n}}{n_1 + \tilde{n}} \right|^2 = \frac{(n_1 - n)^2 + k^2}{(n_1 + n)^2 + k^2}, \quad \text{где } \tilde{n} = n + ik$$

есть комплексный показатель преломления покрытия (в рассматриваемом случае он отвечает обыкновенной волне). Из нее следует, что условию полного погашения отражения $R = 0$ при $k \neq 0$ невозможно удовлетворить ни при каких действительных n и n_1 . Поэтому вместо полного отсутствия отражения потребуем его существенного ослабления:

$$\frac{(n_1 - n)^2 + k^2}{(n_1 + n)^2 + k^2} \ll 1. \quad (13)$$

Неравенство (13) удовлетворяется при

$$n \approx n_1, \quad (14)$$

и

$$k \ll n_1 + n.$$

Принимая во внимание условие (14), требование к коэффициенту экстинкции покрытия запишем в следующем виде:

$$k \ll n_1. \quad (15)$$

Действительно, при выполнении условий (14), (15) отражение от покрытия будет существенно ослаблено:

$$R \approx \frac{k^2}{4n_1^2} \ll 1. \quad (16)$$

Отражательная способность тем меньше, чем меньше коэффициент экстинкции светопоглощающего покрытия.

Обратим внимание на второе важное условие: преломленный луч должен быть поглощен покрытием. Несложный расчет показывает, что пленка толщиной

$$h \geq \frac{\lambda}{3k} \quad (17)$$

ослабляет интенсивность волны, прошедшей через ее толщу дважды (от границы раздела с окружающей средой до поверхности подложки и обратно), более чем в 10^4 раз, что вполне достаточно для достижения поставленной цели. Согласно неравенству (17), для оптического диапазона толщина пленки с коэффициентом экстинкции $k < 0.1$ должна быть не менее одного микрометра.

Наиболее интересным с прикладной точки зрения является случай, когда световой луч падает из воздуха (показатель преломления $n_1 = 1$). Этот же случай оказывается и наиболее проблемным для реализации, так как для $n_1 = 1$ в оптическом диапазоне практически невозможно удовлетворить условиям (14), (15) при использовании природных материалов. Однако это затруднение преодолевается при использовании плазмонного нанокompозитного материала [4, 13].

Исследуем условия наблюдения единичного эффективного показателя преломления. Для фиксированного $n = 1$ действительная и мнимая части соотношений (2) образуют систему уравнений, результат решения которой зависит от величины объемной доли включений: при относительно малых z решений может не существовать, а в других случаях системе удовлетворяют одно или два значения коэффициента экстинкции k (в целях настоящего исследования выбирается меньшее из возможных значений k). Условия формирования единичного эффективного показателя преломления для нанокompозита с включениями вытянутой формы представлены в виде графиков на рис. 1. В качестве включений рассмотрены частицы серебра, поскольку серебро имеет наименьший коэффициент экстинкции в оптической области спектра. Расчеты диэлектрической функции серебряных частиц выполне-

ны с учетом размерной коррекции [14,15]. Табличные данные для серебра приведены в работе [16].

На рис. 1 каждой длине волны λ отвечает значение $\eta^{(1)}$, при котором наноккомпозит имеет единичный показатель преломления при минимально возможном коэффициенте экстинкции $k^{(1)}$. Минимальному $k^{(1)}$ отвечает абсолютный минимум отражательной способности. Из представленных зависимостей видно, что величина $n \approx 1$ может достигаться при коэффициенте экстинкции $k^{(1)} < 0.1$, чему соответствует довольно низкое значение отражательной способности $R < 0.25\%$. Абсолютный минимум R достигается вблизи длины волны $\lambda = 450$ нм при $\eta \approx 0.1$.

Представленные на рис. 1. зависимости позволяют определить концентрацию включений и длину волны, на которой наноккомпозит будет светопоглощающим при наименьшей отражательной способности. Например, для рассматриваемого случая $\xi = 1/7$ оптимальным является значение $\eta = 0.07$, если необходимо получить антиотражающее покрытие для длин волн вблизи $\lambda = 500$ нм. Если объемная доля будет отличаться от указанного значения, это приведет к увеличению отражательной способности на заданной длине волны.

Изменение объемной доли включений приводит к смещению длины волны, отвечающей минимуму отражения: уменьшение концентрации включений смещает оптимальную длину волны в область более длинных волн, и наоборот. При изменении формы частиц сдвигается частота плазмонного резонанса наночастиц и, соответственно, смещается спектральная об-

ласть, в которой формируется единичный показатель преломления. Таким образом, варьируя структурные параметры наноккомпозита, можно контролировать его спектральные характеристики.

На рис. 2 представлена зависимость отражательной способности наноккомпозитного покрытия от длины волны и угла падения света. Эффект слабопоглощающего покрытия наблюдается в коротковолновой части видимой области спектра вблизи длины волны $\lambda = 500$ нм. В этой области спектра эффективный показатель преломления близок к вакуумному и выполняется условие (15). С увеличением угла падения отражательная способность монотонно растет для s -поляризованного света. Для p -поляризации угловая зависимость имеет минимум, обусловленный эффектом Брюстера, что положительно сказывается на антиотражающих свойствах покрытия.

В силу симметрии структуры для s -поляризации в композитном слое формируется только обыкновенный луч, при этом оптические характеристики слоя обусловлены только поперечным (по отношению к полярной оси сфероидов) плазмонным резонансом. Для p -поляризации при любом угле падения, отличном от 0, в композитном слое формируются обыкновенный и необыкновенный лучи, возбуждаются как поперечный, так и продольный резонансы. Частота продольного плазмонного резонанса сильно смещена в коротковолновую область (находится вне пределов видимой области), поэтому он практически не влияет на угловую и спектральную зависимости отражательной способности.

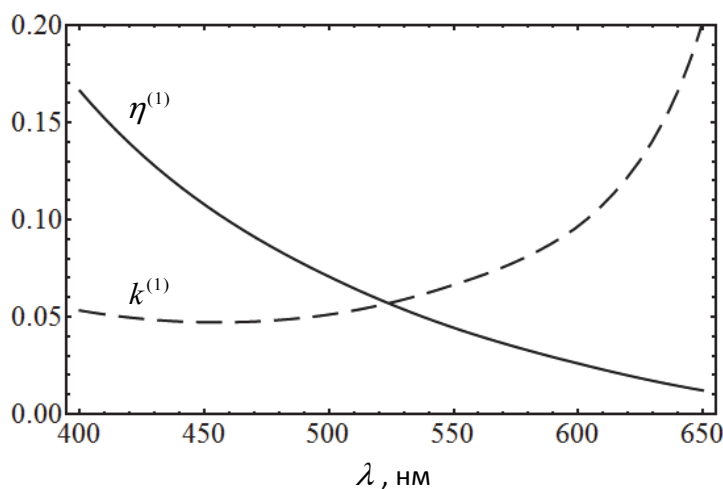


Рис. 1. Наименьшие значения эффективного коэффициента экстинкции $k^{(1)}$ (штриховая линия), достигаемые при объемной доле включений $\eta^{(1)}$ (сплошная линия), в наноккомпозитной среде с единичным эффективным показателем преломления. Серебряные включения имеют форму сплюснутых сфероидов. Вектор электрического поля световой волны направлен перпендикулярно оси текстуры композита (случай обыкновенной волны). Параметры расчета: $n_m = 1.5$, $\xi = 1/7$

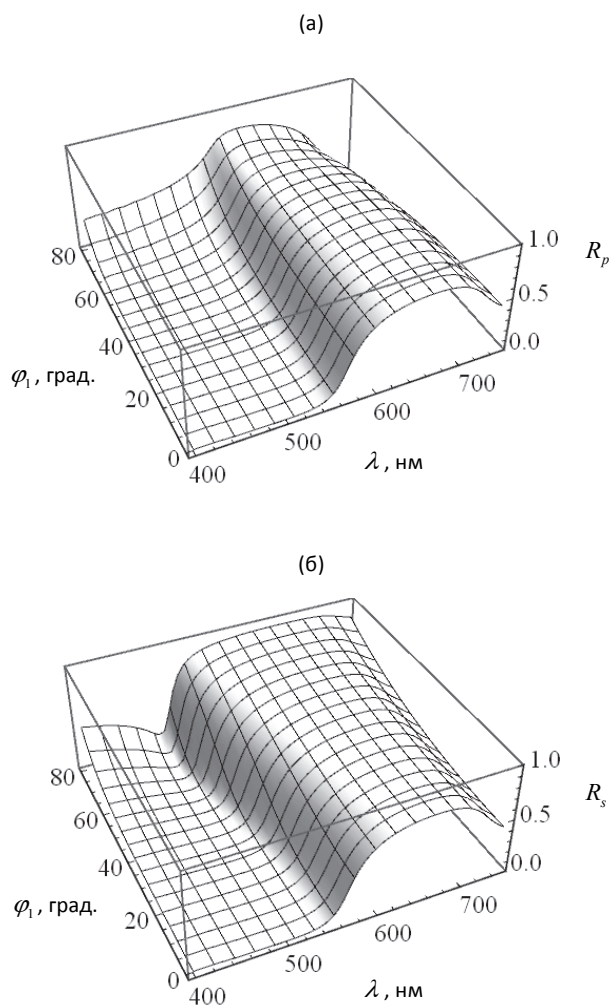


Рис. 2. Зависимость отражательной способности нанокompозитного слоя от угла падения и длины световой волны для (а) *p*- и (б) *s*-поляризации света.

Значения расчетных параметров:

$$\text{толщина пленки } h = 5 \text{ мкм, } n_m = 1.5, \\ \xi = 1/7, \eta = 0.07$$

В длинноволновой части спектра (в области плазмонного резонанса наночастиц) условие (14) нарушается и возникает сильное отражение падающей световой волны. Переходная область от сильного к слабому отражению смещается по частоте при изменении аспектного отношения наночастиц, что объясняется частотным смещением плазмонного резонанса. Переходная область сдвигается в коротковолновую часть спектра при приближении формы включений к сферической, и наоборот, в длинноволновую при увеличении отношения длин экваториальной и полярной осей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показана возможность изготовления на основе композитного материала с металлическими наночастицами светопоглощающего покрытия толщиной в несколько

микрометров. Несмотря на гладкую (неструктурированную) поверхность такое покрытие способно эффективно захватывать и поглощать излучение в широком диапазоне углов падения. Отражательная способность нанокompозитного слоя существенно снижена за счет согласования оптических характеристик окружающей среды и нанокompозита. Подобные покрытия могут использоваться в качестве отражающих фильтров, у которых область перехода между высокой и низкой отражательной способностью контролируется геометрией и концентрацией включений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы" Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pendry J.B., Schurig D., Smith D.R. Controlling Electromagnetic Fields // Science. 2006. Vol. 312. P. 1780 – 1782.
2. Leonhardt U. Optical Conformal Mapping // Science. 2006. Vol. 312. P. 1777 – 1780.
3. Protsenko I.E., Zaimidoroga O.A., Samoilov V.N. Heterogeneous medium as a filter of electromagnetic radiation // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2007. V.9. P. 363 – 368.
4. Moiseev S. G. Composite medium with silver nanoparticles as an anti-reflection optical coating // Appl. Phys. A. 2011. Vol. 103. N. 3, P. 619-622.
5. Pendry J.B. Negative Refraction Makes a Perfect Lens // Phys. Rev. Lett. 2000. V.85. P. 3966–3969.
6. Narimanov E., Kildishev A. Optical black hole: Broadband omnidirectional light absorber // Applied Physics Letters. 2009. V. 95. P. 041106.
7. Garcia-Vidal Francisco J. Metamaterials: Towards the dark side // Nature Photonics. 2008. V. 2. P. 215 – 216.
8. Kravets V. G., Schedin F., Grigorenko A.N. Plasmonic blackbody: Almost complete absorption of light in nanostructured metallic coatings // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 78. P. 205405.
9. Spanier J., Herman I. Use of hybrid phenomenological and statistical effective-medium theories of dielectric functions to model the infrared reflectance of porous SiC films // Physics Review B. 2000. V. 61. P. 10437-10450.
10. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 664 с.
11. Хлебцов Н. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом // Квантовая электроника. 2008. Т. 38. № 6. С. 504 – 529.
12. Аззам Р. Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М: Мир, 1981. 584 с.
13. Сухов С.В. Нанокompозитный материал с единичным показателем преломления // Квантовая электроника. 2005. Т. 35. № 8. С. 741 – 744.
14. Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin, Heidelberg: Springer, 1995. 529 p.
15. Yannopoulos V., Modinos A., Stefanou N. Scattering and

absorption of light by periodic and nearly periodic
metallo-dielectric structures // *Optical and Quantum
Electronics*. 2002. V. 34. N. 1-3. P. 227 – 234.

16. *Ordal M., Long L.L., Bell R.J., Bell S.E., Bell R.R.,*

Alexander R.W. Jr., Ward C.A. Optical properties of the
metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W
in the infrared and far infrared // *Applied Optics*. 1983.
V. 22. P. 1099 – 1119.

ANTI-REFLECTION COATING WITH METAL NANOPARTICLES

© 2013 S.G. Moiseev^{1,2}, M.S. Yavtushenko¹, I.O. Yavtushenko¹, A.V. Zhukov¹

¹ Ulyanovsk State University

² Ulyanovsk Branch of Institute of Radio Engineering and Electronics named after V.A. Kotel'nikov RAS

We propose design of light absorbing composite coating based on the dielectric matrix and metallic nanoparticles with spheroidal shape. The reflectivity of the coating is reduced due to matching the optical properties of the nanocomposite structure and the environment.

Keywords: anti-reflection coating, plasmonic nanocomposite, effective-medium model, optics of anisotropic media

*Sergey Moiseev, Candidate of Physics and Mathematics,
Associate Professor, Senior Research Fellow. E-mail: serg-
moiseev@yandex.ru*

*Marina Yavtushenko, Candidate of Physics and Mathematics,
Senior Lecturer. E-mail: myavtushenko@mail.ru*

*Igor Yavtushenko, Candidate of Physics and Mathematics,
Associate Professor. E-mail: yavigor@mail.ru*

*Andrey Zhukov, Candidate of Physics and Mathematics,
Associate Professor. E-mail: zhukovAV@ulsu.ru*