

Н.А. Смирнова¹, М.С. Манюк¹, А.В. Коротун^{1,2}, І.М. Тітов³

Оптичне поглинання композиту з наночастинками, вкритими шаром поверхнево-активної речовини

¹Національний університет «Запорізька політехніка», Запоріжжя, Україна, andko@zpu.edu.ua

²Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна

³UAD Systems, Запоріжжя, Україна

В роботі досліджено оптичні властивості нанокompозиту з двошаровими сферичними включеннями «металева ядро – шар поверхнево активної речовини». Розглянуто питання про вплив процесів на інтерфейсі «метал – адсорбат» на збудження поверхневих плазмонних резонансів у наночастинці. Встановлено факт розщеплення поверхневого плазмонного резонансу внаслідок впливу адсорбційних зв'язків поблизу поверхні металевих наночастинок і виникнення додаткових енергетичних станів. Отримано співвідношення для ефективних параметрів, що описують втрати когерентності при розсіюванні на хімічному інтерфейсі. Проведено розрахунки частотних залежностей діагональних компонент тензора діелектричної проникності двошарової наночастинки та коефіцієнта поглинання нанокompозиту. Показано, що частотні залежності дійсної й уявної частин поперечної компоненти діелектричного тензора близькі до аналогічних залежностей дійсної й уявної частин діелектричної функції сферичної металевої наночастинки, в той час як дійсна й уявна частини поперечної компоненти слабко залежать від частоти у видимій області спектра й осцилюють в інфрачервоній області. Встановлено, що коефіцієнт поглинання нанокompозиту може мати один або два максимуми в залежності від розмірів і матеріалу частинок-включень.

Ключові слова: діелектричний тензор, коефіцієнт поглинання, адсорбат, поверхневий плазмонний резонанс, нанокompозит, розмірна залежність, ефективна швидкість релаксації.

Подано до редакції 26.08.2022; Accepted 10.03.2023.

Вступ

Металеві наночастинки відіграють важливу роль в електронних, оптоелектронних, теплових і біомедичних застосуваннях і, саме тому, впродовж тривалого часу привертають увагу дослідників (див., наприклад, [1, 2] та посилання в них). Завдяки цьому виник новий напрям в оптиці металевих наноструктур – наноплазмоніка. Однією з важливих проблем цього напрямку є дослідження оптичного поглинання у зовнішньому електромагнітному полі [3, 4] і налаштування оптичного відгуку, який є надзвичайно корисним для практичних застосувань [5]. Оптичне поглинання металевих наночастинок викликане поверхневими плазмонними резонансами (ППР), які є колективними коливаннями електронів провідності,

збудженими електромагнітною хвилею [6].

Локалізовані ППР металевих наночастинок із найпростішою геометрією (сфери, еліпсоїди, циліндри) є фундаментальними для розуміння властивостей поверхневих плазмонів і досліджуються вже кілька десятиліть (див. роботу [7] та посилання в ній). Проте, дані стосовно розмірних залежностей частот ППР і ширин резонансних ліній, наявні в літературі, є вельми суперечливими, а домінуючий фізичний механізм, який визначає ці розмірні залежності, є предметом серйозних дискусій (див. роботу [8] та посилання в ній).

Ширина резонансної лінії прямо пропорційна швидкості релаксації (швидкості розпаду плазмона), а адитивний внесок у швидкість релаксації дають різні механізми, зокрема: об'ємне загасання, розсіювання на поверхні наночастинок та радіаційне загасання [9].

Об'ємне загасання визначається процесами електрон-електронного, електрон-фононного розсіювання, а також розсіюванням електронів на домішкових атомах і дефектах кристалічної структури [10]. В свою чергу, внесок розсіювання електронів на поверхні наночастинок збільшується зі зменшення їх розміру [11], в той час як радіаційне загасання відіграє суттєву роль для відносно великих частинок [12].

У більшості експериментальних [13–15] і теоретичних робіт [11,12,16–19] вважалося, що ширина лінії ППР у металевих наночастинках гладко змінюється зі зміною діелектричної проникності оточуючого середовища. Проте, в роботі [20] в рамках методу кінетичних рівнянь встановлено, що ширина лінії ППР осцилює як функція діелектричної проникності оточуючого середовища. В роботах [11, 12] з використанням цього ж методу було отримано вирази для часу життя поверхневих плазмонів з урахуванням поверхневого і радіаційного каналів релаксації, а в [21] чисельні дослідження, які базувалися на залежному від часу наближенні локальної густини, вказали на існування розмірних осциляцій ширини лінії ППР.

Ще одним важливим фактором зсуву й уширення піків ППР є наявність поверхнево-активної речовини (молекул, адсорбованих на поверхні наночастинок), що використовується для стабілізації металевих наночастинок [22]. Це пов'язане з тим, що внаслідок утворення адсорбційних зв'язків поблизу поверхні металевих наночастинок виникають додаткові енергетичні стани, які сприяють розпаду збуджених у частинці поверхневих плазмонів. Тому наявність хімічно модифікованої поверхні призводить до зниження амплітуди і збільшення ширини піків ППР у металевих наночастинках, що було підтверджено за допомогою двофотонної фотоemisійної спектроскопії [23]. Величина уширення лінії ППР розглядається як один із головних параметрів у таких застосуваннях як сенсорика [24], посилене поверхню Раманівське розсіяння [25], концентрація поля на торцях нанодротів [26], плазмонна нанолітографія [27], нанооптика [28] тощо.

Великий практичний інтерес з точки зору створення матеріалів із наперед заданими властивостями викликає дослідження оптичних характеристик композитів із двошаровими наночастинками-включеннями різної морфології. Так, у попередніх роботах [29–31] було досліджено поглинання композитами з двошаровими сферичними наночастинками, а саме: метал-оксидними [29], біметалевими [30], оболонковими [31]. Зокрема, в [29] було встановлено, що чисельні результати в рамках моделі частинки з оксидною оболонкою добре узгоджуються з експериментальними результатами стосовно спектра поглинання. Крім того, відомо, що оптичні властивості як металевих наночастинок, так і адсорбатів, якими ці частинки функціоналізуються, сильно відрізняються від властивостей композитної частинки. Треба відмітити, що питання про вплив шару поверхнево-активної речовини на поглинальні властивості нанокompозиту з включеннями типу «метал – адсорбат» є недослідженим. Тому дослідження впливу хімічної взаємодії на інтерфейсі

«металево ядро – шар адсорбату» на спектри поглинання нанокompозиту з такими шаруватими частинками є актуальним.

I. Основні співвідношення

Розглянемо композит, який складається з діелектричного середовища проникністю ϵ_m та занурених у це середовище сферичних металевих наночастинок, вкритих шаром адсорбованих молекул (рис. 1).

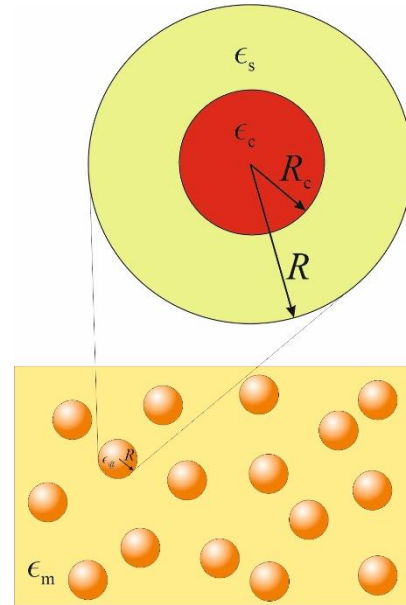


Рис. 1. Геометрія задачі.

Внаслідок наявності шару адсорбату на наночастиці розсіювання електронів матиме анізотропний характер, а коефіцієнт поглинання такого композиту дорівнюватиме [32]

$$\eta(\omega) = \frac{1}{3} (2\eta_{\perp}(\omega) + \eta_{\parallel}(\omega)), \quad (1)$$

де

$$\eta_{\perp(\parallel)}(\omega) = \frac{9\omega}{c} \beta \epsilon_m^{3/2} \frac{\text{Im}\epsilon_{\text{@}}^{\perp(\parallel)}(\omega)}{[\text{Re}\epsilon_{\text{@}}^{\perp(\parallel)}(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + [\text{Im}\epsilon_{\text{@}}^{\perp(\parallel)}(\omega)]^2}. \quad (2)$$

Тут ω – частота падаючої електромагнітної хвилі, а c – її швидкість; β – об'ємний вміст металевої фракції в діелектричній матриці; $\epsilon_{\text{@}}^{\perp(\parallel)}$ – діагональні компоненти діелектричного тензора композитної наночастинки «металево ядро – адсорбований шар молекул», які визначаються співвідношенням [33]

$$\epsilon_{\text{@}}^{\perp(\parallel)} = \epsilon_s \frac{\epsilon_c^{\perp(\parallel)} + 2\epsilon_s + 2\beta_c(\epsilon_c^{\perp(\parallel)} - \epsilon_s)}{\epsilon_c^{\perp(\parallel)} + 2\epsilon_s - \beta_c(\epsilon_c^{\perp(\parallel)} - \epsilon_s)}. \quad (3)$$

У формулі (3) $\beta_c = (R_c/R)^3$ – об'ємний вміст металу в композитній частинці (R_c – радіус металевого ядра, R – радіус всієї композитної частинки), ϵ_s – діелектрична проникність адсорбату, а

компоненти тензора діелектричної проникності металевого ядра в рамках моделі Друде мають вигляд

$$\epsilon_c^{\perp(\parallel)} = \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)})}, \quad (4)$$

де ϵ^∞ – внесок кристалічної ґратки в діелектричну проникність; ω_p – частота об'ємних плазмонів, а вираз для ефективної швидкості релаксації має вигляд

$$\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s + \gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{chem}}^{\perp(\parallel)}. \quad (5)$$

У співвідношенні (5) γ_{bulk} – швидкість об'ємної релаксації, яку для кожного металу можна вважати сталою величиною; γ_s і γ_{rad} – швидкості поверхневої релаксації і радіаційного загасання. Відзначимо, що для відносно невеликих частинок величиною γ_{rad} можна знехтувати.

Швидкість поверхневої релаксації можна записати у вигляді

$$\gamma_s = \mathcal{A}_{\text{size}} \frac{v_F}{R_c}, \quad (6)$$

де v_F – ферміївська швидкість електронів;

$$\mathcal{A}_{\text{size}} = \frac{1}{4} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \left[1 - \frac{2v_s}{\omega} \sin \frac{\omega}{v_s} + \frac{2v_s^2}{\omega^2} \left(1 - \cos \frac{\omega}{v_s} \right) \right] \quad (7)$$

– ефективний параметр, який описує ступінь втрати когерентності при розсіюванні електронів на поверхні наночастинки [11], $v_s = v_F/2R_c$ – частота індивідуальних осциляцій електронів.

Останній доданок у формулі (5) описує процеси релаксації, зумовлені наявністю інтерфейсу «метал – адсорбований шар» [34,35]

$$\gamma_{\text{chem}}^{\perp(\parallel)} = \mathcal{A}_{\perp(\parallel)}^{\text{interface}} \frac{v_F}{R_c}. \quad (8)$$

Для розрахунку параметрів $\mathcal{A}_{\perp(\parallel)}^{\text{interface}}$ скористаємось підходом, запропонованим у [34]. В рамках даного підходу локальна густина станів, що виникає навколо адсорбованого атома (молекули) може бути описана формулою Лоренца

$$\rho_a(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_a/2}{(\epsilon - \epsilon_a)^2 + (\Gamma_a/2)^2} \quad (9)$$

де ϵ_a і Γ_a – амплітуда і ширина спектральних ліній, відповідно.

Отже, частотні залежності коефіцієнтів $\mathcal{A}_{\perp(\parallel)}^{\text{interface}}$ визначаються формулами

$$\mathcal{A}_{\perp}^{\text{interface}} = 4n_a \frac{\omega_{sp}}{v_F} \frac{\epsilon_s}{\epsilon^\infty + 2\epsilon_s} \mathcal{F}_{\perp}(\omega); \quad (10)$$

$$\mathcal{A}_{\parallel}^{\text{interface}} = \frac{3}{8} n_a \sigma_0 \left(\frac{1 + 2\epsilon_s}{\epsilon^\infty + 2\epsilon_s} \right) \mathcal{J}(\omega). \quad (11)$$

У формулах (10) і (11): $\sigma_0 = 64\omega_F Q/3\pi n_e v_F$ (n_e – концентрація електронів, Q – число, яке залежить від симетрії адсорбованого резонансного стану, $Q = 0,2$ для s - і p_z -станів, $Q \approx 0,33$ – для p_x - і p_y -станів); $\omega_F = \epsilon_F/\hbar$ (ϵ_F – енергія Фермі); n_a – поверхнева густина адсорбованих атомів; ω_{sp} – частота ППР, а

$$\mathcal{J}(\hbar\omega) = \frac{\pi}{4\epsilon_F \hbar\omega} \int_{\epsilon_F - \hbar\omega}^{\epsilon_F} d\epsilon [\epsilon \Gamma_a \rho_a(\epsilon + \hbar\omega) (\epsilon + \hbar\omega) \Gamma_a \rho_a(\epsilon)], \quad (12)$$

$$\mathcal{F}_{\perp}(\hbar\omega) = \frac{1}{2\pi^2 \epsilon_0} (ed)^2 \int_{\epsilon_F - \hbar\omega}^{\epsilon_F} d\epsilon \rho_a(\epsilon) \rho_a(\epsilon + \hbar\omega). \quad (13)$$

Де d – відстань між центром адсорбованої молекули і площиною зображення.

Розраховуючи інтеграли в (12) та (13) з урахуванням виразу (9), отримаємо

$$\mathcal{A}_{\parallel}^{\text{interface}} = \frac{3\Gamma_a}{16\epsilon_F} n_a \sigma_0 \left(\frac{1 + 2\epsilon_s}{\epsilon^\infty + 2\epsilon_s} \right)^2 \left\{ \arctg \frac{2(\epsilon_F - \epsilon_a)}{\Gamma_a} + \frac{\Gamma_a}{8\hbar\omega} \ln \frac{(\epsilon_F + \hbar\omega - \epsilon_a)^2 + (\frac{\Gamma_a}{2})^2}{(\epsilon_F - \hbar\omega - \epsilon_a)^2 + (\frac{\Gamma_a}{2})^2} - \frac{1}{2\hbar\omega} \left[(\hbar\omega + \epsilon_a) \arctg \frac{2(\epsilon_F - \hbar\omega - \epsilon_a)}{\Gamma_a} + (\hbar\omega - \epsilon_a) \arctg \frac{2(\epsilon_F + \hbar\omega - \epsilon_a)}{\Gamma_a} \right] \right\} \quad (14)$$

$$\mathcal{A}_{\perp}^{\text{interface}} = \frac{(ed)^2}{2\pi^2 \epsilon_0} n_a \frac{\omega_{sp}}{v_F} \frac{\epsilon_s}{\epsilon^\infty + 2\epsilon_s} \frac{\Gamma_a^2}{\hbar^2 \omega^2 + \Gamma_a^2} \times \left\{ \frac{2}{\Gamma_a} \left(\arctg \frac{2(\epsilon_F + \hbar\omega - \epsilon_a)}{\Gamma_a} - \arctg \frac{2(\epsilon_F - \hbar\omega - \epsilon_a)}{\Gamma_a} \right) + \frac{1}{\hbar\omega} \ln \frac{[(\epsilon_F + \hbar\omega - \epsilon_a)^2 + (\Gamma_a/2)^2][(\epsilon_F - \hbar\omega - \epsilon_a)^2 + (\Gamma_a/2)^2]}{[(\epsilon_F - \epsilon_a)^2 + (\Gamma_a/2)^2]^2} \right\} \quad (15)$$

Надалі співвідношення (1) – (3) з урахуванням формул (4) – (8) і (14), (15) використовуватимуться для отримання чисельних результатів.

II. Результати розрахунків та їх обговорення

Розрахунки проводилися для композитів із частинками різного складу і розміру, вкритих шаром олеїламіну різної товщини, розташованими у різних матрицях. Параметри металів і діелектричні проникності матриць наведено в табл. 1 і 2, а параметри олеїламіну – в табл. 3, відповідно.

На рис. 2 наведено частотні залежності дійсних частин діагональних компонент діелектричного тензора сферичної частинки Au, вкритої шаром олеїламіну. Потрібно відмітити, що характер залежностей $Re\epsilon_{\parallel}^{\omega}(\hbar\omega)$ і $Re\epsilon_{\perp}^{\omega}(\hbar\omega)$ істотно відрізняється. Так, частотні залежності дійсної частини поздовжньої компоненти діелектричного тензора (рис. 2, a) якісно подібні до аналогічних залежностей для металевих сферичних наночастинок, вкритих шаром звичайного діелектрика [36]. Ця подібність полягає в наявності двох екстремумів (максимуму і мінімуму) і дрібномасштабних осциляцій в інфрачервоній частині спектра внаслідок прояву кінетичних ефектів, а також в однаковому характері зсувів максимумів зі збільшенням радіусу частинки (послідовність кривих 1 → 2 → 3) і товщини зовнішнього шару (криві у послідовності 4 → 2 → 5). Стосовно залежності $Re\epsilon_{\perp}^{\omega}(\hbar\omega)$ відзначимо, що у видимій частині спектра ця величина незначно зменшується зі збільшенням частоти, в той час як в інфрачервоній області спектра ці залежності мають декілька мінімумів і максимумів (рис. 2, b). Така поведінка пояснюється суттєвим впливом локальної густини станів, створюваної адсорбованими молекулами олеїламіну на $Re\epsilon_{\perp}^{\omega}$, тоді як подібний вплив на $Re\epsilon_{\parallel}^{\omega}$ майже відсутній.

Криві частотних залежностей уявних частин діагональних компонент діелектричного тензора частинки Au@OAm зображено на рис. 3. Зазначимо, що, як і у випадку залежностей $Re\epsilon_{\parallel}^{\omega}(\hbar\omega)$ залежності

$Im\epsilon_{\parallel}^{\omega}(\hbar\omega)$ (рис. 3, a) якісно подібні аналогічним

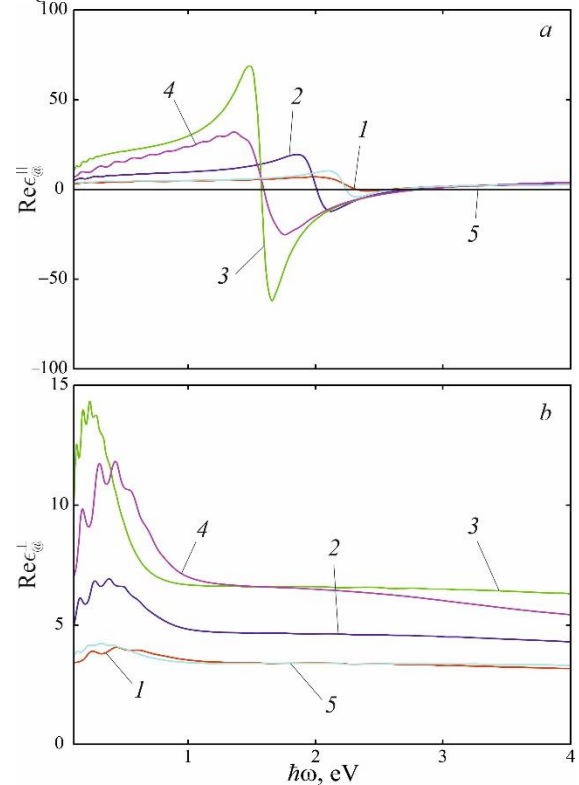


Рис. 2. Частотні залежності дійсних частин поздовжньої (a) і поперечної (b) компонент діелектричного тензора для частинок різних розмірів із ядром Au: 1 – $R_c = 10$ nm; $t = 5$ nm; 2 – $R_c = 20$; $t = 5$ nm; 3 – $R_c = 50$; $t = 5$ nm; 4 – $R_c = 20$; $t = 2$ nm; 5 – $R_c = 20$; $t = 10$ nm.

залежностям для метал-діелектричних наночастинок. Так, збільшення розмірів металевого ядра (збільшення вмісту металу в наночастинці) має наслідком збільшення величини $max(Im\epsilon_{\parallel}^{\omega})$ та їх зсув в область менших частот («червоний» зсув) – криві у послідовності 1 → 2 → 3, а зі збільшенням товщини

Таблиця 1.

Параметри металів (див., наприклад, [36, 37] та посилання в них)

Метали Параметри	Au	Ag	Cu	Pd	Pt	Al
$n_e, 10^{22} \text{ cm}^{-3}$	5.91	5.85	17.2	2.53	9.1	18.2
ϵ^{∞}	9.84	3.70	12.03	2.52	4.42	0.7
$\hbar\omega_p, \text{ eV}$	9.07	9.17	12.6	9.7	15.2	15.4
$\hbar\gamma_{bulk}, \text{ eV}$	0.023	0.016	0.024	0.091	0.069	0.082
$\epsilon_F, \text{ eV}$	5.59	5.72	7.56	8.49	13.6	11.03
$v_F, 10^6 \text{ m/s}$	1.41	1.49	1.34	2.84	2.98	1.91

Таблиця 2.

Діелектричні проникності матриць [35]

Речовина	Повітря	CaF ₂	Тефлон	Al ₂ O ₃	TiO ₂	C ₆₀
ϵ_m	1	1.54	2.3	3.13	4.0	6.0

Таблиця 3.

Параметри олеїламіну [38]

$d, \text{ nm}$	$n_a, \text{ cm}^{-2}$	$\epsilon_a, \text{ eV}$	$\Gamma_a, \text{ eV}$	ϵ_s
10	$1.27 \cdot 10^{12}$	1	1	2.13

адсорбованого шару – «синій» зсув з одночасним зменшенням величини максимуму (криві у послідовності $4 \rightarrow 2 \rightarrow 5$). Що ж стосується залежностей $Im\epsilon_{\parallel}^{\circ}(\hbar\omega)$, то треба відмітити слабку залежність від частоти у видимій частині спектра і складну залежність (наявність осциляцій) в інфрачервоній області (рис. 3, *b*). Така поведінка уявної частини поперечної компоненти діелектричного тензора також пояснюється впливом індукованої адсорбованими молекулами локальної густини станів.

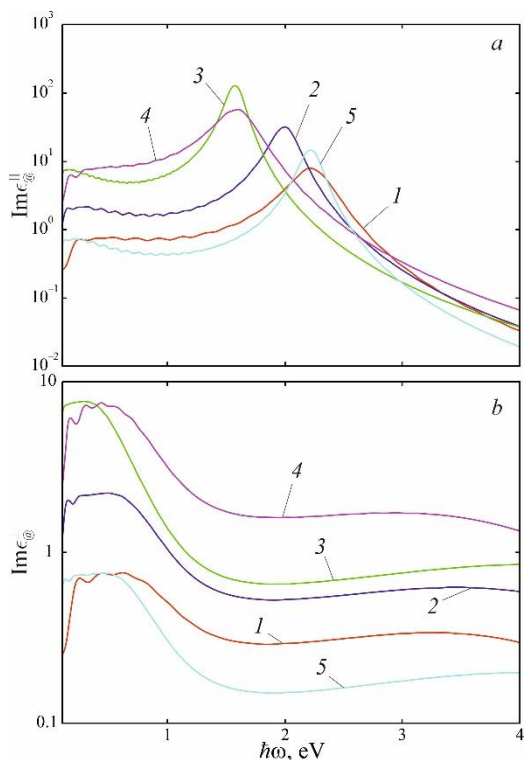


Рис. 3. Частотні залежності уявних частин поздовжньої (*a*) і поперечної (*b*) компонент діелектричного тензора для частинок різних розмірів із ядром Au за тих же значень параметрів, що і на рис. 2.

На рис. 4 і 5 продемонстровано криві частотних залежностей дійсних та уявних частин діагональних компонент діелектричного тензора для частинок фіксованого розміру з ядрами різних металів. Потрібно відмітити, що якісно криві $Re\epsilon_{\parallel}^{\circ}(\hbar\omega)$ та $Im\epsilon_{\parallel}^{\circ}(\hbar\omega)$ (рис. 4, *a* і 5, *a*) для частинок із ядрами різних металів подібні (наявність двох максимумів і мінімумів для $Re\epsilon_{\parallel}^{\circ}$ і максимумів для $Im\epsilon_{\parallel}^{\circ}$), проте, кількісно ці криві відрізняються як за величиною, так і за розташуванням екстремумів. Такі кількісні відмінності пов'язані з суттєвою різницею внесків кристалічної ґратки в діелектричну проникність і частот об'ємних плазмонів для різних металів. Криві $Re\epsilon_{\perp}^{\circ}(\hbar\omega)$ та $Im\epsilon_{\perp}^{\circ}(\hbar\omega)$ для частинок із ядрами різних металів також якісно подібні (рис. 4, *b* і 5, *b*), у видимій частині спектра практично не залежать від частоти та осцилюють в інфрачервоній області спектра, причому у всій досліджуваній області частот значення як $Re\epsilon_{\perp}^{\circ}$, так і $Im\epsilon_{\perp}^{\circ}$ для всіх частинок

мають однаковий порядок.

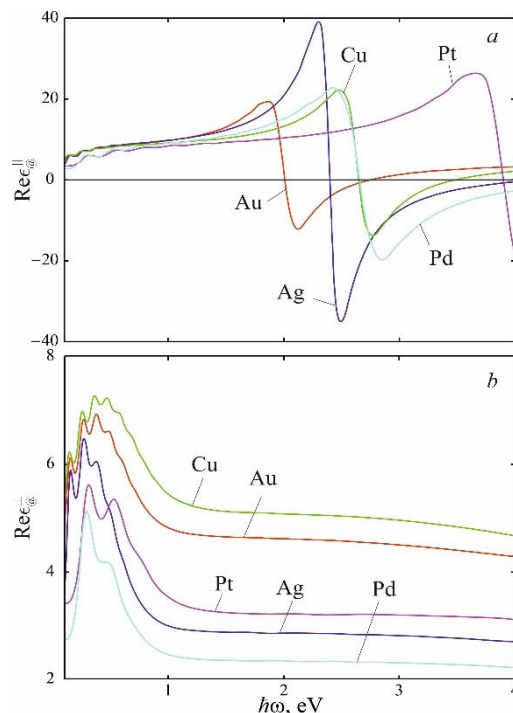


Рис. 4. Частотні залежності дійсних частин поздовжньої (*a*) і поперечної (*b*) компонент діелектричного тензора для частинок із ядрами різних металів ($R_c = 20 \text{ nm}$; $t = 5 \text{ nm}$).

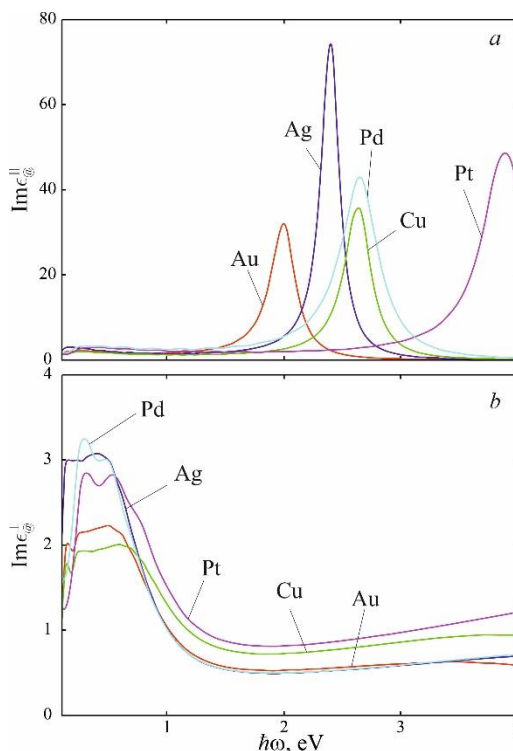


Рис. 5. Частотні залежності уявних частин поздовжньої (*a*) і поперечної (*b*) компонент діелектричного тензора для частинок із ядрами різних металів ($R_c = 20 \text{ nm}$; $t = 5 \text{ nm}$).

Частотні залежності поперечного, поздовжнього та інтегрального коефіцієнта поглинання композиту з наночастинками Au@OAm ($R_c = 20 \text{ nm}$, $t = 5 \text{ nm}$)

показано на рис. 6, а. Внаслідок того, що η_{\perp} має максимум в інфрачервоній області спектра, а η_{\parallel} – у видимій, інтегральний коефіцієнт поглинання η_{Σ} матиме два максимуми, які відповідають максимумам $\eta_{\perp(\parallel)}$. Відмітимо, що $\max \eta_{\parallel}$ досягається на частоті поверхневого плазмонного резонансу ω_{sp}^{\parallel} , яка близька до частоти ω_{sp} для сферичної метал-діелектричної частинки (у випадку $\gamma_{chem}^{\perp} = \gamma_{chem}^{\parallel} = 0$ розщеплення частот зникає і $\omega_{sp}^{\parallel} = \omega_{sp}^{\perp} = \omega_{sp}$).

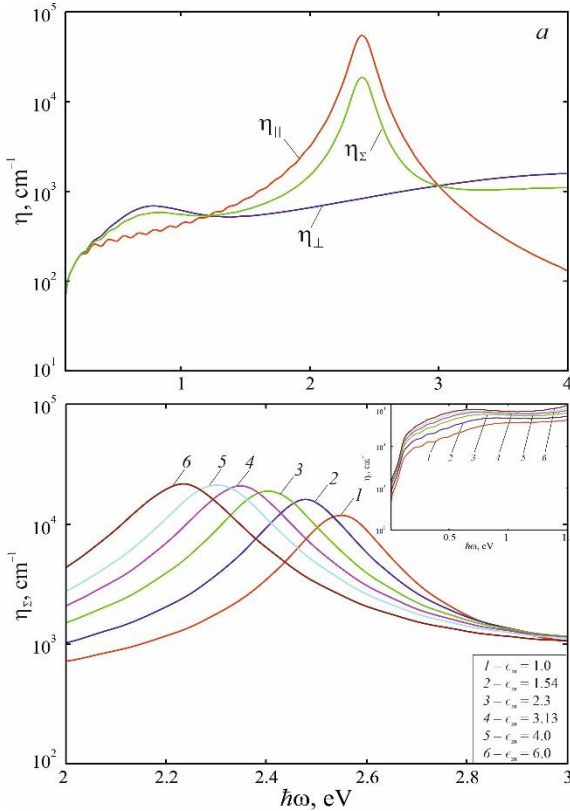


Рис. 6. Частотні залежності: а – поздовжнього, поперечного та інтегрального коефіцієнтів поглинання композиту з частинками Au@OAm в тефлоні ($\beta = 0.15$); б – інтегрального коефіцієнта поглинання композиту з частинками Au@OAm ($\beta = 0.15$) у різних матрицях ($R_c = 20 \text{ nm}$; $t = 5 \text{ nm}$).

Визначимо тепер частоту поздовжнього поверхневого плазмонного резонансу. Як відомо,

умовою збудження ППР є

$$\eta_{\parallel}(\omega) \rightarrow \max$$

або

$$\text{Re}\epsilon_{\text{eff}}^{\parallel} + 2\epsilon_m = 0. \quad (16)$$

Використовуючи вирази (3) і (4) та враховуючи, що в оптичному діапазоні частот $\omega \gg \gamma_{eff}^{\parallel}$, одержимо співвідношення для частоти ППР

$$\omega_{sp}^{\parallel} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon^{\infty} + 2\epsilon_s \frac{(1-\beta c)\epsilon_s + (2+\beta c)\epsilon_m}{(1+2\beta c)\epsilon_s + 2(1-\beta c)\epsilon_m}}}. \quad (17)$$

Розрахунки частот поздовжнього ППР за формулою (17) для частинок у тефлоні і C_{60} із різними металевими ядрами за різного вмісту металу наведено в табл. 4. Відмітимо, що зі збільшенням діелектричної проникності матричного діелектрика та об'ємного вмісту металеві фракції (зменшення товщини шару адсорбату) зменшується частота ППР. В той же час в ряду металів $Au \rightarrow Ag \rightarrow Cu \rightarrow Pt$ частота ППР збільшується, оскільки $\omega_p^{Au} < \omega_p^{Ag} < \omega_p^{Cu} < \omega_p^{Pt}$.

Відносно $\max \eta_{\perp}$ в інфрачервоній області спектра потрібно вказати, що він може бути пов'язаний як із ППР на частоті ω_{sp}^{\perp} , так і з кінетичними ефектами в цій області частот. Детальному дослідженню цього питання і розвитку відповідної теорії автори планують присвятити свої наступні роботи. Результати розрахунків впливу діелектричних властивостей матриці на інтегральний коефіцієнт поглинання композиту з частинками Au@OAm (рис. 6, б) свідчать про наявність червоного зсуву і невеликого збільшення величини максимуму інтегрального коефіцієнта поглинання зі збільшенням діелектричної проникності матричного середовища.

Результати розрахунків частотної залежності інтегрального коефіцієнта поглинання для композиту з наночастинками Au@OAm різних розмірів вказують на те, що положення максимуму інтегрального коефіцієнта поглинання (у видимій області спектра) практично не залежить від радіусу металевого ядра частинки і товщини шару адсорбованих молекул (рис. 7, а). В той же час, чим більшим є вміст металу в

Таблиця 4.

Частоти ППР для наночастинок із ядрами різних металів і з різним об'ємним вмістом металу

β_c	$\epsilon_m = 2.3$				$\epsilon_m = 6.0$			
	$\omega_{sp}^{\parallel}, \text{eV}$				$\omega_{sp}^{\parallel}, \text{eV}$			
	Au	Ag	Cu	Pt	Au	Ag	Cu	Pt
0.1	2.413	3.242	3.118	5.159	2.385	3.176	3.086	5.062
0.2	2.410	3.235	3.115	5.150	2.351	3.099	3.049	4.950
0.3	2.407	3.229	3.112	5.140	2.315	3.019	3.007	4.831
0.4	2.404	3.222	3.109	5.130	2.275	2.935	2.963	4.706
0.5	2.402	3.215	3.106	5.120	2.232	2.846	2.913	4.573
0.6	2.399	3.209	3.102	5.110	2.185	2.753	2.859	4.432
0.7	2.396	3.202	3.099	5.100	2.134	2.653	2.799	4.281
0.8	2.393	3.195	3.096	5.091	2.076	2.548	2.731	4.120
0.9	2.390	3.188	3.093	5.081	2.013	2.435	2.656	3.946
1.0	2.387	3.181	3.089	5.070	1.941	2.313	2.570	3.758

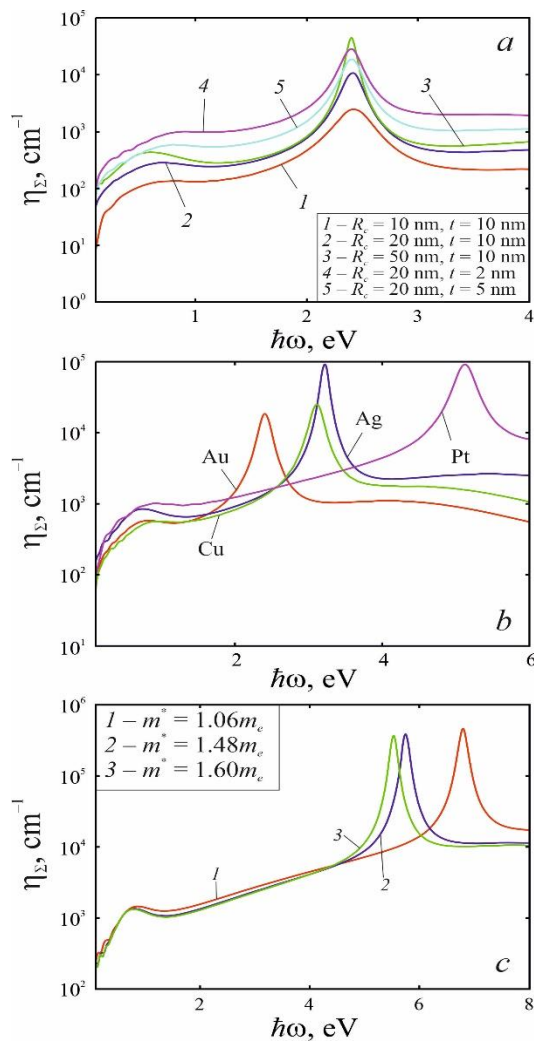


Рис. 7. Частотні залежності інтегрального коефіцієнта поглинання композиту з частинками в тефлоні ($\beta = 0.15$): *a* – Au@OAm різних розмірів; *b* – фіксованого розміру ($R_c = 20$ nm; $t = 5$ nm) з ядрами різних металів; *c* – Al@OAm фіксованого розміру ($R_c = 20$ nm; $t = 5$ nm) за різних значень ефективного маси.

наночастинці, тим більшою буде величина цього максимуму, а також починає проявлятися другий максимум в інфрачервоній області спектра. Крім того, максимуми $\eta_{\Sigma}(\hbar\omega)$ зсуваються в «синій» бік, а їх величина збільшується в ряду матеріалів ядер частинок-включень

$Au \rightarrow Cu \rightarrow Ag \rightarrow Pt$ (рис. 7, *b*), оскільки саме в такому порядку збільшуються частоти поверхневого плазмонного резонансу. Другий максимум інтегрального коефіцієнта поглинання (в інфрачервоній області спектра) є помітним лише для частинок-включень із ядрами Au, Cu, Ag. Також відмітимо, що $\max \eta_{\Sigma}$ для композиту з частинками Al@OAm зсувається в «синій» бік зі зменшенням ефективного маси електрона (рис. 7, *c*), оскільки при цьому зростає частота об'ємних плазмонів і, відповідно, частота поверхневого плазмонного

резонансу.

Висновки

Побудовано теорію поглинання світлових хвиль композитом зі сферичними двошаровими наночастинками типу «металеве ядро – оболонка поверхнево-активної речовини».

Проаналізовано внесок усіх механізмів релаксації, зокрема, і механізму, пов'язаного з наявністю інтерфейса «метал – адсорбований шар», в уширення ліній поверхневого плазмонного резонансу.

Встановлено, що поведінка частотних залежностей дійсної й уявної частин поздовжньої компоненти діелектричного тензора композитних сферичних наночастинок така сама, як і частотних залежностей дійсної й уявної частин діелектричної функції сферичної металевої наночастинки, а саме, однакова кількість екстремумів дійсних й уявних частин, наявність дрібномасштабних осциляцій в інфрачервоній області спектра, викликаних кінетичними явищами, а також червоний зсув максимумів зі збільшенням радіуса частинки.

Показано, що вплив локальної густини станів, створюваної молекулами адсорбату є суттєвим для дійсної й уявної частин поперечної компоненти діелектричного тензора двошарової наночастинки.

Продемонстровано наявність двох максимумів на частотних залежностях інтегрального коефіцієнта поглинання композиту зі сферичними шаруватими наночастинками «металеве ядро – шар адсорбату», розташованих у різних частинах спектра. Ці максимуми відповідають максимумам поперечного і поздовжнього коефіцієнтів поглинання. Причому максимуми поздовжнього коефіцієнта поглинання досягаються на частотах поверхневого плазмонного резонансу, близьких до аналогічних величин для сферичних метал-діелектричних наночастинок.

У бездисипативному наближенні простежено еволюцію розмірних залежностей частоти поздовжнього ППР двошарових наночастинок «метал – шар адсорбату» зі збільшенням вмісту металевої фракції для різних діелектричних матриць та ядер різних металів.

Смирнова Н.А. – старший викладач кафедри мікро- та наноелектроніки НУ «Запорізька політехніка»;

Манюк М.С. – магістр з мікро- та наносистемної техніки, кафедра мікро- та наноелектроніки НУ «Запорізька політехніка»;

Коротун А.В. – професор кафедри мікро- та наноелектроніки НУ «Запорізька політехніка», старший науковий співробітник Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, доцент, кандидат фіз.-мат. наук;

Титов І.М. – математик UAD Systems.

- [1] P. Yang, J. Zheng, X. Yong, Q. Zhang, L. Jiang, *Colloidal synthesis and applications of plasmonic metal nanoparticles*, Adv. Mater., 28, 10508 (2016); <https://doi.org/10.1002/adma.201601739>.
- [2] M.C. Mathpal, P. Kumar, A.K. Tripathi, R. Balasubramanian, M.K. Singh, J.S. Chung, A. Agarwal, *Facile deposition and plasmonic resonance of Ag-Au nanoparticles in titania thin film*, New J. Chem., 39, (2015); <https://doi.org/10.1039/C5NJ00710K>.
- [3] J. Wang, G. Jia, B. Zhang, H. Liu, C. Liu, *Formation and optical absorption property of nanometer metallic colloids in Zn and Ag dually implanted silica: Synthesis of the modified Ag nanoparticles*, J. Appl. Phys., 113, 034304 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4775820>.
- [4] G. Jia, H. Liu, M. Xiaoyu, H. Dai, C. Liu *Xe ion irradiation-induced polycrystallization of Ag nanoparticles embedded in SiO₂ and related optical absorption property*, Opt. Mater. Express, 4(7), 1303 (2014); <https://doi.org/10.1364/OME.4.001303>.
- [5] C.P. Byers, H. Zhang, D.F. Swearer, M. Yorulmaz, B.S. Hoener, D. Huang, A. Hoggard, W.S. Chang, P. Mulvaney, E. Ringe, *From tunable core-shell nanoparticles to plasmonic drawbridges: Active control of nanoparticle optical properties*, Sci. Adv., 1(11), 1500988 (2015); <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500988>.
- [6] J. Jana, M. Ganguly, T. Pal, *Enlightening surface plasmon resonance effect of metal nanoparticles for practical spectroscopic application*, RSC Adv., 6(89), 86174 (2016); <https://doi.org/10.1039/C6RA14173K>.
- [7] S. Raza, S.I. Bozhevolnyi, M. Wubs, N.A., *Nonlocal optical response in metallic nanostructures*, J. Phys.: Condens. Matter., 27, 183204 (2015); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/18/183204>.
- [8] N. A. Mortensen, S. Raza, M.Wubs, T. Sndergaard, and S. I. Bozhevolnyi, *A generalized non-local optical response theory for plasmonic nanostructures*, Nat. Commun., 5, 3809 (2014); <https://doi.org/10.1038/ncomms4809>
- [9] J. Olson, S. Dominguez-Medina, A. Hoggard, L.-Y. Wang, W.-S. Chang, S. Link, *Optical Characterization of Single Plasmonic Nanoparticles*, Chem. Soc. Rev., 44, 40 (2015); <https://doi.org/10.1039/C4CS00131A>.
- [10] M. Liu, M. Pelton, P. Guyot-Sionnest, *Reduced Damping of Surface Plasmons at Low Temperatures*, Phys. Rev. B, 79, 1 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.035418>.
- [11] N.I. Grigorochuk, P.M. Tomchuk, *Optical and transport properties of spheroidal metal nanoparticles with account for the surface effect*, Phys. Rev. B, 84(8), 085448 (2011); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.085448>.
- [12] N.I. Grigorochuk, *Plasmon resonant light scattering on spheroidal metallic nanoparticle embedded in a dielectric matrix*, EPL, 97(4), 45001 (2012); <https://doi.org/10.1209/0295-5075/97/45001>
- [13] V.M. Lenart, R.F. Turchiello, G.F. Goya, S.L. Gómez, *Enhanced Thermal Lens Effect in Gold Nanoparticle-Doped Lyotropic Liquid Crystal by Nanoparticle Clustering Probed by Z-Scan Technique*, Braz. J. Phys., 45(2), 213(2015); <https://doi.org/10.1007/s13538-015-0301-7>.
- [14] C. Minnai, P. Milani, *Metal-polymer nanocomposite with stable plasmonic tuning under cyclic strain conditions*, Appl. Phys. Lett., 107(7), 073106. (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4928725>
- [15] A. Monti, A. Alù, A.Toscano, F. Bilotti, *Optical invisibility through metasurfaces made of plasmonic nanoparticles*, J. Appl. Phys., 117(12), 123103 (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4916257>
- [16] P. Tuersun, *Optimizing the figure of merit of gold nanoshell-based refractive index sensing*, Optik, 127(1), 250 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.10.069>
- [17] P.M. Tomchuk, M.I. Grigorochuk, *Plasmon fluctuations of electrons in metallic nanoparticles of the ellipsoidal form*, Metallofizika i Noveishie Tekhnologii, 29(5), 623 (2007);
- [18] B.N.J. Persson, *Polarizability of small spherical metal particles: influence of the matrix environment*, Surface Science, 281(1-2), 153 (1993); [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90865-H](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90865-H).
- [19] E.A. Coronado, G.C. Schatz, *Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach*, J. Chem. Phys., 119(7), 3926 (2003); <https://doi.org/10.1063/1.1587686>.
- [20] N.I. Grygorochuk, *Behaviour of a line of the surface plasmon resonance in metal nanoparticles*, Metallofizika i Noveishie Tekhnologii, 38(6), 717 (2016); <https://doi.org/10.15407/mfint.38.06.0717>.
- [21] M. Liu, M. Pelton, P. Guyot-Sionnest, *Reduced damping of surface plasmons at low temperatures*, Phys. Rev. B, 79(3), 035418 (2009) <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.035418>.
- [22] S. Noël, B. Léger, A. Ponchel, K. Philippot, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, E. Monflier, *Cyclodextrin-based systems for the stabilization of metallic nanoparticles and their versatile applications in catalysis*, Catal Today, 235, 20 (2014) <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.030>.
- [23] X.-Y. Zhu, *Electron transfer at molecule-metal interfaces: a two-photon photoemission study*, Annu. Rev. Phys. Chem., 53, 221 (2002); <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.53.082801.093725>.
- [24] K.A.Willets, R.P. Van Duyne, *Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing*, Annual Review of Physical Chemistry, 58, 267 (2007); <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607>.
- [25] V.M. Rubish, V.K. Kyrlyenko, M.O. Durkot, L.I. Makar, M.M. Pop, A.A. Tarnaj, M.L. Trunov, S. Mudry, I. Shtablavyi, *Rapid formation methods of arrays of randomly distributed Au and Ag nanoparticles, their morphologies and optical characteristics*, Physics and Chemistry of Solid State, 22(4), 804 (2021); <https://doi.org/10.15330/pcss.22.4.804-810>.
- [26] D. Li, Y. Xia, *Welding and patterning in a flash*, Nature materials, 3(11), 753 (2004); <https://doi.org/10.1038/nmat1245>.

- [27] W. Srituravanich, N. Fang, C. Sun, Q. Luo, X. Zhang, *Plasmonic nanolithography*, Nano Letters, 4 (6), 1085 (2004); <https://doi.org/10.1021/nl049573q>.
- [28] S. Lal, S. Link, N.J. Halas, *Nano-optics from sensing to waveguiding*, Nature Photonics, 1(11), 641 (2007); <https://doi.org/10.1038/nphoton.2007.223>.
- [29] A.V. Korotun, A.A. Koval', V.I. Reva, *Absorption of Electromagnetic Radiation by Oxide-Coated Spherical Metal Nanoparticles*, J. Appl. Spectr., 86(4), 606 (2019); <https://doi.org/10.1007/s10812-019-00866-6>.
- [30] A.V. Korotun, A.A.Koval', V.I. Reva, I.N. Titov, *Optical Absorption of a Composite Based on Bimetallic Nanoparticles. Classical Approach*, Physics of Metals and Metallography, 120(11), 1040 (2019); <https://doi.org/10.1134/S0031918X19090059>.
- [31] A.V. Korotun, A.A. Koval', I.N. Titov, *Optical Absorption of a Composite Based on Bilayer Metal–Dielectric Spherical Nanoparticles*, J. Appl. Spectr., 87(2), 240 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10812-020-00991-7>.
- [32] P.M. Tomchuk, V.N.Starkov, *Influence of shape spread in an ensemble of metal Nanoparticles on their optical properties*, Ukrainian Journal of Physics, 63(3), 204 (2018); <https://doi.org/10.15407/ujpe63.3.204>.
- [33] A.V. Korotun, A.O. Koval, V.V. Pogosov, *Optical parameters of bimetallic nanospheres*, Ukr. J. Phys., 66(6), 518 (2021); <https://doi.org/10.15407/ujpe66.6.518>.
- [34] A. Pinchuk, U. Kreibig, *Interface decay channel of particle surface plasmon resonance*, New J. Phys., 5, 151 (2003); <https://doi.org/10.1088/1367-2630/5/1/151>.
- [35] A. Pinchuk, G. von Plessen, U. Kreibig, *Influence of interband electronic transitions on the optical absorption in metallic nanoparticles*, J. Phys. D: Appl. Phys., 37, 3133 (2004); <https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/22/012>.
- [36] A.V. Korotun, N.I. Pavlyshche, *Cross Sections for Absorption and Scattering of Electromagnetic Radiation by Ensembles of Metal Nanoparticles of Different Shapes*, Physics of Metals and Metallography, 122(10), 941 (2021); <https://doi.org/10.1134/S0031918X21100057>.
- [37] A.V. Korotun, A.A. Koval', *Optical Properties of Spherical Metal Nanoparticles Coated with an Oxide Layer*, Optics and Spectroscopy, 127(6), 1161 (2019); <https://doi.org/10.1134/S0030400X19120117>.
- [38] S. Peng, J.M. McMahon, G.C. Schatz, S.K. Gray, Y.Sun, *Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 107(33), 14530 (2010); <https://doi.org/10.1073/pnas.1007524107>.

N.A. Smirnova¹, M.S. Maniuk¹, A.V. Korotun^{1,2}, I.M. Titov³

Optical absorption of the composite with the nanoparticles, which are covered with the surfactant layer

¹National University Zaporizhzhia Polytechnic Zaporizhzhia, Ukraine, andko@zp.edu.ua

²G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

³UAD Systems, Zaporizhzhia, Ukraine

The optical properties of the nanocomposite with two-layer spherical inclusions “metallic core – surfactant layer” have been studied in the work. The question connected with an influence of the processes at the interface “metal – adsorbate” on the excitation of the surface plasmonic resonances in the nanoparticle has been studied. The fact of splitting of the surface plasmonic resonance due to the influence of the absorption bond near the surface of the metallic nanoparticles and due to the emergence of the additional energy states has been established. The relations for the effective parameters which describe the losses of coherence under the scattering at the chemical interface have been obtained. The calculations for the frequency dependencies of the diagonal components of the dielectric permittivity tensor of two-layer nanoparticle and for the absorption coefficient of the nanocomposite have been performed. It has been shown that the frequency dependencies for the real and imaginary parts of the longitudinal component of the dielectric tensor are close to the similar dependencies for the real and imaginary parts of the dielectric function for the spherical metallic nanoparticle. At the same time the real and imaginary parts of the transverse component weakly depend on the frequency in the visible spectrum and oscillate in the infrared range. It has been established that the absorption coefficient of the composite can have one or two maximums depending on the sizes and on the material of the particles-inclusions.

Keywords: dielectric tensor, absorption coefficient, adsorbate, surface plasmonic resonance, nanocomposite, size dependence, effective relaxation rate.