

文章编号:1004-4213(2011)12-1860-5

银纳米颗粒复合超材料的数值和模拟研究

越荣中,冯苗,詹红兵

(福州大学 材料科学与工程学院,福州 350108)

摘 要:理论分析了单层银纳米颗粒及其复合超材料的电磁特性,并采用 MATLAB 数值计算和 CST 模拟对理论进行了验证.结果显示:4.75 nm 银颗粒所形成的单层阵列的数值和模拟结果都有 Lorentz 共振效应出现,模拟结果相对于数值计算有红移现象,且有微弱的磁共振效应.进一步对采用 4.75 nm 颗粒复合而成的 100 nm 大颗粒模拟,结果表明:在 800~1 000 nm 区间共振得到负的实有效介电常量、负的实有效磁导率和负的折射率,说明 100 nm 复合球形颗粒具有很强的磁共振效应,与理论分析相符.

关键词:银纳米颗粒;超材料;有效介电常量;有效磁导率;负折射率

中图分类号:O432.2

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20114012.1860

0 引言

超材料是一类人工复合材料,由于其介电常量 ϵ 和磁导率 μ 同时为负值时会呈现许多奇特性质,如负折射率、逆多普勒效应、完美透镜效应、反常 Cherenkov 辐射等^[1],所以被人们广泛关注.最早超材料的负 ϵ 主要通过金属棒的等离子效应在一定频段来产生,而负 μ 主要是通过金属环产生的环状电流形成一个类似磁极子的场分布,从而等效成磁等离子体在一定频段来得到,将这两种结构复合在一起就得到了传统超材料^[2].其他多种类型的超材料如 H 形^[3]、Fishnet 形^[4]、八边环^[5]和六边环^[6]不过是其变种,在原理上是一致的.光频段超材料一般是通过减小低频时的尺寸来实现,电等离子体在其谐振频率下能够获得负 ϵ ,但由于到目前为止还没有磁荷存在的有力证据,所以磁等离子体的获得需由环状电流产生.而在光频段产生环状电流的结构需要纳米尺寸,目前这种纳米尺寸的超材料制作需光刻胶甩膜、干涉平版印刷、离子刻蚀等步骤,工艺比较复杂^[7],所以能够采用其他简便方法来得到光频段超材料成为超材料研究的热点^[8-10].

金属球形颗粒由于在入射电磁波电场感应下,产生感应电流从而具有磁极化特性^[11],能够实现磁等离子体而被人们广泛研究^[12-14].本文从理论计算和模拟两方面分析了银球形颗粒复合材料的电磁特性.

1 理论分析

1.1 金属球形颗粒形成负磁导率分析

材料的电磁特性主要取决于其 ϵ 和 μ , ϵ 和 μ 是材料的宏观电磁特性参量.从微观角度来看, ϵ 和 μ 分别由材料内部的电极化率与磁极化率决定,式(1)给出了其具体关系

$$D = \epsilon_0 \langle E \rangle + P = \epsilon_0 \epsilon \cdot \langle E \rangle \quad (1)$$

$$B = \mu_0 \{ \langle H \rangle + M \} = \mu_0 \mu \cdot \langle H \rangle$$

式中 D 为电位移, B 为磁通量密度, ϵ_0 和 μ_0 为真空中的介电常量与磁导率, P 和 M 为电极化强度和磁极化强度,分别是单位体积内的电矩与磁矩矢量和.从式(1)中可以看出,材料的宏观电磁参量 ϵ 和 μ 是由单位体积内的电矩和磁矩决定.在一般材料中,由于分子电中心并不重合而产生一定的电矩,从而根据材料的不同得到不同的 ϵ 值,但由于没有磁单极子,因此在光频段一般材料的 μ 值取为常量 1.当电磁波入射到材料中时,材料的感应磁矩与磁场的关系为 $m = \alpha H$,其中 m 为感应磁矩, α 为极化率, H 为局域磁场.当电磁场入射到球形颗粒时,根据入射方向的不同会在颗粒上产生相应的感应电流,从而形成磁矩,文献^[11]进行了具体分析,体积 V 内晶胞的磁矩为

$$m = \frac{1}{2} \int_V J \times r dV \quad (2)$$

式中 r 为颗粒的径向矢量, $J = -i\omega\epsilon_0(\epsilon_p - \epsilon_h)E$ 为极化电流密度, ϵ_p 为颗粒的介电常量, ϵ_h 为基质介

基金项目:福建省自然科学基金(No. 2009J01241)资助

第一作者:越荣中(1986-),男,硕士研究生,主要研究方向为超材料. Email: yuerongzhong@163.com

导师(通讯作者):詹红兵(1967-),女,教授,主要研究方向为材料化学、纳米材料生物医药材料、光电功能材料. Email: hbzhan@fzu.edu.cn

收稿日期:2011-07-25;修回日期:2011-09-08

电常量. 从式(2)中可以看出,入射电磁波的电场能够感应出极化电流,从而产生磁矩,由极化电流密度公式亦可得出,大磁矩的产生需要颗粒的 ϵ_p 值越大越好^[15-16]. 过小的 ϵ_p 值会使 m 值过小,从而感应出的磁矩不能形成有效的磁等离子体. 电极化对磁极化的影响为^[11]

$$\alpha_H = \frac{(ka)^2}{4\epsilon_0} \alpha_E \quad (3)$$

式中 k 为波数, a 为两颗粒中心间距离, α_E 为电极化率, α_H 为磁极化率.

1.2 球形颗粒嵌入到基质材料中的电磁性能分析

单独小球所受电磁波的影响可以分为两部分:一部分为入射电磁波,另一部分为其他粒子散射电磁波. 当电磁波入射到半径为 r_0 的金属球形颗粒上时会发生散射,散射电磁场可以通过匹配边界严格求解,其电和磁散射系数项分别为^[17-18]

$$\begin{aligned} a_m &= \frac{n\psi_m(nx)\psi'_m(x) - \psi_m(x)\psi'_m(nx)}{n\psi_m(nx)\xi'_m(x) - \xi_m(x)\psi'_m(nx)} \\ b_m &= \frac{\psi_m(nx)\psi'_m(x) - n\psi_m(x)\psi'_m(nx)}{\psi_m(nx)\xi'_m(x) - n\xi_m(x)\psi'_m(nx)} \end{aligned} \quad (4)$$

式中 $x = k_0 r_0$, $k_0 = \omega/c$ 是真空中波矢, ψ_m 和 ξ_m 分别为 Riccati-Bessel 函数, a_m 为电散射系数, b_m 为磁散射系数. 当 $x \ll 1$, 也就是颗粒尺寸相对于入射电磁波波长很小时,只有 $m=1$ 一项起主要作用,表现为瑞利散射;当不满足此条件时,即颗粒尺寸较大时为米氏(Mie)散射. 当 m 取 1 时,文献[17]给出了 a_1 和 b_1 具体公式. 其磁偶极子的极化率为^[15,19]

$$\alpha_H = \frac{6\pi i b_1}{k_0^3} \quad (5)$$

对于由大量颗粒嵌入到基质中组成的复合材料,如图 1,再根据 Clausius-Mossotti 方程^[20],可以得到其有效磁导率为

$$\mu_{\text{eff}} = 1 + \frac{N\alpha_H}{1 - N\alpha_H/3} \quad (6)$$

式中 N 为单位体积内的颗粒数,与体积分数 f 的关系为 $f = 4\pi N r_0^3/3$. 同理将磁极化系数换成电极化系数就可得其有效介电常量,再应用式(4)和(5),得到由金属球形颗粒组成的块体材料的有效磁导率和有效介电常量^[16,18,21-22]

$$\begin{aligned} \epsilon_{r,\text{eff}}(\omega) &= \epsilon_h \left[1 + \frac{3f}{\frac{F(\theta) + 2K_e}{F(\theta) - K_e} - f} \right] \\ \mu_{r,\text{eff}}(\omega) &= \mu_h \left[1 + \frac{3f}{\frac{F(\theta) + 2K_m}{F(\theta) - K_m} - f} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

式中 $K_e = \epsilon_h/\epsilon_p$, $K_m = \mu_h/\mu_p$, $\epsilon_p, \mu_p, \epsilon_h, \mu_h$ 分别为球形颗粒与基质的等效介电常量和等效磁导率, $F(\theta) = 2(\sin \theta - \theta \cos \theta)/[(\theta^2 - 1)\sin \theta + \theta \cos \theta]$ $\theta =$

$k_0 r_0 \sqrt{\epsilon_p \mu_p}$, $k_0 = 2\pi/\lambda$, λ 为真空中波长, $f = 4\pi r_0^3/(3p^3)$ 为颗粒的体积分数, p 为两个颗粒中心间距. 从式(7)中可以得到球形颗粒组成复合材料的有效介电常量和有效磁导率. 以此为基础,本文从数值与模拟的角度分析金属球形颗粒超材料的电磁特性.

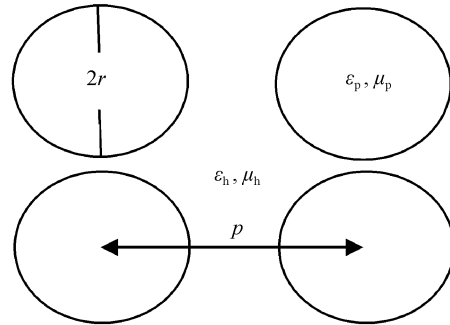


图 1 球形颗粒复合材料示意
Fig.1 Composite material of spherical particles

2 数值和模拟复合材料的电磁特性及其分析

从式(7)可知,要想得到负的 $\epsilon_{r,\text{eff}}, \mu_{r,\text{eff}}$, 需要满足

$$\begin{aligned} 1 + \frac{3f}{\frac{F(\theta) + 2K_m}{F(\theta) - K_m} - f} &< 0 \\ 1 + \frac{3f}{\frac{F(\theta) + 2K_e}{F(\theta) - K_e} - f} &< 0 \end{aligned} \quad (8)$$

从式(8)可知 $F(\theta)$ 的取值范围应该在

$$-K_m \frac{2+f}{1-f} < F(\theta) < -2K_m \frac{1-f}{1+2f}$$

内,对于一般材料 K_m 取 1,根据体积分数定义可知, f 取值范围为 $0 \sim \pi/6$. $\pi/6$ 为两颗粒相接触时的取值,因此对于不同的体积分数, $F(\theta)$ 的取值不同. 分析可知,体积分数越小时,产生负磁导率的频带越窄. 图 2 为 $F(\theta)$ 关于 θ 的关系图,由图 2 和 $F(\theta)$ 取值范围,若 f 取 0.5,则 θ 的取值范围大约在 2.9~3.6 之间. 由于波长远大于颗粒半径,所以 $k_0 r_0 \ll 1$,

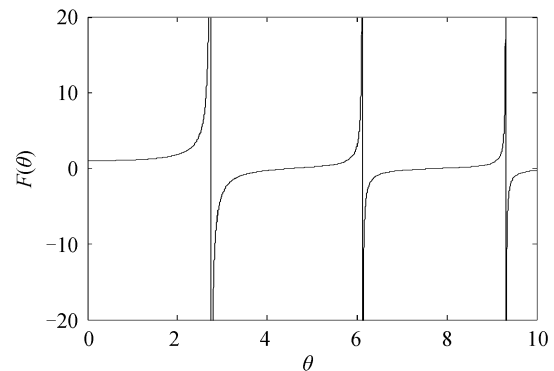


图 2 $F(\theta)$ 与 θ 的关系图
Fig.2 The $F(\theta)$ with θ curve

因此要想 θ 在 2.9~3.6 的取值范围,材料的 ϵ_p 需很大.在微波频段这是相对容易实现的^[15],但在光频段,目前还没有合适的材料,这也是三维各向同性光频超材料实现困难的原因之一,因此有人将目光转向半导体材料^[23].通过对式(7)的分析得出,贵金属,例如金或银,由于颗粒的表面等离子体效应,在入射电磁波的照射下会形成强烈的 Lorentz 共振.在低于共振频率附近时得到很大的正值,高于共振频率附近得到很大的负值,因此在低于共振频率附近可以满足材料 ϵ_p 很大的要求,从而实现负的磁导率.复合超材料的结构如图 3,采用 CST MICROWAVE STUDIO 软件,通过对材料的反射率、透射率和相位反演得到材料的 $\epsilon_{r,eff}$, $\mu_{r,eff}$ 和折射率 n 值^[24].图 3(a)为半径为 r 的银颗粒,在电磁波的照射下能够形成电极化和环形电流.大量纳米颗粒组成的阵列能够形成强烈的 Lorentz 共振,能够在共振频率附近产生较大的 ϵ 值,如图 3(b).再采用这种球形颗粒复合而成的较大的颗粒具有 Mie 散射效应,如图 3(c).图 3(d)为大颗粒所排列成的阵列,形成的磁共振效应可以产生负的实 μ 值.

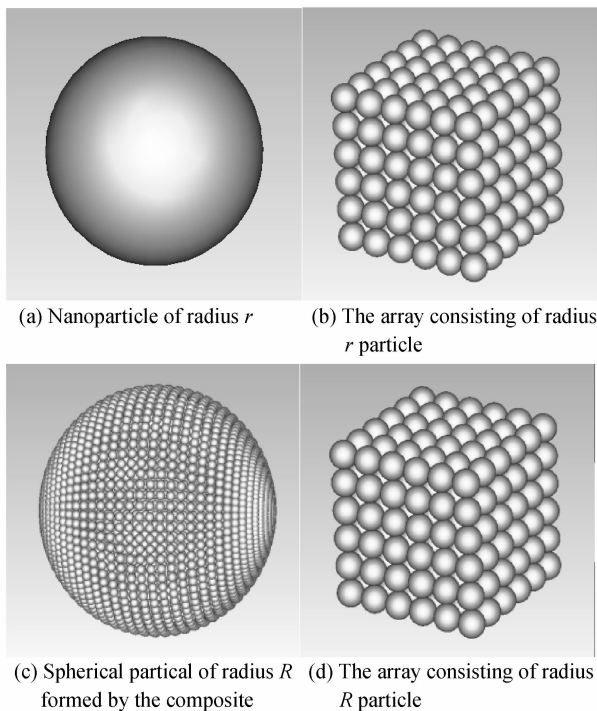


图 3 复合球形颗粒形成图

Fig. 3 The composite composed of spherical particle

采用银作为颗粒材料,银的电磁模型在光频为 Drude 模型,即

$$\epsilon_p = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)} \quad (9)$$

式中 ω_p 为等离子体频率,取 9.2 eV, τ 为弛豫时间,取为 32×10^{-15} s, $\mu_p = 1$, ϵ_∞ 是由于束缚电子振荡形成的与入射波频率有关的介电常量,当波长大于带间

频率时,一般取为常量,对于银的 ϵ_∞ 在光频段实验值一般取为 5^[20].基质材料选取高透射率材料, $\epsilon_h = 2.89$, $\mu_h = 1$.晶格周期 $p = 11$ nm,颗粒半径取 $r = 4.75$.图 4 为根据式(8)获得的复合材料的 $\epsilon_{r,eff}$, $\mu_{r,eff}$ 与波长的关系.从图 4(a)可以看出复合材料表现出 Lorentz 共振特性,共振波长为 520 nm 左右,共振得到的 $\epsilon_{r,eff}$ 实部最大达到 50 左右.图 4(b)为其 $\mu_{r,eff}$ 与波长的关系,表明没有明显的磁共振效应,这是由于此时颗粒的 ϵ_p 太小.

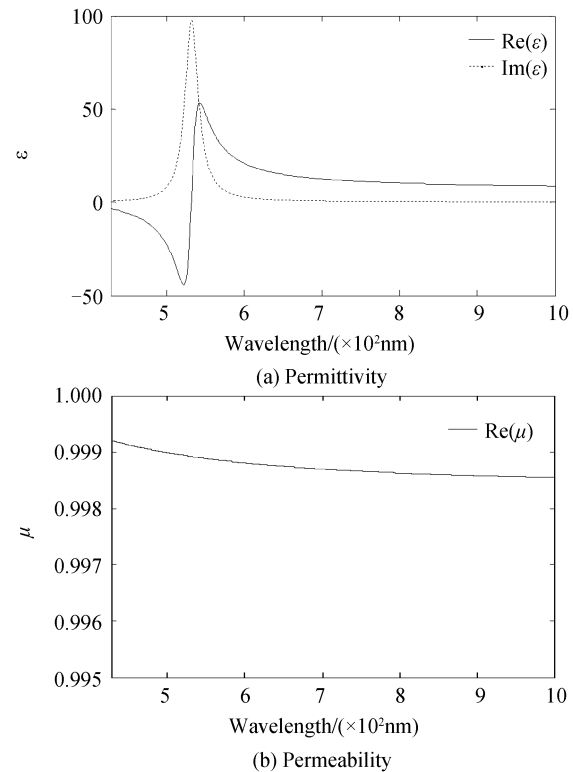


图 4 数值计算半径 r 为 4.75 nm 单层球形颗粒的电磁特性参量与波长的关系

Fig. 4 The electromagnetic parameters of single-layer spherical particles consisting of radius r is 4.75 nm and the wavelength of the relationship by numerical calculation

图 5 为采用 CST MICROWAVE STUDIO 软件模拟得到的单层图 3(b)的 $\epsilon_{r,eff}$, $\mu_{r,eff}$ 与波长的关系.从图 5(a)可以看出,模拟与数值计算得到的图 4(a)都表明银颗粒的复合材料表现出明显的 Lorentz 共振效应.模拟相对于数值计算得到的共振频率发生了红移效应,这是由于电磁波未能充分散射,从而导致共振未能达到理论值,同样增加颗粒的体积分数也会产生红移现象^[13].图 5(b)说明颗粒在相应的电共振频率下表现出微弱的磁共振效应,这相比图 4(b)更加明显,根据前面理论分析可知,增大颗粒材料的 ϵ_p 能使磁共振效应进一步增强.因此以图 3(b)的复合材料为基础,进一步复合.

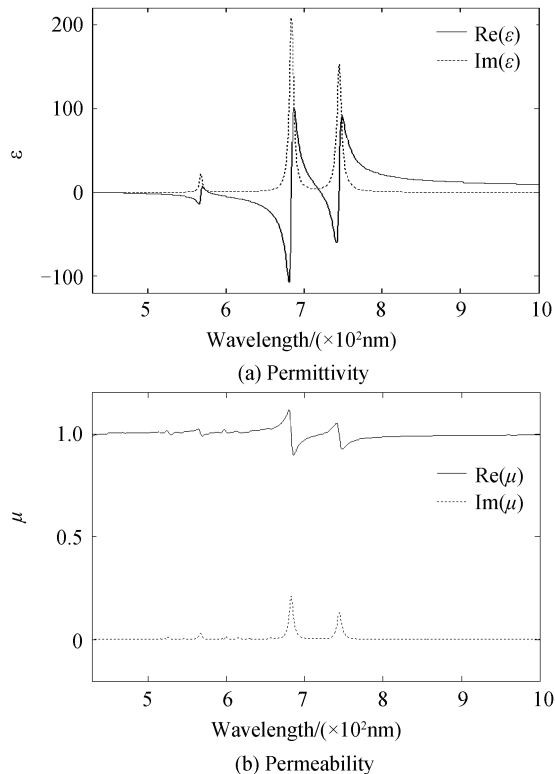


图5 模拟反演得到半径为 4.75 nm 单层球形颗粒的电磁特性参量与波长的关系

Fig. 5 The electromagnetic parameters of single-layer spherical particles consisting of radius r is 4.75 nm and the wavelength of the relationship by simulation
取大颗粒的半径 $R=100$ nm, 大颗粒的间距 $P=110$ nm, 基质材料仍然取 $\epsilon_h=2.89$, $\mu_h=1$, 图 6 为模拟单层的图 3(d) 所得到的 $\epsilon_{r,\text{eff}}$, $\mu_{r,\text{eff}}$ 和折射率

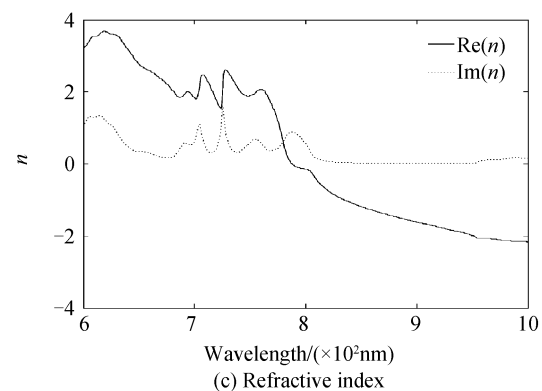
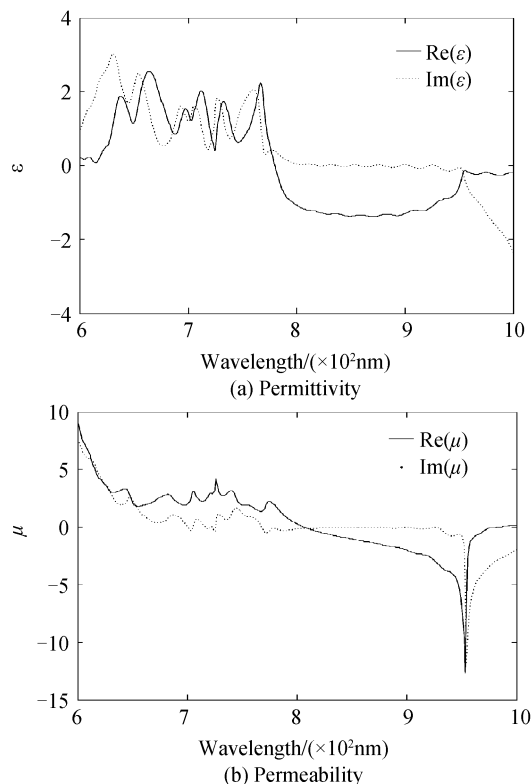


图6 模拟反演得到半径为 100 nm 单层大颗粒电磁特性参量与波长的关系

Fig. 6 The electromagnetic parameters of single-layer spherical particles consisting of radius r is 100 nm and the wavelength of the relationship by simulation
 n . 从图 6(a) 可知, 由于电共振, $\epsilon_{r,\text{eff}}$ 在 $800\sim 1\,000$ nm 表现出负实值. 从图 6(b) 可以得出, 由于复合颗粒的电共振导致其磁共振也在 $800\sim 1\,000$ nm 表现出负实值, 从而得出图 6(c) 的负折射率区间也在 $800\sim 1\,000$ nm. 这与前面的理论分析相一致, 说明具有大的实 ϵ 值的颗粒材料能够形成磁共振效应.

3 结论

本文分析了银球形颗粒产生磁共振的理论, 采用数值和模拟的方法分别分析了半径为 4.75 nm 银颗粒的电磁特性. 数值与模拟结果都表明: 纳米银颗粒的阵列能够形成 Lorentz 共振, 在共振频率附近获得较大的实 ϵ 值. 模拟 100 nm 复合银颗粒得到的电磁特性表明, 通过 Lorentz 共振产生大的 ϵ 值能够获得磁共振效应, 在 $800\sim 1\,000$ nm 范围内获得了负的 ϵ 、 μ 和负折射率. 但分析发现, 这种两次复合所得材料的电磁特性参量对颗粒的体积分数和颗粒半径很敏感, 必须严格调整好体积分数与颗粒尺寸的大小才能在相应频段同时产生负的实 ϵ 、 μ 值. 根据现有制备工艺条件可知, 相比传统的物理制备方法, 这种两次复合材料可以通过化学法合成, 因此可以更加有效地合成光学频段超材料.

参考文献

- [1] 崔万照, 马伟, 邱乐德, 等. 电磁超介质及其应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 27-44.
- [2] SMITH D R, VIER D C, PADILLA W, *et al.* Loop-wire medium for investigating plasmons at microwave frequencies [J]. *Applied Physics Letters*, 1999, **75**(10): 1425-1427.
- [3] MAJID H A, RAHIM M K A, MASRI T. Left handed metamaterial design for microstrip antenna application [C]. MALAYSIA(Kuala Lumpur); IEEE, 2008: 218-221.
- [4] KAFESAKI M, TSIAPA I, KATSARAKIS N, *et al.* Left-handed metamaterials: The fishnet structure and its variations [J]. *Physical Review B*, 2007, **75**(23): 5114-5122.
- [5] SUN Ming-zhao, ZHANG Cun-min, SONG Xiao-ping. Octagonal split resonant rings composite metal-wires to realize

- negative refraction[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, **59**(8): 5444-5449.
- 孙明昭,张淳民,宋晓平. 新型八边形谐振环金属线复合周期结构左手材料奇异性研究[J]. *物理学报*, 2010, **59**(8): 5444-5449.
- [6] ZHENG Qing, ZHAO Xiao-peng, FU Quan-hong, *et al.* Reflection and negative refraction of left-handed metamaterials at microwave frequencies[J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(12): 5683-5687.
- 郑晴,赵晓鹏,付全红,等. 左手材料的反射特性与负折射率的行为. *物理学报*, 2005, **54**(12):5683-5687.
- [7] ZHANG S, FAN W J, PANOIU N C, *et al.* Experimental demonstration of near-infrared negative-index metamaterials [J]. *Physical Review Letters*, 2005, **95**(13): 7404-7407.
- [8] LEE J H, WU Q, PARK W. Metal nanocluster metamaterial fabricated by the colloidal self-assembly[J]. *Optics Letters*, 2009, **34**(4): 443-445.
- [9] VALENTINE J, ZHANG S, ZENTGRAF T, *et al.* Three-dimensional optical metamaterial with a negative refractive index[J]. *Nature*, 2008, **455**(07247): 376-379.
- [10] LIU Yu, LÜ Jun, SONG Kun, *et al.* Preparation and optical properties of visible metamaterials on flexible film[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(7): 1176-1181.
- 刘宇,吕军,宋坤,等. 光波段柔性基超材料制备及光学性质[J]. *光子学报*, 2010, **39**(7):1176-1181.
- [11] SIMOVSKI C R, TRETYAKOV S A. On effective electromagnetic parameters of artificial nanostructured magnetic materials[J]. *Photoics and Nanostructures*, 2010, **8**(4): 254-263.
- [12] ROCKSTUHL C, LEDERER F, ETRICH C, *et al.* Design of an artificial three-dimensional composite metamaterial with magnetic resonances in the visible range of the electromagnetic spectrum [J]. *Physical Review Letters*, 2007, **99**(1): 7401-7404.
- [13] LIDORIKIS E, EGUSA S J, JOANNOPOULOS J D. Effective medium properties and photonic crystal superstructures of metallic nanoparticle arrays[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, **101**(5): 1304-1410.
- [14] RIIKONEN S, ROMERO I, GARCIA DE ABAJO F J. Plasmon tenability in metallodielectric metamaterials [J]. *Physical Review B*, 2005, **71**(23): 5104-5109.
- [15] CAI X B, ZHU R, HU G K. Experimental study for metamaterials based on dielectric resonators and wire frame [J]. *Metamaterials*, 2008, **2**(4): 220-226.
- [16] WHEELER M S, AITCHISON S, MOJAHEDI M. Three-dimensional array of dielectric spheres with an isotropic negative permeability at infrared frequencies [J]. *Physical Review B*, 2005, **72**(19): 3103-3106.
- [17] 孔金瓯. 电磁波理论[M]. 吴季,译. 北京:电子工业出版社, 2003:454-456.
- [18] LEWIN L. The electrical constants of a material loaded with spherical particles [J]. *Journal of the Institution of Electrical Engineers*, 1947, **94**(27): 65-68.
- [19] DOYLE W T. Optical properties of a suspension of metal spheres[J]. *Physical Review B*, 1989, **39**(14): 9852-9858.
- [20] CAI W, SHALAEV V. Optical metamaterials fundamentals and applications[M]. New York: Springer, 2010: 29.
- [21] HOLLOWAY C L, KUESTER E F, BAKER-JARVIS J, *et al.* Double negative(DNG) composite medium composed of magnetodielectric spherical particles embedded in a matrix [J]. *IEEE Transactions on antennas and propagation*, 2003, **51**(10): 2596-2603.
- [22] VENDIK O G, GASHINOVA M S. Artificial double negative(DNG) media composed by two different dielectric sphere lattices embedded in a dielectric matrix [C]. The Netherlands(Amsterdam): IEEE, 2004, 1209-1212.
- [23] YANNOPAPAS V, VITANOV N V. Photoexcitation-induced magnetism in arrays of semiconductor nanoparticles with a strong excitonic oscillator strength [J]. *Physical Review B*, 2006, **74**(19): 3304-3307.
- [24] SMITH D R, SCHULTZ S, MARKOS P, *et al.* Determination of effective permittivity and permeability of metamaterials from reflection and transmission coefficients [J]. *Physical Review B*, 2002, **65**(19): 5104-5108.

Numerical and Simulation Study on Silver Nanoparticles Composite Metamaterials

YUE Rong-zhong, FENG Miao, ZHAN Hong-bing

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Electromagnetic properties of single-layer silver nano-particles of compound metamaterials are theoretically analyzed. MATLAB numerical calculation and CST simulation are used to verify the theory. The results show numerical and simulated results of 4.75 nm nano-silver arrays are basically the same, and there are Lorentz resonance. The simulated results have redshift compared to numerical results, having a weak magnetic resonance. Further simulated compounded by the use of 4.75 nm spherical to form large particles of 100 nm, the results show that there are negative real permittivity and negative real effective permeability and negative refractive index in the 300~380 THz range. That means 100 nm composite spherical particles have a strong magnetic resonance effect and consistent with the theoretical analysis.

Key words: Silver nano-particles; Metamaterials; Effective permittivity; Effective permeability; Negative refraction index