

Международный гуманитарный университет

*На правах рукописи*

ЧЕПОК АНДРЕЙ ОЛЕГОВИЧ

УДК 537.531: 533.951

**ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ  
НА ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ТВЕРДОГО ТЕЛА**

**01.04.07 – физика твердого тела**

Диссертация на соискание учёной степени кандидата  
физико-математических наук

Научный руководитель  
КРАСНЫЙ Юрий Петрович  
доктор физико-математических наук,  
профессор

Одесса – 2010

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                       |   |
|-----------------------|---|
| <b>Введение</b> ..... | 4 |
|-----------------------|---|

### Раздел 1

|   |    |
|---|----|
| <b>Обзор литературы</b> .....   | 9  |
| 1.1. Металлические кластеры .....   | 9  |
| 1.2. Плазменные колебания в металлических наночастицах .....  | 13 |
| 1.3. Прохождение электромагнитного сигнала вдоль расположенной в твердом теле<br>металлической наноцепочки посредством поверхностных плазмонов<br>..... | 18 |
| 1.4. Влияние металлических наночастиц на фотоэффект в твердом теле .....  | 22 |
| 1.5. Выводы и постановка задачи .....   | 26 |

### Раздел 2

|  |    |
|--|----|
| <b>Метод расчетов свойств электронной структуры металлических наночастиц</b> .....   | 28 |
| 2.1. RPA-приближение для электронных возбуждений в металлических наносферах<br>.....   | 28 |
| 2.2. О применимости метода RPA к исследованию плазменных колебаний в металлических<br>наносферах простых металлов .....            | 29 |
| 2.3. Плазменные колебания в одиночных металлических сферических наночастицах<br>.....  | 31 |
| 2.4. Плазменные колебания в металлических наночастицах при наличии внешнего пе-<br>ременного однородного электрического поля ..... | 38 |
| 2.5. Торможение излучением (или «трение Лоренца») как излучательный канал затухания<br>плазменных колебаний .....                  | 49 |

## **Раздел 3**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Влияние наночастиц на оптические свойства неметаллических твердых тел .....</b>   | <b>55</b> |
| 3.1. Влияние металлических наночастиц на оптические свойства диэлектрика .....   | 55        |
| 3.2. Резонансные свойства поверхностных плазмонов в металлических наносферах: сравнение с экспериментом .....                                      | 62        |
| 3.3. Распространение поверхностных плазмонов по упорядоченному линейному массиву из металлических наносфер в диэлектрике .....                     | 68        |
| 3.3.1. Расчеты погонного затухания электромагнитного сигнала для линейных массивов наночастиц золота, серебра, меди, расположенных в вакууме ..... | 76        |

## **Раздел 4**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Влияние наночастиц на фотоэлектрические свойства твердых тел .....</b> | <b>81</b> |
| 4.1. Влияние плазмонов на выход фотоэффекта в полупроводнике .....        | 81        |
| 4.2. О возможности создания высокоэффективных фотоячеек .....             | 93        |

## **Раздел 5**

|  |            |
|--|------------|
| <b>Обсуждение результатов диссертации и выводы .....</b> | <b>101</b> |
|--|------------|

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ А .....</b> | <b>97</b> |
|---------------------------|-----------|

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Аналитическое решение RPA-уравнений для плазменных колебаний в металлических наносферах .....</b> | <b>97</b> |
|--|-----------|

|                         |            |
|-------------------------|------------|
| <b>Литература .....</b> | <b>110</b> |
|-------------------------|------------|

## ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные объекты обладают новыми и еще недостаточно исследованными свойствами, отличными от свойств как массивных тел, так и молекул. Изучение физических свойств таких объектов позволяет создавать новую электронную и электронно-оптическую элементную базу, разрабатывать высокоэффективные полупроводниковые свето- и фотодиоды, наномасштабные волноводы и многие другие инновационные элементы и устройства.

Настоящая работа посвящена исследованию плазменных колебаний в металлических наночастицах и их влиянию на оптические и фотоэлектрические свойства неметаллических твердых тел. За последние два десятилетия принята следующая классификация наночастиц твердого тела по их размерам: мелкие частицы (это ультра-малые и малые кластеры с характерным размером  $D \leq 10$  нм), частицы среднего размера ( $10 \leq D \leq 100$  нм) и крупные частицы ( $D \geq 100$  нм). Наночастицам каждой из этих групп присущи свои особенности, связанные с геометрией и размерами этих объектов. В настоящее время технологически очень перспективными являются средние, малые и ультра-малые металлические наночастицы простых металлов (щелочные, благородные и поливалентные металлы), оптические свойства которых весьма интенсивно изучаются. Реакция таких наночастиц, помещенных в какую-либо диэлектрическую среду, на внешнее электромагнитное воздействие недостаточно изучена, теоретические результаты не всегда согласуются с экспериментальными данными. Обзору последних достижений в указанной области, а также применяемых методов исследования посвящен Раздел 1 настоящей работы.

### **Актуальность темы.**

С точки зрения технологии металлические наночастицы являются весьма перспективным объектом, и в настоящее время они уже находят разнообразные практические применения. Особенно интересны их оптические и фотоэлектрические свойства, которые позволяют создавать уникальные материалы и приборы. В то же время теоретические исследования еще не охватили металлические частицы технологически наиболее актуальных размеров, в частности различные аспекты их электронной структуры.

С этой точки зрения особый интерес представляет изучение плазменных колебаний в наночастицах простых металлов и связанные с ними оптические эффекты для наночастиц так называемого «среднего» размерного класса ( $10 \leq D \leq 100$  нм), которые до сих пор не изучены.

### **Связь работы с научными программами, планами, темами.**

По данной тематике был выполнен цикл работ на кафедре математики и математического моделирования Международного гуманитарного университета (г. Одесса). Тема диссертации связана с госбюджетной темой “Визначення механізмів формування сенсibiliзації та керування мікро- та наноструктурами під впливом світла” (номер держреєстрації 0109U000930).

### **Цель и задачи исследования.**

Основной целью диссертации являлось выяснение механизма влияния металлических наночастиц сферической формы диаметром  $D \sim 15-100$  нм на оптические и фотоэлектрические свойства неметаллических твердых тел;

При этом решались следующие задачи:

- расчет спектра частот и других характеристик плазменных колебаний в наночастицах простых металлов в неметаллических твердых телах;
- теоретическое исследование особенностей затухания плазменных колебаний в металлических наночастицах в объеме и на поверхности неметаллических твердых тел;
- теоретическое исследование влияния внешнего электрического поля на поведение плазменных колебаний в металлических наночастицах;
- теоретическое исследование прохождения электромагнитного сигнала по бесконечному одномерному массиву из металлических наночастиц в неметаллических твердых телах;
- теоретическое исследование механизмов фотопроводимости в наномодифицированных полупроводниковых материалах.

### **Научная новизна полученных результатов.**

В рамках метода «приближения хаотических фаз» (метод Random Phase Approximation, или RPA) впервые записаны уравнения для объемных и поверхностных плазменных колебаний для наночастиц простых металлов в вакууме и неметаллических кристаллах.

Также сформулированы уравнения, описывающие плазменные колебания в металлических наночастицах при наличии внешнего переменного электрического поля. Найдены решения этих уравнений с учетом затухания плазменных колебаний.

Выявлен важный канал затухания плазменных колебаний в металлических наночастицах через Лоренцевское излучательное трение. Показано, что затухание этих колебаний существенно зависит от диаметра металлических наносфер. Установлено, что внешнее однородное переменное электрическое поле взаимодействует только с поверхностными дипольными плазменными колебаниями.

Определен оптимальный радиус наночастицы в форме металлической наносферы, при котором затухание плазменных колебаний минимально. Вычислены значения этих оптимальных радиусов для наночастиц золота, серебра и меди, помещенных в неметаллические материалы с разной диэлектрической проницаемостью.

Описано распространение плазменных колебаний вдоль одномерного массива металлических наночастиц в неметаллических твердых телах. Показано, что при определенных параметрах этой цепочки в ней могут возникнуть незатухающие нелинейные волны.

Найдены условия значительного роста фототока в наномодифицированных полупроводниковых материалах.

### **Практическое значение полученных результатов.**

Теоретически изученные (и подкрепленные результатами независимых экспериментов) особенности плазменных колебаний в металлических наночастицах, внедренных в неметаллические твердые тела, могут привести к разработке технологии создания инновационных твердотельных материалов, модифицированных металлическими наночастицами. Открывается возможность разрабатывать новые наномасштабные устройства для передачи сигналов на субмикронные расстояния (наномасштабные волноводы), а также создания более высокоэффективных фотоэлементов и светоизлучающих диодов.

### **Личный вклад соискателя.**

Первая опубликованная работа выполнена без соавторов. Во второй публикации соавторами являются научный руководитель проф. Красный Ю. П. и проф. Л. Яцак (Польша), которым принадлежит постановка задачи. Все приведенные результаты получены диссертантом самостоятельно. Третья и четвертая опубликованные работы выполнены без соавторов. Все численные результаты, приведенные в упомянутых четырех статьях, были получены диссертантом при помощи компьютерных программ, написанными им лично на

языке C++. В последующих опубликованных статьях – пятой, шестой и седьмой – теоретические и численные результаты получены совместно с соавторами данных работ.

### **Апробация результатов диссертации.**

Основные результаты данной диссертационной работы были представлены на следующих семинарах и международных научных школах:

1. Семинар кафедры математики и математического моделирования Международного гуманитарного университета по теоретическому исследованию плазменных колебаний в наночастицах благородных металлов, г. Одесса, 2008-2009 г.
2. Межкафедральный семинар факультета компьютерных наук и инновационных технологий Международного гуманитарного университета, г. Одесса, 2010 г.
3. IV Международная научно-техническая конференция «Датчики, приборы и системы – 2008» (МНТК “ДПС–2008”), Украина, г. Ялта, 14-20 сентября, 2008 г.
4. V Международная научно-техническая конференция «Датчики, приборы и системы – 2009» (МНТК “ДПС–2009”), Украина, г. Ялта, 13-19 сентября, 2009 г.
5. International Conference on Nanostructures, WUT, Wroclaw 2009, (Wroclaw University of Technology, Institute of Physics, Польша, г. Вроцлав, 24-27 ноября, 2009 г.).

### **Публикации.**

Основные результаты диссертационного материала вошли в 7 статей, опубликованные в научно-технических журналах, научном и производственно-практическом сборнике по техническим и естественным наукам, которые входят в перечень специальных научных изданий по физико-математическим наукам, утвержденный ВАК Украины, а также в передовых международных научных журналах по физике. Ниже приведен список публикаций автора:

1. Чепок А.О. Затухание электромагнитного сигнала, проходящего по линейному массиву из наночастиц золота // Вісник ЧДТУ. — 2008. — № 3. — С. 24-27.
2. Л. Яцак, Ю.П. Красный, А.О. Чепок. К теории плазменных колебаний в металлических наночастицах // Физика низких температур. — 2009, т. 35, №5. — С. 491-502.
3. Чепок А.О. Прохождение электромагнитного сигнала по линейному массиву из наночастиц меди // Тр. Одес. политехн. ун-та. — Одесса, 2009. — Вып. 1 (31). — С. 143-147.

4. Чепок А.О. Затухание плазменных колебаний в наночастицах серебра, золота и меди с учетом силы трения Лоренца // Тр. Одес. политехн. ун-та. — Одесса, 2009. — Вып. 2 (32). — С. 187-190.
5. J. Jacak, J. Krasnyj, W. Jacak, R. Gonczarek, A. Chepok, L. Jacak. Surface and volume plasmons in metallic nanospheres in a semiclassical RPA-type approach: Near-field coupling of surface plasmons with the semiconductor substrate // Phys. Rev. B — 2010. — №82. — P. 035418 [14 pp.].
6. W. Jacak, J. Krasnyj, J. Jacak, R. Gonczarek, A. Chepok, L. Jacak, D. Z. Hu, D. Schaadt. Radius dependent shift in surface plasmon frequency in large metallic nanospheres: Theory and experiment // J. Appl. Phys. — 2010. — №107. — P. 124317 [13 pp.].
7. W. Jacak, J. Krasnyj, J. Jacak, A. Chepok, L. Jacak, W. Donderowicz, D. Z. Hu, and D. M. Schaadt. Undamped collective surface plasmon oscillations along metallic nanosphere chains // J. Appl. Phys. — 2010. — №108. — P. 1 [13 pp.].

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю профессору Красному Юрию Петровичу и профессору Люциану Яцаку (Вроцлав, Польша) за постоянную поддержку и ценные советы, которые помогли преодолеть многие сложности, возникавшие во время исследовательской работы.

## РАЗДЕЛ 1

Развитие физики твердого тела привело к открытию новых свойств материалов и структур, обусловленных их малыми размерами, которые сравнимы с размерами атомов или молекул [1-3]. Понятия наноструктуры, наноматериалы, наночастицы и т.д. объединяют объекты различной физической природы, терминологически фиксируя только их размеры. Одним из основных направлений исследования нанообъектов может стать изучение влияния геометрических размеров таких объектов на их физические свойства (см. рис.1.1)

### 1.1. Металлические кластеры

В нанофизике и в нанотехнологиях твердотельные кластеры играют ведущую роль как системы частиц, составленные из атомов или молекул, причем число  $N$  частиц этого ансамбля лежит в диапазоне от двух единиц (это формально!) до многих и многих тысяч.

Металлические кластеры состоят из атомов некоторых металлов: например, щелочные металлы ( $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ ) и благородные металлы ( $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Au$ ), отличительным свойством которых является то, что их валентные электроны не локализованы в пространстве (т.е. это электроны проводимости). Силы, благодаря которым металлические кластеры представляют связанную систему, имеют ту же природу, что и химические силы, а именно – кулоновское взаимодействие.

Поскольку металлические наночастицы по своим размерам занимают промежуточное место между двумя граничными состояниями материи – атом и «объемное» (массивное) вещество, то возникает вопрос: а возможно ли рассматривать такие частицы как объемное вещество и использовать для них оптические константы, характерные для объемного твердого тела, что могло бы упростить поставленную задачу? Иными словами, сколько атомов должен содержать кластер, чтобы представлять металлические свойства и должным образом описывать физические свойства массивного твердого тела?

Ответ на этот вопрос в следующем: атомы благородных металлов имеют единственный  $S$ -электрон на занятой верхней орбитали. Следовательно, в  $N$ -атомном кластере будет  $2N$   $S$ -энергетических уровней, которые соответствуют объемному пределу в зоне проводимости. Поскольку зона проводимости металла и есть на самом деле

результат перекрытия  $S$  - и  $P$  -полос, то энергетическая ширина этих двух образований – и зоны проводимости в твердом теле, и упомянутые  $2N$  энергетических уровней в кластере – будут сравнимы. Такой кластер показывает «металлическое» поведение, если электроны не занимают локализованные энергетические уровни. Это условие приблизительно выполняется, если разделение между этими уровнями становится сравнимым с тепловой энергией  $\sim k_B T$  (при комнатной температуре  $k_B T \approx 0,026$  эВ). Для  $Au$  величина энергии Ферми  $\epsilon_F \approx 5,54$  эВ, что указывает на ширину зоны проводимости. Следовательно, этот переход возможен, если  $N > 5eV/0.026eV \approx 200$  атомов, что соответствует сферическому кластеру радиусом  $R \sim \sqrt[3]{N} \cdot r_{Au} \approx 1$  нм (если точнее,  $R \sim 0,93$  нм), где  $r_{Au} \sim 0,16$  нм – атомный радиус золота). В самом деле, частицы с радиусом около 2 нм имеют хорошо установленные электронные зоны [3-6]. Таким образом, в дальнейшем, говоря о большинстве важных оптических функциях объемного металла, мы будем полагать, что они могут быть с успехом применимы к металлическим наночастицам сферической формы диаметром  $D > 5$  нм.

Поскольку свойства больших металлических кластеров определяются делокализованными валентными электронами, то многое из их феноменологии можно объяснить в рамках модели «желе» [7-11]. Согласно этой модели, такой кластер, содержащий  $N$  атомов, представляется сферой радиуса  $R$  с равномерным распределением положительного заряда  $n^+ = \frac{3}{4\pi r_{WS}^3}$  (здесь величина радиуса Вигнера-Зейтца  $r_{WS}$  связана с объемом этой «железной» сферы выражением  $r_{WS} = 4\pi R^3/3N$ ).

Для золота, например, получаем:  $r_{WS} = 3,01$  а.е.  $\approx 1,59$  Å (1 а.е. =  $\hbar^2/me^2 = 0,529$  Å). Радиусы золотых кластеров с  $N = 50 \dots 500$  будут находиться в интервале  $0,59 \dots 1,26$  нм.

Для того, чтобы выяснить, из скольких атомов состоят металлические наносферы диаметром  $D = 20 \dots 50$  нм (см. Табл. 1.1), воспользуемся приведенными выше формулами и данными для расчетов, взятыми из [4].

Из приведенных выше данных видно, наночастицы благородных металлов из выбранного размерного ряда имеют число  $N$  атомов порядка  $N \sim 10^5 \dots 10^6$  и более, и к

ним вполне могут быть применимы континуумные модели и соответствующие аппроксимации [3, 7].

Квантовый же подход более применим к кластерам, состоящим из нескольких сотен атомов, так как в этом случае энергетические полосы системы не сформированы и более похожи на молекулярные дискретные уровни [5, 6]. Надо отметить, что электронная структура мелких кластеров может кардинальным образом изменяться с изменением в своем составе хотя бы одного атома.

Исследования электронной структуры атомных кластеров ведутся давно, а в последние годы – весьма интенсивно [7, 13–17]. Расчеты “*ab initio*” подобных объектов представляют собой трудноразрешимую задачу даже для нескольких атомов из-за большого числа степеней свободы в системе [6, 18]. С успехом применяемая модель «желе», согласно которой кластер представляется в виде двух квазинезависимых подсистем – делокализованных валентных электронов и ионного остова, положительный заряд которого распределен по всему объему, дала возможность существенно упростить задачу расчета структуры кластеров и их динамических характеристик [13, 16, 19, 20]. Оказалось, что результаты вычислений зависят от выбранного распределения заряда ионного остова и его геометрических параметров. Первые расчеты, позволившие объяснить образование оболочечной структуры в кластерах из атомов щелочных металлов [7, 13, 15], были сделаны в предположении, что заряд ионной решетки кластера распределен равномерно в сферически-симметричном кластере, а его радиус определяется из межатомного расстояния в твердом теле – модель “*bulk material*”. В дальнейшем были попытки «оптимизировать» распределение положительного «желе», варьируя геометрические параметры [11, 20-22], но недостатком этих расчетов является зависимость от выбора параметров, по которым производилась оптимизация.

Таблица 1.1

**Число атомов *Au*, *Ag* и *Cu*,  
которые образуют металлические наносферы диаметром *D* :**

Золото *Au*

|                  |                    |                    |                    |
|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| <i>D</i> , нм =  | 20                 | 30                 | 50                 |
| <i>N</i> (шт.) = | $2.48 \times 10^5$ | $8.36 \times 10^5$ | $3.87 \times 10^6$ |

Серебро *Ag*

|                  |                    |                    |                    |
|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| <i>D</i> , нм =  | 20                 | 30                 | 50                 |
| <i>N</i> (шт.) = | $2.46 \times 10^5$ | $8.30 \times 10^5$ | $3.85 \times 10^6$ |

Медь *Cu*

|             |                    |                    |                    |
|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $D$ , нм =  | 20                 | 30                 | 50                 |
| $N$ (шт.) = | $3.56 \times 10^5$ | $12.0 \times 10^5$ | $5.56 \times 10^6$ |

Энергетическая структура кластеров, насчитывающих по крайней мере несколько тысяч атомов, подобна энергетической структуре объемного твердого тела, поскольку такой кластер можно рассматривать как гигантскую молекулу, в которой электроны всех составляющих ее атомов обобществлены и которую следует рассматривать как единую квантовомеханическую систему [16, 21]. Однако, поскольку для кластеров доля атомов, образующих его поверхность, весьма велика, то разумно предположить, что поверхностные атомы играют определяющую роль в свойствах кластера.

## 1.2. Плазменные колебания в металлических наночастицах

Поскольку наша задача – изучить оптические и фотоэлектрические свойства неметаллических твердых тел с внедренными металлическими наночастицами, то мы сконцентрируем внимание на изучении плазменных колебаний в наночастицах.

Плазменные колебания в металлических наночастицах можно возбудить переменным электрическим полем [3, 10, 23]. В зависимости от энергии воздействия это могут быть объемные и поверхностные плазменные колебания.

Коллективным возбуждениям (плазменным колебаниям, «гигантским резонансам») в металлических кластерах посвящено большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ [24–34]. Достаточно подробно исследован экспериментаторами дипольный резонанс в реакции фотопоглощения [26, 35]. Этому феномену посвящено также и большое количество теоретических работ [23, 36, 37]. Заметим, однако, что экспериментальная информация о резонансах плазменных колебаний в твердом теле в видимом диапазоне волн пока весьма неопределенна и неточна.

Для описания и понимания такого явления, как плазменные колебания в металлических кластерах, обычно используются результаты, полученные в четырех наиболее активно используемых подходах: метод «правило сумм» [27, 28, 31], метод функции линейного отклика [24, 25, 33, 34], численные методы с использованием приближения локальной плотности, зависящей от времени (TDLDA) (например, [16, 38–43]) и так называемый «метод В. Кресина» [26, 32, 35, 44].

Согласно теории Ми, частоты колебаний дипольного типа не зависят от радиуса металлической наносферы [45, 46], что противоречит экспериментальным данным [3, 47–50], причем для всех размерных классификаций наносфер: зависимость резонансных частот от

радиуса наносферы существует как для ультра-малых кластеров (радиусом  $a \sim 1 \dots 5$  нм) [26], так и для наносфер больших радиусов ( $a \sim 50 \dots 80$  нм) и «средних» наносфер ( $a \sim 10 \dots 50$  нм) [47–50].

Среднюю частоту  $\bar{\omega}$  резонанса плазменных колебаний в сферических кластерах можно оценить как [50, 51]:

$$\bar{\omega} = \omega_{Mie} \left( 1 - \frac{\delta N_e}{2N_e} \right), \quad (1.1)$$

где:

$\omega_{Mie} = \sqrt{\omega_p^2/3}$  – частота дипольного резонанса для классической заряженной капли металла (частота Ми) [45, 46], здесь  $\omega_p$  – плазменная частота;

$N_e$  – число валентных электронов в кластере;

$\delta N_e = \int_{r>R} dr \cdot n_0(r)$  – число электронов за пределами радиуса  $R$  металлической наносферы («внешних электронов»), задаваемого в распределении ионов в модели «желе» [16, 24].

Из выражения (1.1) видно, что наличие внешних электронов (*spill-out*-эффект [10, 13-15]) приводит к так называемому «красному смещению» частоты плазменного резонанса – ее уменьшению по сравнению с классическим значением. Тем самым частично объясняется известное завышение значений классических частот ( $\omega_{Mie}$ ) по сравнению с экспериментальными данными (см., напр., [47]).

Из (1.1) вытекает еще одно важное заключение: частота (следовательно, и энергия возбуждения) дипольного резонанса не уменьшается, а увеличивается с ростом  $N_e$ . Главной причиной этого является опять же *spill-out*-эффект. Данная зависимость  $\bar{\omega}$  от  $N_e$  обнаружена экспериментально для  $Na$  кластеров [26]. Однако в кластерах, построенных из атомов благородных металлов (например, из атомов серебра), где уже заметно влияние локализованных электронов, эксперимент дает уже обратную зависимость дипольной частоты  $\bar{\omega}$  от  $N_e$ : частота  $\bar{\omega}$  уменьшается с ростом  $N_e$  [26-28]. Кроме того, данная тенденция не воспроизводится расчетами, в которых не учтена локализация электронов [32].

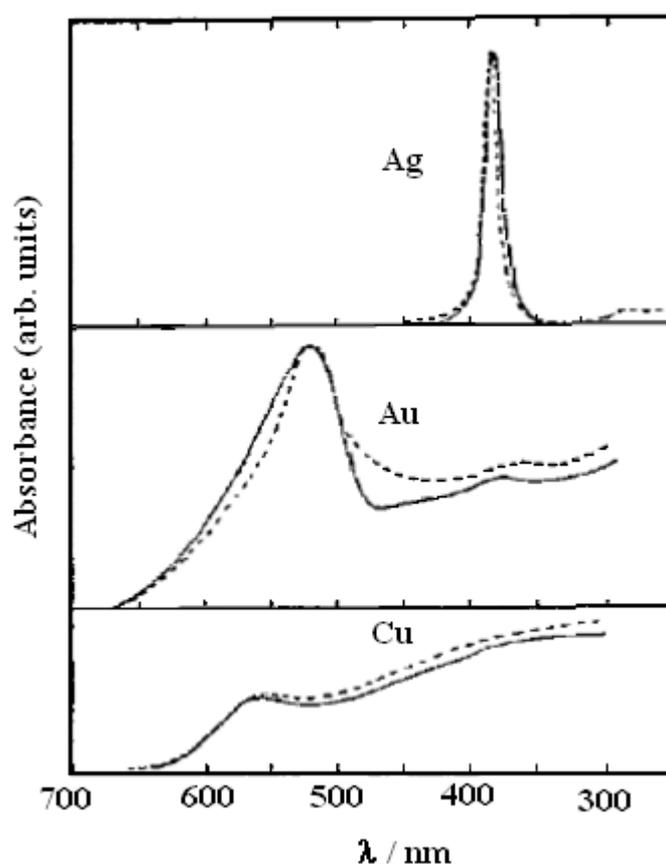
Учет *spill-out*-эффекта позволяет заметно улучшить описание экспериментально зарегистрированной энергии возбуждения гигантского дипольного резонанса, однако теоретические значения по-прежнему остаются выше экспериментальных (так называемый «голубой сдвиг»). Необходимо включать в рассмотрение и другие эффекты. Как будет пока-

зано ниже, большую роль здесь будет играть выход за рамки приближения функционала локальной плотности [35].

Рассмотрим в качестве примера оптический спектр поглощения металлических кластеров, окруженных диэлектрической матрицей. Классическое описание взаимодействия между сферической металлической частицей и электромагнитной волной было выведено Г. Ми (1908) [45, 46] при решении уравнений Максвелла с учетом соответствующих граничных условий. Если  $\varepsilon_m$  – диэлектрическая константа матрицы и  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \cdot \varepsilon_2(\omega)$  – диэлектрическая функция объемного металла, то коэффициент поглощения  $\alpha(\omega)$  данной структуры можно записать в виде [3, 24]:

$$\alpha(\omega) = \frac{9\omega}{c} V_0 \sqrt{\varepsilon^3} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2(\omega))^2}.$$

Поверхностная плазменная частота такого кластера определяется как решение уравнения  $\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m = 0$  [45, 46]. Но эта модель не учитывает размеры кластеров: расчеты согласно этой модели находятся в хорошем согласии с экспериментальными результатами для металлических частиц достаточно больших размеров (если это сферические наночастицы, то их радиус  $a > 100$  нм), чтобы применять континуумную теорию и значительно меньших (радиусом  $a < 10$  нм), чтобы позволить пренебречь мультипольными возбуждениями кластеров промежуточного размера (см. рис. 1.1.) Однако эта модель не годится для кластеров промежуточного размеров (радиусы  $a \approx 15 \dots 80$  нм), поскольку для них заметно проявляются так называемые «размерные эффекты».



**Рис. 1.1 :** Измеренный спектр поглощения *Ag*, *Cu*, *Au* кластеров диаметром  $\sim 10$  нм, помещенных в матрицу из твердого аргона, в сравнении со спектром, вычисленным согласно теории Ми (прерывистые линии) (илл. взята из работы [51]). Положение пиков поглощения, так же как и общая форма кривых поглощения находится в хорошем согласии с теоретическими кривыми.

Первым «размерным эффектом», наблюдаемым для кластеров диаметром  $D$  в несколько нанометров, является сдвиг и уширение пика поглощения поверхностного плазмона. И ширина, и положение соотносятся как  $1/D$ , а это ясно свидетельствует о том, что этот эффект существует благодаря взаимодействию электронной системы кластера и диэлектрического окружения [47]. Более точное описание реакции электронной системы твердотельных кластеров «промежуточных» размеров на их облучение светом видимого и ближнего УФ диапазона можно получить в рамках модели «желе» [25, 33, 38], что и будет изложено в одном из разделов ниже.

Для микрокристаллов поверхность оказывает значительное влияние на плазмонный спектр: известна сильная зависимость резонансных частот поверхностных плазмонов от размера и формы наночастиц [46, 49, 53]. Плазмонные резонансы благородных металлов,

таких как золото, серебро и медь, особо интересны из-за того, что резонансные частоты этих металлов находятся в пределах видимого спектра [2, 3, 49, 50, 53–55].

Плазменные колебания в металлических наносферах могут быть возбуждены зависящим от времени сигналом электрического поля. В таком случае в металлической наночастице могут появиться различные типы плазменных колебаний. Обычно это объемные и поверхностные плазменные колебания, соответственно тому, колебания какой плотности возникают – внутренней электронной плотности или поверхностной электронной плотности. Поверхностные плазмоны связываются только с поступательным движением всех электронов, которые участвуют только в колебаниях поверхностной плотности. Объемные моды относятся только к продольным колебаниям. Отметим, что разделение этих двух типов коллективных возбуждений электронов в металлических нанокристаллах повторяет похожее различие в коллективных модах в атомных ядрах [10, 11]. Для металлических ультра-малых кластеров с числом  $N$  электронов (в диапазоне от  $N = 8$  до  $N = 200$  в натриевых кластерах) *невзаимодействие* объемных и поверхностных возбуждений демонстрируется микроскопическими моделированиями при  $N = 50$  [40, 44–46, 56]. Для ультра-малых металлических кластеров эффекты квантовой оболочки и выброса электронного облака (*spill-out*-эффект) за пределы ионов металлической наносферы приводят к отдельному образованию поверхностных и объемных коллективных возбуждений, в то время как для больших кластеров (т.е. радиусом, большим, чем 10 нм) роль подобных оболочек и выбросов электронов значительно уменьшается и обе моды – поверхностная и объемная – становятся хорошо определяемыми [47, 57].

Для того, чтобы возбудить объемный тип колебаний, необходимо электрическое динамическое поле, неоднородное в масштабе наносферы, поскольку однородное поле возбуждает только поверхностные плазменные колебания [53, 54, 57, 58]. Для сферической симметрии, все моды плазменных возбуждений могут быть представлены сферическими гармониками с индексами  $l, m$ , числами угловых моментов (моментов импульса). Динамическое электрическое поле, однородное над сферой, может индуцировать только поверхностные колебания дипольного типа, т.е. с  $l = 1$  [54, 57].

Поверхностные плазмоны первоначально были рассмотрены Г. Ми, который дал классическое описание колебаний электрического заряда на поверхности металлической сферы. Но, согласно теории Ми, колебания энергии дипольного типа не зависят от радиуса такой сферы, что противоречит экспериментальным наблюдениям для двух типов наносфер – «больших» (радиус  $a \geq 75$  нм) и ультра-малых ( $a < 5$  нм). Для частиц меньших радиусов (порядка единиц нанометров), кроме упомянутого выше *spill-out*-эффекта, яв-

ляются важными электрон—электронные взаимодействия [12, 39, 40, 44] (включая затухание плазмонов через образование пар «частица—дырка» со сходной энергией, т.е. затухание по Ландау [45, 59]), – все эти квантовые эффекты влияют на положение резонансной частоты. Для более крупных сфер (радиус которых больше, чем 10 нм) наблюдается еще более сильный сдвиг резонансной частоты, возможно, связанный с другими механизмами, поскольку с ростом радиуса наночастицы квантовые эффекты становятся не такими определяющими, как в случае ультра-малых кластеров. Случай этих более крупных наносфер имеет особый интерес в качестве металлических наноразмерных компонентов, которые могут быть применены для улучшения фотоэлектрического эффекта в металлических модифицированных полупроводниках [55].

Как мы видим, плазменные возбуждения в металлических кластерах были проанализированы исследователями с многих точек зрения, но эти усилия были в основном направлены на малые кластеры. В частности, были разработаны численные методы вычисления *ab initio*, включая аппроксимацию локальной плотности Кона-Шама (Kohn-Sham), подобной модели, которая используется в химии для расчетов больших молекул. Но этот метод ограничен, однако, несколькими сотнями электронов [51, 56]. Кроме этой аппроксимации также используются вариационные методы для плотности энергии [49], полуклассическое приближение [22, 32, 50], где применяется суммирование рядов, например, для *Na* -кластеров радиусом  $\sim 1$  нм [51, 57-59]. Обычно в таких случаях используется модель «желе», позволяющая адиабатически описать систему ионного фона. В модели «желе» вся кинетика относится к электронной жидкости, экранированной однородным и неподвижным фоном позитивных ионов [6].

### **1.3. Перенос энергии вдоль металлической наноцепочки посредством поверхностных плазмонов**

Быстрое развитие микроэлектроники в конце 20 века обусловлено в первую очередь постепенным уменьшением размеров транзисторов, которые стали базовым блоком почти всех промышленных и бытовых устройств. Изготовление транзисторов по уже классической микро-технологии размерами менее 100 нм сопряжено с большими трудностями [60, 61]. Согласно прогнозам, электроника будущего будет не только компактной, но и сверхбыстрой, поскольку передача электрических сигналов по металлизированным нанотрубкам является одной из самых важных задач для современной микросхемотехники [62]. Технология производства современных микроэлектронных устройств неуклонно приближается к своему физическому пределу миниатюризации кремниевых микросхем – по

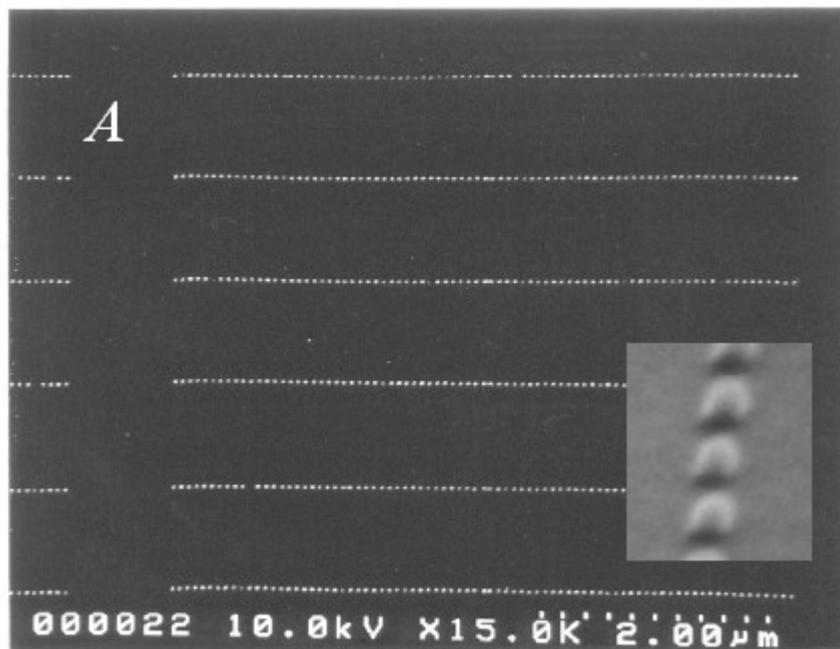
оценкам специалистов, пресловутый «силиконовый предел» наступит в 2020-2021 гг. [63, 64].

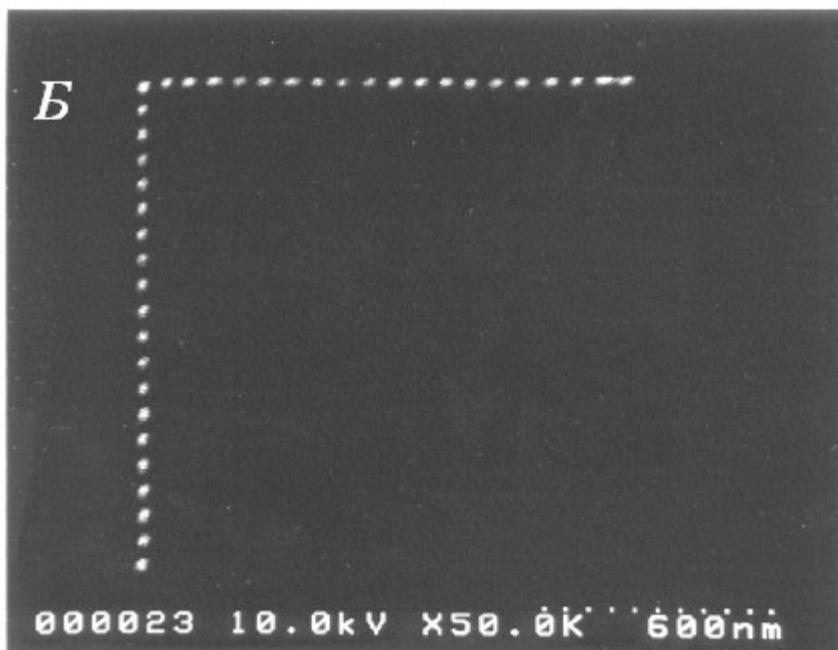
Но в последнее десятилетие все больше исследователей склоняется к тому, что большинство электронных устройств в скором времени могут стать фотонными, т.е. переносящий информацию поток электронов можно заменить потоком фотонов [65, 66], а также электромагнитным взаимодействием ближнего поля [67]. Такие фотонные устройства с успехом найдут свое применение в таких областях, как телекоммуникации, маршрутизация Интернет, оптоволоконные информационные сети, и, конечно, "световые" компьютеры. Фотонные устройства при этом будут потреблять значительно меньше энергии, нежели электронные. Экономичность фотонных устройств следует из того, что фотоны гораздо меньше отдают теплоты в окружающую среду, следовательно, к.п.д. фотонных устройств больше. Кроме того, с помощью фотонных микросхем (процессоров) появляется принципиальная возможность оперировать большими объемами информации, отсюда – перспектива роста скорости вычислений [62-65].

На сегодняшний день имеется ряд прототипов наномасштабных фотонных устройств [62-65]. Однако есть проблема: фотонные устройства надо органично вписать в «парк» современной микроэлектроники и наноэлектроники будущего. Одним из путей решения этой задачи – создание устройств, которые обеспечивали бы взаимодействие между фотонными и электронными чипами, т.е. служили интерфейсом. Такими устройствами могут быть фотонный транзистор («фотонный ключ» с функцией «затвора» для световых волн) и фотонный «проводник», или волновод, задача которого – транспорт электромагнитного сигнала от процессора к процессору, или между более простыми устройствами – от транзистора к транзистору и т.п. [60-61]. Подобное устройство, способное трансформировать электрический сигнал в модулируемый световой луч в наноразмерном диапазоне удалось создать в Корнеллском университете (США), но его размеры – несколько микрон [64].

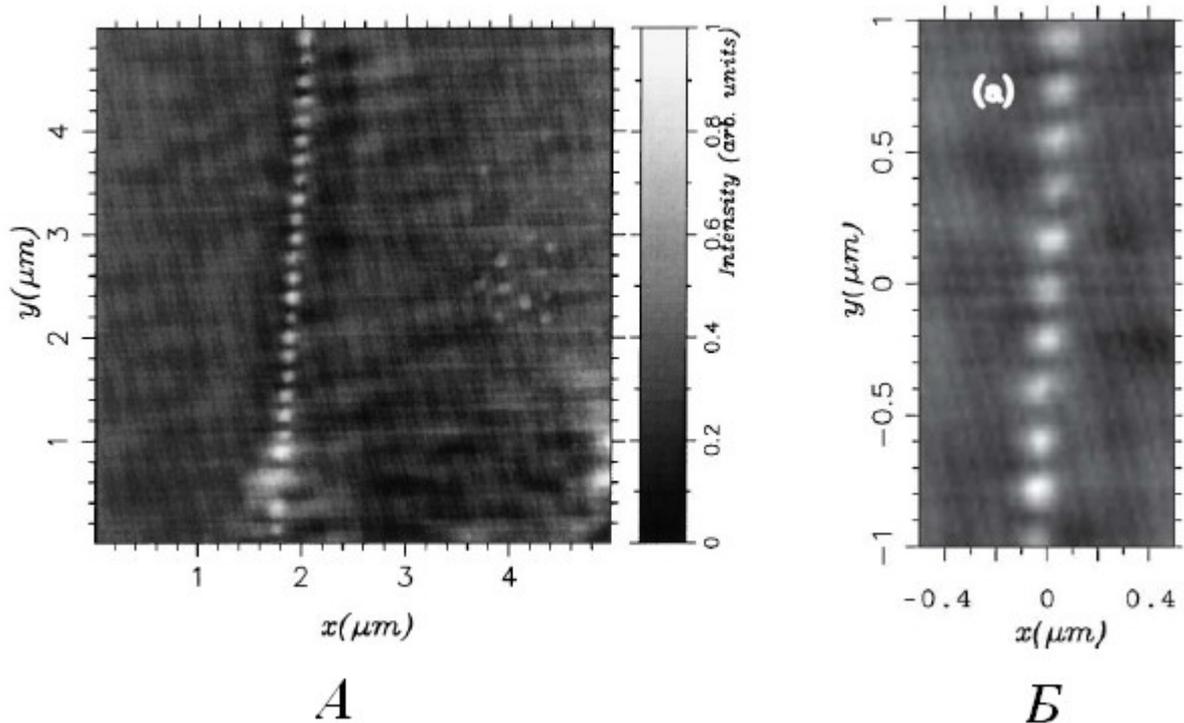
В периодической печати существует много работ, посвященных исследованию возможности использовать одно- и двумерные массивы близко расположенных металлических наночастиц в качестве плазмонных волноводов для передачи электромагнитных сигналов с длиной волны, превышающей размеры этих частиц. Чаще всего теоретически и экспериментально исследуются свойства наномасштабных волноводов, составленных из наночастиц благородных металлов сферической формы (например, *Au*-частицы радиусом 25 нм и 50 нм) и цилиндрической формы («нанопрутики») подобных размеров [68, 69]. Эксперименты с линейным массивом из золотых наносфер диаметром 50 нм показали на-

личие «оптического» взаимодействия между этими частицами в режиме ближнего поля, что приводит к смещению частоты плазменного резонанса для продольных и поперечных мод [54, 67, 68]. Авторы связывают это наблюдение с моделью точечного диполя, которую можно применить при описании процесса переноса электромагнитного сигнала по плазмонным волноводам, и дают свою оценку групповым скоростям и коэффициентам погонного затухания для одномерных массивов наночастиц – золотых наноцепочек. В рамках этой модели точечного диполя одним из численных методов (FDTD) были подсчитаны некоторые свойства таких плазмонных волнопроводов. Но авторы признают, что есть существенное расхождение между представленными в этих работах расчетами погонного коэффициента затухания для данного волновода ( $\approx 3$  dB / 15 нм) и экспериментально наблюдаемой картины: на фотографиях, приведенных в работе [70] представлено изображение нескольких наноразмерных волнопроводов со слабозатухающим электромагнитным сигналом, бегущим вдоль золотых наносфер диаметром 50 нм. Рис. 1.2 воспроизводит собой экспериментальные данные – микрограммы, полученные с помощью сканирующего туннельного микроскопа, на которых ясно видно, что электромагнитный сигнал по Au-наноцепочке проходит значительное расстояние (длина 6,75 мкм) без заметного затухания. Очень сходный экспериментальный результат (см. Рис. 1.3) был получен при прохождении электромагнитного сигнала вдоль наноцепочки из золотых сфер диаметром 100 нм [67]: очевидно, что электромагнитный сигнал, проходящий вдоль данной наноцепочки, незначительно затухает на длине как минимум 5 мкм.





**Рис. 1.2.** : полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа микрографии нановолноводов (А и Б), составленных из одномерного массива сферических наночастиц (Au , диаметр 50 нм) [70].



**Рис. 1.3. :** Микрография, полученная при помощи оптической микроскопии ближнего поля (А – общий вид, Б – с увеличением): показано прохождение электромагнитного сигнала вдоль наночастицы из золотых сфер ( $Au$ , диаметр 100 нм) [67].

Так почему же электромагнитный сигнал, проходя по линейному массиву из наночастиц благородных металлов, затухает слабо? Чтобы ответить на этот вопрос, уточним размеры наночастиц: эксперименты показывают, что радиус  $a$  наночастиц в таких случаях лежал в пределах 20...50 нм, наночастицы эти были расположены на расстояниях  $d$  порядка их радиуса ( $d \sim a$ ). Геометрические характеристики такого наномасштабного волновода весьма важны для объяснения слабого затухания сигнала, проходящий вдоль наночастицы.

Для создания модели, объясняющей этот феномен, большинство исследователей ограничивают себя выбором размеров наночастиц (как правило, это ультра-малые металлические кластеры, насчитывающие около 200...1000 свободных электронов [13, 18, 21, 25]) и численными методами расчетов соответствующих характеристик таких волноводов (чаще всего это приближение локальной плотности – методы LDA или TDLDA). Обычно такие анализы основаны на известной модели «желе», в рамках которой допускается динамичность электронной системы кластера [5, 31, 38, 49, 71]. Но такой подход к решению поставленных задач (в частности, метод TDLDA) дает хороший результат только для ультра-малых кластеров простых металлов или для композитных наночастиц типа «ядро-оболочка» с радиусами более, чем 10 нм, но с толщиной металлической оболочки, не пре-

вышающей единиц нанометров, поскольку эти численные методы не дают достоверных результатов при решении уравнений типа Кона-Шама при условии, что наночастица не содержит более чем  $10^4$  электронов. Кроме того, при всех этих подходах исследователи не рассматривают радиационные потери, возникающие в металлических наночастицах при возбуждении в них плазменных колебаний.

В данной работе предпринята попытка решить эту задачу для нанопечок, составленных из наносфер благородных металлов радиусом  $a = 20 \dots 75$  нм ( $\sim 10^5 \dots 10^7$  свободных электронов), с использованием модели «желе» и метода приближений хаотических фаз (метод RPA). Для оценки процессов затухания плазменных колебаний в наночастицах впервые был учтен излучательный канал потерь энергии (учтено влияние силы трения Лоренца).

#### 1.4. Влияние металлических наночастиц на фотоэффект в твердом теле

Замена ископаемых видов топлива принципиально другими источниками энергии представляет собой огромную задачу для человечества. Одной из многих альтернатив, способных в этом деле помочь – производство электроэнергии при помощи фотоэлементов (ФЭ) – солнечных батарей. Это одно из наиболее привлекательных и перспективных решений данной проблемы, поскольку такое решение сочетает в себе масштабность, гибкость, простоту, экологичность и огромный потенциал энергообеспечения, вполне реализуемый физически и технически [72, 73].

Один из лидеров производства солнечных батарей в США – предприятие First Solar (Аризона, США) – достигшая в первом квартале 2008 г. средней эффективности тонкопленочных *CdTe* солнечных батарей на уровне 10,6% официально заявила о том, что к 2012 году их продукция должна выйти на 12%-й показатель эффективности преобразования солнечной энергии. Для сравнения: максимальный к.п.д. ФЭ на основе монокристаллического кремния едва достиг 17% [74].

Европейская комиссия и правительство США считают, что рост КПД солнечных элементов на основе *CdTe* только на 4% (цель – достичь КПД подобных ФЭ в 16%) могло бы сделать технологическую и экономическую революцию в энергетической системе этих наиболее развитых в технологическом и экономическом отношении стран мира [72]. Следовательно, усовершенствование солнечных батарей является одной из наиболее важных научно-технических задач современности, и эффективность солнечных батарей есть ключ к энергетическим ресурсам будущего.

Относительно низкий КПД нынешних солнечных батарей связан с использованием не самых совершенных с точки зрения превращения энергии фотоэлектрических явлений в реальных материалах, вызванных следующими препятствиями:

- «не все фотоны встречают электроны» – много падающих фотонов взаимодействуют с фононами, дефектами решетки и экситонами внутри фоточувствительного материала и это не приводит к увеличению фототока;
- много падающих на поверхность ФЭ фотонов отражается поверхностью фоточувствительного устройства;
- тип фоточувствительного материала определяет достижимый спектр падающего света, который может иметь ограниченное соответствие к спектральному распределению солнечного света в низких слоях атмосферы (т.е. у земной поверхности);
- параметры светочувствительных материалов, которые определяют концентрацию генерированных светом носителей заряда, их подвижность и некоторые квантовые свойства состояний рассеяния (например, интенсивности переходов под действием фотонов соответственно законам сохранения и «золотому правилу» Ферми) ограничивают итоговую эффективность ФЭ-устройств.

В настоящее время 90% рынка «солнечной энергии» основано на слоистом кристаллическом кремнии толщиной 200-300 мкм; и около 40% стоимости «солнечного» модуля, сделанного из кристаллического кремния, составляет стоимость самого слоистого кремния [65, 72, 73].

За последние 10 лет было проведено огромное количество исследований тонкопленочных солнечных батарей [40, 56, 57]. Тонкопленочные солнечные батареи обычно выполняются из разных полупроводниковых материалов, включая теллурид кадмия  $CdTe$  и медь-индий-диселенид галлия (иначе – CIGS-пленка), а также аморфный и поликристаллический кремний, при этом, как правило, рабочий слой имеет толщину порядка 1...2 мкм и осажден на дешевые подложки, такие как стекло, пластик либо нержавеющую сталь [75]. Во всех тонкопленочных технологиях создания солнечных батарей есть главное препятствие: поглощение ими света вблизи запрещенной зоны неэффективно, в частности, для полупроводникового кремния с непрямой запрещенной зоной [61]. Поскольку сам кремний – слабый поглотитель света, то необходимо добиться такой конструкции солнечных батарей, чтобы попавший внутрь свет максимально улавливался ими, т.е. с увеличенным поглощением света.

Высокой степени поглощения света можно достичь, формируя на подложке текстуру размерами порядка  $\lambda_{inc}$  – длиной падающей световой волны – с последующим осаждением тонкопленочной полупроводниковой структуры. Таким путем можно достичь значительного роста фототока [66, 75]. Однако грубая поверхность полупроводника приводит к росту поверхностной рекомбинации, следовательно, осажденные на «рыхлые» поверхности полупроводниковые пленки представляют собой низкокачественный исходный материал.

С недавних пор используется новый метод для роста поглощения падающего света – это рассеяние электромагнитных волн наночастицами благородных металлов при возбуждении на их поверхности плазмонных резонансов [66, 75].

Поверхностные плазмонные резонансы были всесторонне изучены для различных применений [52, 54, 66, 71, 75–81]. Сообщалось о сильном ФЭ-эффекте в фотоячейках с плазмонными концентраторами (слой металлических наночастиц на активной поверхности с концентрацией порядка  $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$ ), например:

- до 20-тикратного возрастания в *Si*, покрытом *Ag*-наночастицами (диаметром 40 нм → двукратное возрастание; 66 нм → восьмикратное возрастание; 108 нм → 20-тикратное возрастание) [58, 64, 66];
- до 14-тикратного возрастания в поглощении в присутствии наночастиц различных металлов: *Ag* (12 нм → трехкратное возрастание), *Au* (10 нм → пятикратное возрастание), *Cu* (10 нм → 14-тикратное возрастание) [67];
- значительное усиление люминесценции от металлически наномодифицированных диодов (32-кратное возрастание спонтанной эмиссии из квантовой ямы с металлически наномодифицированным слоем) [68, 69];
- 9-тикратное возрастание в эмиссии от *Si*-диодов, модифицированных *Ag*-наночастицами эллиптической формы, – от эллиптической формы (120×60 нм) и резонансного эмиссионного сдвига после покрытия *Ag*-наночастицами и слоем *ZnS* толщиной 30 нм [67].

Некоторые экспериментальные данные указывают на присутствие конкурентных механизмов, которые еще не полностью поняты. Например, для активной среды *TiO<sub>2</sub>*, покрытой *Ag*-наночастицами (3...6 нм в диаметре), фототок уменьшается в широком спектральном диапазоне (исключая УФ), однако подобные покрытия из 3-нм *Ag*-наночастиц на органической оптически активной среде (солнечные ячейки с DSC-красителем) приводят к сильному возрастанию фототока, но при этом присутствие 6-нм *Ag*-наночастиц уменьшает фототок [82]. Эти «соревновательные» факторы связаны с замедлением пере-

носа носителей (несмотря на плазмонное усиление), или с разрушающим изменением светочувствительного материала подложки, вызванного слишком малыми наночастицами (наночастицы с большими размерами, вероятно, более удобны [58, 64, 66]).

Живой интерес вызвали недавно проведенные эксперименты по гигантскому усилению фотолюминесценции и поглощению света полупроводниковой поверхностью (например, поверхностью фотодиода), покрытой металлическими (*Au*, *Ag* или *Cu*) наносферами радиусом от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров [61–70].

Эти явления рассматриваются как перспективные с точки зрения увеличения эффективности солнечных батарей, в которых применяются фотоактивные слои с покрытием из металлических наночастиц специальных форм и размеров [61–63]. Металлические наносферы (или наночастицы других форм) могут действовать как «преобразователи света»: энергию падающих фотонов они преобразуют в энергию поверхностных плазменных колебаний. Эта энергия затем может быть передана полупроводниковой подложке с большим к.п.д. по сравнению с прямым фотоэффектом. Экспериментальные наблюдения [61–70] предполагают, что взаимодействие на коротких расстояниях между плазмонами на поверхностях наносфер и электронами в полупроводниковой подложке позволяет достичь в подобной диодной системе значительного роста избирательного преобразования световой энергии в фототок. Это явление еще подробно не описано. Более того, здесь, вероятно, есть влияние каких-либо еще конкурирующих между собой механизмов, которые проявляют себя в сильной чувствительности этого эффекта к размеру и форме металлических наноконпонентов, типу материала и диэлектрическому покрытию наночастиц [70–71]. Тем не менее, можно считать разумным предположение о том, что благодаря наноразмерности этих металлических компонентов общий момент не сохраняется, что приводит к непрямые оптическим межзонным переходам в полупроводниковом слое, что, в свою очередь, усиливает фототок в сравнении с обычным фотоэффектом, при котором разрешены прямые межзонные переходы [55].

Поскольку в металлически модифицированных фото-ячеистых структурах поверхностные плазмоны играют центральную роль, важно узнать природу и свойства этих возбуждений в наночастицах. Плазмонные эффекты имеют особое значение в случае наночастиц благородных металлов (золото, серебро, а также медь) благодаря сильному плазмонному резонансу в видимой области для этих материалов.

### **1.5. Выводы и постановка задачи:**

Противоречивость теоретических результатов, описывающих процессы поглощения металлическими наночастицами разных форм и размеров, и экспериментальных данных говорит о неточности некоторых модельных представлений о частотном спектре плазменных колебаний в наночастицах; слабо изучен вопрос о механизмах и каналах затухания плазменных колебаний в металлических наночастицах. Также недостаточно изучены вопросы взаимодействия металлических наночастиц и той диэлектрической или полупроводниковой среды, куда эти частицы помещены.

Что касается двух весьма важных практических аспектов использования металлических наночастиц – как волноводов для передачи информации и как «агентов»-усилителей фотоэффекта в соответствующих диодных структурах, – то и в этих направлениях существуют нерешенные вопросы, связанные с эффективностью взаимодействия в режиме ближнего поля между наночастицами или между наночастицами и полупроводниковой средой.

В соответствии с вышеизложенным, были сформулированы следующие задачи настоящей диссертационной работы:

1. исследование собственных плазменных колебаний в металлических наносферах (простые металлы) радиусом  $a = 15...75$  нм, помещенных в диэлектрическую среду с использованием модифицированного РРА-метода;
2. исследование плазменных колебаний в металлических наносферах радиусом  $a = 15...75$  нм при наличии внешнего электрического поля;
3. изучение процессов затухания плазменных колебаний в металлических наносферах радиусом  $a = 15...75$  нм с использованием модифицированного РРА-метода и с учетом силы трения Лоренца;
4. исследование влияния металлических наночастиц сферической формы радиусом  $a = 15...75$  нм на оптические свойства диэлектрической среды, в которой эти частицы расположены и сравнение полученных результатов с экспериментом;
5. изучение процессов прохождения электромагнитного сигнала по бесконечному одномерному массиву из металлических наносфер радиусом  $a = 15...75$  нм и сравнение полученных результатов с экспериментом;
6. исследование причин значительного роста фототока в наномодифицированных полупроводниковых фотодиодах и сравнение полученных результатов с экспериментом.



## РАЗДЕЛ 2

### Методы расчетов кинетических свойств наночастиц

#### 2.1. RPA-приближение для электронных возбуждений в металлических наносферах

Известно, что оптические свойства металлических частиц в основном определяются коллективными колебаниями плотности газа электронов проводимости (плазменными колебаниями), которые возникают вследствие кулоновского взаимодействия электронов между собой и с ионной подсистемой [5, 13, 70, 83-85]. В данном разделе использовано приближение хаотических фаз (метод RPA), первоначально сформулированное Бомом и Пайнсом для объемного металла [86–88], чтобы описать электронные коллективные возбуждения в металлических наносферах диаметрами  $D = 20 \dots 140$  нм (т.е. их радиус намного больше радиуса Томаса-Ферми, величина которого имеет порядок расстояния между частицами), включая и объемные, и поверхностные типы плазмонов – в рамках полностью аналитических расчетов. При этом допускается, что металл есть так называемый «простой металл», т.е. позволяющий для описания электрон-ионного взаимодействия пользоваться локальным и не очень сильным псевдопотенциалом (это условие удовлетворяется, например, для благородных металлов, лантаноидов или переходных металлов) [86].

---

## 2.2. О применимости метода RPA к исследованию плазменных колебаний в металлических наносферах простых металлов

Приближение хаотических фаз (метод RPA) – это хорошо разработанный метод приближенных вычислений характеристик взаимодействия в системе многих частиц. Данный метод позволяет, в частности, описать наиболее важную часть электронного взаимодействия в металлической системе в рамках модели «желе» [86–88]. Но надо отметить, что в рамках теории Ферми-жидкости с учетом квазичастиц Ландау, определенных возле Ферми-поверхности, метод RPA не является методом высокой точности, но он очень удобен для вычислений, связанных с плазменными колебаниями в твердом теле [89].

Для плазменных колебаний, которые рассматриваются как колебания электронной жидкости относительно позитивного фона ионов, метод RPA дает очень хорошие результаты [86–88], поскольку энергия этих колебаний превосходит энергию Ферми, и таким образом, в плазменных колебаниях принимают участие все электроны, а не только квазичастицы на поверхности Ферми. Успех метода RPA при описании кинетических свойств объемного металла и был причиной попытаться применить его для описания плазменных колебаний в металлических наносистемах, и в частности – в металлических наносферах благородных металлов (*Au*, *Ag*, *Cu*) [93]. Но реализация этого метода для наноразмерных металлических объектов требует более тщательного учета того самого «желе»: в объемном металле присутствие этого «желе» решило только проблему избежать присутствия члена с равномерным распределением электронов, которое было идеально экранировано – в объемном металле – равномерным позитивным фоном.

В настоящей работе используется модель «желе» и полуклассическая версия вариационного метода энергетической плотности чтобы исследовать статические свойства сферических металлических кластеров. Далее анализируется поведение электронов в плотном электронном газе с точки зрения флуктуаций его плотности, которые можно разделить на две компоненты [86]: одна часть связана с колебаниями всей системы как единого целого, – это плазменные колебания электронной системы кластера; другая же часть связана со случайным (тепловым) движением индивидуальных электронов, и эта флуктуация электронной плотности не участвует в коллективном движении, поскольку представляет собой совокупность индивидуальных электронов, окруженных сопутствующими зарядовыми облаками, экранирующими эти электронные поля на расстоянии порядка дебаевской длины. Таким образом, флуктуации электронной плотности были разделены соответственно естественному разделению кулоновского взаимодействия зарядов на две части – дальнего действия и короткого действия: критерием здесь является величина дебаевской длины.

Если в рамках квазиклассического метода RPA выполнить соответствующую модификацию применимости модели желе для случая «больших» металлических наносфер, т.е. тех, чьи радиусы превышают 10 нм, то это позволит описать и поверхностные, и объемные моды в таких наносферах с соответствующей ссылкой на микроскопические *ab initio* вычисления для малых и ультра-малых металлических кластеров (т.е. кластеров с радиусами 1...2 нм, – задача типа Кона-Шама (W. Kohn, L.J. Sham, 1965)) [56]. А с другой стороны, полностью классический подход к плазменным колебаниям в наночастицах со сферической геометрией дает возможность «заново» получить давно известные результаты в рамках теории Ми для поверхностных плазмонов всех мультипольностей (задача типа Ми (G. Mie, 1908)) [48, 49].

В аналитической формулировке метод RPA имеет особое значение для «больших» наносфер (радиусом 10...100 нм), для которых множество квантовых эффектов – таких, как выброс электронов за пределы ионного остова (*spill-out*-эффект [18]), эффекты оболочки или эффекты рассеяния и затухания по Ландау – становятся уже не такими существенными, какими эти квантовые эффекты являются для малых и ультра-малых металлических кластеров. Для наночастиц «больших» размеров квантовыми эффектами можно пренебречь.

Используя метод правила сумм в приближении хаотических фаз (метод RPA), мы вычисляем спектр собственных мод для коллективных мультипольных колебаний электронов, включая взаимодействие между поверхностными и объемными плазменными колебаниями.

Надо подчеркнуть, что метод RPA не отображает полную квантовую картину электромагнитной реакции системы. В частности, это описание необходимо дополнить эффектами излучения, возникающими благодаря колебаниям заряда, которые особенно сильны для «больших» наносфер и почти не заметны для малых кластеров.

### **2.3. Плазменные колебания в одиночных металлических сферических наночастицах**

При попадании на металлическую частицу световой волны электрическое поле внутри частицы смещает электроны проводимости относительно ионов решетки, и если частота возбуждающего электромагнитного поля совпадает с собственной частотой коллективных электронных колебаний, то даже под воздействием слабого внешнего поля возникают колебания электронного газа со значительной амплитудой (см. Рис. 2.1): амплитуда

этих колебаний зависит только от задействованных механизмов затухания – излучательных и неизлучательных.

Резонансная частота подобных колебаний главным образом зависит от размеров частицы, от поляризуемости среды. Под воздействием возбуждающего поля возникает осциллирующий диполь, излучающий электромагнитные волны.

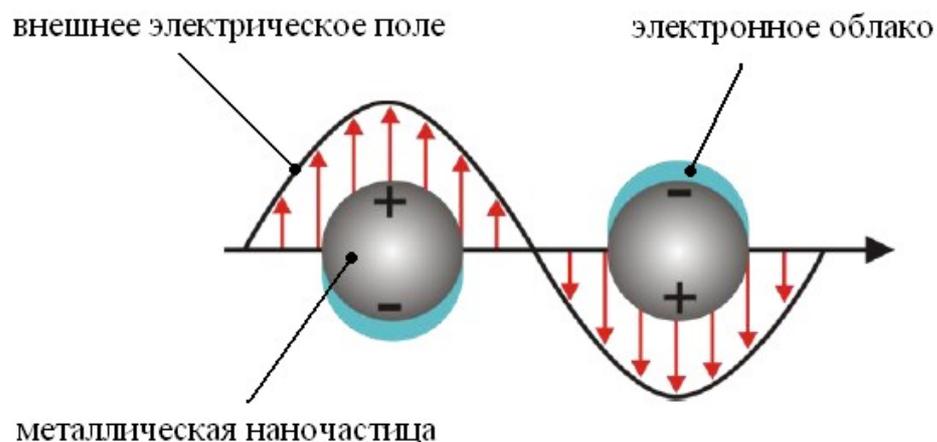
Предположим, что металлическая наносфера радиуса  $a$  находится в вакууме ( $\varepsilon = 1$ ,  $\mu = 1$ ), а металл, из которого сделана эта наночастица, является простым (например, это благородные металлы – серебро, золото, медь): электрон-ионное взаимодействие в таких металлах описывается слабым локальным псевдопотенциалом [7, 9-15]. Для описания валентных электронов в простых металлах воспользуемся известной моделью «желе» [13, 18, 22], в которой периодически распределенный заряд ионов заменен равномерно размазанным по объему металлической наносферы положительным компенсирующим зарядом. В такой модели валентные электроны ведут себя как почти свободные, т.е. периодический потенциал можно рассматривать как малое возмущение. Модель «желе» предполагает учет экранирующего фона положительных ионов в форме неподвижного и равномерно распределенного по всей сфере положительного заряда [11, 15, 16, 20]:

$$n_e(\vec{r}) = \frac{N_e}{V} \cdot \Theta(a - r) = n_e \cdot \Theta(a - r),$$

где  $n_e$  – средняя плотность заряда,  $N_e$  – число электронов проводимости в металлической наносфере объемом  $V = 4\pi a^3/3$ ,  $\Theta(r)$  – ступенчатая функция Хевисайда.

Поскольку в рамках модели «желе» мы пренебрегаем динамикой ионов, то гамильтониан  $\hat{H}_e$  для валентных электронов простых металлов можно записать в виде:

$$\hat{H}_e = \sum_{j=1}^{N_e} \left( -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}_j^2}{2m} \right) + W. \quad (2.1)$$



**Рис. 2.1. :** Свет, поглощаясь металлической наночастицей, вызывает в ней коллективное движение электронов, или плазмон.

Здесь первое слагаемое – оператор кинетической энергии электронного газа, а  $W$  – потенциальная энергия взаимодействия электронов между собой и с положительно заряженным фоном. В фурье-представлении  $W$  принимает вид:

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,j' \\ (j \neq j')}} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}|} + \sum_{j=1}^{N_e} e^2 \int \frac{n_e(\vec{r}) \cdot d^3r}{|\vec{r}_j - \vec{r}|} + \Delta E = \frac{e^2}{4\pi^2} \int \frac{f(\vec{k})}{k^2} \cdot d^3k, \quad (2.2)$$

где

$$f(\vec{k}) = [\hat{\rho}^+(\vec{k}) \cdot \hat{\rho}(\vec{k}) - N_e] - [\tilde{n}_e(\vec{k}) \cdot (\hat{\rho}^+(\vec{k}) + \hat{\rho}(\vec{k})) - 2\tilde{n}_e(\vec{k})] + [\tilde{n}_e^+(\vec{k}) \cdot \tilde{n}_e(\vec{k}) - \tilde{n}_e(\vec{k})]. \quad (2.3)$$

В выражениях (1)-(3) величины  $\vec{r}_j$  и  $m$  представляют собой радиус-векторы и массы электронов проводимости соответственно, а величина  $N_e = n_e \cdot V$  равна числу электронов проводимости, находящихся в металлической наносфере объемом  $V$ . Кроме того, в формулах (2.2) и (2.3) учтено, что:

$$n_e(\vec{r}) = n_e \cdot \Theta(a - r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \tilde{n}_e(\vec{k}) \cdot \exp(i\vec{k}\vec{r}) \cdot d^3k;$$

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{\rho}(\vec{k}) \cdot \exp(i\vec{k}\vec{r}) \cdot d^3k;$$

$$\frac{1}{r} = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \cdot \int \frac{\exp(i\vec{k}\vec{r})}{k^2} \cdot d^3k;$$

$$\Theta(a - r) = \begin{cases} 1; npi(r < a) \\ 0; npi(r > a) \end{cases}.$$

Первое слагаемое в (2.3) описывает взаимодействие электронов между собой, второе – взаимодействие электронов с положительно заряженным фоном, а последнее слагаемое представляет собой электростатическую энергию положительно заряженного фона.

Так как  $\lim_{k \rightarrow 0} \hat{\rho}(\vec{k}) = N_e$ ,  $\lim_{k \rightarrow 0} \tilde{n}_e(\vec{k}) = N_e$ , то  $\lim_{k \rightarrow 0} f(\vec{k}) = 0$ , т.е. в (2.2) интегрирование производится в смысле главного значения.

При переходе к массивному кристаллу (т.е. при  $a \rightarrow \infty$  и при использовании периодических граничных условий) получаем: величина  $\tilde{n}_e(\vec{k}) = N_e \cdot \delta_{0\vec{k}}$  и

$$W = \frac{2\pi e^2}{V} \sum_k \frac{f(\vec{k})}{k^2} = \frac{2\pi e^2}{V} \sum_{k \neq 0} \frac{(\hat{\rho}^+(\vec{k}) \cdot \hat{\rho}(\vec{k}) - N_e)}{k^2},$$

т.е. для потенциальной энергии  $W$  кристалла получается известное выражение (см. [6, 7,

13]). Подставляя гамильтониан  $\hat{H}_e$  и решая уравнение Шредингера  $i\hbar \frac{\partial \Psi_e}{\partial t} = \hat{H}_e \Psi_e$ , мож-

но найти волновую функцию  $\Psi_e(t)$  для электронного газа. При этом средняя плотность  $\rho(\vec{r}, t)$  электронов в точке  $\vec{r}$  и в момент времени  $t$  определяется выражением

$$\rho(\vec{r}, t) = \left\langle \Psi_e(t) \left| \sum_{j=1}^{N_e} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \right| \Psi_e(t) \right\rangle. \text{ Чтобы получить уравнение для функции } \rho(\vec{r}, t),$$

первоначально получим уравнение для ее фурье-образа:

$$\tilde{\rho}(\vec{k}, t) = \int \rho(\vec{r}, t) \cdot \exp(-i\vec{k}\vec{r}) d^3 r = \langle \Psi_e(t) | \hat{\rho}(\vec{k}) | \Psi_e(t) \rangle, \quad (2.4)$$

$$\text{где } \hat{\rho}(\vec{k}) = \sum_{j=1}^{N_e} \exp(-i\vec{k}\vec{r}_j).$$

Уравнение движения для оператора  $\hat{\rho}(\vec{k})$  можно найти с помощью обычных соотношений:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \hat{\rho}(\vec{k})}{dt^2} &= \hat{\rho}(\vec{k}) = \frac{1}{(i\hbar)^2} [[\hat{\rho}(\vec{k}); \hat{H}_e]; \hat{H}_e] = \\ &= -\sum_{j=1}^{N_e} \exp(-i\vec{k}\vec{r}_j) \left[ -\frac{\hbar^2}{m^2} (\vec{k} \cdot \vec{\nabla}_j)^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{m} i\vec{k} \cdot \vec{\nabla}_j + \frac{\hbar^2 k^4}{4m^2} \right] + \\ &+ \frac{4\pi \cdot e^2}{8\pi^3 m} \int \hat{\rho}(\vec{k} - \vec{q}) \frac{(\vec{k} \cdot \vec{q})}{q^2} \tilde{n}_e(\vec{q}) \cdot d^3 q - \frac{4\pi \cdot e^2}{8\pi^3 m} \int \hat{\rho}(\vec{k} - \vec{q}) \frac{(\vec{k} \cdot \vec{q})}{q^2} \hat{\rho}(\vec{q}) \cdot d^3 q. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Введем оператор флуктуации плотности электронного газа:

$$\delta \hat{\rho}(\vec{k}) = \hat{\rho}(\vec{k}) - \tilde{n}_e(\vec{k}). \quad (2.6)$$

Уравнение для этого оператора можно получить, подставив (2.6) в (2.5):

$$\begin{aligned} \delta \hat{\rho}(\vec{k}) &= -\sum_{j=1}^{N_e} \exp(-i\vec{k}\vec{r}_j) \left[ -\frac{\hbar^2}{m^2} (\vec{k} \cdot \vec{\nabla}_j)^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{m^2} i\vec{k} \cdot \vec{\nabla}_j + \frac{\hbar^2 k^4}{4m^2} \right] - \\ &- \frac{4\pi \cdot e^2}{8\pi^3 m} \int \tilde{n}_e(\vec{k} - \vec{q}) \frac{(\vec{k} \cdot \vec{q})}{q^2} \delta \hat{\rho}(\vec{q}) \cdot d^3 q - \frac{4\pi \cdot e^2}{8\pi^3 m} \int \delta \hat{\rho}(\vec{k} - \vec{q}) \frac{(\vec{k} \cdot \vec{q})}{q^2} \delta \hat{\rho}(\vec{q}) \cdot d^3 q. \end{aligned}$$

Произведем квантово-механическое усреднение левой и правой части данного равенства и учтем, что

$$\delta \tilde{\rho}(\vec{k}, t) = \langle \Psi_e | \delta \hat{\rho}(\vec{k}) | \Psi_e \rangle = \tilde{\rho}(\vec{k}, t) - \tilde{n}_e(\vec{k});$$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta \tilde{\rho}(\vec{k}, t) = \langle \Psi_e | \delta \hat{\rho}(\vec{k}) | \Psi_e \rangle.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\tilde{\rho}(\vec{k}, t) = & - \left\langle \Psi_e \left| \sum_{j=1}^{N_e} \exp(-i\vec{k}\vec{r}_j) \left[ -\frac{\hbar^2}{m^2} (\vec{k} \cdot \vec{\nabla}_j)^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{m^2} i\vec{k} \cdot \vec{\nabla}_j + \frac{\hbar^2 k^4}{4m^2} \right] \right| \Psi_e \right\rangle - \\ & - \frac{4\pi \cdot e^2}{8\pi^3 m} \int \tilde{n}_e(\vec{k} - \vec{q}) \frac{(\vec{k} \cdot \vec{q})}{q^2} \delta\tilde{\rho}(\vec{k}, t) \cdot d^3 q - \int \frac{(\vec{k} \cdot \vec{q})}{q^2} \langle \Psi_e | \delta\hat{\rho}(\vec{k} - \vec{q}) \cdot \delta\hat{\rho}(\vec{q}) | \Psi_e \rangle \cdot d^3 q. \quad (2.7) \end{aligned}$$

Полученное уравнение можно значительно упростить, если предположить, что функция  $\delta\rho(\vec{r}, t)$  медленно меняется на расстояниях порядка межатомного, т.е.  $\sim 10^{-9}$ – $10^{-10}$  м [13, 15, 16]. Это означает, что в (2.7) следует учесть, что:  $\frac{k^2}{k_{TF}^2} \ll 1$ , где

$$k_{TF}^2 = \frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2} = \frac{m^2 v_F^2}{\hbar^2} \quad (\text{здесь } \varepsilon_F \text{ – энергия Ферми, а } v_F \text{ – скорость электронов на поверхности Ферми}).$$

Тогда первое слагаемое в правой части уравнения (2.7) будет порядка

$$\frac{\hbar^2 k^2}{m^2} k_{TF}^2 \cdot \delta\tilde{\rho}(\vec{k}, t) = k^2 v_F^2 \cdot \delta\tilde{\rho}(\vec{k}, t); \quad \text{второе слагаемое будет порядка}$$

$$\frac{\hbar^2 k^3}{m^2} k_{TF} \cdot \delta\tilde{\rho}(\vec{k}, t) = \frac{k}{k_{TF}} k^2 v_F^2 \cdot \delta\tilde{\rho}(\vec{k}, t); \quad \text{третье слагаемое будет порядка}$$

$$\frac{\hbar^2 k^2}{4m^2} \cdot \delta\tilde{\rho}(\vec{k}, t) = \frac{k^2}{4k_{TF}^2} k^2 v_F^2 \cdot \delta\tilde{\rho}(\vec{k}, t). \quad \text{Следовательно, второе и третье слагаемые представ-$$

ляют собой малую поправку к первому и их в первом приближении можно не учитывать.

Последнее слагаемое правой части уравнения (2.7) порядка произведения двух функций  $\delta\tilde{\rho}(\vec{k}, t)$ . В предположении, что флуктуации плотности  $\delta\rho(\vec{r}, t)$  малы по

сравнению с  $n_e$  (т.е.  $\frac{\delta\rho(\vec{r}, t)}{n_e} \ll 1$ ), последнее слагаемое будет мало по сравнению с

предпоследним слагаемым правой части (2.7), и в первом приближении им также можно пренебречь. Данное приближение впервые было предложено Бомом и Пайнсом для объемного металла и получило название «приближение хаотических фаз» (метод RPA) [86].

### Вывод RPA-уравнений для локальной электронной плотности в металлических наносферах

О применимости аппроксимации хаотических фаз (метода RPA) к исследованию плазменных колебаний в металлических наносферах простых металлов было сказано в

Разделе 2.2. настоящей работы: эту модель можно применить к «средним» по размеру наночастицам, т.е. к металлическим наносферам радиуса  $a \sim 15 \dots 70$  нм, поскольку к этим объектам квантовые поправки не столь значительны, как для ультра-малых кластеров [6, 7, 13, 14].

Исходя из сферической симметрии первое слагаемое правой части (2.7) может быть представлено в виде:

$$\left\langle \Psi_e \left| \sum_{j=1}^{N_e} \exp(-i\vec{k}\vec{r}_j) \frac{\hbar^2}{m^2} (\vec{k} \cdot \vec{\nabla}_j)^2 \right| \Psi_e \right\rangle \approx \frac{2k^2}{3m} \left\langle \Psi_e \left| \sum_{j=1}^{N_e} \exp(-i\vec{k}\vec{r}_j) \frac{\hbar^2 \vec{\nabla}_j^2}{2m} \right| \Psi_e \right\rangle.$$

С учетом вышесказанного уравнение (2.7) значительно упрощается. В полученном уравнении перейдем к  $\vec{r}$ -представлению. Для этого левую и правую стороны его умножим на  $(2\pi)^{-3} \cdot \exp(i\vec{k}\vec{r})$  и проинтегрируем по  $\vec{k}$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\rho(\vec{r}, t) = \frac{2}{3m} \vec{\nabla}^2 \left[ \left\langle \Psi_e \left| \sum_{j=1}^{N_e} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \left( -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}_j^2}{2m} \right) \right| \Psi_e \right\rangle \right] + \\ + \frac{\omega_p^2}{4\pi} \vec{\nabla} \left[ \Theta(a-r) \cdot \vec{\nabla} \int \frac{d^3 r_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \cdot \delta\rho(\vec{r}_1, t) \right] \quad (2.8) \end{aligned}$$

Согласно приближению Томаса-Ферми, средняя плотность кинетической энергии электронного газа равна (см. [16]):

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi_e \left| \sum_{j=1}^{N_e} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \cdot \left( -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}_j^2}{2m} \right) \right| \Psi_e \right\rangle \approx \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \rho^{5/3}(\vec{r}, t) = \\ = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} [n_e \cdot \Theta(a-r) + \delta\rho(\vec{r}, t)]^{5/3} = \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} n_e^{5/3} \cdot \Theta(a-r) \left[ 1 + \frac{5}{3} \frac{\delta\rho(\vec{r}, t)}{n_e} + \dots \right]. \end{aligned}$$

Ограничившись (в рамках метода RPA) в данном выражении первыми двумя слагаемыми и учитывая, что

$$\vec{\nabla} \Theta(a-r) = -\frac{\vec{r}}{r} \delta(a-r) = -\frac{\vec{r}}{r} \lim_{\Delta a \rightarrow 0} \delta(a + \Delta a - r),$$

где  $\delta(a-r)$  –  $\delta$ -функция Дирака и  $\Delta a \rightarrow 0$ , уравнение (2.8) можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\rho(\vec{r}, t) = \left[ \frac{2\varepsilon_F}{3m} \vec{\nabla}^2 \delta\rho(\vec{r}, t) - \omega_p^2 \delta\rho(\vec{r}, t) \right] \cdot \Theta(a-r) - \frac{2}{3m} \vec{\nabla} \left\{ \left[ \frac{3\varepsilon_F}{5} n_e + \varepsilon_F \delta\rho(\vec{r}, t) \right] \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right\} \times \\ \times \delta(a + \Delta a - r) - \left[ \frac{2\varepsilon_F}{3m} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \vec{\nabla} \delta\rho(\vec{r}, t) + \frac{\omega_p^2}{4\pi} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \vec{\nabla} \int \frac{d^3 r_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \cdot \delta\rho(\vec{r}_1, t) \right] \cdot \delta(a + \Delta a - r), \quad (2.9) \end{aligned}$$

здесь  $\Delta a \rightarrow 0$ , а  $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi \cdot e^2 n_e}{m}}$  – плазменная частота электронного газа.

Подробное изложение аналитического решения уравнения (2.9), описывающего колебания локальной электронной плотности в металлических (простые металлы) наносферах радиуса  $a \approx 15 \dots 70$  нм представлено в **Приложении А** настоящей диссертационной работы.

Поскольку известно, что для благородных металлов плазменные колебания могут возбуждаться электромагнитной волной с  $\lambda \sim 400 \dots 600$  нм, то сразу можно отметить, что длина падающей электромагнитной волны значительно больше размеров наночастиц. Таким образом здесь применима аппроксимация дипольного типа, т.е. можно допустить, что электрическое поле падающей электромагнитной волны будет однородным в пределах диаметра таких наносфер. Следовательно, при этих условиях мы можем ожидать появление поверхностных плазменных колебаний дипольного типа.

Согласно решению уравнения (2.9), приведенному в Приложении А настоящей работы, частоты собственных поверхностных плазменных колебаний определяются выражением  $\omega_{0l} = \omega_p \cdot \sqrt{l/(2l+1)}$  (см. формулу (А.13)), что согласуется с выражениями, полученными в работах [13, 17]. При  $l = 1$  мы имеем дело с дипольными плазменными колебаниями. Частота этих колебаний совпадает с частотой Ми (G. Mie, 1908) [48]:

$$\omega_{0l}|_{l=1} = \omega_{01} = \omega_p / \sqrt{3}.$$

Если металлическая наночастица находится в диэлектрической среде с проницаемостью  $\varepsilon > 1$ , то ее характерной особенностью является зависимость собственных частот поверхностных плазменных колебаний от диэлектрической проницаемости окружающей среды. Действительно, если учесть, что энергия взаимодействия положительного фона с электронами, находящимися внутри металлической наносферы в  $\varepsilon$  раз больше, чем та же энергия для электронов, находящихся вне этой наносферы, то уравнение (2.9) следует обобщить, и оно принимает вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\rho_2(\vec{r}, t) = & -\frac{2}{3m} \vec{\nabla} \cdot \left\{ \left[ \frac{3\varepsilon_F n_e}{5} + \varepsilon_F \delta\rho_2(\vec{r}, t) \right] \frac{\vec{r}}{r} \delta(a + \Delta a - r) \right\} - \left\{ \frac{2\varepsilon_F}{3m} \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{\nabla} \delta\rho_2(\vec{r}, t) + \right. \\ & \left. + \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{\nabla} \int \frac{d^3 r_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \cdot \left[ \Theta(a - r_1) \delta\rho_1(\vec{r}_1, t) + \frac{\Theta(r_1 - a)}{\varepsilon} \delta\rho_2(\vec{r}_2, t) \right] \right\} \cdot \delta(a + \Delta a - r) \quad (2.10) \end{aligned}$$

Из этого соотношения непосредственно следует, что собственная частота поверхностных плазмонов имеет вид:

$$\omega_{0l} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon \cdot (2l+1)/l}}.$$

С другой стороны, из теории Г. Ми (см. [48, 49]), рассматривающей сечения поглощения и рассеяния плоской электромагнитной волны сферическими металлическими частицами, следует, что пики поглощения света обуславливаются возбуждением поверхностных плазмонных колебаний с частотами  $\omega_{0l} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon \cdot (l+1)/l}}$ . Наконец, если  $\text{Re}(\varepsilon_a) > 1$  ( $\varepsilon_a$  – диэлектрическая проницаемость металлической частицы), то это уравнение обобщается и принимает такой вид (см. [58]):  $\omega_{0l} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_a + \varepsilon \cdot (l+1)/l}}$ , здесь величина  $\varepsilon_a$  подбирается из сравнения теории с экспериментом.

#### **2.4. Плазменные колебания в металлических наночастицах при наличии внешнего переменного однородного электрического поля**

Рассмотрим металлическую наносферу радиуса  $a$ , находящуюся во внешнем переменном электрическом поле. Предположим, что внешнее магнитное поле равно нулю. Пусть материалом для данной наносферы будет пассивный металл. Поскольку нас будет интересовать только поведение электронов проводимости, то воспользуемся моделью «желе» [13, 18, 24].

Пусть источник внешнего электрического поля – точечный. Если совместить начало координат с источником электрического поля, то гамильтониан электронов проводимости металлического шарика, находящегося в вакууме, имеет вид:

$$\hat{H}_e = \sum_{j=1}^{N_e} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - e^2 \int \frac{n_e(\vec{r}_0) \cdot d^3 r_0}{|\vec{r}_j - \vec{r}_0|} + e\varphi(\vec{R} + \vec{r}_j; t) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}|} + \Delta E. \quad (2.11)$$

Здесь  $\vec{R}$  – радиус-вектор центра металлической наносферы, а вектор  $\vec{r}_j$  определяет положение  $j$ -го электрона относительно центра этой наночастицы. Далее,  $N_e$  – число

электронов проводимости шарика,  $V = \frac{4\pi}{3} a^3$  – его объем,  $n_e = N_e/V$ ,  $n_e(\vec{r}) = n_e \Theta(a - r)$ .

Величина  $\Delta E$  равна электростатической энергии равномерно «размазанного» положительного фона. Величина  $\varphi(\vec{R} + \vec{r}_j; t)$  представляет потенциал внешнего электрического поля в точке  $\vec{R} + \vec{r}_j$ . Напряженность этого электрического поля будет определяться выражением

$$\vec{E}(\vec{R} + \vec{r}_j; t) = -\text{grad}_j \varphi(\vec{R} + \vec{r}_j; t). \quad (2.12)$$

Полагая, что  $|\vec{R}| \gg a$ , можно считать, что напряженность электрического поля во всех точках наносферы одинакова и равна

$$\vec{E}(\vec{R} + \vec{r}_j; t) \approx \vec{E}(\vec{R}; t). \quad (2.13)$$

Тогда

$$\varphi(\vec{R} + \vec{r}_j; t) \approx -\vec{R} \cdot \vec{E}(\vec{R}; t) + \varphi_1(\vec{R}, \vec{r}_j; t), \quad (2.14)$$

где

$$\varphi_1(\vec{R}, \vec{r}_j; t) = -\vec{r}_j \cdot \vec{E}(\vec{R}; t).$$

(2.15)

Гамильтониан  $\hat{H}_e$  в этом случае может быть представлен в виде

$$\hat{H}_e = \hat{H}'_e - e\vec{R} \cdot \vec{E}(\vec{R}, t) \cdot N_e, \quad (2.16)$$

где

$$\hat{H}'_e = \sum_{j=1}^{N_e} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - e^2 \int \frac{n_e(\vec{r}_0) \cdot d^3 r_0}{|\vec{r}_j - \vec{r}_0|} + e\varphi_1(\vec{R}, \vec{r}_j; t) \right] + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}|} + \Delta E. \quad (2.17)$$

Согласно (2.16), волновая функция, описывающая поведение электронов металлической наносферы, имеет вид

$$\Phi_e(\vec{r}', t) = \Phi'_e(\vec{r}', t) \cdot \exp\left(\frac{ieN_e}{\hbar} \int \vec{R} \cdot \vec{E}(\vec{R}, t) dt\right), \quad (2.18)$$

где

$$\begin{cases} i\hbar \partial \Phi'_e / \partial t = \hat{H}'_e \Phi'_e \\ \vec{r}' = (\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_{N_e}) \end{cases} \quad (2.19)$$

Средняя локальная плотность электронного газа металлической частицы равна:

$$\rho(\vec{r}, t) = \langle \Phi_e(t) | \sum_{j=1}^{N_e} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) | \Phi_e(t) \rangle = \langle \Phi'_e(t) | \sum_{j=1}^{N_e} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) | \Phi'_e(t) \rangle. \quad (2.20)$$

Фурье-образ данного выражения имеет вид:

$$\tilde{\rho}(\vec{k}, t) = \int \rho(\vec{r}, t) \exp(-i\vec{k}\vec{r}) d^3r = \langle \Phi'_e(t) | \hat{\rho}(\vec{k}) | \Phi'_e(t) \rangle, \quad (2.21)$$

где  $\hat{\rho}(\vec{k}) = \sum_{j=1}^{N_e} \exp(-i\vec{k}\vec{r}_j)$ .

В гамильтониане  $\hat{H}'_e$  перейдем к импульсному представлению для потенциалов, описывающих взаимодействие:

$$\begin{aligned} \hat{H}'_e = & \sum_{j=1}^{N_e} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_j^2 \right) - \frac{e^2}{4\pi^2} \int \frac{\tilde{n}_e(k)}{k^2} d^3k (\hat{\rho}^+(\vec{k}) + \hat{\rho}(\vec{k})) + \\ & + \frac{e^2}{16\pi^3} \int \tilde{\varphi}_1(\vec{k}; t) d^3k (\hat{\rho}^+(\vec{k}) + \hat{\rho}(\vec{k})) + \frac{e^2}{4\pi^2} \int \frac{d^3k}{k^2} (\hat{\rho}^+(\vec{k}) \cdot \hat{\rho}(\vec{k}) - N_e) + \Delta E, \end{aligned} \quad (2.22)$$

где:

$$\begin{aligned} \tilde{n}_e(\vec{k}) &= \int n_e(\vec{r}) \exp(-i\vec{k}\vec{r}) d^3r; \\ \int \frac{\exp(-i\vec{k}\vec{r})}{r} d^3r &= 4\pi/k^2; \\ \tilde{\varphi}_1(\vec{k}; t) &= \int \varphi_1(\vec{r}; t) \exp(-i\vec{k}\vec{r}) d^3r. \end{aligned}$$

Затем, используя известные формулы квантовой механики [89, 90], найдем уравнение для фурье-образа оператора флуктуации плотности электронного газа  $\delta\hat{\rho}(\vec{k}) = \hat{\rho}(\vec{k}) - \tilde{n}_e(\vec{k})$ , которое будет иметь вид:

$$\frac{d^2}{dt^2} \delta\hat{\rho}(\vec{k}) = \frac{1}{(i\hbar)^2} \left[ [\delta\hat{\rho}(\vec{k}); \hat{H}'_e]; \hat{H}'_e \right]. \quad (2.23)$$

Далее, в левой и правой стороне данного соотношения производим квантово-механическое усреднение и получаем уравнение для функции  $\delta\tilde{\rho}(\vec{k}; t) = \tilde{\rho}(\vec{k}; t) - \tilde{n}_e(\vec{k})$ :

$$\frac{\partial^2 \delta\tilde{\rho}(\vec{k}, t)}{\partial t^2} = - \left\langle \Phi'_e \left| \sum_{j=1}^{N_e} \frac{1}{\exp(i\vec{k}\vec{r}_j)} \left[ -\frac{\hbar^2}{m^2} (\vec{k} \cdot \vec{\nabla}_j)^2 + \frac{\hbar^2 k^2}{m^2} i\vec{k} \cdot \vec{\nabla}_j + \frac{\hbar^2 k^2}{4m^2} \right] \right| \Phi'_e \right\rangle -$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{e^2}{2\pi^2 m} \int \tilde{n}_e(\vec{k} - \vec{q}) \frac{\vec{k} \cdot \vec{q}}{q^2} \delta\tilde{\rho}(\vec{q}, t) d^3 q - \frac{e}{8\pi^3 m} \int \tilde{n}_e(\vec{k} - \vec{q}) (\vec{k} \cdot \vec{q}) \cdot \tilde{\varphi}_1(\vec{q}, t) d^3 q - \\
& - \frac{e}{8\pi^3 m} \int \delta\rho(\vec{k} - \vec{q}) (\vec{k} \cdot \vec{q}) \cdot \tilde{\varphi}_1(\vec{q}, t) d^3 q - \frac{e}{8\pi^3 m} \int \frac{\vec{k} \cdot \vec{q}}{q^2} \langle \Phi'_e | \delta\hat{\rho}(\vec{k} - \vec{q}) \cdot \delta\hat{\rho}(\vec{q}) | \Phi'_e \rangle d^3 q.
\end{aligned} \quad (2.24)$$

Данное уравнение можно упростить, если предположить, что функция

$$\delta\rho(\vec{r}; t) = \int \frac{\delta\tilde{\rho}(\vec{k}; t)}{8\pi^3} \exp(i\vec{k}\vec{r}) d^3 k$$

является медленно меняющейся на расстояниях порядка межатомного (т.е. выполняется неравенство  $k/k_{TF} \ll 1$ , где  $k_{TF}^2 = 2\varepsilon_F m/h^2$ ,  $k_{TF}$  – обратный радиус Томаса-Ферми  $\varepsilon_F$  – энергия Ферми), и предположить, что  $\delta\rho \ll n_e$  и что внешнее поле  $\varphi_1(\vec{R}, \vec{r}; t)$  мало по сравнению с внутренними полями.

Т.к. в правой части уравнения (2.35) в первом слагаемом каждый из ее членов имеет порядок  $k^2 v_F^2 \cdot \delta\tilde{\rho}(\vec{k})$ ;  $k^2 v_F^2 \cdot \delta\tilde{\rho}(\vec{k}) \cdot (k/k_{TF})$ ;  $k^2 v_F^2 \cdot \delta\tilde{\rho}(\vec{k}) \cdot (k/k_{TF})^2$ , то в рассматриваемом приближении вторым и третьим членом можно пренебречь и оставить только первый член. Пренебрегаем также двумя последними слагаемыми правой части уравнения (2.24) (в рамках приближения хаотических фаз, метод RPA), т.е. оставляем только линейные по  $\delta\tilde{\rho}$  и  $\tilde{\varphi}_1$  слагаемые. Далее, исходя из сферической симметрии, полагаем, что

$$\langle \Phi'_e | \sum_{j=1}^{N_e} \frac{\hbar^2 (\vec{k} \cdot \vec{\nabla}_j)^2}{m^2 \exp(i\vec{k}\vec{r}_j)} | \Phi'_e \rangle \approx \frac{2k^2}{3m} \langle \Phi'_e | \sum_{j=1}^{N_e} \frac{\hbar^2 \vec{\nabla}_j^2}{2m \cdot \exp(i\vec{k}\vec{r}_j)} | \Phi'_e \rangle.$$

Наконец, левую и правую части полученного уравнения умножаем на  $\exp(i\vec{k}\vec{r})/(2\pi)^3$ , интегрируем по  $\vec{k}$  и получаем уравнение для функции  $\delta\rho(\vec{r}, t)$ :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\rho(\vec{r}, t) = & \frac{2}{3m} \vec{\nabla}^2 \left[ \langle \Phi'_e | \sum_{j=1}^{N_e} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \left( \frac{-\hbar^2 \vec{\nabla}_j^2}{2m} \right) | \Phi'_e \rangle \right] + \frac{en_e}{m} \vec{\nabla} \left[ \Theta(a-r) \vec{\nabla} \varphi_1(\vec{r}; t) \right] + \\
& + \frac{\omega_p^2}{4\pi} \vec{\nabla} \left[ \Theta(a-r) \cdot \vec{\nabla} \int \frac{\delta\rho(\vec{r}_1, t)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d^3 r_1 \right], \quad (2.25)
\end{aligned}$$

где  $\omega_p = \sqrt{4\pi n_e e^2/m}$  – плазменная частота электронного газа.

Согласно приближению Томаса-Ферми, средняя плотность кинетической энергии электронного газа равна (см. [89]):

$$\begin{aligned}
& \langle \Phi'_e | \sum_{j=1}^{N_e} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \times \left( \frac{-\hbar^2 \vec{\nabla}_j^2}{2m} \right) | \Phi'_e \rangle \approx \frac{3\hbar^2}{10m} \sqrt[3]{9\pi^4} \times (\rho(\vec{r}, t))^{5/3} = \\
& = \frac{3\hbar^2}{10m} \sqrt[3]{9\pi^4} \times (n_e(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}, t))^{5/3} \approx \frac{3\hbar^2}{10m} \sqrt[3]{9\pi^4} \times n_e^{5/3} \Theta(a-r) \cdot \left( 1 + \frac{5\delta\rho(\vec{r}, t)}{3n_e} + \dots \right).
\end{aligned}$$

Ограничившись в данном выражении первыми двумя слагаемыми (метод RPA) и

учитывая, что  $\varphi_1(\vec{R}, \vec{r}; t) = -\vec{r} \cdot \vec{E}(\vec{R}, t)$ ;  $\vec{\nabla} \Theta(a-r) = -\frac{\vec{r}}{r} \delta(a-r) = -\frac{\vec{r}}{r} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \delta(a+\gamma-r)$  (здесь  $\delta(a-r)$  является  $\delta$ -функцией Дирака), уравнение (2.25) может быть представлено в виде ( $\gamma \rightarrow 0$ ):

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\rho(\vec{r}, t) = & \left[ \frac{2\varepsilon_F}{3m} \vec{\nabla}^2 \delta\rho(\vec{r}, t) - \omega_p^2 \delta\rho(\vec{r}, t) \right] \Theta(a-r) - \frac{2\varepsilon_F}{3m} \vec{\nabla} \left[ \left( \frac{3n_e}{5} + \delta\rho(\vec{r}, t) \right) \cdot \frac{\vec{r}}{r} \delta(a+\gamma-r) \right] - \\ & - \left[ \frac{2\varepsilon_F}{3m} \frac{\vec{r}}{r} \vec{\nabla} \delta\rho(\vec{r}, t) + \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{\vec{r}}{r} \vec{\nabla} \int \frac{\delta\rho(\vec{r}_1, t)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d^3r - \frac{en_e}{m} \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{E}(\vec{R}; t) \right] \delta(a+\gamma-r), \end{aligned} \quad (2.26)$$

где

$$\Theta(a-r) = \begin{cases} 1; & (a > r) \\ 0; & (a < r) \end{cases}.$$

Из данного уравнения видно, что его решение имеет вид:

$$\delta\rho(\vec{r}, t) = \begin{cases} \delta\rho_1(\vec{r}, t); & (r < a) \\ \delta\rho_2(\vec{r}, t); & (r \geq a) \end{cases}, \quad (2.27)$$

а это означает, что уравнению (2.26) соответствует система двух уравнений:

- при  $r < a$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\rho_1(\vec{r}, t) = \frac{2\varepsilon_F}{3m} \vec{\nabla}^2 \delta\rho_1(\vec{r}, t) - \omega_p^2 \delta\rho_1(\vec{r}, t) \quad (2.28)$$

- при  $r \geq a$ ,  $\gamma \rightarrow 0$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\rho_2(\vec{r}, t) = -\frac{2}{3m} \vec{\nabla} \left[ \left( \frac{3\varepsilon_F}{5} n_e + \varepsilon_F \delta\rho_2(\vec{r}, t) \right) \frac{\vec{r}}{r} \delta(a+\gamma-r) \right] - \left( \frac{2\varepsilon_F}{3m} \frac{\vec{r}}{r} \vec{\nabla} \delta\rho_2(\vec{r}, t) \right) \delta(a+\gamma-r) - \quad (2.29)$$

$$- \left[ \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{\vec{r}}{r} \vec{\nabla} \int \frac{d^3r_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} (\Theta(a-r_1) \delta\rho_1(\vec{r}_1, t) + \Theta(r_1-a) \delta\rho_2(\vec{r}_1, t)) - \frac{en_e}{m} \frac{\vec{r}}{r} \vec{E}(\vec{R}, t) \right] \delta(a+\gamma-r).$$

Уравнение (2.28) описывает поведение электронов, находящихся внутри металлической наночастицы, а уравнение (2.29) описывает поведение электронов, вышедших из частицы и находящихся на ее внешней поверхности. Если металлическая частица находится в однородной диэлектрической среде с проницаемостью  $\varepsilon > 1$ , то собственные частоты поверхностных плазменных колебаний зависят от диэлектрической проницаемости

окружающей среды. Действительно, если учесть, что энергия взаимодействия положительного фона с электронами, находящимися внутри шара, в  $\varepsilon$  раз больше, чем та же энергия для электронов, находящихся вне шара, то уравнение (2.29) следует обобщить: второе слагаемое, стоящее под знаком интеграла в правой стороне уравнения, следует разделить на  $\varepsilon$ . Затем, если учесть, что электроны проводимости взаимодействуют с кристаллической решеткой наночастицы (т.е. учесть взаимодействие электронов с фононами, с дефектами решетки, с поверхностью шара и т.д.), то, как показано далее, это приводит к затуханию плазменных колебаний.

Предположим, что время жизни всех плазменных колебаний одинаково и равно  $\tau_0$ . тогда это затухание можно учесть, добавив к левой стороне уравнений (2.28) и (2.29)

выражение  $\frac{2}{\tau_0} \frac{\partial}{\partial t} \delta\rho(\vec{r}, t)$ . Таким образом, уравнения (2.28) и (2.29) обобщаются и принимают следующий вид:

- при  $r < a$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\rho_1(\vec{r}, t) + \frac{2}{\tau_0} \frac{\partial}{\partial t} \delta\rho_1(\vec{r}, t) = \frac{2\varepsilon_F}{3m} \bar{\nabla}^2 \delta\rho_1(\vec{r}, t) - \omega_p^2 \delta\rho_1(\vec{r}, t); \quad (2.30)$$

- при  $r \geq a$ ,  $\gamma \rightarrow 0$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\rho_2(\vec{r}, t) + \frac{2}{\tau_0} \frac{\partial}{\partial t} \delta\rho_2(\vec{r}, t) = -\frac{2}{3m} \bar{\nabla} \left[ \left( \frac{3\varepsilon_F}{5} n_e + \varepsilon_F \delta\rho_2(\vec{r}, t) \right) \frac{\vec{r}}{r} \delta(a + \gamma - r) \right] - \quad (2.31)$$

$$- \left[ \frac{2\varepsilon_F}{3m} \frac{\vec{r}}{r} \bar{\nabla} \delta\rho_2(\vec{r}, t) + \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{\vec{r}}{r} \bar{\nabla} \int \frac{d^3 r_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \left( \Theta(a - r_1) \delta\rho_1(\vec{r}_1, t) + \frac{\Theta(r_1 - a)}{\varepsilon} \delta\rho_2(\vec{r}_1, t) \right) - \frac{en_e}{m} \frac{\vec{r}}{r} \bar{E}(\vec{R}, t) \right] \delta(a - r)$$

Чтобы решить данную систему уравнений, сначала найдем решение уравнения (2.20), т.е. рассмотрим случай  $r < a$ . Решение будем искать в виде:

$$\delta\rho_1(\vec{r}, t) = n_e \cdot [f_1(r) + F(\vec{r}, t)]. \quad (2.32)$$

Подставляя данное выражение в (2.20), находим уравнения для функций  $f_1(r)$  и  $F(\vec{r}, t)$ :

$$\bar{\nabla}^2 f_1(r) - k_{TF}^2 f_1(r) = 0; \quad (2.33)$$

$$\frac{\partial^2 F(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \frac{v_F^2}{3} \cdot \bar{\nabla}^2 F(\vec{r}, t) - \omega_p^2 \cdot F(\vec{r}, t); \quad (2.34)$$

Согласно граничному условию  $f_1(r)|_{r=0} < \infty$ , решение уравнения (2.33) имеет вид:

$$f_1(r) = \frac{\alpha \cdot (\exp(-k_{TF}r) - \exp(k_{TF}r))}{k_{TF}r \cdot \exp(k_{TF}a)}, \quad (2.35)$$

где  $\alpha$  – произвольная постоянная.

Т. к.  $F(\vec{r}, t)|_{t=0} = 0$ , то решение уравнения (2.34) ищем в виде

$$F(\vec{r}, t) = F_\omega(\vec{r}) \cdot \sin(\omega \cdot t),$$

причем функция  $F_\omega(\vec{r})$  удовлетворяет уравнению  $\vec{\nabla}^2 F_\omega(\vec{r}) + k^2 F_\omega(\vec{r}) = 0$ , где

$$k^2 = \frac{3(\omega^2 - \omega_p^2)}{v_F^2}. \quad (2.36)$$

Решение данного уравнения с учетом того, что  $F_\omega(\vec{r})|_{r=0} < \infty$ , равно (см. [89]):

$$F_\omega(\vec{r}) = A \cdot j_l(kr) \cdot Y_{lm}(\Omega),$$

где:  $A$  – произвольная постоянная;

$j_l(\xi) = I_{n+1/2}(\xi) \cdot \sqrt{\pi/2\xi}$  – сферическая функция Бесселя;

$I_n(\xi)$  – функция Бесселя I-го рода.

Так как  $F(\vec{r}, t)|_{r=a} = 0$ , то следует потребовать, чтобы  $j_l(ka) = 0$ . Если обозначить корни функции Бесселя  $j_l(ka)$  через  $X_{nl}$  (величина  $n = 1, 2, 3, \dots$  означает номер корня в порядке возрастания его величины), то получим дискретные значения величины  $k$ :

$$k_{nl} = \frac{X_{nl}}{a}.$$

Подставляя данные значения для  $k_{nl}$  в (2.36), находим частоты собственных плазменных колебаний электронного газа внутри металлической наносферы (собственные объемные колебания):

$$\omega_{nl}^2 = \omega_p^2 \cdot \left( 1 + \frac{X_{nl}^2}{k_{TF}^2 a^2} \right).$$

Таким образом, решение уравнения (2.34), удовлетворяющее начальному условию (2.24) и граничным условиям (2.25) и (2.26), имеет вид:

$$F(\vec{r}, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=1}^{\infty} A_{lm} j_l(k_{nl} \cdot r) Y_{lm}(\Omega) \cdot \sin(\omega_{nl} \cdot t). \quad (2.37)$$

Из условия электронейтральности системы  $\int \rho(\vec{r}, t) d^3 r = \frac{4\pi}{3} a^3 n_l$  следует, что

$$\int_0^a \delta\rho_1(\vec{r}, t) d^3 r + \int_a^\infty \delta\rho_2(\vec{r}, t) d^3 r = 0. \quad (2.38)$$

Если в (2.38) вместо  $\delta\rho_1(\vec{r}, t)$  подставить выражение (2.32) и учесть (см. (2.23)), что

$$\delta\rho_2(\vec{r}, t) = \sigma(\Omega, t) \cdot \delta(a + \Delta a' - r) + n_e f_2(r); \quad \Delta a' \rightarrow 0, \quad (2.39)$$

то легко увидеть, что (2.38) эквивалентно следующим равенствам:

$$1) \int_0^a f_1(r) r^2 dr = - \int_a^\infty f_2(r) r^2 dr; \quad 2) \int_0^a F(\vec{r}, t) d^3 r = 0; \quad 3) \int \sigma(\Omega, t) d\Omega = 0 \quad (2.40)$$

Если в первом из этих уравнений положить, что  $f_2(r) = \frac{\beta}{k_{TF} r \cdot \exp(k_{TF}(r-a))}$ , и к нему добавить условие непрерывности равновесной плотности электронного газа на поверхности металлической сферы:  $1 + f_1(a) = f_2(a)$ , то получим два уравнения, из которых определяются коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$ .

Если во второй интеграл из (2.40) подставить выражение (2.37) для  $F(\vec{r}, t)$  и учесть, что  $\int Y_{lm}(\Omega) d\Omega = 4\pi \cdot \delta_{l0} \delta_{m0}$ , где  $\delta_{ll'}$  – символ Кронекера, то это равенство выполняется при  $A_{00} \equiv 0$ . Таким образом, неравновесная плотность электронного газа внутри металлической наносферы определяется выражением:

$$\begin{aligned} \rho_1(\vec{r}, t) &= \Theta(a-r) \cdot (n_e + \delta\rho_1(r, t)) = \\ &= n_e \Theta(a-r) \cdot \left[ 1 - \frac{k_{TF} a + 1}{2k_{TF} r} \cdot \frac{1 - \exp(-2k_{TF} r)}{\exp(k_{TF}(a-r))} + \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=1}^{\infty} A_{lm} j_l(k_{ml} r) \cdot Y_{lm}(\Omega) \cdot \sin(\omega_{nl} t) \right]. \end{aligned}$$

Найдем теперь уравнение для функции  $\sigma(\Omega, t)$ . Для этого в уравнении (2.21) вместо функций  $\delta\rho_1(\vec{r}, t)$  и  $\delta\rho_2(\vec{r}, t)$  подставим их выражения из (2.32) и (2.39) с учетом того, что  $\vec{\nabla}\varphi(r) = \frac{\vec{r}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \varphi(r)$ . Затем обе части полученного уравнения умножаем на  $r^2$  и интегрируем по  $r$  в пределах от 0 до  $\infty$ , а затем параметры  $\Delta a$  и  $\Delta a'$  устремляем к 0, полагая  $\Delta a < \Delta a'$ . Тогда:

$$\frac{\partial}{\partial a} \frac{1}{\sqrt{a^2 + r_1^2 - 2ar_1 \cos \gamma}} = \frac{\partial}{\partial a} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{a^l}{r_1^{l+1}} P_l(\cos \gamma) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{l \cdot a^{l-1}}{r_1^{l+1}} P_l(\cos \gamma),$$

где  $\gamma$  – угол между векторами  $\vec{a}$  и  $\vec{r}_1$ , и

$$\frac{\partial}{\partial a} \frac{1}{\sqrt{a^2 + r_1^2 - 2ar_1 \cos \gamma}} = - \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1) \cdot r_1^l}{a^{l+2}} P_l(\cos \gamma).$$

Подставляя полученные выше выражения в (2.32), находим, что

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \sigma(\Omega, t) = & - \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \omega_{0l}^2 \cdot Y_{lm}(\Omega) \cdot \int d\Omega_1 \sigma(\Omega_1, t) \cdot Y_{lm}^*(\Omega_1) + \\ & + \omega_p^2 n_e \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=1}^{\infty} A_{lm} \frac{l+1}{2l+1} Y_{lm}(\Omega) \cdot \int_0^a \frac{r_1^{l+2} dr_1}{a^{l+2}} \cdot j_l(k_{nl} r_1) \cdot \sin(\omega_{nl} t), \end{aligned} \quad (2.41)$$

где  $\omega_{0l}^2 = \omega_p^2 \cdot \frac{l}{2l+1}$ . Решение данного уравнения ищем в виде:

$$\sigma(\Omega, t) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} q_{lm}(t) \cdot Y_{lm}(\Omega).$$

Подставляя данное выражение в (2.41), и учитывая начальные условия:  $q_{lm}(t) < \infty$  при  $t \rightarrow \infty$ , и  $q_{lm}(0) = 0$ , находим:

$$1) \quad q_{00}(t) \equiv 0;$$

$$2) \quad q_{lm}(t) = \frac{B_{lm}}{a^2} \sin(\omega_{0l} t) + \sum_{n=1}^{\infty} A_{lm} \frac{n_e(l+1) \cdot \omega_p^2}{l \cdot \omega_p^2 - (2l+1) \cdot \omega_{nl}} \cdot \int_0^a \frac{r_1^{l+2} dr_1}{a^{l+2}} j_l(k_{nl} r_1) \sin(\omega_{nl} t).$$

Таким образом, искомая функция  $\sigma(\Omega, t)$  имеет вид:

$$\begin{aligned} \sigma(\Omega, t) = & \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{B_{lm}}{a^2} \cdot Y_{lm}(\Omega) \sin(\omega_{0l} t) + \\ & + \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=1}^{\infty} A_{lm} \frac{n_e(l+1) \cdot \omega_p^2}{l \cdot \omega_p^2 - (2l+1) \cdot \omega_{nl}} \cdot Y_{lm}(\Omega) \cdot \int_0^a \frac{r_1^{l+2} dr_1}{a^{l+2}} j_l(k_{nl} r_1) \sin(\omega_{nl} t). \end{aligned}$$

Итак, для флуктуации плотности электронного газа мы получаем следующие выражения:

- при  $r < a$

$$\delta\rho_1(\vec{r}, t) = n_e (f_1(r) + F(\vec{r}, t)),$$

где

$$f_1(r) = - \frac{k_{TF} \cdot a + 1}{2 \exp(k_{TF}(a-r))} \times \frac{1 - \exp(2k_{TF} \cdot r)}{k_{TF} \cdot r}, \quad (2.42)$$

$$F(\vec{r}, t) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=1}^{\infty} A_{lm} j_l(k_{nl} r) Y_{lm}(\Omega) \frac{\sin(\omega'_{nl} t)}{\exp(t/\tau_0)}. \quad (2.43)$$

- при  $r \geq a$ ,  $\gamma \rightarrow 0$

$$\delta\rho_2(\vec{r}, t) = \sigma(\Omega, t) \cdot \delta(a + \gamma - r) + n_e f_2(r), \quad (2.44)$$

где

$$f_2(r) = \left( k_{TF} \cdot a - \frac{k_{TF} \cdot a + 1}{2} (1 - \exp(k_{TF} \cdot a)) \right) \cdot \frac{\exp(-k_{TF}(r-a))}{k_{TF} \cdot r}, \quad (2.45)$$

$$\sigma(\Omega, t) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{\infty} q_{lm}(t) \cdot Y_{lm}(\Omega), \quad (2.46)$$

$$q_{lm}(t) = \frac{B_{lm}}{a^2} \frac{\sin(\omega'_l t)}{\exp(t/\tau_0)} (1 - \delta_{l1}) + Q_{lm}(t) \cdot \delta_{l1} +$$

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} A_{lm} \frac{l+1}{2l+1} \frac{\omega_p^2}{\omega_l^2 - \omega_{nl}^2} \cdot n_e \int_0^a \frac{r_1^{l+2}}{a^{l+2}} dr_1 j_l(k_{nl} r_1) \frac{\sin(\omega'_{nl} t)}{\exp(t/\tau_0)}. \quad (2.47)$$

Здесь:

$J_l(\xi) = I_{n+1/2}(\xi) \cdot \sqrt{\pi/\xi}$  – сферическая функция Бесселя;

$Y_{lm}(\Omega)$  – сферическая функция;  $\Omega = (\theta, \varphi)$  – направляющие углы вектора  $\vec{r}$ ;

$k_{TF} = \sqrt{6\pi n_e e^2 / \varepsilon_F}$  – обратный радиус Томаса-Ферми;

$X_{nl}$  – корни функции  $j_l(\xi)$ ;

$k_{nl} = X_{nl}/a$ ;

$\omega_{nl}^2 = 1 + (X_{nl}/k_{TF} a)^2$ ;  $\omega'_{nl} = \sqrt{\omega_{nl}^2 - 1/\tau_0^2}$  – собственные частоты объемных плазменных колебаний;

$\omega_l^2 = \frac{\omega_p^2 l}{\varepsilon \cdot (2l+1)}$ ;  $\omega'_l = \sqrt{\omega_l^2 - 1/\tau_0^2}$  – собственные частоты поверхностных плазменных колебаний;

$A_{lm}$  и  $B_{lm}$  – произвольные постоянные величины, которые определяются из начальных условий.

Функции  $Q_{1m}(t)$  (где  $m = 0, \pm 1$ ) являются решением следующих уравнений:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} Q_{1m}(t) + \frac{2}{\tau_0} \frac{\partial}{\partial t} Q_{1m}(t) + \omega_1^2 Q_{1m}(t) =$$

$$= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \times \frac{en_e}{m} [E_z(\vec{R}, t) \cdot \delta_{m,0} + \sqrt{2} (E_x(\vec{R}, t) \cdot \delta_{m,+1} + E_y(\vec{R}, t) \cdot \delta_{m,-1})], \quad (2.48)$$

где  $\omega_1^2 = \frac{\omega_p^2}{3\varepsilon}$ , а величины  $E_\alpha(\vec{R}, t)$  ( $\alpha = (x, y, z)$ ) представляют собой проекции напряженности внешнего поля на координатные оси.

Определив  $\delta\rho(\vec{r}, t)$ , легко найти плотность электронного газа металлической частицы:

$$\rho(\vec{r}, t) = n_e \cdot \Theta(a - r) + \delta\rho(\vec{r}, t) = \rho_0(r) + \rho_1(\vec{r}, t), \quad (2.49)$$

где:

- выражение  $\rho_0(r) = \begin{cases} n_e(1+f_1(r))|_{r<a} \\ n_e f_2(r)|_{r>0} \end{cases}$  представляет собой равновесное распределение электронов в металлическом шаре;

- выражение  $\rho_1(\vec{r}, t) = \begin{cases} n_e F(\vec{r}, t)|_{r<a} \\ \sigma(\Omega, t) \cdot \delta(a+\gamma'-r)|_{r>a; \gamma' \rightarrow 0} \end{cases}$  описывает колебания локальной плотности электронного газа со временем.

При этом функция  $F(\vec{r}, t)$  описывает объемные плазменные колебания, а  $\sigma(\Omega, t)$  описывает плазменные колебания, возникающие на поверхности наносферы. Согласно (2.46) и (2.47), первое слагаемое в выражении для  $\sigma(\Omega, t)$  описывает мультипольные плазменные колебания с  $l > 1$ . Третье слагаемое описывает вынужденные колебания, возникающие на поверхности наносферы под воздействием объемных плазменных колебаний. Наконец, второе слагаемое в  $\sigma(\Omega, t)$  описывает поверхностные дипольные колебания. Из уравнения (2.48) непосредственно следует, что в рассматриваемом приближении с внешним электрическим полем взаимодействуют только дипольные поверхностные плазменные колебания.

В дальнейшем будем полагать, что при  $t < 0$  электронный газ находился в состоянии равновесия. Из этого равновесного состояния газ выводится внешним электрическим полем, которое возбуждает только поверхностные дипольные колебания. Поэтому в выражениях (2.43) и (2.47) следует положить  $A_{lm} = B_{lm} = 0$ . Отличной от нуля в данном случае остается только функция  $Q_{1m}(t)$ . Тогда величина  $\rho_1(\vec{r}, t)$  принимает вид:

$$\rho_1(\vec{r}, t) = \begin{cases} 0|_{r<a} \\ \sum_{m=-1}^{+1} Q_{1m}(t) \cdot Y_{1m}(\Omega) \cdot \delta(a+\gamma'-r)|_{r>a; \gamma' \rightarrow 0} \end{cases}$$

Зная  $\rho(\vec{r}, t)$ , легко определить дипольный момент  $\vec{D}(\vec{R}, t)$  шара:

$$\vec{D}(\vec{R}, t) = e \int \vec{r} \cdot \rho(\vec{r}, t) d^3 r = \frac{4\pi}{3} e \cdot \vec{q}(\vec{R}, t) a^3, \quad (2.50)$$

где функция  $\vec{q}(\vec{R}; t)$  связана с  $Q_{1m}(t)$  соотношениями:

$$Q_{1,+1}(t) = \sqrt{\frac{8\pi}{3}} \cdot q_x(\vec{R}, t); \quad Q_{1,-1}(t) = \sqrt{\frac{8\pi}{3}} \cdot q_y(\vec{R}, t); \quad Q_{1,0}(t) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \cdot q_z(\vec{R}, t),$$

и удовлетворяет следующему векторному уравнению:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{q}(\vec{R}, t) + \frac{2}{\tau_0} \frac{\partial}{\partial t} \vec{q}(\vec{R}, t) + \omega_1^2 \vec{q}(\vec{R}, t) = \frac{en_e}{m} \vec{E}(\vec{R}, t). \quad (2.51)$$

Если имеется  $N$  источников электрического поля, находящихся в точках с координатами  $\vec{R}_k$  ( $k = 1, 2, \dots, N$ ), то уравнение (2.51) обобщается и принимает вид:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{q}(\vec{R}', t) + \frac{2}{\tau_0} \frac{\partial}{\partial t} \vec{q}(\vec{R}', t) + \omega_1^2 \vec{q}(\vec{R}', t) = \frac{en_e}{m} \sum_{k=1}^N \vec{E}_k(\vec{R}_k, \vec{R}_{k0}, t), \quad (2.52)$$

где  $\vec{R}_{k0} = \vec{R}_k - \vec{R}_0$ ,  $\vec{R}_0$  – радиус-вектор центра металлической наночастицы;

$\vec{R}' = (\vec{R}_0, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$ .

## 2.5. Торможение излучением (или «трение Лоренца») как излучательный канал затухания плазменных колебаний

Описанные в параграфе выше наносферные плазмоны, индуцированные однородным электрическим полем, сами являются источниками электромагнитного излучения. Это излучение забирает энергию плазмонов, что приводит к их угасанию. Этот вид затухания не был включен в  $\tau_0$  для уравнений (2.30) и (2.31).

Предположим, что при  $t < 0$  электронный газ металлической частицы находился в состоянии равновесия. Далее полагаем, что в момент  $t = 0$  возникло и тут же исчезло внешнее электрическое поле. В результате этого возмущения возникают поверхностные дипольные плазменные колебания.

При изменении локальной плотности электронного газа со временем происходит излучение электромагнитной волны. А это излучение, в свою очередь, сопровождается силовым воздействием испускаемого поля на электроны самой металлической наночастицы. Такое воздействие называется излучательным торможением или силой трения Лоренца [91, 92]. Наличие этой силы эквивалентно наличию внешнего эффективного электрического поля  $\vec{E}_L(t)$ , источник которого находится в центре металлической сферы, и которое равно (см. [91]):

$$\vec{E}_L(t) = \frac{2}{3v^3\epsilon} \frac{\partial^3}{\partial t^3} \vec{D}(t), \quad (2.53)$$

где  $v = c/\sqrt{\epsilon}$  – скорость света в окружающей частицу среде;  $\vec{D}(t)$  – дипольный момент металлической наносферы.

С учетом (2.50) данное соотношение можно переписать в виде

$$\vec{E}_L(t) = \frac{2e}{3v^3\epsilon} \cdot \frac{4\pi}{3} a^3 \frac{\partial^3}{\partial t^3} \vec{q}(t). \quad (2.54)$$

Подставляя (2.54) в уравнение (2.51), получаем уравнение, которое при  $t > 0$  описывает плазменные колебания, возникающие на поверхности металлической наносферы при наличии силы трения Лоренца:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{q}(t) + \frac{2}{\tau_0} \frac{\partial}{\partial t} \vec{q}(t) + \omega_1^2 \vec{q}(t) = \frac{2}{3\omega_1} \left( \frac{\omega_1 a}{v} \right)^3 \frac{\partial^3}{\partial t^3} \vec{q}(t) \quad (2.55)$$

В данном уравнении при определении величины  $1/\tau_0$  учитываем только два основных механизма затухания:

- 1) рассеяние электронов на фононах, т.е.  $1/\tau_{01} = v_F/2\lambda_B$ , где  $\lambda_B$  – длина свободного пробега электрона в объемном металле;

- 2) «квантовый выброс» электронов из металла [8], т.е.  $1/\tau_{02} = v_F C/2a$ , где константа  $C \approx 1$  (см. [86]).

Следовательно,

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{1}{\tau_{01}} + \frac{1}{\tau_{02}} \approx \frac{v_F}{2\lambda_B} + \frac{v_F}{2a}. \quad (2.56)$$

Решение уравнения (2.55) ищем в виде

$$\bar{q}(t) = \bar{A} \exp(i\omega t - t/\tau), \quad (2.57)$$

где амплитуда колебаний  $\bar{A}$  определяется из начальных условий.

Подставляя (2.57) в уравнение (2.55), находим уравнения для величин  $\omega$  и  $1/\tau$ . Эти уравнения имеют вид:

$$\left\{ \begin{aligned} \left( \frac{\omega}{\omega_1} \right)^2 &= 1 + \frac{1}{\tau^2 \omega_1^2} - \frac{2}{\tau \omega_1} \left[ \frac{1}{\tau_0 \omega_1} + \left( \frac{\omega_1 a}{v} \right)^3 \frac{\omega^2}{\omega_1^2} \right] + \frac{2}{3\tau^3 \omega_1^3} \left( \frac{\omega_1 a}{v} \right)^3 \\ \frac{1}{\tau \omega_1} &= \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \cdot \left( \frac{\omega_1 a}{v} \right)^3 \left[ \frac{1}{\tau_0 \omega_1} + \frac{\omega^2}{3\omega_1^2} \cdot \left( \frac{\omega_1 a}{v} \right)^3 \right]}}{2 \cdot \left( \frac{\omega_1 a}{v} \right)^3} \end{aligned} \right. \quad (2.58)$$

Из данных уравнений видно, что частота  $\omega$  и затухание  $1/\tau$  существенно зависят от радиуса  $a$  частицы, причем величина  $1/\tau$  принимает минимальное значение при

$$a = a_0 = \sqrt[4]{\frac{9}{2} \frac{v_F \sqrt{\epsilon}}{\omega_p^4} c^3}, \quad (2.60)$$

где  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды, окружающей наночастицу.

Таким образом,  $a_0$  – оптимальный радиус металлической наносферы, при котором затухание поверхностных плазменных колебаний будет минимально: если  $a > a_0$ , то с увеличением радиуса металлической наносферы растет величина  $1/\tau$ , а следовательно, и затухание плазменных колебаний, т.е. оно в значительной степени обусловлено лоренцевским торможением излучения [92-94]; при  $a < a_0$  величина  $1/\tau$  растет с уменьшением радиуса металлической наносферы, и в данном случае основной вклад в затухание колебаний будет вносить рассеяние электронов на поверхности наночастицы, что согласуется с экспериментом [36, 67, 68].

Для величин  $a$ , для которых выполняется неравенство  $\left( \frac{\omega_1 a}{v} \right)^3 = \left( \frac{\omega_p a}{c\sqrt{3}} \right)^3 \ll 1$  (т.е.

при  $\frac{\omega^2}{\omega_1^2} \sim 1$ ), решение уравнения (2.55) принимает вид:

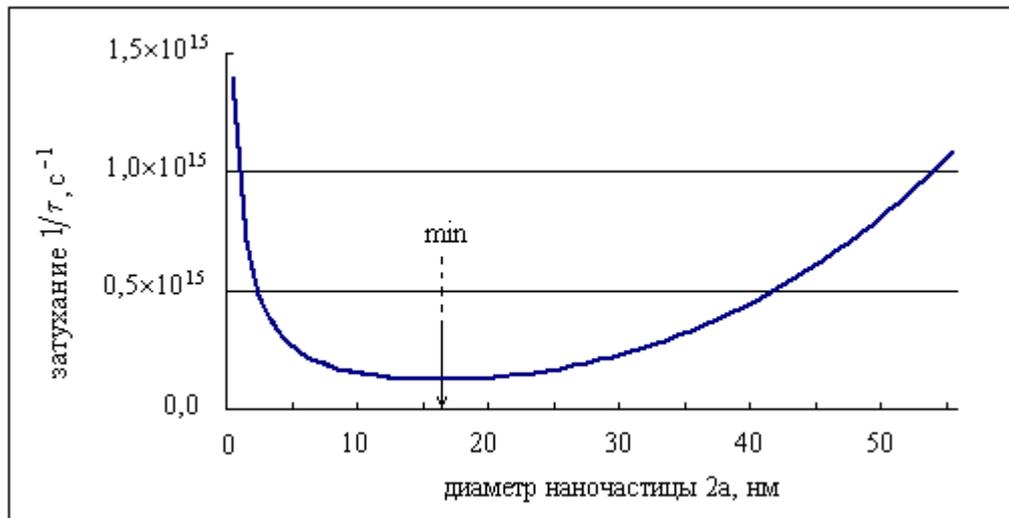
$$\frac{1}{\tau\omega_1} \approx \frac{1}{\tau_0\omega_1} + \frac{1}{3} \left( \frac{\omega_1 a}{v} \right)^3, \quad (2.61)$$

из чего следует, что при выполнении данных условий в затухании плазменных колебаний кроме затухания  $1/\tau_0$ , существенную роль играет затухание, связанное с излучением имидже – плазменными колебаниями – электромагнитной волны [47]. С учетом (2.56) выражение (2.61) можно переписать в таком виде:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \left( \frac{\omega_p^2}{3\varepsilon} \right)^2 \frac{a^3}{3v^3} \approx \frac{v_F}{2\lambda_B} + \frac{v_F \cdot C}{2a} + \left( \frac{\omega_p^2}{3\varepsilon} \right)^2 \frac{a^3}{3v^3} = \frac{v_F}{2} \left( \frac{1}{\lambda_B} + \frac{C}{a} \right) + \frac{\omega_1}{3} \left( \frac{\omega_1 a}{v} \right)^3, \quad (2.62)$$

где  $v = c/\sqrt{\varepsilon}$  – скорость света в окружающей частицу среде,  $\omega_1 = \omega_{01} = \omega_p/\sqrt{3\varepsilon}$  – частота поверхностных плазменных колебаний дипольного типа.

В общем случае численное решение системы уравнений (2.58)–(2.59) показывает, что зависимость  $1/\tau = f(a)$  имеет следующий вид (см. Рис.2.2):



**Рис. 2.2 :** Зависимость затухания поверхностных плазменных колебаний от диаметра  $D = 2a$  металлической наночастицы ( $1/\tau = f(a)$ )

При  $a = a_0$  затухание  $1/\tau$  минимально и это значение (для случая серебряных наночастиц) имеет величину порядка  $1,6 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$ . Для наночастиц благородных металлов ( $Au$ ,  $Ag$ ,  $Cu$ ), помещенных в вакуум и различные среды – диоксид кремния  $SiO_2$ ,  $Si$  (монокристаллический кремний) и  $Ge$  (монокристаллический германий) – величина  $a_0$  будет порядка 10 нм (см. Табл.2.1):

Таблица 2.1

Значения радиуса  $a_0$  для  $Au$ ,  $Ag$  и  $Cu$  наночастиц,

*помещенных в различные среды (см. [89])*

| $n = \sqrt{\varepsilon}$ | $a_0$ , нм |           |           |
|--------------------------|------------|-----------|-----------|
|                          | <b>Au</b>  | <b>Ag</b> | <b>Cu</b> |
| вакуум, $n = 1$          | 8,32       | 8,35      | 7,16      |
| $SiO_2$ , $n = 1,46$     | 9,15       | 9,18      | 7,87      |
| $Si$ , $n = 3,40$        | 11,3       | 11,3      | 9,73      |
| $Ge$ , $n = 4,0$         | 11,8       | 11,8      | 10,1      |

Из рассчитанных значений радиуса  $a_0$  для золотых, серебряных и медных наносфер, находящихся в диоксиде кремния  $SiO_2$ , алмазе и  $Si$  (монокристаллический кремний) (Табл. 2.1), видно: оптимальный радиус металлической наносферы (для благородных металлов)  $a_0 \leq 10$  нм, что подтверждается экспериментом [35, 87, 88], при этом расхождение расчетных значений  $a_0$  с экспериментальными данными не превышает 6 %.

Согласно общей теории плазменных колебаний в металлических наносферах [54], максимальное поглощение электромагнитных волн этими частицами происходит при частотах, совпадающих с частотами поверхностных плазменных колебаний. В разделе 2.1.3 настоящей работы приведены соответствующие соотношения для собственных частот поверхностных плазменных колебаний (см. уравнения (2.47) и (2.48)), из которых следует выражение для собственной частоты дипольных поверхностных плазменных колебаний:

$$\omega'_{l=1} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{3\varepsilon} - \frac{1}{\tau^2}}. \quad (2.63)$$

Отсюда видно, что при условии  $a > a_0$  с ростом радиуса металлических наносфер значения этих частот уменьшаются.

Вычислив по формуле (2.60) значения  $a_0$  для золотых, серебряных и медных наночастиц, для  $a = a_0$  по формуле (2.62) можно найти соответствующие значения коэффициента  $(1/\tau)_{\min}$  затухания плазменных колебаний в МНЧ, при котором затухание минимально (см. Табл. 2.2).

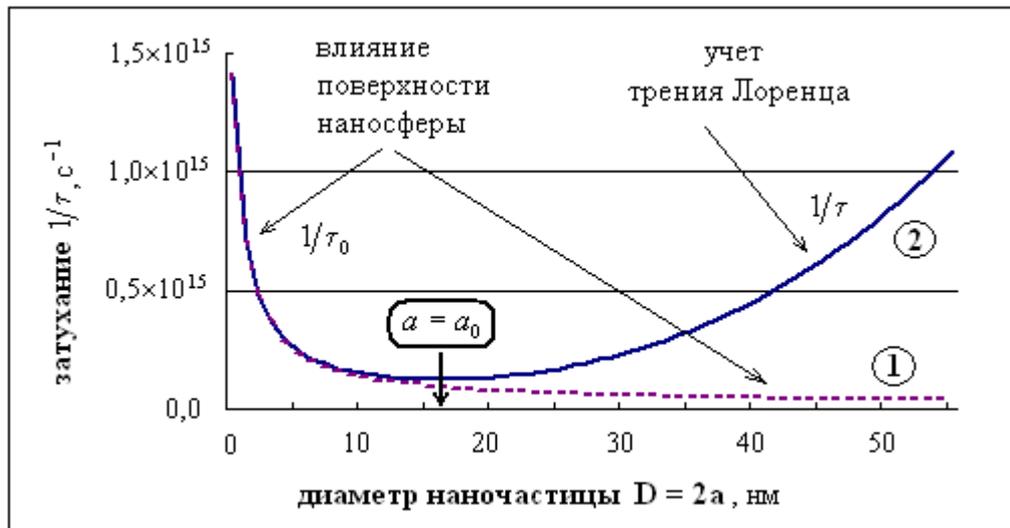
*Таблица 2.2*

*Значения коэффициента  $(1/\tau)_{\min}$  затухания плазменных колебаний для Au, Ag и Cu наносфер, помещенных в различные среды (см. [89])*

| $n = \sqrt{\varepsilon}$ | $(1/\tau)_{\min}$ , с <sup>-1</sup> |                       |                       |
|--------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
|                          | <b>Au</b>                           | <b>Ag</b>             | <b>Cu</b>             |
| вакуум, $n = 1$          | $1,11 \times 10^{14}$               | $1,24 \times 10^{14}$ | $1,61 \times 10^{14}$ |

|                   |                       |                       |                       |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $SiO_2, n = 1,46$ | $1,07 \times 10^{14}$ | $1,31 \times 10^{14}$ | $1,70 \times 10^{14}$ |
| $Si, n = 3,40$    | $1,46 \times 10^{14}$ | $2,33 \times 10^{14}$ | $3,04 \times 10^{14}$ |
| $Ge, n = 4,0$     | $1,67 \times 10^{14}$ | $2,77 \times 10^{14}$ | $3,63 \times 10^{14}$ |

Приведенные данные также согласуются с экспериментальными данными для золотых наносфер радиусом 6...13 нм: коэффициенты  $1/\tau$  затухания плазменных колебаний находятся в диапазоне  $(0,67...1,11) \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$  [88].



**Рис. 2.3 :** Затухание плазменных колебаний в металлических наносферах: зависимость от радиуса  $a$  для  $Ag$ -наносфер, находящихся в вакууме, без учета (1) и с учетом силы трения Лоренца (2)

Если  $a > a_0$ , то с ростом радиуса  $a$  наносферы затухание  $1/\tau$  тоже растет, т.е. основную роль при затухании плазменных колебаний играет торможение излучением (см. Рис. 2.3). Если  $a < a_0$ , то величина  $1/\tau$  растет с уменьшением  $a$ , т.е. основную роль при затухании колебаний играет квантовый «выброс» электронов из частицы (*spill-out-эффект*), что хорошо согласуется с экспериментом [86, 87].

## РАЗДЕЛ 3

### Влияние наночастиц на оптические свойства неметаллических твердых тел

#### 3.1. Влияние металлических наночастиц на оптические свойства диэлектрика

Рассмотрим, какое влияние оказывают на оптические свойства диэлектрической среды металлические сферические частицы, находящиеся в ней. Предположим, что  $N_s$  металлических наносфер радиуса  $a$  случайным образом размещены в объеме  $V$ , который заполнен диэлектриком с проницаемостью  $\varepsilon_0 > 1$ .

Рассмотрим случай, когда наночастицы между собой не взаимодействуют, а металл, находящийся в них, является простым. Тогда электронный гамильтониан всех частиц, на-

ходящихся в диэлектрике, может быть представлен в виде:  $\hat{H}_s = \sum_{l=1}^{N_s} \hat{H}_e(\vec{r}_l)$ , где  $\vec{r}_l$  –

радиус-вектор центра  $l$ -го металлического шара, а  $\hat{H}_e(\vec{r}_l)$  является гамильтонианом электронов  $l$ -го шара. Следовательно, волновая функция, описывающая поведение элек-

тронной подсистемы всех сферических частиц, должна иметь вид:  $\Psi_s = \prod_{l=1}^{N_s} \Psi_e^{(l)}$ , где  $\Psi_e^{(l)}$

– волновая функция, описывающая поведение электронов  $l$ -го шара и удовлетворяющая уравнению

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_e^{(l)}}{\partial t} = \hat{H}_e^{(l)} \Psi_e^{(l)}. \quad (3.1)$$

Плотность электронного газа  $N_s$  металлических сферических частиц в точке  $\vec{r}$  и в момент времени  $t$  определяется выражением

$$\rho_s(\vec{r}, t) = \sum_{l=1}^{N_s} \rho(\vec{r} - \vec{r}_l, t), \quad (3.2)$$

где  $\rho(\vec{r} - \vec{r}_l, t)$  есть вклад в плотность электронного газа  $N_s$  металлических частиц от частицы, центр которой находится в точке  $\vec{r}_l$ :

$$\rho(\vec{r} - \vec{r}_l, t) = \left\langle \Psi_e^{(l)} \left| \sum_{j=1}^{N_e} \delta(\vec{r} - \vec{r}_l - \vec{r}_j) \right| \Psi_e^{(l)} \right\rangle. \quad (3.3)$$

Отсюда фурье-образ функции  $\rho_s(\vec{r}, t)$  будет равен:

$$\tilde{\rho}_s(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int dt \int d^3r \cdot \rho_s(\vec{r}, t) \exp(-i\vec{k}\vec{r} + i\omega \cdot t) = \tilde{\rho}(\vec{k}, \omega) \cdot \sum_{l=1}^{N_s} \exp(-i\vec{k}\vec{r}_l), \quad (3.4)$$

где  $\tilde{\rho}(\vec{k}, \omega)$  имеет вид:  $\tilde{\rho}(\vec{k}, \omega) = \tilde{\rho}_0(\vec{k}) \cdot \delta(\omega) + \tilde{\rho}_1(\vec{k}, \omega).$

(3.5)

Здесь:

$$\tilde{\rho}_0(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \rho_0(r) \exp(-i\vec{k}\vec{r}) \cdot d^3r; \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_1(\vec{k}, \omega) = & \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} B_{lm} \int Y_{lm}(\Omega'_1) \exp(-i\vec{k}\vec{a}) d\Omega'_1 \cdot \frac{\delta(\omega + \omega_{0l}) - \delta(\omega - \omega_{0l})}{2i} + \\ & + \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=1}^{\infty} A_{lm} \left\{ n_e \frac{(l+1)\omega_p^2}{l\omega_p^2 - (2l+1)\omega_{nl}^2} \cdot \int_0^a \frac{r_1^{l+2} dr_1}{a^l} j_l(k_{nl}r_1) \int Y_{lm}(\Omega'_1) \exp(-i\vec{k}\vec{a}) d\Omega'_1 + \right. \\ & \left. + n_e \int_0^a r_1^2 dr_1 \int d\Omega_1 \exp(-i\vec{k}\vec{r}_1) j_l(k_{nl}r_1) Y_{lm}(\Omega_1) \right\} \cdot \frac{\delta(\omega + \omega_{nl}) - \delta(\omega - \omega_{nl})}{2i}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Из уравнения непрерывности:

$$- \operatorname{div} \vec{j}_s(\vec{r}, t) = \frac{\partial}{\partial t} \rho_s(\vec{r}, t), \quad (3.8)$$

где  $\vec{j}_s(\vec{r}, t)$  – плотность тока электронов всех наночастиц, следует:

$$\vec{k} \cdot \tilde{\vec{j}}_s(\vec{k}, \omega) = \omega \tilde{\rho}_s(\vec{k}, \omega), \quad (3.9)$$

где  $\tilde{\vec{j}}_s(\vec{k}, \omega)$  – фурье-образ плотности тока  $\vec{j}_s(\vec{r}, t)$ . Так как  $\omega \cdot \delta(\omega) \equiv 0$ , то равенство (3.9) может быть переписано в виде:

$$\vec{k} \cdot \tilde{\vec{j}}_s(\vec{k}, \omega) = \omega \tilde{\rho}_1(\vec{k}, \omega) \cdot \sum_{l=1}^{N_s} \exp(-i\vec{k}\vec{r}_l). \quad (3.10)$$

В дальнейшем нас будет интересовать случай  $k \cdot a \ll 1$ . Если в соотношении (3.10) ограничиться линейными по  $k$  членами, то левую часть данного уравнения следует заменить выражением  $\vec{k} \cdot \vec{j}_s(\vec{k}, \omega) \approx \vec{k} \cdot \vec{j}_s(0, \omega)$ . В правой части (3.10) полагаем, что

$$\exp(-i\vec{k}\vec{r}_l) \approx 1 - i\vec{k}\vec{r}_l \text{ и } \exp(-i\vec{k}\vec{a}) \approx 1 - i\vec{k}\vec{a}. \text{ Так как } \int Y_{lm}(\Omega_1) \cdot d\Omega_1 = 0 \text{ при } l \geq 0, \text{ то}$$

в рассматриваемом приближении в (3.10) следует положить, что  $\sum_{l=1}^{N_s} \exp(-i\vec{k}\vec{r}_l) \approx N_s$ . При

получении выражения для  $\rho(\vec{r}, t)$  мы полагали, что в рассматриваемой системе происходит мгновенное возмущение. Это означает, что напряженность возмущающего систему

электрического поля, должна иметь следующую зависимость от  $t$ :  $\vec{E}(t) = 2\pi \cdot \vec{E}_0 \cdot \delta(t)$  [83]. Фурье-образ этого выражения равен:  $\vec{E}(\omega) = \vec{E}_0$ . Далее, воспользуемся связью между потоком электронов и высокочастотной проводимостью системы. Эта связь при наличии внешнего электрического поля имеет следующий вид (см. [83]):  $-\vec{e}\vec{j}_s(0, \omega) = \sigma(\omega) \cdot \vec{E}_0$ . Тогда правая сторона равенства (3.10) может быть переписана в виде

$$e\vec{k} \cdot \vec{j}(0, \omega) = -\sigma \cdot \vec{k} \cdot \vec{E}_0. \quad (3.11)$$

Если вектор  $\vec{E}_0$  направить вдоль оси  $Z$ , то направление вектора  $\vec{k}$  будет определяться углами  $\theta$  и  $\varphi = 0$ . Направление векторов  $\vec{r}_1$  и  $\vec{a}$  пусть определяется углами  $\Omega_1 = (\theta_1, \varphi_1)$  и  $\Omega'_1 = (\theta'_1, \varphi'_1)$  соответственно. Тогда  $\vec{k} \cdot \vec{E}_0 = kE_0 \cos\theta$  и

$$\begin{aligned} \vec{k} \cdot \vec{r}_1 &= kr_1 \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left[ \cos\theta \cdot Y_{1,0}(\Omega_1) + \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} (Y_{1,+1}(\Omega_1) + Y_{1,-1}(\Omega_1)) \right] \\ \vec{k} \cdot \vec{a} &= ka \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \left[ \cos\theta \cdot Y_{1,0}(\Omega'_1) + \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}} (Y_{1,+1}(\Omega'_1) + Y_{1,-1}(\Omega'_1)) \right] \end{aligned} \quad (3.12)$$

Подставляя полученные выражения в соотношение (3.10) и приравнявая коэффициенты при  $\cos\theta$  и  $\sin\theta$ , получаем:

$$A_{1,+1} + A_{1,-1} = B_{1,+1} + B_{1,-1} = 0; \quad A_{10} = \gamma \cdot E_0; \quad B_{10} = \beta \cdot n_e a^3 E_0. \quad (3.13)$$

Наконец, если учесть, что  $k_{n1} = \frac{1}{a} X_{n1}$  и  $\omega_{n1}^2 = \omega_p^2 \left( 1 + \frac{X_{n1}^2}{a^2 k_{TF}^2} \right)$ , то равенство (3.11)

может быть представлено в виде:

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= \frac{|e|N_s \omega}{16\pi^3} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \cdot n_e a^4 [\beta(\delta(\omega - \omega_{01}) - \delta(\omega + \omega_{01})) + \\ &+ \gamma \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{3X_{n1}^2}{X_{n1}^4 \cdot (2k_{TF}^2 a^2 + 3X_{n1}^2)} \cdot \int_0^{X_{n1}} X^3 dX \cdot j_1(X) \cdot (\delta(\omega - \omega_{01}) - \delta(\omega + \omega_{01}))] \end{aligned} \quad (3.14)$$

Скалярная продольная диэлектрическая проницаемость среды  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i \cdot \varepsilon''(\omega)$  связана с электропроводностью  $\sigma(\omega)$  соотношениями [83]:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_0 + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon''(x) dx}{x - \omega}; \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{4\pi}{\omega} \sigma(\omega). \quad (3.15)$$

Подставляя (3.14) в (3.15), получаем следующее:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{4\pi|e|N_s n_e a^4}{16\pi^3} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \cdot [\beta(\delta(\omega - \omega_{01}) - \delta(\omega + \omega_{01})) + \gamma \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{3X_{n1}^2}{X_{n1}^2 \cdot (2k_{TF}^2 a^2 + 3X_{n1}^2)} \cdot \int_0^{X_{n1}} X^3 dX \cdot j_1(X) \cdot (\delta(\omega - \omega_{01}) - \delta(\omega + \omega_{01}))] \quad (3.16)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_0 + \frac{4|e|N_s n_e a^4}{8\pi^3} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \cdot \beta \cdot \text{P} \frac{\omega_{01}}{\omega_{01}^2 - \omega^2} + \frac{4|e|N_s n_e a^4}{16\pi^3} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \cdot \gamma \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{3X_{n1}^2}{X_{n1}^4 \cdot (2k_{TF}^2 a^2 + 3X_{n1}^2)} \cdot \int_0^{X_{n1}} X^2 dX \cdot j_1(X) \text{P} \frac{\omega_{01}}{\omega_{n1}^2 - \omega^2}. \quad (3.17)$$

Параметры  $\gamma$  и  $\beta$ , входящие в данные выражения, можно определить, если воспользоваться известным «правилом сумм» [83]:

$$\int_0^{\infty} \omega \cdot \varepsilon''(\omega) d\omega = \int_0^{\infty} 4\pi \cdot \sigma(\omega) d\omega = n \frac{2\pi^2 e^2}{m}, \quad (3.18)$$

где  $n$  – число электронов проводимости металлических наносфер, находящихся в единице объема рассматриваемой среды. Если в объеме  $V$  находится  $N_s$  наночастиц, каждая из которых содержит  $N_e$  электронов проводимости, то полное число этих электронов в объеме  $V$  равно  $N = N_s \cdot N_e = N_s \cdot v_0 n_e$ , где  $v_0$  – объем одной сферы. Отсюда следует, что

$$n = \frac{N}{V} = \frac{N_s v_0}{V} n_e = C_0 n_e, \text{ где } C_0 = \frac{N_s v_0}{V} \text{ – доля объема, приходящаяся на металлические}$$

сферы. В этом случае правая часть уравнения (3.18) может быть представлена в виде

$$\frac{\pi}{2} C_0 \omega_p^2.$$

Второе уравнение, с помощью которого можно определить искомые параметры  $\beta$  и  $\gamma$ , можно записать, если предположить, что нам известна диэлектрическая проницаемость рассматриваемой среды при  $\omega = 0$ , т.е. известна  $\varepsilon(0)$ . Т.к.  $\varepsilon''(0) = 0$ , то:

$$\varepsilon(0) - \varepsilon_0 = 8 \int_0^{\infty} \text{P} \frac{\sigma(\omega)}{\omega^2} \cdot d\omega. \quad (3.19)$$

Подставив в (3.18) и (3.19) в выражение (3.14) для  $\sigma(\omega)$ , находим уравнения для  $\beta$  и  $\gamma$ , и решения этих уравнений имеют вид:

$$\gamma = \frac{C_0 \omega_p^2}{\omega_{01} \Delta \cdot (\alpha_1 - \alpha_2)} \cdot \left( 1 - \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_0}{3C_0 \varepsilon_0} \right);$$

$$\beta = \frac{C_0 \omega_p^2}{\omega_{01} \Delta \cdot (\alpha_1 - \alpha_2)} \cdot \left( \alpha_1 \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_0}{3C_0 \varepsilon_0} - \alpha_2 \right) \quad (3.20)$$

где

$$\left\{ \begin{aligned} \Delta &= \frac{4|e|N_s n_e a^4}{16\pi^3} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \\ \alpha_1 &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{3X_{n1}^2}{X_{n1}^4 \cdot (2k_{TF}^2 a^2 + 3X_{n1}^2)} \cdot \int_0^{X_{n1}} X^3 dX \cdot j_1(X) \frac{\omega_{n1}}{\omega_{01}} \\ \alpha_2 &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{3X_{n1}^2}{X_{n1}^2 \cdot (2k_{TF}^2 a^2 + 3X_{n1}^2)} \cdot \int_0^{X_{n1}} X^3 dX \cdot j_1(X) \frac{\omega_{01}}{\omega_{n1}} \end{aligned} \right.$$

Выражения (3.16) и (3.17) можно значительно упростить, если ввести величину

$$f(\omega) = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\omega \cdot \varepsilon''(\omega)}{C_0 \omega_p^2} \quad (3.21)$$

(величина  $f(\omega)d\omega$  – сила осцилляторов в интервале частот  $d\omega$  [83]).

Если воспользоваться выражениями (3.16) для  $\varepsilon''(\omega)$  и (3.20) для  $\mathcal{B}$  и  $\mathcal{Y}$ , то соотношение (3.21) можно переписать в виде:

$$f(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n (\delta(\omega - \omega_{n1}) + \delta(\omega + \omega_{n1})), \quad (3.22)$$

где

$$f_0 = \frac{1}{\alpha_1 - \alpha_2} \left( \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_0}{3C_0 \varepsilon_0} \cdot \alpha_1 - \alpha_2 \right),$$

$$f_n = \frac{1}{\alpha_1 - \alpha_2} \left( 1 - \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_0}{3C_0 \varepsilon_0} \right) \cdot \frac{3X_{n1}^2}{X_{n1}^4 \cdot (2k_{TF}^2 a^2 + 3X_{n1}^2)} \cdot \frac{\omega_{n1}}{\omega_{01}} \int_0^{X_{n1}} X^3 dX \cdot j_1(X).$$

Легко показать, что  $\int_0^{\infty} f(\omega)d\omega = \sum_{n=0}^{\infty} f_n = 1$ . Величина  $f_0$  представляет собой силу осциллятора поверхностных плазменных колебаний с частотой  $\omega_{01}$ , а величины  $f_n$  ( $n \geq 1$ ) представляют собой силы осцилляторов плазменных колебаний с частотами  $\omega_{n1}$ . Используя выражения (3.15) и (3.22), величины  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  можно представить в виде

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_0 + C_0 \omega_p^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f_n}{\omega_{n1}^2 - \omega^2}, \quad (3.23)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\pi}{2} C_0 \omega_p^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f_n}{\omega_{n1}} \cdot (\delta(\omega - \omega_{n1}) + \delta(\omega + \omega_{n1})). \quad (3.24)$$

Соотношение (3.23) определяет зависимость  $\varepsilon'(\omega)$  от частоты падающего света, т.е. определяет закон дисперсии света, проходящего через среду (диэлектрик с  $\varepsilon_0 > 1$ , в

котором помещены металлические наносферы). Выражение (3.24) для  $\varepsilon''(\omega)$  определяет поглощение электромагнитных волн, проходящих через эту же среду. Из этого равенства следует, что частоты поглощаемых волн совпадают с частотами плазменных колебаний, возникающих в сферической наночастице. Наконец, из соотношений (3.23) и (3.24) при  $\gamma \rightarrow 0$  следует, что

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i \cdot \varepsilon''(\omega) = \varepsilon_0 + C_0 \omega_p^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f_n}{2\omega_{nl}} \left[ \frac{1}{\omega_{nl} - \omega - i\gamma} + \frac{1}{\omega_{nl} + \omega - i\gamma} \right]. \quad (3.25)$$

Если в гамильтониане  $\hat{H}_e$  (см. (1)) учесть взаимодействие электронов проводимости с кристаллической решеткой, то это приводит к затуханию плазменных колебаний. Предположив, что время жизни плазменных колебаний с частотой  $\omega_{nl}$  равно  $\tau_n$ , учет этого времени жизни в выражении (3.25) можно осуществить формальной заменой величины  $\gamma$  на  $\frac{1}{\tau_n} > 0$  [82, 84]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_0 + c_0 \omega_p^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f_n}{2\omega'_{nl}} \cdot \left[ \frac{1}{\omega'_{nl} - \omega - \frac{i}{\tau_n}} + \frac{1}{\omega'_{nl} + \omega - \frac{i}{\tau_n}} \right], \quad (3.26)$$

где  $\omega'_{nl} = \sqrt{\omega_{nl}^2 - 1/\tau_n^2}$ . Тогда величины  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  будут иметь вид:

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega) &= \varepsilon_0 + C_0 \omega_p^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f_n}{2\omega'_{nl}} \left[ \frac{\omega'_{nl} - \omega}{(\omega'_{nl} - \omega)^2 - 1/\tau_n^2} + \frac{\omega'_{nl} + \omega}{(\omega'_{nl} + \omega)^2 - 1/\tau_n^2} \right] \\ \varepsilon''(\omega) &= C_0 \omega_p^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f_n}{2\omega'_{nl} \cdot \tau_n} \left[ \frac{1}{(\omega'_{nl} - \omega)^2 - 1/\tau_n^2} + \frac{1}{(\omega'_{nl} + \omega)^2 - 1/\tau_n^2} \right]. \end{aligned} \quad (3.27)$$

В дальнейшем будем полагать, что время жизни всех объемных плазмонов одинаково и равно  $\tau_1$ , а время жизни поверхностных плазмонов равно  $\tau_0$ , причем  $\tau_0 \neq \tau_1$ . Тогда, чтобы получить выражение (3.25), необходимо обобщить уравнения (2.10) и (2.21), а именно при  $r < a$  вместо уравнения (2.10) следует рассматривать такое уравнение:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\rho_1(\vec{r}, t) + \frac{2}{\tau_1} \frac{\partial}{\partial t} \delta\rho_1(\vec{r}, t) = \frac{v_F^2}{3} \cdot \bar{\nabla}^2 \cdot \delta\rho_1(\vec{r}, t) + \omega_p^2 \delta\rho_1(\vec{r}, t). \quad (3.28)$$

Решение данного уравнения имеет вид:  $\delta\rho_1(\vec{r}, t) = n_e (f_1(r) + F(\vec{r}, t))$ , где  $f_1(r)$  совпадает с выражением (2.17), а  $F(\vec{r}, t)$  равно:

$$F(\vec{r}, t) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=1}^{\infty} A_{lm} j_l(k_{nl}r) \cdot Y_{lm}(\Omega) \cdot \sin(\omega'_{nl} \cdot t) \cdot \exp(-t/\tau_1), \quad (3.29)$$

где  $\omega'_{nl} = \sqrt{\omega_{nl}^2 - 1/\tau_1^2}$ .

При  $r > a$  и  $\Delta a \rightarrow 0$  вместо уравнения (2.21) следует рассматривать уравнение:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta \rho_2(\vec{r}, t) + \frac{2}{\tau_0} \frac{\partial}{\partial t} \delta \rho_2(\vec{r}, t) = -\frac{2}{3m} \vec{\nabla} \cdot \left\{ \left[ \frac{3\varepsilon_F}{5} n_e + \varepsilon_F \cdot \delta \rho_2(\vec{r}, t) \right] \frac{\vec{r}}{r} \delta(a + \Delta a - r) \right\} -$$

$$- \left\{ \frac{2\varepsilon_F}{3m} \frac{\vec{r}}{r} \cdot \delta \rho_2(\vec{r}, t) + \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{\nabla} \int \frac{d^3 r_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \cdot \left[ \Theta(a - r_1) \delta \rho_1(\vec{r}_1, t) + \frac{\Theta(r_1 - a)}{\varepsilon_0} \delta \rho_2(\vec{r}_2, t) \right] \right\} \delta(a + \Delta a - r)$$

Решение данного уравнения имеет вид  $\delta \rho_2(\vec{r}, t) = \sigma(\Omega, t) \cdot \delta(a + \Delta a' - r) + n_e f_2(r)$ ,

где  $f_2(r)$  определяется выражением (2.17), а  $\sigma(\Omega, t)$  определяется так:

$$\sigma(\Omega, t) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{B_{lm}}{a^2} \cdot Y_{lm}(\Omega) \cdot \sin(\omega'_{0l} \cdot t) \cdot \exp(-t/\tau_0) + \quad (3.30)$$

$$+ \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=1}^{\infty} A_{lm} \frac{(l+1)\omega_p^2}{l\omega_p^2 - (2l+1) \cdot (\omega'_{nl})^2} Y_{lm}(\Omega) \cdot n_e \int_0^a \frac{r_1^{l+2} dr_1}{a^{l+2}} j_l(k_{nl} r_1) \cdot \sin(\omega'_{nl} \cdot t) \cdot \exp(-t/\tau_1),$$

где  $\omega'_{0l} = \sqrt{\omega_{0l}^2 - 1/\tau_0^2}$ .

Поскольку энергия плазменных колебаний достаточно велика (порядка нескольких электронвольт), то их взаимодействием с фононами и дефектами можно пренебречь. Энергия межзонных переходов также велика – порядка энергии плазменных колебаний. Поэтому затухание объемных плазмонов в случае маленьких металлических сфер, так же, как и для бесконечного кристалла, в основном будет определяться межзонными переходами [51].

Время релаксации  $\tau_0$  поверхностных плазмонов также определяется переходами между энергетическими уровнями поверхностных состояний электронов (уровнями Тамма). Однако следует отметить, что взаимодействие поверхностных плазмонов с окружающей средой может давать большой вклад в их затухание.

### 3.2. Резонансные свойства поверхностных плазмонов в металлических наносферах: сравнение с экспериментом

Экспериментально наблюдаемое красное смещение в дипольном (Ми-подобном) плазмонном резонансе для ультрамалых кластеров вызвано главным образом значительным “*spill-out*”-эффектом, уменьшающим электронную плотность [13, 27, 73]. Частота Ми пропорциональна квадратному корню из электронной плотности и, таким образом, она уменьшает свою величину благодаря выбросу электронов за пределы ионной решетки наночастицы. С ростом радиуса металлической наночастицы этот эффект ослабевает, поскольку он становится уже эффектом поверхностного типа и, тем самым, обратно пропорциональным радиусу наносферы  $a$ , а это совершенно противоположно наблюдаемому «красному» смещению для более крупных частиц. Для частиц радиусом более 10 нм (наносферы «среднего» размера) «красное» смещение экспериментально наблюдается как более явный эффект, чем для ультра-малых кластеров, и оно резко растет с увеличением радиуса сферы. Радиационные потери, которые, как мы предполагаем, ответственны за «красное» смещение резонансной частоты, и также зависящие от радиуса наносферы  $a$  ( $\sim a^3$ ), можно описать с точки зрения Лоренцева трения. Величину этих радиационных потерь можно оценить, используя вектор Пойнтинга излучения плазмона в зоне дальнего поля. Затухание плазмонов вызывается также дополнительно процессами рассеяния электронов, и мы считаем, что этот канал не столь важен для наносфер с радиусом  $a > 10$  нм, где радиационные потери намного более значительны.

Процессы затухания приводят к сдвигу резонансной частоты поверхностных плазмонов дипольного типа, и это сравнивается с экспериментальными данными для наносфер различных радиусов. Появление первой моды объемных плазмонов экспериментально наблюдалось для золотых частиц радиусом  $a \sim 75$  нм и для серебряных частиц радиусом  $a \sim 40$  нм благодаря нарушению дипольной аппроксимации на этом диапазоне радиусов, в согласии с представленными теоретическими предсказаниями [18].

Чтобы определить плазмонные частоты в металлических наносферах как функцию от их радиуса, были измерены спектры экстинкции коллоидального раствора золотых и серебряных наночастиц разных радиусов ( $a = 10 \dots 75$  нм для  $Au$  и  $a = 10 \dots 40$  нм для  $Ag$ ) [18]. Эти наночастицы, приготовленные как водный коллоидальный раствор с дисперсией размеров, не превышающей 8% и почти постоянной общей массой частиц на миллилитр раствора независимо от радиусов частиц, и получены они были от British Bio-

cell International. Более точные данные о наночастицах, на которых были проведены измерения, представлены в Табл.3.1 :

Таблица 3.1

**Данные о Au -наносферах (измерение спектров экстинкции, эксперимент) :**

| Номинальный радиус наносферы (нм)                           | 10    | 15    | 20    | 25    | 30    | 40   | 50    | 75    |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| Средний радиус наносферы (нм)                               | 10,20 | 15,55 | 20,55 | 24,65 | 29,35 | 39   | 49,45 | 77,15 |
| Плотность частиц ( $10^9$ /мл)                              | 700   | 200   | 90    | 45    | 26    | 11   | 5,6   | 1,7   |
| Суммарный объем наночастиц ( $10^{15}$ нм <sup>3</sup> /мл) | 3,11  | 3,15  | 3,27  | 2,82  | 2,75  | 2,73 | 2,84  | 3,27  |

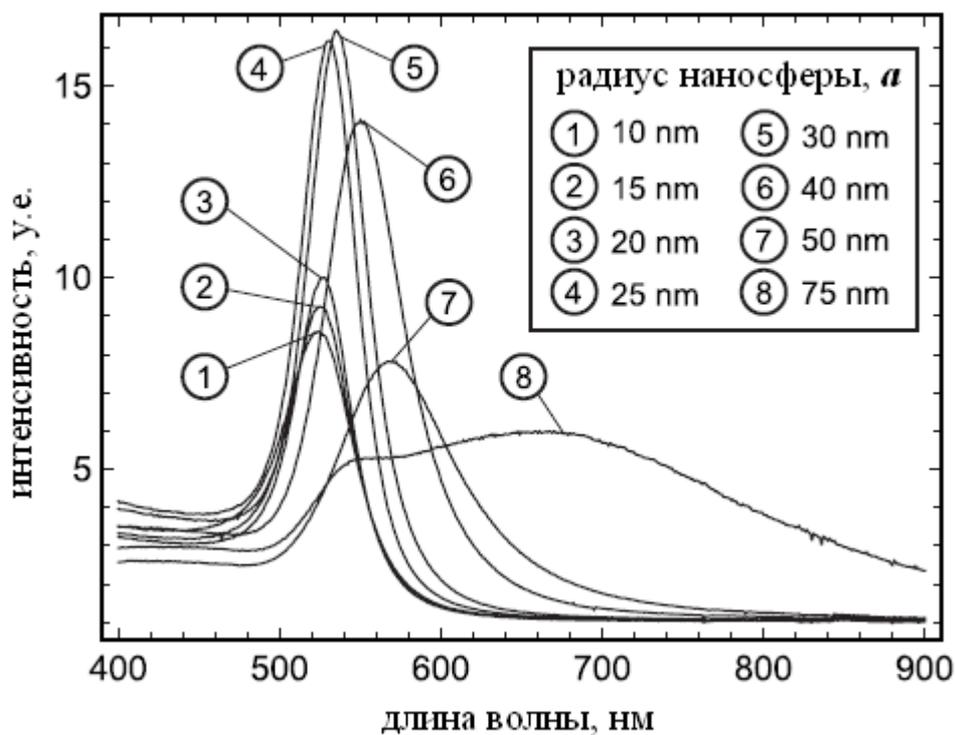
При измерении спектра экстинкции в качестве источника света была использована ксеноновая лампа (мощность 150 Вт) совместно с монохроматором «Monospek 1000», что позволило обеспечить монохроматический свет с длинами волн от 300 до 900 нм. Чтобы согласовать спектрограф со спектром лампы, с реакцией водной среды и кюветы, содержащей коллоидный раствор, были проведены исходные (базовые, контрольные) измерения для нормализации спектра поглощения в данном эксперименте. Коэффициенты экстинкции определялись как отношение  $T_C/T_{Au,Ag}$  (см. рис.3.1 и рис.3.2), где  $T_C$  – интенсивность света, прошедшего через кювету с деионизированной водой, и  $T_{Au,Ag}$  – интенсивность света, прошедшего через кювету с коллоидным раствором соответственно золотых и серебряных наночастиц.

Результаты измерений представлены на рис. 3.1 для золота и рис. 3.2 для серебра соответственно, из которых ясно виден «красный» сдвиг резонансной частоты с ростом радиуса металлических наносфер. Кроме того, наблюдаемое смещение резонансной частоты сопровождалось уширением пика затухания (ослабления) и изменением высоты пика (на начале роста и следующее понижение высоты пика). Все эти характеристики собраны на рис.3.3 для золотых наносфер, где положение центра пика экстинкции, его полуширина и высота даны в зависимости от радиуса металлической наносферы.

Для наносфер золота, серебра и меди, размещенных в различных диэлектрических средах, можно определить величину  $a_0$  – оптимальный радиус, которому соответствует минимум затухания плазменных колебаний:  $a_0 \sim 9...10$  нм (см. ур-е (2.71), Рис. 2.3 и рис. 2.4): таким образом, наносферные радиусы, соответствующие минимальному затуханию плазменных колебаний находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Это своего рода точка перегиба для красного смещения (при резонансе), зависящего от радиуса  $a$ . Для  $a > a_0$  затухание возрастает благодаря Лоренцевскому трению (этот

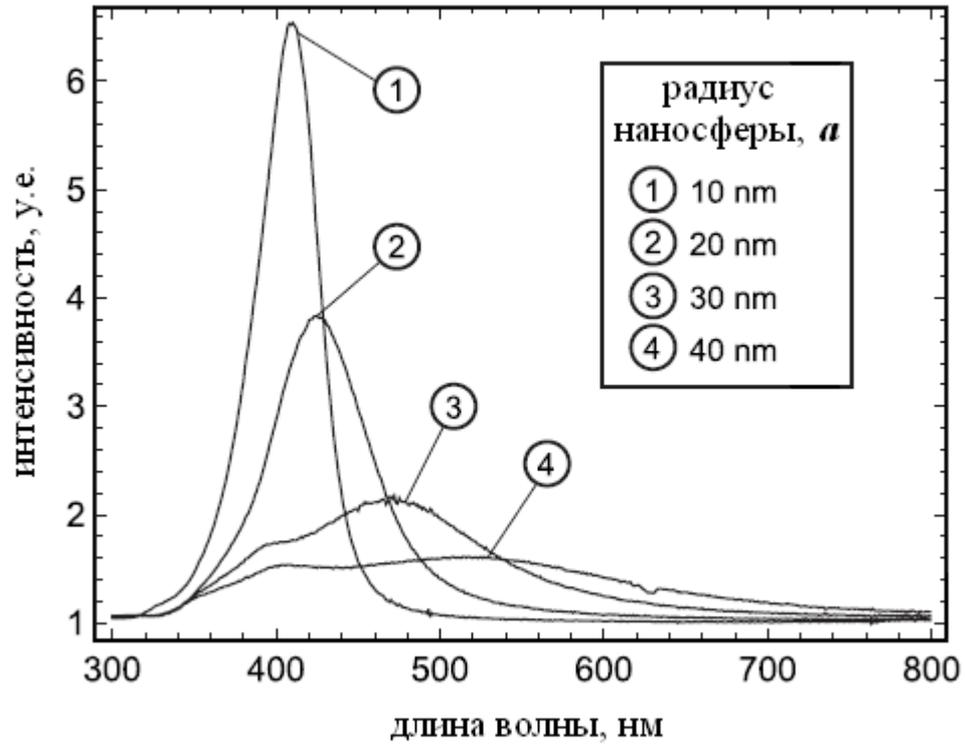
эффект пропорционален  $a^3$ ); а при  $a < a_0$  в затухании плазменных колебаний преобладает электронное рассеяние, и затухание вызывает противоположное поведение – усиление затухания колебаний при уменьшении радиуса наночастицы (но затухание при этом будет пропорционально  $1/a$ , и это согласуется с экспериментальными наблюдениями) [87, 92].

### Спектр экстинкции Au-наночастиц

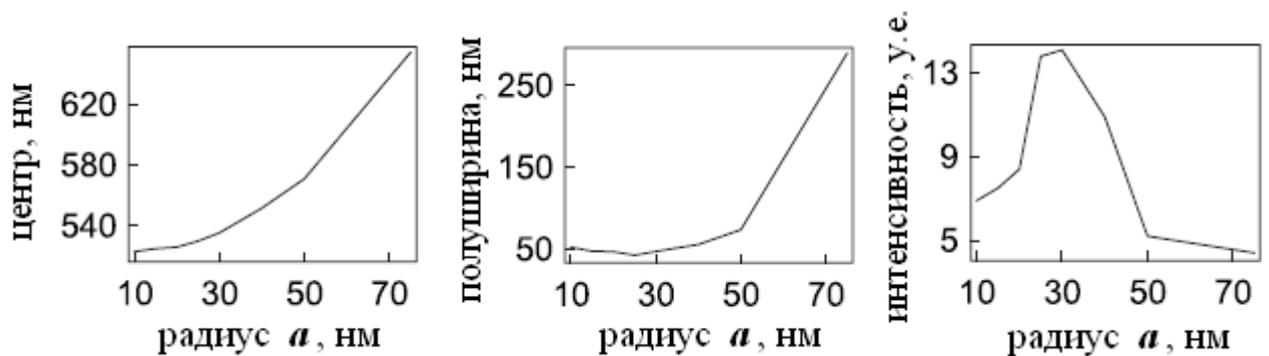


**Рис. 3.1:** Результаты измерения экстинкции света для наночастиц золота различных радиусов, помещенных в диэлектрик ( $n = 2$ )

## Спектр экстинкции Ag-наночастиц



**Рис. 3.2:** Результаты измерения экстинкции света для наносфер серебра различных радиусов, помещенных в диэлектрик ( $n = 2$ )



**Рис. 3.3:** Зависимость положения пика резонансной частоты от радиуса наносфер (рис. слева); зависимость полуширины пика поглощения от радиуса наносфер (рис. по центру); зависимость высоты пика (интенсивности) резонансной частоты от радиуса  $a$  наносфер (рис. справа).

Поверхностные плазменные колебания вызывают поглощение падающего электромагнитного излучения, при этом максимум этого поглощения приходится на резонансную

частоту  $\omega'_1 = \sqrt{\omega_1^2 - 1/\tau^2}$  (см. равенство (2.74)) [54]. Эта частота уменьшается с ростом радиуса наносферы  $a$ , и для  $a > a_0$  в соответствии с уравнением (2.73), мы получаем расчетные частоты, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными для золотых и серебряных наносфер, погруженных в диэлектрическую среду с  $n_0 = 2$ . Соответствующие данные представлены на рис. 3.1 и рис. 3.2, а также в Табл.3.2 и Табл.3.3:

Таблица 3.2

**Резонансные частоты в Au-наносферах (поглощение электромагнитных волн):**

| Радиус наносферы, нм                              | 10    | 15    | 20    | 25    | 30    | 40    | 50    | 75    |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\hbar\omega'_1$ (эксперимент, $n_0 = 2$ ),<br>эВ | 2,371 | 2,362 | 2,357 | 2,340 | 2,316 | 2,248 | 2,172 | 1,895 |
| $\hbar\omega'_1$ (теория, $n_0 = 2$ ), эВ         | 2,601 | 2,600 | 2,589 | 2,589 | 2,563 | 2,383 | 1,640 | XXX   |

- ( $C = 2$ ;  $v_F = 1,396 \times 10^6$  м/с;  $\lambda_B \approx 5,3 \times 10^{-8}$  м;  $\omega_p = 1,371 \times 10^{16}$  1/с);
- XXX – слишком ослабленные колебания.

Таблица 3.3

**Резонансные частоты в Ag-наносферах (поглощение электромагнитных волн):**

| Радиус наносферы, нм                              | 10    | 20    | 30    | 40    |
|---|-------|-------|-------|-------|
| $\hbar\omega'_1$ (эксперимент, $n_0 = 2$ ),<br>эВ | 3,024 | 2,911 | 2,633 | 2,385 |
| $\hbar\omega'_1$ (теория, $n_0 = 2$ ), эВ         | 2,610 | 2,600 | 2,560 | 2,382 |

- ( $C = 2$ ;  $v_F = 1,393 \times 10^6$  м/с;  $\lambda_B \approx 5,3 \times 10^{-8}$  м;  $\omega_p = 1,366 \times 10^{16}$  1/с).

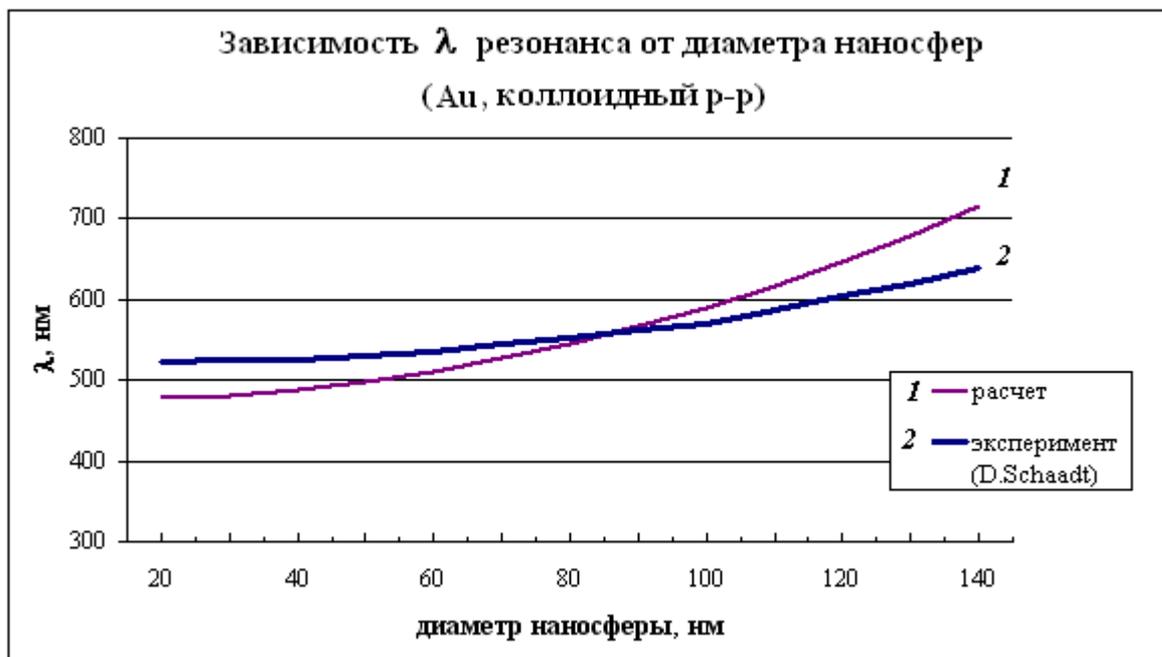
Рассогласование представленных экспериментальных и расчетных данных лежит в пределах (5,7...6,6)% для золотых наносфер радиусом  $a = 10...50$  нм, и в пределах (0,3...9,6)% для серебряных наносфер радиусом  $a = 10...40$  нм.

Согласие между изложенной моделью и экспериментальными данными подтверждается еще и тем, что зависимое от радиуса  $a$  «красное» смещение резонансной частоты поверхностных плазменных колебаний в металлических наносферах больших размеров ( $10 < a < 75$  нм) вызвано потерями энергии плазмонов главным образом за счет Лоренцева

трения. Это затухание приводит к Лоренцевской форме ослабленного пика (функция

отклика),  $\frac{1/\tau^2}{(\omega - \omega'_1)^2 + 1/\tau^2}$  с положением центра на частоте  $\omega'_1 = \sqrt{\omega_1^2 - 1/\tau^2}$  (резонанс).

На Рис.3.4 представлено сравнение длин волн, соответствующих собственным (резонансным) частотам  $\omega_{0l}$  плазменных поверхностных колебаний (экспериментальные и расчетные данные) для золотых наночастиц, находящихся в коллоидном растворе ( $n = 2$ ). Из представленного рисунка видно, что собственная частота плазменных поверхностных колебаний уменьшается с ростом радиуса частицы  $a$ , а длина резонансной волны  $\lambda$ , соответствующая этой частоте, растет с ростом радиуса наносферы: согласие теории с экспериментом удовлетворительное – расхождение данных не превышает 6% при  $a = 10 \dots 65$  нм, а для наночастиц с радиусами  $a > 100$  нм наблюдается качественное согласие теории с экспериментом (см. Рис. 3.4) [35].



**Рис. 3.4 :** сравнение зависимостей длины резонансной волны  $\lambda$  от диаметра металлических наносфер (Au, коллоидный раствор): качественное и количественное согласие теоретических данных и эксперимента [35].

### 3.3. Распространение поверхностных плазмонов по упорядоченному

### линейному массиву из металлических наносфер в диэлектрике

Рассмотрим бесконечно длинную цепочку, составленную из металлических наносфер радиуса  $a$  и помещенную в диэлектрик с проницаемостью  $\varepsilon$ . Предположим, что эти частицы расположены на оси  $Z$  и так, что их центры находятся на равном расстоянии  $d$  друг от друга ( $d > a$ ). Пусть начало координат находится в центре одной из наносфер. Далее, если частицы находятся в состоянии равновесия, то они между собой не взаимодействуют.

Предположим, что в момент  $t = 0$  под воздействием внешнего мгновенного ( $\delta$ -образного) возмущения в металлических шариках возникают плазменные колебания. Под воздействием этих колебаний наночастицы начинают излучать электромагнитные волны, которые поглощаются соседними частицами. В этих наносферах возникают поверхностные плазменные колебания, которые, в свою очередь, вызывают такие же колебания в других металлических шариках. Таким образом, вдоль цепочки распространяются коллективные возбуждения, т.е. распространяется электромагнитная волна.

Определим уравнение этой волны. Полагаем, что расстояние  $d$  между металлическими сферическими частицами значительно меньше длины электромагнитной волны, излучаемой этими же шариками. Если металлический шарик, имеющий дипольный момент  $\vec{D}$ , находится в точке  $\vec{R}$ , то напряженность излучаемого этим шариком электрического поля в точке  $(\vec{R} + \vec{R}_0)$  (при  $R_0 \ll \lambda$  – дипольная зона) будет определяться выражением (см. [83]):

$$\vec{E}(\vec{R}, \vec{R}_0; t) = \frac{1}{\varepsilon R_0^3} \left[ 3\vec{n}_0 (\vec{n}_0 \vec{D}(\vec{R}; t - R_0/v)) - \vec{D}(\vec{R}; t - R_0/v) \right], \quad (3.31)$$

где  $\vec{n}_0 = \vec{R}_0/R_0$ ;  $v = c/\sqrt{\varepsilon} = c/n_0$ . Напряженность магнитного поля в дипольной зоне равна нулю.

Для случая, когда  $\vec{R} \parallel \vec{R}_0$  и ось  $Z$  направлена вдоль вектора  $\vec{R}$ , проекции вектора  $\vec{E}$  на координатные оси равны:

$$E_\alpha(\vec{R}, \vec{R}_0; t) = \frac{\sigma_\alpha}{\varepsilon R_0^3} \cdot D_\alpha(\vec{R}; t - R_0/v), \quad (3.32)$$

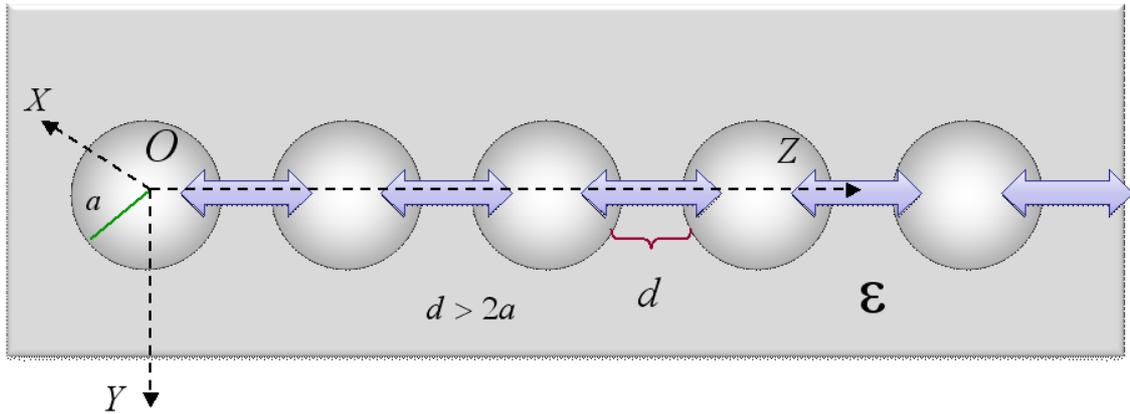
где  $\alpha = (x, y, z)$ , причем  $\sigma_x = \sigma_y = -1$ , а  $\sigma_z = 2$ .

Поскольку нами рассматривается случай, в котором все металлические шарики расположены на оси  $Z$  и начало координат находится в центре одного из них, то на  $l$ -й наносфере плазменные колебания возбуждаются под воздействием электрического поля  $\vec{E}(R_m, R_{ml}; t)$ , излучаемого соседними наносферами. Кроме того, они взаимодействуют с

полем  $E_L(R_l; t)$  реакции излучения. Отсюда, согласно (2.63), поверхностные плазменные колебания этой частицы описываются уравнением:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} q(\vec{R}_l, t) + \frac{2}{\tau_0} \frac{\partial}{\partial t} q(\vec{R}_l, t) + \omega_1^2 q(\vec{R}_l, t) = \frac{e n_e}{m} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \vec{E}(\vec{R}_m, \vec{R}_m, t) + \frac{e n_e}{m} \vec{E}_L(\vec{R}_l, t) \quad (3.33)$$

Здесь  $R_l = l \cdot d$  представляет собой координату центра  $l$ -го шарика, а  $R_{lm} = |l - m| \cdot d$  является расстоянием между центрами  $l$ -го и  $m$ -го шарика (Рис. 3.5).



**Рис. 3.5 :** Наносферы расположены вдоль оси  $OZ$  на равных расстояниях  $d$  между центрами сфер:  $d > 2a$ .

Если использовать соотношения (3.32), (2.61) и (2.65), то уравнение (3.33) можно переписать в таком виде:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} q_\alpha(ld, t) + \frac{2}{\tau_0} \frac{\partial}{\partial t} q_\alpha(ld, t) - \frac{2}{3\omega_1} \left( \frac{\omega_1 a}{v} \right)^3 \frac{\partial^3}{\partial t^3} q_\alpha(ld, t) + \omega_1^2 q_\alpha(ld, t) = \frac{e n_e}{m} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} q_\alpha \left( \frac{mdt - d|l-m|}{v} \right) \omega_1^2. \quad (3.34)$$

При  $\alpha = (x, y)$  данные уравнения описывают поперечные плазменные колебания в  $l$ -м шарике, а при  $\alpha = z$  – продольные колебания.

Уравнения (4.4) совпадают с уравнениями, полученными в работе [86], если положить  $\frac{4\pi}{3} a^3 n_e = N_e = 1$  (т.е. имеем цепочку из точечных диполей), и если пренебречь запаздыванием электромагнитных волн (см. [86], стр. R16 357, уравнение (2)).

Условие периодичности расположения металлических наносфер в бесконечной цепочке приводит к ряду ограничений, накладываемых на решения уравнений (3.34). Ясно, что физические свойства системы не меняются при замене  $q_\alpha(ld; t) \rightarrow q((l+n)d; t)$ , где  $n$  – целое число. Иначе говоря, плазменные колебания в  $l$ -й наносфере ничем не от-

личаются от таких же колебаний в соседних шариках. Следовательно, решения уравнений (3.34) могут отличаться фазовым множителем, т.е. (см. [51]):

$$q((l+1)d;t) = \exp(-ikd) \cdot q(ld;t). \quad (3.35)$$

Решение данного уравнения, как легко убедиться непосредственной подстановкой, имеет вид:

$$q(ld;t) = \tilde{q}(k,t) \exp(-ikld), \quad (3.36)$$

где  $\tilde{q}(k,t)$  не зависит от  $l$ . Таким образом, решения уравнений (3.34) можно охарактеризовать волновым вектором  $k$ . До сих пор никаких соображений относительно возможных значений  $k$  не высказывалось. Совокупность этих значений определяется граничными условиями, наиболее удобными из которых есть периодические граничные условия. В данном случае одномерной бесконечной цепочки потребуем, чтобы при перемещении ее на расстояние  $L = N \cdot d$  ( $L, N \rightarrow \infty$ ;  $N$  – целое число) значение любой физической величины не менялось. Это означает, что должно выполняться условие  $kL = 2\pi n$ , где  $n$  – целое число, т.е.

$$k = 2\pi \frac{n}{L} = 2\pi \frac{n}{Nd}. \quad (3.37)$$

Можно ввести плотность состояний в  $k$ -пространстве (т.е. число нормальных колебаний на единицу значений  $k$ ): она равна

$$\frac{dn}{dk} = \frac{L}{2\pi}. \quad (3.38)$$

Заметим, что не все значения  $k$  независимы: физически различными будет лишь конечное их число. Из формул (3.36) и (3.37) следует, что выражение  $q(ld;t)$  инвариантно по отношению к замене значения  $k$  на  $(k + 2\pi/d)$ . Это означает, что независимый набор составляют лишь те значения  $k$ , которые лежат в интервале

$$0 \leq k \leq 2\pi/d. \quad (3.39)$$

Число независимых значений  $k$  легко получить с помощью (3.38):

$$\Delta k \, dn/dk = L/d = N. \quad (3.40)$$

Таким образом, число независимых значений  $k$  равно числу металлических наносфер в линейном массиве длиной  $L$  ( $L \rightarrow \infty$ ).

Если в (3.34) подставить выражение (3.36) и учесть, что

$$\sum_{\substack{m'=-\infty \\ m' \neq l}}^{+\infty} \frac{q(m'd;t-d | l-m'|/v)}{|l-m'|^3} = \sum_{m'=l+1}^{\infty} \frac{q(m'd;t-d | l-m'|/v)}{|l-m'|^3} + \sum_{m'=-\infty}^{l-1} \frac{q(m'd;t-d | l-m'|/v)}{|l-m'|^3} =$$

$$= 2 \exp(-ikld) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(mkd)}{m^3} \times \tilde{q}(k; t - md/v),$$

то легко получить уравнения для  $\tilde{q}_\alpha(k; t)$  :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \tilde{q}_\alpha(k; t) + \frac{2}{\tau_0} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{q}_\alpha(k; t) - \frac{2}{3\omega_1} \left( \frac{\omega_1 a}{v} \right)^3 \frac{\partial^3}{\partial t^3} \tilde{q}_\alpha(k; t) + \omega_1^2 \tilde{q}_\alpha(k; t) = \\ = 2\sigma_\alpha \omega_1^2 \frac{a^3}{d^3} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(mkd)}{m^3} \times \tilde{q}_\alpha(k; t - md/v). \end{aligned} \quad (3.41)$$

При  $\alpha = (x, y)$  и  $\sigma_x = \sigma_y = -1$  уравнения (3.41) описывают поперечные, а при  $\alpha = z$  – продольные волны, распространяющиеся вдоль оси  $Z$ .

Уравнения (3.40) являются линейными. Поэтому решения здесь ищем в виде ( $\alpha = (x, y, z)$ ):

$$\tilde{q}_\alpha(k, t) = \tilde{Q}_\alpha(k) \cdot \exp(i\omega_\alpha t) \quad (3.42)$$

Подставив (3.41) в (3.40), находим уравнения для параметров  $\omega_\alpha$  :

$$-\omega_\alpha^2 + \frac{2i\omega_\alpha}{\tau_\alpha(\omega_\alpha)} + \tilde{\omega}_\alpha^2(\omega_\alpha) = 0, \quad (3.43)$$

где

$$\tilde{\omega}_\alpha^2(\omega_\alpha) = \omega_1^2 \left[ 1 - \frac{2\sigma_\alpha a^3}{d^3} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(kmd)}{m^3} \cos\left(\frac{\omega_\alpha d}{v} m\right) \right], \quad (3.44)$$

$$\frac{1}{\tau_\alpha(\omega_\alpha)} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{\omega_1}{3} \left( \frac{\omega_1 a}{v} \right) \left( \frac{\omega_\alpha a}{v} \right)^2 + \sigma_\alpha \omega_1^2 \frac{a^3}{d^3} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(kmd)}{m^3} \frac{\sin(\omega_\alpha md/v)}{\omega_\alpha}. \quad (3.45)$$

Поскольку слагаемые, стоящие в сумме (см. правые части (3.44) и (3.45)) быстро убывают с ростом  $m$ , то соотношения (3.44) и (3.45) можно упростить без ущерба для точности расчетов, ограничившись первым слагаемым в этих суммах:

$$\tilde{\omega}_\alpha^2(\omega_\alpha) \approx \omega_1^2 \left( 1 - 2\sigma_\alpha \frac{a^3}{d^3} \cos(kd) \cos(\omega_\alpha d/v) \right). \quad (3.46)$$

Далее, если учесть, что (см. [90])

$$\begin{aligned} \frac{1}{\omega_\alpha} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(kmd)}{m^3} \sin(m\omega_\alpha d/v) &= \frac{1}{2\omega_\alpha} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^3} [\sin(kmd + m\omega_\alpha d/v) - \sin(kmd - m\omega_\alpha d/v)] = \\ &= \frac{d}{v} \left[ \frac{\pi^2}{6} - \frac{\pi}{2} kd + \frac{k^2 d^2}{4} + \frac{\omega_\alpha^2 d^2}{2v^2} \right], \end{aligned}$$

то соотношения (3.44) принимает вид:

$$\frac{1}{\tau_\alpha(\omega_\alpha)} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{\omega_1^2 a^3 d}{4vd^3} \left[ \left( \frac{\omega_\alpha d}{v} \right)^2 - (kd - \pi)^2 + \frac{\pi^2}{3} \right] \quad (\text{при } \alpha = (x, y))$$

$$\frac{1}{\tau_z(\omega_z)} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{\omega_1^2 a^3 d}{2vd^3} \left[ \left( \frac{\omega_z d}{v} \right)^2 + (kd - \pi)^2 - \frac{\pi^2}{3} \right]. \quad (3.47)$$

Решение уравнений (3.42) ищем в виде  $\omega_\alpha = \omega'_\alpha + i\omega''_\alpha$ . Подставляя это выражение в уравнения (3.42) и приравнивая к нулю вещественную и мнимую части левых сторон этих уравнений, получаем систему двух уравнений для  $\omega'_\alpha$  и  $\omega''_\alpha$ . Решая эти уравнения, находим зависимость величин  $\omega'_\alpha$  и  $\omega''_\alpha$  от  $k$ . Если известны величины  $\omega'_\alpha$  и  $\omega''_\alpha$ , то согласно (3.41) и (3.36) общее решение уравнений (3.34) будет иметь такой вид:

$$q_\alpha(ld, t) = \sum_{n=1}^N \tilde{Q}_\alpha(k_n) \exp(i(\omega'_\alpha(k_n)t - k_n ld) - \omega''_\alpha(k_n)t), \quad (3.48)$$

где  $k_n = \frac{2\pi n}{Nd}$ .

Каждое слагаемое данной суммы описывает плоскую монохроматическую волну, распространяющуюся вдоль цепочки из металлических частиц. Длина этой цепочки равна  $\lambda_n = 2\pi/k_n = L/n$ , частота равна  $\omega'_\alpha(k_n)$ . Однако, согласно (3.48), амплитуда рассматриваемой волны  $\tilde{Q}_\alpha(k_n) \exp(-\omega''_\alpha(k_n) \cdot t)$  уменьшается со временем по экспоненциальному закону. Поэтому говорить о волновом процессе, распространяющемся вдоль наночепочки, имеет смысл только в том случае, если  $\omega''_\alpha \ll \omega'_\alpha$ . В этом случае уравнения для  $\omega'_\alpha$  и  $\omega''_\alpha$  в первом приближении можно представить так:

- для поперечных волн ( $\alpha = (x, y)$ ):

$$(\omega'_\alpha)^2 = \tilde{\omega}_\alpha^2 = \omega_1^2 \left( 1 + \frac{2a^3}{d^3} \cos(kd) \cos(\tilde{\omega}_\alpha d/v) \right); \quad (3.49)$$

$$\omega''_\alpha = \frac{1}{\tau_\alpha} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{\omega_1}{4} \left( \frac{\omega_1 d}{v} \right) \frac{a^3}{d^3} \left[ \left( \frac{\tilde{\omega}_\alpha d}{v} \right)^2 - (kd - \pi)^2 + \frac{\pi^2}{3} \right]. \quad (3.50)$$

- для продольных волн ( $\alpha = z$ ):

$$(\omega'_z)^2 = \tilde{\omega}_z^2 = \omega_1^2 \left( 1 - \frac{4a^3}{d^3} \cos(kd) \cos(\tilde{\omega}_z d/v) \right); \quad (3.51)$$

$$\omega''_z = \frac{1}{\tau_z} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{\omega_1}{2} \left( \frac{\omega_1 d}{v} \right) \frac{a^3}{d^3} \left[ \left( \frac{\omega'_z d}{v} \right)^2 + (kd - \pi)^2 - \frac{\pi^2}{3} \right]. \quad (3.52)$$

Из данных соотношений видно, что при  $1/\tau_\alpha > 0$  амплитуда плазменных колебаний, а следовательно, и амплитуда распространяющихся вдоль наночепочки волн, будет со временем уменьшаться по экспоненциальному закону. А при  $1/\tau_\alpha < 0$  плазменные колебания «раскачиваются» и их амплитуда со временем экспоненциально возрастает.

Ввиду того, что амплитуда колебаний не может бесконечно увеличиваться, следует учесть, что в точном выражении для силы торможения излучением содержатся кроме члена, пропорционального  $\ddot{\vec{D}}(t)$ , еще и малые величины, нелинейные относительно дипольного момента  $\vec{D}(t)$  (см. [83]). В результате колебания с малой амплитудой будут нарастать, а с большой – затухать. Следовательно, при данных условиях в наночепочках возникают незатухающие автоколебания, которые распространяются вдоль цепочки в виде незатухающих волн.

Таким образом, условие, при котором возникают нелинейные незатухающие волны, имеет вид:

$$1/\tau_\alpha = 0. \quad (3.53)$$

Это условие, согласно (3.50) и (3.52), может быть переписано так:

- для поперечных волн ( $\alpha = (x, y)$ ):

$$\left(\frac{\tilde{\omega}_\alpha d}{v}\right)^2 = (kd - \pi)^2 - \frac{\pi^2}{3} - \frac{4v}{\tau_0 \omega_1^2 d} \cdot \frac{d^3}{a^3}; \quad (3.54)$$

- для продольных волн ( $\alpha = z$ ):

$$\left(\frac{\tilde{\omega}_z d}{v}\right)^2 = \frac{\pi^2}{3} - (kd - \pi)^2 - \frac{2v}{\tau_0 \omega_1^2 d} \cdot \frac{d^3}{a^3}; \quad (3.55)$$

Найденные из данных соотношений величины  $\left(\frac{\tilde{\omega}_\alpha d}{v}\right)^2$  подставляем в выражения (3.49) и (3.51) соответственно и получаем уравнения для  $(kd)$ . Решения этих уравнений, из которых определяется зависимость величины  $k$  от параметров  $d$  ( $d$  – расстояние между центрами наносфер) и  $m = d/a$  ( $m$  – геометрический параметр для наночепочки, связывающий размеры наносфер и расстояние между их центрами), представлены на рис. 3.6 для цепочки, составленной из серебряных наносфер. На данном рисунке представлена зависимость  $k \cdot d = f(d)$  при  $m = d/a = 2$ . Кривая данной зависимости делит пространство значений величин  $k \cdot d$  и  $d$  на две части: заштрихованная на рисунке область соответствует величине  $\frac{1}{\tau} < 0$  (т.е. «отрицательному» затуханию плазменных колебаний), а область графика справа от кривой  $k \cdot d = f(d)$  соответствует величине  $\frac{1}{\tau} > 0$  (т.е. «положительному» затуханию плазменных колебаний). Сама же кривая соответствует граничному значению  $1/\tau = 0$ . Поскольку амплитуда колебаний  $A(t) \sim \exp(-t/\tau)$ , то «положитель-

ное» затухание ( $1/\tau > 0$ ) соответствует пространству значений величин  $k \cdot d$  и  $d$ , при которых амплитуда плазменных колебаний вдоль цепочки металлических наносфер снижается. «Отрицательное» затухание ( $1/\tau < 0$ ) соответствует пространству значений величин  $k \cdot d$  и  $d$ , при которых амплитуда плазменных колебаний вдоль цепочки металлических наносфер наоборот, не снижается, а начинает расти.

В линейном массиве из металлических наночастиц незатухающие волны могут возникнуть только в том случае, если расстояние между частицами будет меньше некоторой величины  $d_{\max}$ . Как видно из рис. 3.2, для серебряной наноцепочки, составленной из наносфер радиусом  $a = 20$  нм,  $d_{\max} \approx 73,3$  нм для продольных волн. Например, для той же цепочки из серебряных частиц при  $d = 60$  нм и  $a = 20$  нм незатухающие поперечные волны возникают при  $0 \leq kd \leq \pi/4$  и при  $0.75\pi \leq kd \leq 2\pi$ ; незатухающие продольные волны возникают при  $0.75 \leq kd \leq 1.25\pi$ . Необходимо отметить, что численные расчеты, опубликованные в работе [91], качественно согласуются с этими выводами.

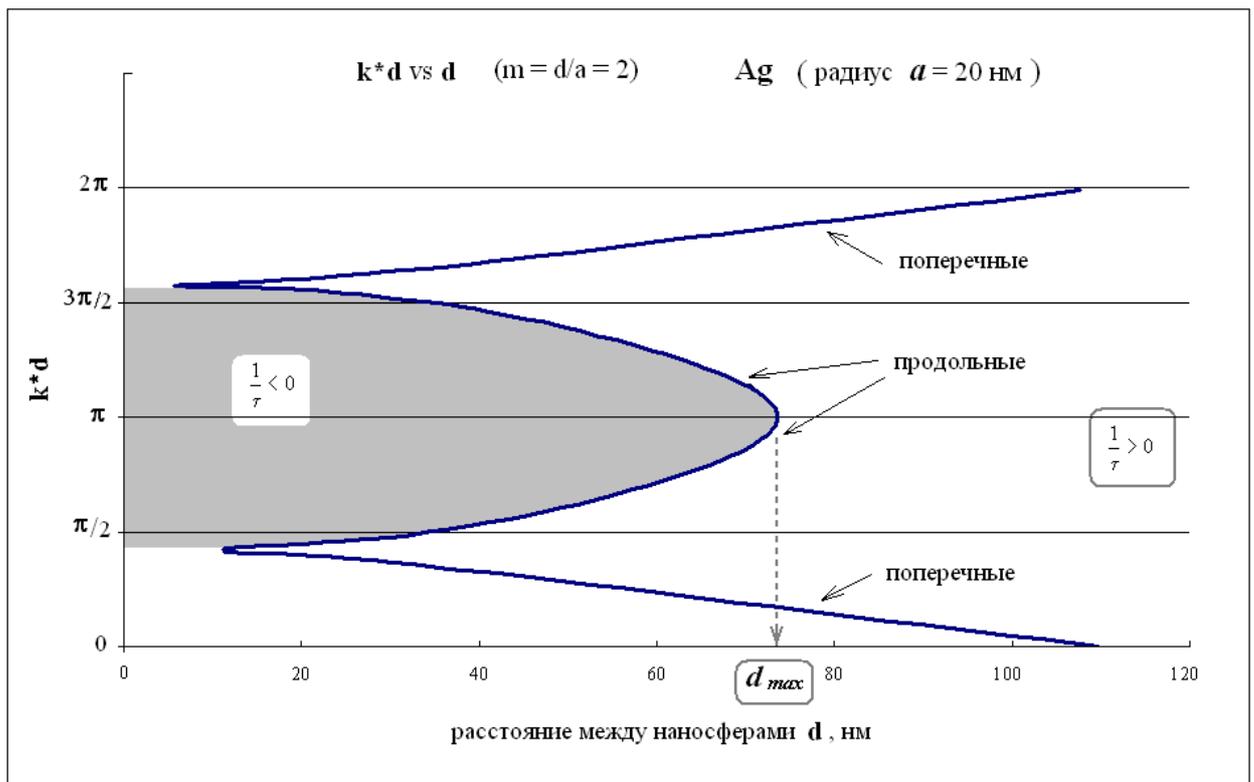


Рис. 3.6.: Зависимость поверхностных плазменных колебаний вида  $k \cdot d = f(d)$

в *Ag*-наносферах. Заштрихованная область на графике (затухание «отрицательно») соответствует значениям  $k$  и  $d$ , при которых в металлической наноцепочке возможно появление незатухающих плазменных колебаний.

### 3.3.1. Расчеты погонного затухания электромагнитного сигнала для линейных массивов наночастиц золота, серебра, меди, расположенных в вакууме

Чтобы оценить потери энергии системы на излучение, рассмотрим процессы затухания плазменных колебаний, которые мгновенно возбуждаются при выключении внешнего однородного электрического поля  $E(t) = E_0(1 - \Theta(t))$ , где  $E_0$  – величина постоянного электрического поля. Известно, что общие потери энергии  $A$  электронной системы можно найти как разницу между двумя ее состояниями:  $A = E(t=0) - E(t=\infty)$ , т.е. для этого надо учесть и кинетическую и потенциальную энергию электронной системы. Как показано в работе [55],

$$A = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \cdot \frac{e^2 a^3}{2\varepsilon} \left(\frac{e \cdot n_e E_0}{m_e \omega_1^2}\right)^2.$$

С другой стороны, энергетические потери можно подсчитать, используя вектор Пойнтинга:  $\vec{\Pi} = \frac{c}{4\pi} \vec{E} \times \vec{B}$ . Для излучения в режиме дальнего поля поверхностными плазменными дипольными колебаниями мы имеем:

$$\vec{B} = -\frac{\sqrt{\varepsilon}}{c^2 R} \vec{n} \times \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2}, \quad \vec{E} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \vec{B} \times \vec{n}.$$

А если взять во внимание, что  $\frac{dA}{dt} = \oint \vec{\Pi} \cdot d\vec{s}$ , то согласно [55], получаем:

$$A = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 \cdot \frac{e^2 a^6}{6\nu^3 \varepsilon} \left(\frac{e \cdot n_e E_0}{m_e \omega_1^2}\right)^2 \cdot \omega_1^4 \tau_2,$$

здесь  $\nu = c/\sqrt{\varepsilon}$ ,  $\omega_1^2 = \omega_p^2/3\varepsilon$ ,  $\tau_2 = \frac{3}{\omega_1} \left(\frac{c\sqrt{3}}{\omega_p a}\right)^3$ .

Расчеты погонного затухания  $A$  электромагнитного сигнала проводились для линейного массива наночастиц меди, расположенных в вакууме. Диаметры металлических наносфер подбирались из следующего ряда значений:  $D = 30; 40; 50; 60; 80$  и  $100$  нм, а расстояния  $d$  между частицами – из ряда соотношений:  $r = d/D = 1,25; 1,5; 1,75; 2,0; 2,25; 2,5$ .

Плазмонные волны, возникающие в описанных наночепочках, имеют частоты  $\omega$  порядка  $(4...5) \times 10^{15} \text{ с}^{-1}$ , что соответствует длинам волн в диапазоне  $370...470$  нм. Расстояния между частицами  $d$ , взятые для расчетов, находятся в пределах  $35...250$  нм, таким образом, условие  $d < \lambda$  соблюдено, где  $\lambda$  – длина плазмонной волны.

Для вычислений, произведенных *ab initio*, использовались следующие базовые величины:

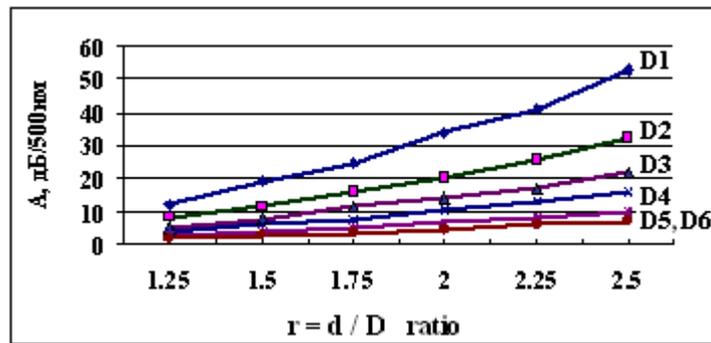
- концентрация электронов  $\rho_{el.} = N/V = 8,45 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$  (см. [8], с. 260);
- эффективная масса  $m^* \approx 13,09 \times 10^{-31} \text{ кг}$  для меди (см. [4], с. 275) и резонансная частота  $\omega_p \approx 1,37 \times 10^{16} \text{ с}^{-1}$  в вакууме;
- константа  $\tau = 6,26 \times 10^{-24} \text{ с}^{-1}$  (см. [9], с. 635);
- скорость Ферми  $v_F = 1,57 \times 10^8 \text{ см/с}$  (см. [8], с. 260);
- средняя длина свободного пробега электронов  $\lambda_B$  в меди вычислялась по известной формуле Друде [4]:  $\lambda_B = 57 \text{ нм}$ ;
- удельное сопротивление меди:  $\rho_{Cu, 20^\circ \text{C}} = 1,673 \times 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$  [10].

К примеру, для массива из частиц меди диаметром  $D=50$  нм, разделенных расстоянием  $d=75$  нм, величина  $\omega_1$  составила  $1,5 \times 10^{15} \text{ с}^{-1}$ . Величина  $\Gamma_D = 9,1 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , что соответствует времени затухания порядка 11 фс; величина  $\Gamma_R = 1,2 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ . Поскольку отношение  $\Gamma_D/\Gamma_R \sim 7,6 \times 10^4$ , то радиационными потерями можно пренебречь. Групповая скорость электромагнитной волны при резонансе:  $v_g = 0,08 \times c$  ( $c$  – скорость света в вакууме). Значение коэффициента  $\alpha$  при резонансе:  $\alpha = 1,8 \times 10^6 \text{ м}^{-1}$ , что соответствует длине затухания в

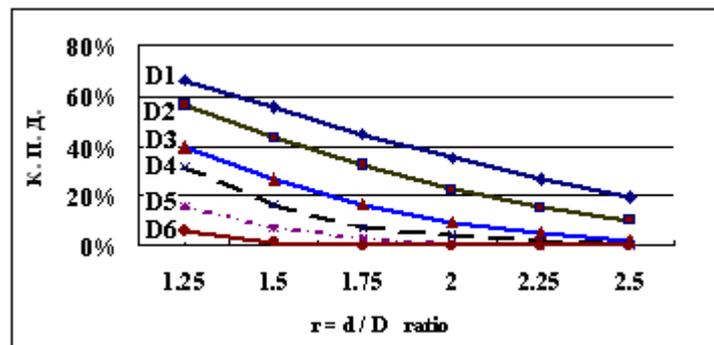
0,56 мкм, или погонному затуханию  $A$  электромагнитного сигнала в 7,8 дБ на длине 500 нм. Таким образом, к.п.д.  $\eta$  передачи энергии в этом случае составил  $\approx 17\%$ .

На Рис. 3.7 и Рис. 3.8 представлены результаты расчетов для наносфер меди разных диаметров ( $D=30; 40; 50; 60; 80$  и  $100$  нм) и разных дистанций между ними в зависимости от соотношения  $r = d/D$  ( $r=1,25; 1,5; 1,75; 2; 2,25; 2,5$ ) на длине 500 нм.

Из Рис. 3.8 видно, что наибольшим к.п.д. ( $\eta \sim 40 \dots 70\%$ ) должны обладать проводящие наноцепочки, состоящие из частиц диаметром  $D \approx 100$  нм, расположенных на расстояниях не более 180 нм; линейные массивы из наносфер меди диаметром  $D \approx 80$  нм, как показывают расчеты, дают результат с меньшим к.п.д. ( $\eta \sim 40 \dots 55\%$ ) и при этом расстояния  $d$  между частицами не должны превышать 120 нм.

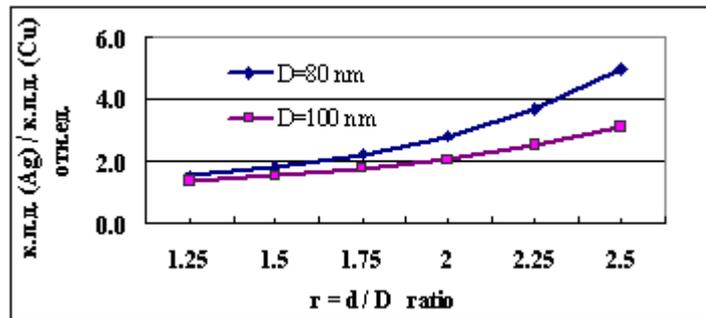


**Рис. 3.7 :** Погонное затухание  $A$  электромагнитной волны частотой  $\Omega \sim 5 \times 10^{15} \text{ c}^{-1}$  при прохождении ее вдоль линейного массива из наносфер меди в зависимости от соотношения  $r = d/D$ .



**Рис. 3.8 :** Коэффициент передачи энергии  $\eta$  электромагнитной волны частотой  $\Omega \sim 5 \times 10^{15} \text{ c}^{-1}$  при прохождении ее вдоль линейного массива из наносфер меди в зависимости от соотношения  $r = d/D$ .

В работе [11] представлены результаты расчетов, полученных в рамках той же модели приближения диполь-дипольного взаимодействия соседних частиц для таких же проводящих структур, но из серебра. Если сравнить результаты настоящей работы с данными из работы [11] для серебряных наночастиц, то становится очевидным, что линейные массивы из наночастиц серебра более эффективны при передаче электромагнитной энергии по ним, нежели цепочки такой же геометрии из наночастиц меди, поскольку эффективность серебряной наночастицы с частицами диаметром 80 нм от 1,5 до 3 раз выше, а с частицами диаметром 100 нм от 1,5 до 5 раз выше, чем для аналогичных медных (см. Рис. 3.9).



**Рис. 3.9 :** Отношение коэффициентов передачи энергии  $\eta$  электромагнитной волн частотой  $\omega \sim 5 \times 10^{15} \text{ c}^{-1}$  при прохождении ее вдоль линейного массива из наносфер меди и серебра диаметрами 80 нм и 100 нм в зависимости от соотношения  $r = d/D$ .

Таблица 3.4

**Прохождение электромагнитного сигнала по цепочке из наносфер благородных металлов (Au, Ag, Cu)**

$$D = 30 \text{ нм}; \quad d = 36 \text{ нм}; \quad r = d/D = 1.2$$

|           | Частота сигнала | $\omega$ ,<br>$\times 10^{15} \text{ c}^{-1}$ | групповая скорость волны<br>$V_g$ | погонное затухание, дБ/500 нм |
|-----------|-----------------|---|-----------------------------------|-------------------------------|
| к.п.д., % | <b>Cu</b>       | 1,5   | $0,08 \times c$                   | 22                            |
| 6         | <b>Au</b>       | 1,43  | $0,07 \times c$                   | 12                            |
| 6,2       | <b>Ag</b>       | 1,5   | $0,25 \times c$                   | 3,45                          |

Сравнение с данными др. авторов [5, 12]:

$$D = 25 \text{ нм}; \quad d = 75 \text{ нм}; \quad r = d/D = 3$$

|                  |     |                        |     |           |
|------------------|-----|------------------------|-----|-----------|
| <b>Ag*</b> [5]   | 3,1 |                        | 3   |           |
| <b>Ag**</b> [12] | 1,4 | $\approx 0,2 \times c$ | 2,4 | $\sim 64$ |

Рассчитаны погонное затухание  $A$  и коэффициент передачи энергии  $\eta$  электромагнитных волн частотами  $\omega$  порядка  $5 \times 10^{15} \text{ с}^{-1}$  при их прохождении вдоль линейного массива из наносфер меди (диаметр  $D$ , расстояние между частицами  $d$ ) на длине в 500 нм для разных параметров  $D$  и  $d$  цепочки и в зависимости от соотношения  $r$  этих величин ( $r = d/D$ ). Анализ результатов расчетов показал, что изменение эффективности передачи электромагнитной энергии в бóльшей степени зависит от диаметра наночастиц, чем от расстояния между ними в линейном массиве. Сравнение полученных данных для медных и серебряных наночастиц говорит о безусловном предпочтении последних в качестве наноразмерных проводников.

Расчеты, проведенные в рамках настоящей работы, показали возможность использования одномерных массивов металлических наночастиц в качестве эффективных волноводов для передачи электромагнитных сигналов оптического диапазона на расстояния субмикронного масштаба. Автор полагает, что в перспективе должны найти практическое применение «наномасштабные» плазмонные проводники, имеющие такие электромагнитные свойства, которые не могут быть получены другими путями для расстояний, намного меньших 1 мкм.

## РАЗДЕЛ 4

### Влияние наночастиц на фотоэлектрические свойства твердых тел

#### 4.1. Влияние плазмонов на выход фотоэффекта в полупроводнике

Предлагается способ увеличения КПД органических/неорганических гибридных солнечных батарей, модифицированных включением металлических наночастиц в солнечные батареи, с использованием резонансов поверхностных плазмонов в металлических наночастицах при рассеянии (поглощении) света в активной области солнечных батарей благодаря повышению адсорбции света.

В данном разделе в рамках метода RPA выводятся уравнения для локальной электронной плотности, включая условия, продиктованные конечной геометрией наносферы. В следующем разделе представлены спектры поверхностных и объемных плазмонов для металлических наносфер, а также изменения в спектрах, вызванные диэлектрической средой, в которую погружены металлические сферы: частоты поверхностных плазмонов показывают значительную зависимость от диэлектрической константы окружающего материала, что не характерно для частот объемных плазмонов. Также с точки зрения метода RPA описано влияние объемных возбуждений на поверхностные, включая возможные возбуждения поверхностных плазмонов объемными электронными флуктуациями. И, наконец, анализируется электромагнитный отклик от диэлектрической среды с металлической наносферой в качестве подсистемы в случае возбуждений дипольного типа ( $l = 1$ ), включая изменения, вызванные затуханием плазмонов, в результате чего появляется сильная за-

висимость смещения резонансной энергии от радиуса наноструктуры, что наблюдается экспериментально. Рассматриваются разные каналы затухания плазмонов, включая радиационные потери в режимах дальнего поля и ближнего поля. Сравниваются результирующие изменения резонансного спектра с экспериментально измеренными зависимостями интенсивностей испускания и поглощения как функции от радиуса сферы [105] и диэлектрического окружения [108, 109]. Описывается значительное усиление взаимодействия в режиме ближнего поля между поверхностными плазменными колебаниями и полупроводниковой подложкой, и этот эффект подтверждается экспериментами по усилению фототока в металлических наномодифицированных диодных системах [98, 100–108].

### Уравнения, описывающие распределение электронов в металлической наноструктуре (в рамках метода RPA)

Рассмотрим металлическую наноструктуру радиуса  $a$ , помещенную в вакуум ( $\epsilon = 1$ ,  $\mu = 1$ ). Полагая, что материал данной частицы – простой металл (например,  $Au$ ,  $Ag$ ,  $Cu$ ), мы допускаем, что взаимодействие между электронами и ионами описывается локальным слабым псевдопотенциалом [51, 80, 86]. В рамках модели «желе» [16, 24, 48], подходящей для данного случая, поведение коллективных электронов металлического кластера можно описать следующим гамильтонианом (см. п. 2.2.1, формула (2.1)):

$$\hat{H}_e = \sum_{j=1}^{N_e} \left( -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}_j^2}{2m} - e^2 \int \frac{n_e(\vec{r}) d^3 \vec{r}}{|\vec{r}_j - \vec{r}|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_{j'}|} \quad (4.1)$$

с соответствующей волновой функцией электронов  $\Psi_e(t)$ .

Локальная электронная плотность для этого случая определяется таким выражением:

$$\rho(\vec{r}, t) = \langle \Psi_e(t) | \sum_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) | \Psi_e(t) \rangle, \quad (4.2)$$

а для флуктуации электронной плотности можно записать такое выражение (см. [55]):

$$\delta \tilde{\rho}(\vec{k}, t) = \langle \Psi_e | \delta \hat{\rho}(\vec{k}, t) | \Psi_e \rangle = \tilde{\rho}(\vec{k}, t) - \tilde{n}_e(\vec{k}). \quad (4.3)$$

И после описанных в работе [55] преобразований в рамках метода RPA получаем дифференциальное уравнение для флуктуации электронной плотности:

$$\frac{\partial^2 \delta \tilde{\rho}(\vec{k}, t)}{\partial t^2} = \frac{2k^2}{3m} \langle \Psi_e | \sum_j e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} \frac{\hbar^2 \vec{\nabla}_j^2}{2m} | \Psi_e \rangle - \frac{4\pi e^2}{m \cdot (2\pi)^3} \int d^3 q \tilde{n}_e(\vec{k} - \vec{q}) \frac{\vec{k} \cdot \vec{q}}{q^2} \delta \tilde{\rho}(\vec{q}, t). \quad (4.04)$$

Для данного случая сферической симметрии можно сделать следующую замену:

$$\langle \Psi_e | \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \frac{\hbar^2}{m^2} (\vec{k} \cdot \vec{\nabla}_j)^2 | \Psi_e \rangle \approx \frac{2k^2}{3m} \langle \Psi_e | \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \frac{\hbar^2 \vec{\nabla}_j^2}{2m} | \Psi_e \rangle,$$

а это, в свою очередь, изменит вид уравнения (4.4):

$$\frac{\partial^2 \delta\tilde{\rho}(\vec{k}, t)}{\partial t^2} = -\frac{2}{3m} \vec{\nabla}^2 \langle \Psi_e | \sum_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \frac{\hbar^2 \vec{\nabla}_j^2}{2m} | \Psi_e \rangle + \frac{\omega_p^2}{4\pi} \vec{\nabla} \left[ \Theta(a-r) \vec{\nabla} \int \frac{d^3 r_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \cdot \delta\tilde{\rho}(\vec{r}_1, t) \right]. \quad (4.5)$$

Если учесть, что  $\vec{\nabla} \Theta(a-r) = -\delta(a-r) \cdot \vec{r}/r$ , то уравнение (4.5) можно будет записать в таком виде (см. (2.9)):

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \delta\tilde{\rho}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = & \left[ \frac{2\varepsilon_F}{3m} \vec{\nabla}^2 \delta\rho(\vec{r}, t) - \omega_p^2 \delta\rho(\vec{r}, t) \right] \cdot \Theta(a-r) - \frac{2}{3m} \vec{\nabla} \left\{ \left[ \frac{3\varepsilon_F}{5} n_e + \varepsilon_F \delta\rho(\vec{r}, t) \right] \cdot \frac{\vec{r}}{r} \right\} \times \\ & \times \delta(a + \Delta a - r) - \left[ \frac{2\varepsilon_F}{3m} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \vec{\nabla} \delta\rho(\vec{r}, t) + \frac{\omega_p^2}{4\pi} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \vec{\nabla} \int \frac{d^3 r_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \cdot \delta\rho(\vec{r}_1, t) \right] \cdot \delta(a + \Delta a - r). \end{aligned} \quad (4.6)$$

Здесь  $\Delta a \rightarrow 0$ , а  $\omega_p^2 = 4\pi \cdot e^2 n_e / m$  – плазменная частота электронного газа.

Решение уравнения (4.6) будем искать в виде двух частей, которые относятся к разным зонам наносферы:

$$\delta\tilde{\rho}(\vec{r}, t) = \begin{cases} \delta\tilde{\rho}_1(\vec{r}, t); n_{pu}(r < a) \\ \delta\tilde{\rho}_2(\vec{r}, t); n_{pu}(r \geq a) \end{cases}, \quad (4.7)$$

первая из которых относится к объемным возбуждениям ( $r < a$ ), а вторая – к поверхностным ( $r \geq a$ ) [55]. Обе эти части флуктуации локальной электронной плотности удовлетворяют следующим уравнениям:

$$\frac{\partial^2 \delta\tilde{\rho}_1(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \frac{2\varepsilon_F}{3m} \vec{\nabla}^2 \delta\tilde{\rho}_1(\vec{r}, t) - \omega_p^2 \delta\tilde{\rho}_1(\vec{r}, t), \quad (4.8)$$

и (здесь  $\Delta a \rightarrow 0$ )

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \delta\tilde{\rho}_2(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = & -\frac{2}{3m} \vec{\nabla} \left\{ \left[ \frac{3}{5} \varepsilon_F n_e + \varepsilon_F \delta\tilde{\rho}_2(\vec{r}, t) \right] \frac{\vec{r}}{r} \delta(a + \Delta a - r) \right\} - \\ & - \left[ \frac{2\varepsilon_F}{3m} \frac{\vec{r}}{r} \vec{\nabla} \delta\tilde{\rho}_2(\vec{r}, t) + \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{\vec{r}}{r} \vec{\nabla} \int \frac{d^3 r_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} (\delta\tilde{\rho}_1(\vec{r}_1, t) \cdot \Theta(a - r_1) + \delta\tilde{\rho}_2(\vec{r}_1, t) \cdot \Theta(r_1 - a)) \right] \cdot \delta(a + \Delta a - r) \end{aligned} \quad (4.9)$$

### Оценка скорости затухания поверхностных плазменных колебаний

Анализ полученных в рамках метода РРА полуклассических уравнений (4.8) и (4.9) для плазмонных возбуждений позволяет сделать вывод, что затухание поверхностных и объемных колебаний через «затухающий» член вида  $\frac{2}{\tau^{(i)}} \frac{\partial \rho_i(\vec{r}, t)}{\partial t}$ , который можно дописать с левой стороны и уравнения (4.8), и уравнения (4.9) (здесь индекс  $i = 1, 2$ :  $i = 1$  используется для обозначения объемных мод, а  $i = 2$  используется для обозначения поверхностных мод, и оба вида колебаний затухают с соответствующим периодом затухания  $\tau^{(i)}$ ). Таким образом, зависящее от времени решение такого модифицированного уравнения (4.8) принимает форму уравнения (2.18) (см. п. 2.2.2) с множителем  $e^{-t/\tau^{(1)}}$  и «смещенной» резонансной частотой  $\omega'_{nl} = \sqrt{\omega_{nl}^2 - 1/(\tau^{(1)})^2}$  для объемных мод. Аналогично, для поверхностных плазмонов (см. уравнение (4.9)) такое затухание связано со множителем  $e^{-t/\tau^{(2)}}$  для первой части решения (2.19) (и одновременно частота «смещенного» резонанса принимает вид:  $\omega'_{oi} = \sqrt{\omega_{oi}^2 - (1/\tau^{(2)})^2}$ ), в то время как второе слагаемое решения (2.19) требует дополнительного множителя  $e^{-t/\tau^{(1)}}$ , но в этом случае частота «смещенного» резонанса принимает такой вид:  $\omega'_{nl} = \sqrt{\omega_{nl}^2 - (1/\tau^{(1)})^2}$ .

Теперь обратим наше внимание на затухание поверхностных плазмонов, описываемое выражением  $1/\tau^{(2)}$ . Взаимодействие поверхностных плазмонов с фононами, электронами и дефектами решетки потребует наряду с выражением  $1/\tau^{(2)}$  учесть дополнительную поправку вида  $1/\tau_1^{(2)}$ , зависящей от величины среднего свободного пробега электронов в металлической наносфере: заметим, что в данном случае величина среднего свободного пробега электронов в металле уменьшается по сравнению с объемным металлом из-за неупругих рассеяний с поверхностью наносферы. Для этого дополнительного затухания можно использовать такую оценку:  $\frac{1}{\tau_1^{(2)}} \approx \frac{v_F}{\lambda_B} + C \frac{v_F}{a}$  [95]. В этом выражении  $v_F$  – скорость Ферми,  $\lambda_B$  – величина среднего свободного пробега электронов в объемном металле,  $C$  – константа ( $C \approx 1$ ),  $a$  – радиус наносферы. Например, для Ag:  $v_F \approx 1,4 \times 10^6$  м/с,  $\lambda_B \approx 57$  нм, и для серебряной наносферы радиусом  $a = 25$  нм получаем  $1/\tau_1^{(2)} \approx 8 \times 10^{13}$  с<sup>-1</sup>, но эксперимент показывает, что характерное для серебряных наносфер такого

размера время затухания порядка фемтосекунд ( $\sim 10^{-15}$  сек) [120]. При этом следует заметить, что исчезновение поверхностных плазмонов из-за создания электронно-дырочных пар (затухание по Ландау) [57, 111, 112] актуально только для малых кластеров [111, 112].

Другой тип рассеяния энергии связан с радиационными потерями. Излучение в дальнем поле (т.е. для расстояний, много больших, чем длина волны:  $\lambda \gg a$ ) дает такой

вклад в релаксацию:  $\frac{2}{\tau_2^{(2)}} \sim \frac{2e^2}{3mc^3} \omega_1^2 \approx 1,6 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$  (это для  $\omega_1 \approx 5 \times 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ) на каждый

одионый электрон благодаря трению Лоренца [91]. Если перемножить полученную величину на число электронов  $N_e = 4\pi a^3 n_e / 3$ , где  $n_e = m\omega_p^2 / (4\pi c^2)$ , а это дает возможность вычислить вероятность передачи энергии от всей электронной системы, то можно получить такое выражение для величины затухания  $1/\tau_2^{(2)}$ :

$$\frac{1}{\tau_2^{(2)}} = \frac{\omega_1}{3} \left( \frac{\omega_p a}{c\sqrt{3}} \right)^3,$$

что превышает величину  $1/\tau_1^{(2)}$  для не особо малых сфер [48, 49, 120]. Этот канал рассеяния плазмонной энергии позволяет объяснить поведение плазмонных колебаний с ростом радиуса  $a$  наночастиц ( $1/\tau_2^{(2)} \sim a^3$ ) для наносфер, внедренных в диэлектрическую среду (например, вода: см. Табл. 4.1).

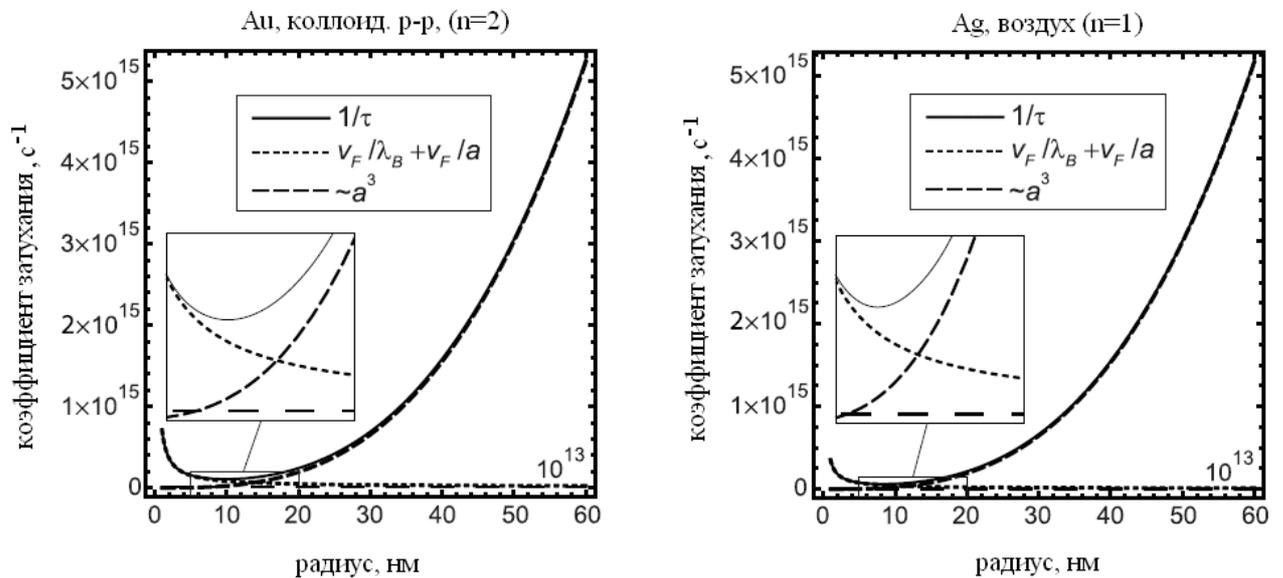
Таблица 4.1

### Сравнение расчетных и экспериментальных данных

о плазменных колебаниях в  $Au$ -наносферах, помещенных в диэлектрик ( $n = 2$ )

| радиус наносферы $a$ , нм   | 25    | 40   | 50   |
|---|-------|------|------|
| вызванный излучательными потерями коэффициент затухания $\omega_1 \tau_1^{(2)}$ | 12,09 | 2,95 | 1,51 |
| соотношение частот $\omega'/\omega_1$   | 0,99  | 0,94 | 0,75 |
| энергия колебаний при «красном» смещении резонанса $\hbar\omega'$ (теор.), эВ   | 2,87  | 2,70 | 2,16 |
| энергия колебаний при «красном» смещении резонанса $\hbar\omega'$ (эсп.), эВ    | 2,36  | 2,26 | 2,16 |

Для золота имеем:  $\hbar\omega_p = 8,57$  эВ, энергия поверхностного плазмона  $\hbar\omega_1 = 2,87$  эВ. И это значение величины  $\hbar\omega_1$  оценивается при допущении совпадения теоретически предсказанной собственной частоты, сдвинутой затуханием, с экспериментально измеренными величинами для  $a = 50$  нм. Заметим, что расхождение между экспериментальным красным сдвигом и теоретическим сдвигом растет для наносфер меньшего радиуса, что, вероятно, вызвано преобладанием взаимодействия электронов с поверхностью наносферы ( $1/\tau_1^{(2)} \sim 1/a$  при более малых радиусах  $a$  наночастиц). Эта тенденция – доминирование затухания плазмонов по типу  $1/\tau_1^{(2)} \sim 1/a$ , а не по типу  $1/\tau_2^{(2)} \sim a^3$ , – которая наблюдается у особо малых наносфер, подтверждается измерениями, проведенных для серебряных кластеров с диаметром  $D \leq 10$  нм [114, 119].



**Рис. 4.1. :** Сравнение различных каналов затухания плазменных колебаний в сферических наночастицах благородных металлов (*Au* и *Ag*):

затухание, обусловленное рассеянием плазмонов на поверхности наносферы ( $1/\tau_0 \sim v_F/\lambda_B + v_F/a$ ) и затухание, обусловленное излучательными потерями в диэлектрическую среду, в которой находятся наносферы ( $1/\tau_1 \sim a^3$ ).

Необходимо также отметить, что для мелких металлических кластеров квантовый выброс электронного облака за пределы ионной решетки (*spill-out*-эффект) вызывает уменьшение резонансной частоты Ми. Таким образом, можно полагать, что для металлических наносфер радиусом  $a = 10...60$  нм излучательные потери являются преобладающей причиной затухания плазменных колебаний и этот механизм затухания приводит к появлению «красного» смещения в резонансной частоте поверхностных плаз-

монов (см. Рис. 3.8). На этом рисунке представлено сравнение разных вкладов в затухание плазменных колебаний в сферических наночастицах благородных металлов (*Au* и *Ag*): затухание, обусловленное рассеянием плазмонов на поверхности наносферы ( $1/\tau_0 \sim v_F/\lambda_B + v_F/a$ ), и затухание, обусловленное излучательными потерями в диэлектрическую среду, в которой находятся наносферы ( $1/\tau_1 \sim a^3$ ). Из представленных на рисунке зависимостей видно, что для наносфер радиусами  $a > 10$  нм явно преобладает последний из упомянутых «каналов» затухания плазменных колебаний – излучательные потери. Красное смещение резонансной частоты, вызванное излучением в окружающую частицу среду, значительно усиливается с ростом радиуса наносферы, что находит свое подтверждение в экспериментах для золотых наносфер радиусами  $a = 25 \dots 50$  нм [105].

Другой причиной ослабления плазменных колебаний можно назвать передачу (транспорт) энергии дипольных плазменных колебаний между соседними наночастицами благодаря взаимодействию Ферстера (Т. Förster, 1959) (см. [95]) в случае достаточно «тесной» расстановки таких частиц (т.е. радиус взаимодействия между наночастицами намного меньше длины волны испускаемого света). Но если предположить равномерное распределение частиц в диэлектрике, то вполне возможно, что для любой частицы из данного ансамбля существует «энергетический баланс» (т.е. за единицу времени количество энергии, покинувшей наночастицу, будет равно количеству энергии, поглощенной ею в результате взаимодействия с другими частицами – ее ближайшими соседями): такое взаимодействие не дает своего вклада в изменение времени релаксации плазменных колебаний (по крайней мере для равномерно распределенных в пространстве металлических наночастиц).

Но эта ситуация значительно изменяется, если металлические наночастицы расположены на поверхности полупроводниковой подложки: в этом случае передача электромагнитной энергии в режиме ближнего поля от осциллирующих диполей (поверхностные плазмоны с  $l = 1$ ) к электронам в полупроводниковой подложке становится доминирующим механизмом рассеяния энергии плазмонов. Соответствующие временные характеристики можно оценить по «золотому правилу» Ферми, если его применить к системе плазмонов, которые взаимодействуют с полупроводниковой подложкой в режиме ближнего поля.

При этом можно рассмотреть два случая:

- внешнее электрическое поле, которое возбуждает поверхностные плазменные колебания, быстро исчезает («выключается»), при этом энергия постепенно, с умень-

шением амплитуды колебаний, передается полупроводнику (этот случай соответствует свободным затухающим плазменным колебаниям);

- существует некое стационарное состояние плазмонов (например, плазменные колебания с постоянной амплитудой), и эти плазмоны играют посредническую роль для плазмонов, которые передают всю энергию падающих фотонов полупроводнику (этот случай соответствует вынужденным плазменным колебаниям).

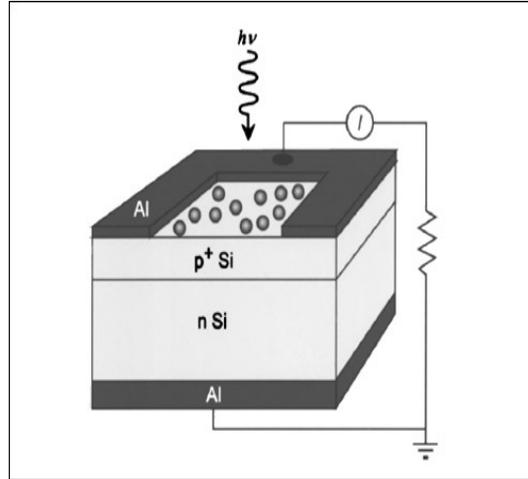
В обоих случаях степень затухания будет одинакова, поскольку речь идет об одной и той же подложке и ее взаимодействию с металлическими наночастицами в режиме ближнего поля.

Существенно важно уметь подсчитать количество энергии, поступающей в полупроводник за счет взаимодействия между металлическими наносферами в режиме ближнего поля (см. [55]). Для этого канала рассеяния энергии поверхностных плазмонов мы имеем дело с подбегом сдвига резонансной энергии в зависимости от радиуса пятна, но с поправкой  $\beta$  на геометрические особенности контакта «металлическая наносфера/поверхность полупроводника» (коэффициент  $\beta$  зависит от формы и размеров наночастицы и от ограничений, налагаемых на дипольное взаимодействие металлической частицы и полупроводниковой подложки). Как показано в работе [55], для металлической наносферы, размещенной на плоской поверхности полупроводника, можно использовать такую оценку:  $\beta \sim C_1 \cdot (r_{eff}/a)^2 \sim 10^{-3}$  (для  $a = 50$  нм), где  $C_1 = const$ ,  $r_{eff}$  – эффективная длина взаимодействия в режиме ближнего поля. Величина параметра  $\beta$  напрямую зависит от площади контакта металлической наносферы и полупроводниковой подложки и, следовательно, имеет значительный рост в случае максимального с точки зрения геометрии контакта наносферы с подложкой, т.е. погружения ее в полупроводник. Для наносфер, осажденных на реальной полупроводниковой поверхности, значение данного параметра  $\beta$  устанавливается путем подбора на соответствие экспериментальным данным: наилучшее совпадение с наблюдаемыми результатами для золотых наносфер радиусом  $a = 25$  нм, 40 нм и 50 нм, осажденных на кремниевой пластине (см. Рис. 4.2.) получается при  $\beta = 28 \times 10^{-3}$  [55] (см. Табл. 2).

Если предположить стационарные условия (т.е. постоянство во времени амплитуды плазменных колебаний), а это соответствует балансу между поглощенной энергией падающих фотонов и энергией, переданной полупроводниковой подложке, то наиболее значимый канал затухания плазменных колебаний – дипольное взаимодействие в режиме

ближнего поля (для  $R \ll \lambda$ ), выраженное скалярным потенциалом [91] с амплитудой  $D_0(\omega)$ :

$$\varphi(\vec{R}, t) = \vec{n} \cdot \vec{D}_0(\omega) \frac{\sin(\omega t)}{\varepsilon_0 R^2}. \quad (4.10)$$



**Рис. 4.2 :** *Схема эксперимента с участием фоточувствительной диодной полупроводниковой структуры, модифицированной золотыми наночастицами*

Матричный элемент дипольного взаимодействия в режиме ближнего поля для акта перехода электрона полупроводника из состояния в валентной зоне в зону проводимости, представленный в виде  $\Psi_{i(f)}(\vec{r}, t) = (2\pi)^{-3/2} \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r} - iE_{i(f)}(\vec{k})t/\hbar)$  (здесь  $i$  – первоначальное, а  $f$  – конечное состояния) вычисляется в работе [55] (см. [55], ур-е (B5)). Отсюда можно прийти к вероятности  $\delta w$  такого перехода в единицу времени:

$$\delta w = \frac{(e \cdot D_0(\omega))^2 (m_p^* m_n^*)^{3/2}}{(4\pi^3)^2 \cdot 3\hbar^5 \varepsilon^2 (m_p^* + m_n^*)} (\hbar\omega - E_g), \quad (4.11)$$

где  $D_0(\omega)$  – амплитуда дипольных поверхностных плазменных колебаний, скорректированная для случая динамического баланса энергии (через сдвиг резонанса для установившихся вынужденных и затухающих колебаний).

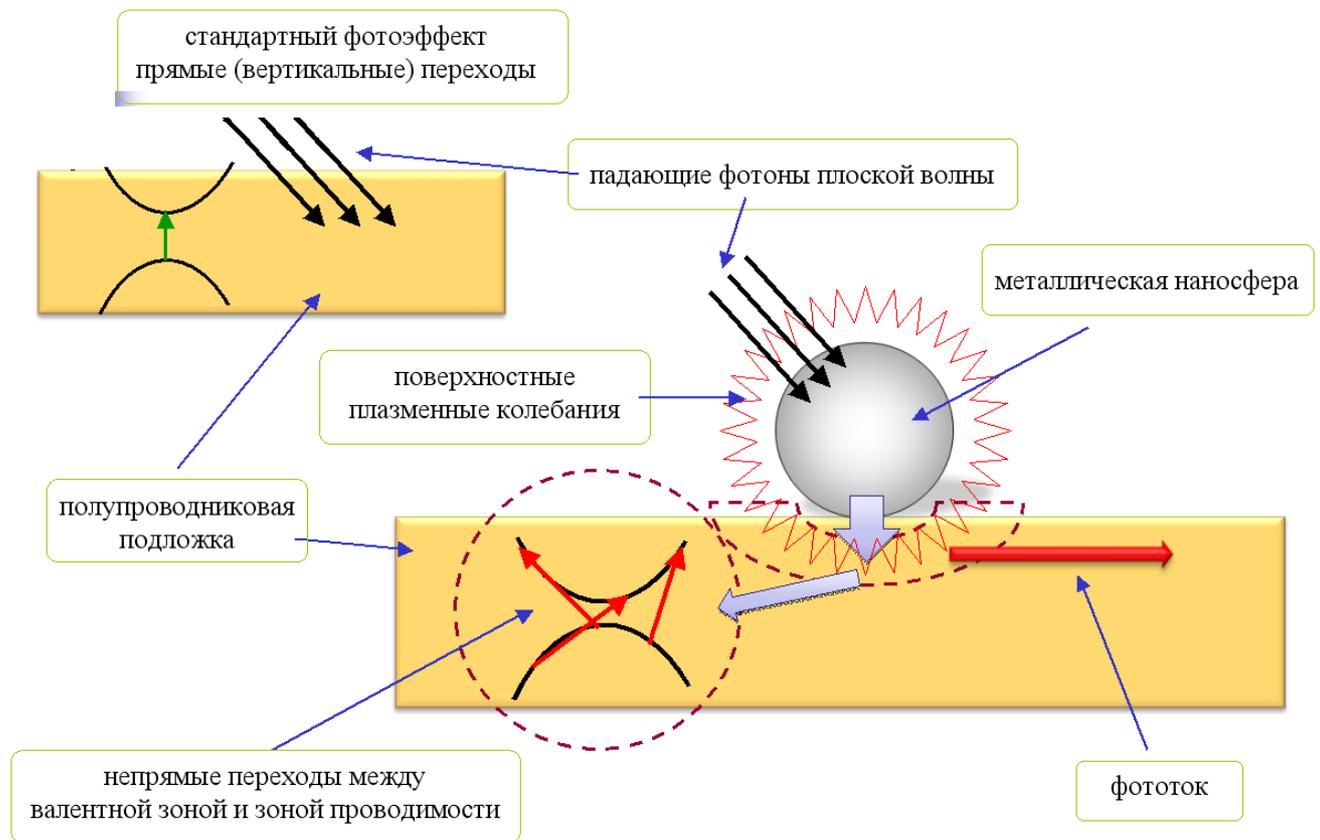
Если взять во внимание число фотонов  $N_{ph}$ , попадающих в объем  $V$  полупроводника, ( $N_{ph} = \frac{\varepsilon E_0^2 V}{8\pi\hbar\omega}$ , см. [55]) и объемную долю  $C_0$  металлических наночастиц (

$C_0 = N_m \frac{4\pi a^3}{3V}$ ,  $N_m$  – число наносфер на поверхности полупроводника), вероятность того, что энергия одиночного падающего фотона будет передана полупроводнику посредством

плазменных колебаний на поверхности металлических наносфер (с учетом величины  $\delta w$ , данной в уравнении (4.11)):

$$q_m = \beta \frac{\delta w}{N_{ph}} N_m = \frac{\beta C_0 e^2 \omega \cdot (A_f(\omega))^2 a^3 \cdot (m_p^* m_n^*)^{3/2}}{8\pi^6 \hbar^4 \varepsilon \cdot (m_p^* + m_n^*)} \cdot (\hbar\omega - E_g), \quad (4.12)$$

где  $A_f(\omega) = \frac{\omega_1^2}{\sqrt{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + (2\omega/\tau_3^{(2)})^2}}$  – амплитуда вынужденных поверхностных плазменных колебаний. Здесь величина  $1/\tau_3^{(2)}$  – коэффициент затухания поверхностных плазменных колебаний в допущении, что суммарные энергетические потери поверхностных плазмонов передаются полупроводниковой подложке.



**Рис. 4.3 :** *Схема фотоэффекта при участии металлических наночастиц ( Au ) и полупроводниковой подложки ( Si )*

Чтобы оценить эффективность взаимодействия в режиме ближнего поля, можно сначала вычислить отношение вероятности поглощения энергии в полупроводнике при посредничестве поверхностных плазмонов (в расчете на одиночный фотон, падающий на металлическую наносферу) к величине ослабления энергии в полупроводнике непосредственно.

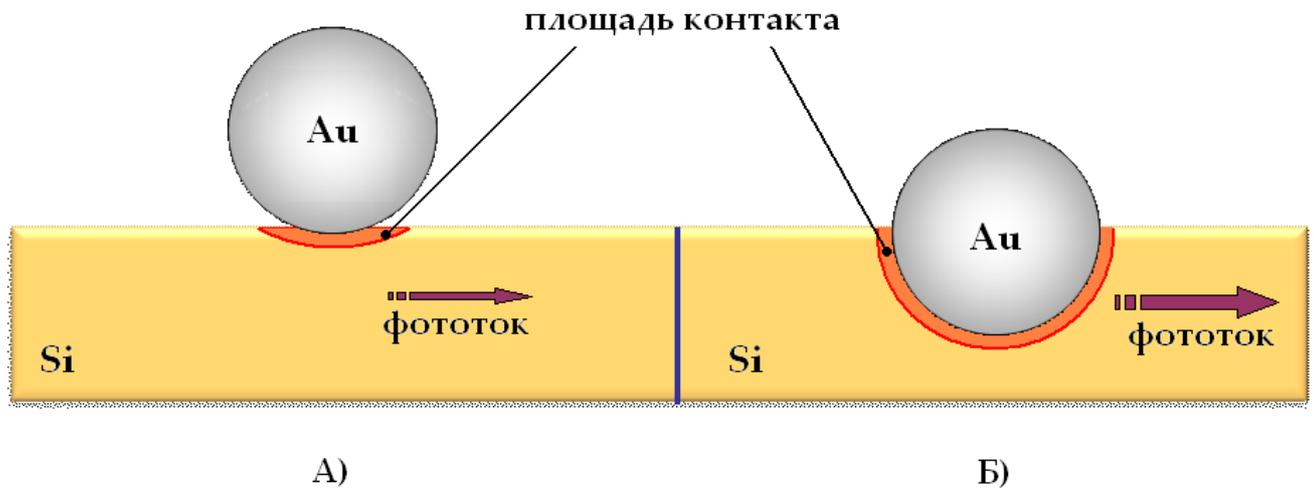
ственно при освещении его плоской волной (также в расчете на одиночный фотон). Поглощение энергии в полупроводнике в расчете на одиночный падающий фотон дается формулой для обыкновенного фотоэффекта [122]:

$$q = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^6} \frac{e^2 \cdot (\hbar\omega - E_g)^{3/2}}{\omega m_p^* \varepsilon \hbar^3} \left( \frac{m_p^* \cdot m_n^*}{m_p^* + m_n^*} \right)^{5/2}. \quad (4.13)$$

Очень большая эффективность передачи энергии в режиме ближнего поля от поверхностных плазмонов к полупроводниковой подложке – даже если эта эффективность уменьшается геометрическими факторами, т.е. с учетом величины  $\beta$  – определяется главным образом вкладом от всех межзонных переходов, которые не запрещены в данном случае, а не только от прямых (вертикальных), как в случае обыкновенного фотоэффекта, – из-за существенного изменения электронами своего квазиимпульса. На Рис. 4.3. изображена схема-сценарий передачи энергии от фотона, падающего на модифицированную наночастицами полупроводниковую диодную структуру, к полупроводниковой подложке: энергия от падающей световой волны переходит к плазменному дипольному колебанию на поверхности металлической наночастицы и тут же полностью поглощается полупроводником в режиме ближнего поля. Эти поверхностные плазменные колебания можно описать как вынужденные колебания с затуханием  $1/\tau = 1/\tau_{01} + 1/\tau_{02} + 1/\tau_1$  (см. выражение (2.73)), величина которого вызывает «красное» смещение резонансной частоты, а также уменьшение амплитуды плазменных колебаний при резонансе. В условиях установившегося процесса, т.е. при энергетическом балансе падающей энергии (эта энергия приносится фотонами) на металлические наночастицы и энергии, переносимой от плазменных колебаний к электронам в полупроводниковой подложке, можно говорить, что существует стабильное преобразование световой энергии в фототок. В этом случае описанная картина совершенно отличается от прямого преобразование энергии, идущего от поглощаемых наночастицами фотонов к электронам в обыкновенных, немодифицированных фотоэлементах. В нашей модели плазмоны взаимодействуют с зарядами субстрата через ближнеполевое бесфотонное электромагнитное дипольное взаимодействие (взаимодействие Фёрстера), с очень короткой продолжительностью и, соответственно, очень эффективное.

Возможно, что возрастание вероятности электронных переходов из-за включения всевозможных непрямых межзонных переходов в полупроводнике при посредстве поверхностных плазменных колебаний в металлических наночастицах, расположенных на полу-

проводниковой подложке, и есть причина наблюдаемого экспериментально значительного усиления поглощения света полупроводником и увеличения фототока в нем [97–100].



**Рис. 4.4.** : *Иллюстрация зависимости величины фототока в наномодифицированном полупроводнике от геометрических факторов*

Если вся описанная система находится в равновесии (т.е. существует баланс между энергией, поступающей от электромагнитной волны извне, и энергией, передаваемой полупроводниковой подложке), то мы имеем дело со стационарным решением вынуждаемого и затухающего осциллятора. Роль вынуждающей силы в этом случае играет электрическое поле падающей плоской волны, а тормозящей силой является передача энергии в режиме ближнего поля, которое описывает затухание вида  $1/\tau_3^{(2)}$  (при этом мы допускаем, что преобладает именно этот канал рассеяния энергии). Возникающий в итоге резонанс происходит при меньшей частоте («красный сдвиг» резонанса) одновременно с уменьшением амплитуды  $D_0(\omega)$  поверхностных плазменных колебаний, которая, следовательно, определяется величиной  $A_f(\omega)$ . Пиковое значение такого сдвинутого резонанса мы получим при частоте  $\omega_m = \omega_1 \sqrt{1 - 2/(\omega_1 \tau_3^{(2)})^2}$ . Этот сдвиг пропорционален радиусу металлической наносферы  $a$  (величина смещения резонансной частоты уменьшается для более «мелких» наночастиц), что соответствует экспериментальным данным [105]. Еще раз следует отметить, что для затухания вида  $1/\tau_1^{(2)}$  эта зависимость сдвига резонансной частоты прямо противоположна – резонансный сдвиг растет с уменьшением радиуса  $a$  наносферы.

### Сравнение с экспериментом

Оценим величину фототока в случае металлически модифицированной поверхности полупроводника относительно обыкновенного фотоэффекта. Обозначим фототок при обычном фотоэффекте как  $I$ , а фототок в случае модифицированной полупроводниковой поверхности как  $I_m$ . Величина такого фототока оценивается выражением:

$$I_m = |e| N_{ph} (q + q_m) \cdot A,$$

где  $N_{ph}$  – число падающих фотонов;  $q$  – вероятность поглощения одного фотона при обычном фотоэффекте (ф-ла (3.68));  $q_m$  – вероятность поглощения одного фотона в присутствии металлической наносферы (ф-ла (3.67));  $A$  – коэффициент усиления:

$$A = \frac{\tau_f^n}{t_n} + \frac{\tau_f^p}{t_p},$$

где  $\tau_f^{n(p)}$  – время аннигиляции носителей заряда обоих знаков,  $t_{n(p)}$  – время, за которое носители заряда «пробегают» расстояние между электродами.

С учетом всего вышеизложенного, можно получить полуэмпирическую формулу для отношения величин фототоков  $I_m(\omega)/I(\omega)$ , где  $I_m$  – фототок в полупроводнике, модифицированном металлическими наночастицами,  $I$  – фототок в полупроводнике без какой-либо модификации,  $\omega$  – частота падающего на полупроводник света (см. [123]):

$$\frac{I_m(\omega)}{I(\omega)} \approx 1 + 7.95 \cdot 10^5 \frac{4\pi a^3 \beta n_s}{3H \cdot \omega_1} \frac{m_p^*}{m_n^*} \frac{(2a)^3 \omega}{\sqrt{\frac{\omega}{\omega_1} - \frac{E_g}{\hbar\omega_1}}} \cdot \frac{\left( \sqrt{\frac{\hbar\omega_1^2}{\omega} \left( \frac{m_n^*}{m_e} + \frac{m_p^*}{m_e} \right)} \right)^3}{\left( \frac{\omega^2}{\omega_1^2} - 1 \right)^2 + \frac{4\omega^2}{(\tau_3^{(2)} \omega_1^2)^2}},$$

где  $H$  – толщина полупроводникового слоя;  $n_s$  – поверхностная плотность наночастиц на полупроводниковой подложке (обычно  $n_s \sim 10^8/\text{см}^2$ , а толщина фотоактивного слоя полупроводника  $H$  – несколько нм).

Результат расчета отношения  $I_m/I$  фототоков ( $I_m$  – для случая золотых наносфер различных радиусов) представлен в таблице Табл. 4.2.. При этом следует отметить, что максимуму отношения токов в Табл. 4.2. соответствует частота падающей световой волны, обозначенная как  $\omega_{\max}$ .

Таблица 4.2

Сравнение расчетных и экспериментальных данных по соотношению  $I_m/I$  фототоков для случая немодифицированной ( $I$ ) и модифицированной ( $I_m$ ) золотыми наночастицами кремниевой подложки

| $a$ , нм | $n_s, \times 10^8/\text{см}^2$ | $\omega_{\max}$ (теор.), эВ | $\hbar\omega_{\max}$ (эксп.), эВ | $I_m/I(\omega_{\max})$ |
|----------|--------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|------------------------|
| 25       | 6,6                            | 2,71                        | 2,70                             | 1,75                   |
| 40       | 1,6                            | 2,58                        | 2,48                             | 1,90                   |
| 50       | 0,8                            | 2,09                        | 2,25                             | 1,55                   |

(здесь:  $\hbar\omega_1 = 2,72$  эВ, для кремния:  $m_n^* = 0,98 m_e$ ,  $m_p^* = 0,52 m_e$ ,  $E_g = 1,14$  эВ,  $\epsilon = 12$ )

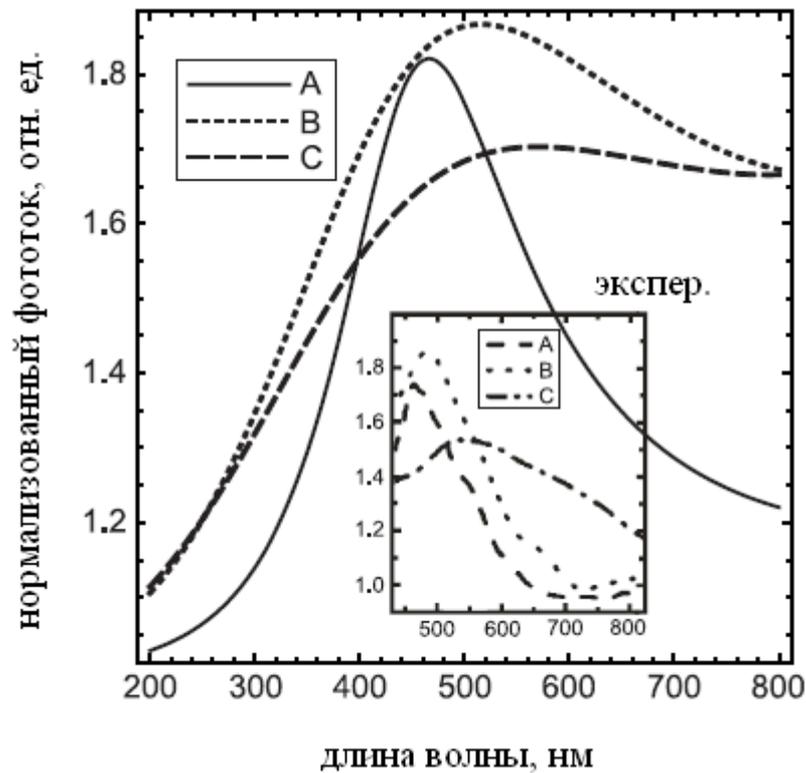


Рис. 4.5. : Сравнение расчетных и экспериментальных значений нормализованного фототока  $I_m/I = f(\lambda)$ : золотые наносферы разного радиуса, осажденные на фотоактивном Si-слое (параметры для случаев A, B и C приведены в Табл.3)

Таблица 4.3

Параметры для расчетов и проведения эксперимента (см. Рис. 4.5)

| вариант  | радиус $a$ , нм | конц. ч-ц $n_s$ , $\times 10^8/\text{см}^2$ | толщина слоя,<br>мкм |
|----------|-----------------|---|----------------------|
| <b>A</b> | 19              | 6,6   | 55                   |
| <b>B</b> | 40              | 1,6   | 55                   |
| <b>C</b> | 50              | 0,8   | 55                   |

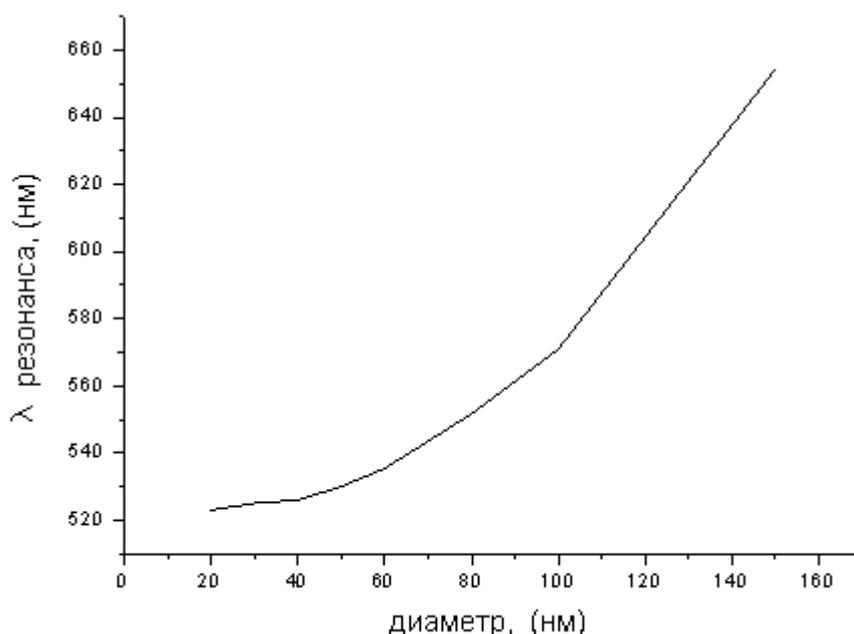
Как видно из приведенных в Табл. 4.2. и рис. 4.5. экспериментальных данных, опубликованных в 2005 г. [105], золотые наночастицы разных размеров, размещенные на кремниевой подложке, вызывали заметное усиление фототока (рост от 1,5 до 2 раз) по сравнению с таким же контрольным полупроводником без наночастиц. Наибольшее усиление фототока вызвали осажденные на полупроводниковый слой золотые наносферы радиусом  $a = 40$  нм: соотношение токов  $I_m/I = 1,9$ . Сравнение положения резонансных пиков поглощения говорит о хорошем совпадении теоретических и экспериментальных данных: для  $Au$  наночастиц радиусом 25 нм наблюдается практически полное совпадение результатов, а для более крупных частиц – радиусами 40 нм и 50 нм рассогласование резонансных частот не превышает 4% и 7% соответственно.

## 4.2. О возможности создания высокоэффективных фотоячеек

Представленный анализ плазменных колебаний в металлических наночастицах был проведен в рамках метода хаотических фаз (метод RPA), примененным к коллективным флуктуациям в больших металлических наносферах – тут рассматриваются два типа плазменных колебаний – поверхностные и объемные. В рамках данного приближения выяснилось, что собственные частоты поверхностных плазмонных мод независимы от радиуса сферы, и это согласуется с классической частотой Ми для дипольных поверхностных колебаний. Кроме того, выяснено, что объемные моды индуцируют поверхностные моды, и частоты этих объемно-индуцированных поверхностных колебаний зависят от радиуса металлической наносферы подобно собственным частотам объемных плазмонов (см. Приложение А, дисперсионное соотношение:  $\omega_{nl}^2 = \omega_p^2 \cdot (1 + X_{nl}^2 / (k_{TF} a^2))$ ,  $X_{nl}$  – узлы  $l$ -й сферической функции Бесселя). Электромагнитная реакция металлической наносферы состоит из обоих типов резонансов – поверхностного и объемного. Однако нужно подчеркнуть, что возбуждение объемных мод ограничивается размерами данной системы – ее наномасштабностью, что приводит к почти однородным электромагнитным волновым полям для резонансных длин волн (режим дипольной аппроксимации, резонансные длины волн порядка 500 нм). Это однородное динамическое электрическое поле в непосредственной близости от металлической наносферы возбуждает только поверхностные плазмоны, но не объемные моды. Следовательно, можно сделать вывод о том, что экспериментально наблюдаемая значительная зависимость резонансных электромагнитных частот связана с более сложными явлениями, нежели существование размернозависимых объемных мод.

Смещение резонансной частоты (в частности для Ми-подобных дипольных колебаний) для ультрамалых кластеров (с радиусом  $a \leq 3$  нм) были проанализированы с учетом различных квантовых эффектов в рамках моделей «микроскопического» типа: главным образом это TDLDA-модели [13, 34, 72, 73], а также в рамках иных полуклассических приближений [34]. Во всех этих исследованиях указано, что главной причиной экспериментально наблюдаемого «красного» смещения частоты Ми есть квантовый *spill-out*-эффект [10, 37]: уменьшение плотности электронов можно учесть множителем вида  $\sqrt{1 - \Delta N / N_e}$ , где  $N_e$  – число электронов в металлической наносфере,  $\Delta N$  – число электронов, оказавшихся за геометрическими пределами наносферы. Вот эту величину –  $\Delta N$  (т.е. количество электронов, выброшенных за пределы ионной решетки наночастицы) – разные

исследователи рассматривают по-разному [34, 72, 73]. «Красное» смещение резонансной частоты, описанное таким образом, получается несущественным при сравнении с экспериментальными данными [34, 72, 75] даже для малых и ультра-малых кластеров, и полностью не соответствует экспериментально наблюдаемым резонансным частотам поверхностных плазменных колебаний для наносфер с радиусом  $a > 10$  нм [13, 34, 67]: для наносфер такого размера («больших» наносфер) резонансное красное смещение поверхностных плазменных колебаний резко возрастает при увеличении радиуса наносферы [35, 47] (см. Рис. 4.6.).



**Рис. 4.6. :** Зависимость положения пика (центра) резонанса поверхностных плазменных колебаний от диаметра золотых наносфер (данные эксперимента, см. [35])

Заметим, что этот вклад в «красное» смещение резонанса, имеющий большое значение в случае особо малых кластеров, был также достигнут благодаря затуханию плазмонов на парах «частица—дырка» (затухание по Ландау) [43, 75], которое улучшило совпадение с экспериментом, но только для ультра-малых кластеров [96].

Все известные явления, играющие важную роль для особо мелких металлических кластеров – квантовый эффект “*spill-out*”, затухание по Ландау и взаимодействие с ионными возбуждениями (за рамками модели «желе») – для «больших» наносфер незначительны либо ничтожны, и с точки зрения эксперимента они совсем не проявляют себя «на сдвиге» резонанса [35, 47].

В настоящей работе показано, и это подтверждается независимыми экспериментами, что зависящее от радиуса металлической наносферы смещение резонансной частоты, которое ясно проявляется для наносфер радиуса  $a > 10$  нм, связано с другим фактором – радиационным (Лоренцевым) трением. Вызванный затуханием колебаний смещение резонанса зависит от коэффициента затухания, который пропорционален радиусу металлической наносферы. Были проанализированы различные каналы затухания поверхностных плазмонов. Включение сюда потерь на излучение из-за Лоренцева трения колеблющихся электронов дает удовлетворительное объяснение наблюдаемому «поведению» резонанса плазменных колебаний в металлических наносферах с радиусом  $a > 10$  нм. Большинство эффективных каналов для затухания поверхностных плазменных колебаний вытекает из дипольного взаимодействия в режиме ближнего поля поверхностных дипольных плазмонов с полупроводниковой подложкой, на которой расположены металлические наносферы [47], – к примеру, в наномодифицированных диодных системах [35, 67].

В силу наномасштабности таких объектов – речь идет о металлических ( $Au$ ,  $Ag$ ,  $Cu$ ) наносферах – для такого рода взаимодействия закон сохранения квазимпульса электрона не соблюдается, что приводит к значительному росту вероятности межзонных переходов (потому что все не прямые переходы электронов между валентной зоной и зоной проводимости в полупроводниковой подложке должны быть учтены; работает лишь закон сохранения энергии). Это также согласуется с экспериментальными данными, которые свидетельствуют о значительном росте эффективности передачи энергии фотонов, падающих извне на металлические наносферы, от этих наносфер к полупроводниковой подложке.

Чтобы учесть затухание поверхностных плазмонов, в полуклассические РПА-уравнения для флуктуаций электронной локальной плотности можно ввести феноменологический фактор затухания  $\tau$  (период затухания). Поскольку форма результирующих уравнений имеет вид затухающих колебаний, такое затухание вызывает «красное» смещение резонансной частоты:  $\omega' = \sqrt{\omega^2 - 1/\tau^2}$ . Для вынужденных и затухающих стационарных колебаний «красное» смещение резонанса наблюдается при частоте  $\omega_m = \sqrt{\omega^2 - 2/\tau^2}$ : такое смещение частоты зависит от радиуса металлической наносферы, поскольку величина  $\tau$  сама зависит от радиуса наносферы.

Процесс передачи электромагнитной энергии от металлических наносфер к окружающему их полупроводнику осуществляется посредством поверхностных плаз-

монов, и процесс этот может быть столь эффективным, что может вызвать чрезмерное затухание плазменных колебаний. Тем не менее, для осажденных на полупроводниковую поверхность металлических наносфер, даже малая часть канала (затухания) в ближнем поле ( $\sim (r_{eff}/a)^2 \sim 10^{-3}$  (для  $a = 50$  нм),  $r_{eff}$  – эффективный радиус взаимодействия ближнего поля) вызывает сильное затухание плазменных колебаний. Если металлические наносферы поместить внутрь полупроводниковой среды, то вся система плазмонов перейдет в режим сильного затухания ( $\omega_1 \tau \geq 1$ ).

В случае незначительного контакта металлических наносфер с полупроводниковой подложкой или если эти наночастицы окажутся вообще вне полупроводниковой среды, то благодаря излучению в режиме дальнего поля или рассеянию электронов произойдет значительное ослабление плазменных колебаний. Затухание, вызванное излучением, будет пропорционально третьей степени радиуса наносферы ( $1/\tau \sim a^3$ ), причем такая зависимость будет наблюдаться как в режиме дальнего, так и в режиме ближнего поля. Затухание плазменных колебаний, вызванное эффектами рассеяния, будет обратно пропорционально радиусу наносферы:  $1/\tau \sim 1/a$ . Для относительно больших наносфер ( $a > 10$  нм) будет преобладать излучательный канал рассеяния энергии плазменных колебаний [87, 92].

Это усиление фототока, о котором сообщалось, происходящее благодаря плазмонным концентраторам (слой металлических наночастиц на активной полупроводниковой поверхности с планарной плотностью  $n_s \sim 10^8 - 10^{10}/\text{см}^2$ ) [47], например, вплоть до 20-кратного возрастания фототока в структуре *Ag-Si* [64–66] указывают на ту значительную роль, которую играет передача электромагнитной энергии в режиме ближнего поля для металлических наносфер радиуса  $a > 10$  нм. И другие экспериментальные наблюдения также подтверждают значительную роль плазменных колебаний в процессах поглощения света в полупроводниковых диодных системах, например, 9-кратный рост фототока в *Si*-диодах, модифицированных *Ag*-наночастицами эллипсоидальной формы, 5-кратный рост фототока (*Au*-наночастицы), 14-кратный рост фототока (*Cu*-наночастицы) [68, 69].

Анализ теоретических и экспериментальных данных касательно модификации полупроводниковых подложек металлическими наночастицами показал, что при «прочих равных условиях» максимальной эффективности взаимодействия между металлическими наночастицами и окружающим их полупроводником можно достичь, если создать условия для полного погружения металлической наночастицы в полупроводниковую подложку. Это условие равносильно максимизации геометрического фактора  $\beta$ . Но поскольку

погружение металлической наночастицы в полупроводник связано с разрушением достаточно сильных ковалентных связей составляющих их атомов, то технологическая реализация такого «полного погружения» наночастиц в полупроводник представляется затруднительной. Поэтому одним из возможных путей развития нанотехнологии, имеющей целью создание высокоэффективных фотоячеек, предлагается использование в качестве полупроводниковой подложки слоя пористого кремния (см. [129, 130]). Пористый кремний – материал, полученный на кремниевой подложке в результате анодного травления в плавиковой (фтористоводородной) кислоте  $HF$ , – имеет большой потенциал применения в кремниевых оптоэлектронных устройствах. Образующийся пористый слой состоит из нитевидных наноразмерных кремниевых структур, пористость которых регулируется в процессе образования этого слоя. Некоторые технологические приемы (изменение электрохимических параметров на стадии травления) позволяют создавать участки с различной пористостью и толщиной образующегося слоя. Указанные свойства этого полупроводникового материала дают основание автору предполагать, что именно пористый кремний может быть тем полупроводниковым материалом, модификация которого металлическими наночастицами даст возможность увеличить эффективность взаимодействия плазмонов, возбужденных в наночастицах, с электронной системой полупроводника.

## Раздел 5

### Обсуждение результатов диссертации и выводы

В настоящей диссертации с помощью приближения «хаотических фаз» (метод RPA) проведен теоретический анализ плазменных колебаний, возникающих в наночастицах сферической формы «средних» размеров (радиус частиц  $a \approx 10 \dots 120$  нм). Этот метод был разработан в середине прошлого века Д. Бомом и Д. Пайнсом, с помощью которого ими было предсказано существование плазменных колебаний в электронном газе в простых (объемных) металлах.

Используя модель «желе» и введя оператор плотности числа электронов, было определено уравнение для этого оператора. Произведя усреднения по всем состояниям и произведя соответствующие аппроксимации в рамках метода RPA, были получены уравнения, описывающие объемные и поверхностные плазменные колебания. Получен спектр плазменных колебаний как для поверхностных, так и для объемных плазмонов в металлических наносферах, а также было установлена асимметричность взаимодействия поверхностных и объемных плазменных мод: объемные плазменные колебания в наночастицах могут вызвать плазменные колебания на ее поверхности, но не наоборот.

Далее, полученные уравнения, описывающие плазменные колебания, были обобщены на случай наличия внешнего однородного переменного электрического поля. Установлено, что внешнее однородное переменное электрическое поле может возбуждать только поверхностные плазмоны дипольного типа.

Проинтегрировав обе части уравнения, описывающие дипольные поверхностные колебания, по объему наносферы, можно получить уравнение, описывающее зависимость дипольного момента частицы от времени. Меняющийся со временем диполь излучает электромагнитную волну и теряет свою энергию, а это означает, что на него действует сила трения Лоренца. Учтя эту силу в уравнении для дипольного момента, получаем уравнение, в котором существуют не только традиционные каналы затухания (за счет взаимодействия плазменных колебаний с ионной подрешеткой наносферы и с ее поверхностью), но и излучательный канал затухания плазмонов – за счет излучения плазмоном электромагнитной волны. Общее затухание дипольных плазменных колебаний оказывает-

ся сильно зависящим от размеров металлической наносферы: при взаимодействии плазмона с поверхностью затухание  $\sim 1/\alpha$ , а затухание, связанное с излучением плазмона  $\sim \alpha^3$ .

Были проведены расчеты резонансных частот плазменных колебаний с учетом излучательных и неизлучательных каналов затухания плазмонов для золотых и серебряных наносфер разных диаметров, погруженных в диэлектрик, и полученные результаты сравнивались с экспериментальными данными для аналогичных частиц: спектры экстинкции для золотых и серебряных наносфер, находящихся в диэлектрике с  $n = 2$  показали хорошее качественное и количественное согласие с теоретическими расчетами (см. Рис. 3.1. – 3.4., Табл. 3.2 и Табл. 3.3.).

В Разделе 2 показано, что существует критическое значение радиуса металлической наносферы, при котором суммарное затухание принимает минимальное значение – оптимальный радиус наносферы  $a_0$ . При радиусах наночастиц, меньших, чем  $a_0$  ( $a < a_0$ ) затухание растет с уменьшением радиуса наносферы, а при радиусах  $a > a_0$  затухание плазменных колебаний, наоборот, растет с увеличением размера наночастицы. Эти факты подтверждаются расчетами других авторов и на экспериментах по резонансному поглощению наносферами благородных металлов, при этом согласие с экспериментом является не только качественным, но и количественным.

Если металлические наночастицы находятся в диэлектрике, и при этом их общий объем много меньше объема диэлектрика, расположены эти частицы в диэлектрике хаотически, то к диэлектрической проницаемости диэлектрика добавляется слагаемое (см. ф-лу (3.27)), которое описывает поглощение падающих на диэлектрик электромагнитных волн металлическими наночастицами. При этом частоты резонансного поглощения оказываются существенно зависящими от размеров наночастиц. Например, если в стекле находятся золотые наночастицы, то, как показывают расчеты, собственные частоты плазменных поверхностных колебаний будут одного порядка с частотами видимого света. Поэтому, меняя размеры наночастиц, можно изменять цвет стекла, что подтверждается на эксперименте.

Цепочка, составленная из металлических наночастиц сферической формы, находящихся на определенном расстоянии  $d$  друг от друга ( $d > 2a$ ), может служить в качестве плазменного (т.е. дипольного) волновода. Ранее было показано, что плазменные волны в бесконечной цепочке из наночастиц возникают следующим образом: если в какой-либо частице цепочки возникают дипольные колебания, то они излучают электромагнитные волны, которые поглощаются соседними частицами цепочки, и в этих случаях возникают дипольные колебания. Таким образом, плазменные колебания распространяются вдоль цепочки, т.е. возникает плазменная волна. Т.к. расстояние между частицами считается ма-

лым по сравнению с длиной электромагнитной волны, излучаемой частицей, то при взаимодействии между частицами учитывается только ближнее поле. Показано, что в рассматриваемой цепочке возникают поперечные и продольные плазменные волны. Однако расчетное затухание рассматриваемых волн оказывается достаточно большим. Эксперименты же показывают, что при определенных параметрах цепочки и определенных длинах волн распространяющиеся вдоль наночепочки плазменные волны оказываются слабозатухающими. В Разделе 3 было учтено запаздывание поглощенной частицей электромагнитных волн, излучаемых другими частицами, что дало возможность не только получить дисперсионное соотношение для частот плазменных волн (это было получено другими авторами ранее), но и получить добавку к затуханию, которая оказалась противоположного знака относительно других слагаемых, входящих в затухание. Оказалось, что при определенных параметрах цепочки (напр., параметр  $d_{\max}$ ) и длинах волн затухание электромагнитного сигнала вдоль такого наномасштабного волновода может оказаться очень малым. Эти параметры были определены для золотых сферических наночастиц: они почти не отличаются от этих же параметров, определенных из эксперимента.

В Разделе 4 рассматривалось влияние металлических наночастиц на фотоэлектрические свойства полупроводника. При этом предполагалось, что эти частицы находятся в поле падающей электромагнитной волны. Если размеры наночастицы много меньше длины падающей волны, то можно считать, что наночастица находится в однородном переменном электрическом поле. И это поле вызывает в частице вынужденные поверхностные дипольные плазменные колебания, амплитуда которых становится максимальной при резонансных частотах. Эти плазменные колебания излучают ЭМ волны, которые тут же поглощаются окружающим частицу полупроводником, и в нем возникают электрон-дырочные пары. Ближнее поле излучаемой наночастицей представляет собой электрическое поле диполя наночастицы, и поэтому тесно связано с этой частицей. Это приводит к тому, что при поглощении рассматриваемого электрического поля должен выполняться только закон сохранения энергии. Поэтому при переходе электрона полупроводника из валентной зоны в зону проводимости возможны не только прямые переходы, но и не прямые. Следовательно, почти вся энергия ЭМ волны, которая излучается металлической наночастицей, тут же поглощается полупроводником. Это подтверждается на эксперименте.

Так как вероятность рассматриваемых в полупроводнике переходов пропорциональна квадрату амплитуды излучаемой ЭМ волны, то возникающий в полупроводнике фототок также будет максимальным при резонансных частотах. И этот вывод тоже подтверждается на эксперименте. При этом совпадение теории с экспериментом является не

только качественным, но и количественным. Однако величина рассчитанного фототока оказывается значительно больше экспериментального. Это можно объяснить тем, что фототок пропорционален отношению объема, занимаемого всеми сферическими наночастицами к объему всего полупроводника. Это означает, что только незначительная доля объема наночастиц находилась внутри полупроводника. Из данных рассуждений следует, что для роста фототока металлические наночастицы надо помещать внутри полупроводника, а не на его поверхности.

### ВЫВОДЫ :

1. При построении уравнений, описывающих плазменные колебания в металлических наночастицах (простые металлы) размерами порядка 10...120 нм, целесообразно использовать метод RPA, позволяющий находить точные аналитические решения для соответствующих дифференциальных уравнений. Определенный вклад в развитие этого подхода был сделан во втором разделе.
2. Используя RPA-метод исследования, был получен спектр плазменных колебаний – как поверхностных, так и объемных – в металлических наночастицах размерами порядка 10...120 нм, находящихся в неметаллических твердых телах, при наличии внешнего переменного электрического поля и с учетом различных каналов затухания плазменных колебаний. При этом установлено, что внешнее однородное переменное электрическое поле взаимодействует только с поверхностными дипольными плазменными колебаниями.
3. Впервые выявлен важный канал затухания плазменных колебаний в металлических наночастицах через Лоренцевское излучательное трение. Показано, что затухание этих колебаний существенно зависит от диаметра металлических наносфер.
4. Впервые установлено, что для металлических наночастиц сферической формы существует оптимальный радиус наносферы  $a_0$ , при котором затухание плазменных колебаний минимально.
5. Описано распространение плазменных колебаний вдоль одномерного массива металлических наночастиц в диэлектрике. В такой цепочке из наночастиц возникают поперечные и продольные плазменные волны. Впервые показано, что при опреде-

ленных параметрах этой цепочки в ней могут возникнуть незатухающие нелинейные волны.

6. Найдены условия значительного роста фототока в наномодифицированных полупроводниковых материалах.
7. Установленные особенности плазменных колебаний в металлических наночастицах, внедренных в неметаллические твердые тела, могут быть использованы при разработке технологии создания инновационных твердотельных материалов, модифицированных металлическими наночастицами.
8. Полученные в работе результаты о распространении плазменных колебаний вдоль одномерного массива металлических наночастиц в неметаллических твердых телах могут послужить основой для разработки новых высокоэффективных наномасштабных устройств для передачи сигналов на субмикронные расстояния (наномасштабные волноводы), а также создания более высокоэффективных фотоэлементов и светоизлучающих диодов.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Аналитическое решение РРА-уравнений для плазменных колебаний в металлических наносферах

Решение уравнения (2.9) будем искать в виде:

$$\delta\rho(\vec{r}, t) = \begin{cases} \delta\rho_1(\vec{r}, t); n_{pu}(r < a) \\ \delta\rho_2(\vec{r}, t); n_{pu}(r \geq a) \end{cases}, \quad (\text{A.1})$$

а это означает, что уравнению (2.9) соответствует система двух уравнений:

$$\begin{cases} \text{при } r < a: & \frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\rho_1(\vec{r}, t) = \frac{v_F^2}{3} \cdot \vec{\nabla}^2 \delta\rho_1(\vec{r}, t) + \omega_p^2 \delta\rho_1(\vec{r}, t) \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

)

$$\begin{cases} \text{при } r \geq a: \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta\rho_2(\vec{r}, t) = & -\frac{2}{3m} \vec{\nabla} \cdot \left\{ \left[ \frac{3\varepsilon_F}{5} n_e + \varepsilon_F \cdot \delta\rho_2(\vec{r}, t) \right] \frac{\vec{r}}{r} \delta(a + \Delta a - r) \right\} - \\ & - \left\{ \frac{2\varepsilon_F}{3m} \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{\nabla} \delta\rho_2(\vec{r}, t) + \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{\nabla} \int \frac{d^3 r_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} \cdot [\Theta(a - r) \delta\rho_1(\vec{r}_1, t) + \Theta(r - a) \delta\rho_2(\vec{r}_2, t)] \right\} \delta(a + \Delta a - r) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

здесь  $\Delta a \rightarrow 0$ .

Уравнение (A.2) описывает поведение электронов, находящихся внутри наночастицы, а уравнение (A.3) описывает поведение электронов, вышедших из частицы и находящихся на ее внешней поверхности. Определив из этих уравнений  $\delta\rho(\vec{r}, t)$ , можно найти плотность электронного газа в металлической наносфере:

$$\rho(\vec{r}, t) = n_e \cdot \Theta(a - r) + \delta\rho(\vec{r}, t) = \begin{cases} n_e + \delta\rho_1(\vec{r}, t); n_{pu}(r < a) \\ \delta\rho_2(\vec{r}, t); n_{pu}(r \geq a) \end{cases}. \quad (\text{A.4})$$

Предположим, что при  $t < 0$  электронный газ находился в равновесном состоянии. В момент  $t = 0$  произошло мгновенное,  $\delta$ -образное возмущение системы, например, возник и мгновенно исчез избыточный заряд или возникло и мгновенно исчезло внешнее электрическое поле [52, 53]. В результате такого возмущения электронная плазма выходит из равновесия, что приводит к возникновению колебаний плотности электрического заряда, т.е. возникают плазменные колебания. Поэтому к уравнениям (A.2) и (A.3) следует добавить следующие начальные условия:

- 1) функция  $\delta\rho(\vec{r}, t)$  не должна зависеть от времени при  $t \leq 0$  и должна быть сферически симметричной;
- 2) функция  $\delta\rho(\vec{r}, t) < \infty$  при  $t \rightarrow \infty$ .

Исходя из данных начальных условий, решение уравнений (A.2) и (A.3) следует искать в виде:

- $\delta\rho_1(\vec{r}, t) = n_e \cdot (f_1(r) + F(\vec{r}, t))$  при  $r < a$ ;
- $\delta\rho_2(\vec{r}, t) = \sigma(\Omega, t) \cdot \delta(r + \Delta a - a) + n_e f_2(r)$  при  $r > a$  и  $\Delta a \rightarrow 0$ ;

Здесь функции  $F(\vec{r}, t)$  и  $\sigma(\Omega, t)$  удовлетворяют начальным условиям:

$$\begin{aligned} 1) F(\vec{r}, t)|_{t \leq 0} = 0; & \quad 2) \sigma(\Omega, t)|_{t \leq 0} = 0. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Функции  $f_1(r)$  и  $f_2(r)$  являются сферически симметричными, а величина  $\Omega = (\theta, \varphi)$  определяет направляющие углы вектора  $\vec{r}$ .

К данным начальным условиям необходимо также добавить граничные условия:

$$\begin{aligned} 1) f_1(r)|_{r=0} < \infty; \\ 2) (1 + f_1(r))|_{r=a} = f_2(r)|_{r=a}, \\ 3) F(\vec{r}, t)|_{r=0} < \infty, \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

$$4) F(\vec{r}, t)|_{r=a} = 0, \quad (\text{A.8})$$

и условие электронейтральности системы:  $\int \rho(\vec{r}, t) \cdot d^3r = N_e$ . Тогда решение системы уравнений (A.2) и (A.3) при  $t > 0$  будет иметь вид (см. ниже уравнения (2.53) и (2.56)):

$$f_1(\vec{r}) = -\frac{k_{TF} a + 1}{2k_{TF} r} \cdot \frac{1 - \exp(-2k_{TF} r)}{\exp(k_{TF}(a - r))}, \quad \text{при } r < a$$

$$f_2(\vec{r}) = \left[ k_{TF} a - \frac{k_{TF} a + 1}{2} \cdot (1 - \exp(-2k_{TF} a)) \right] \cdot \frac{\exp(-k_{TF}(r - a))}{k_{TF} r}, \quad \text{при } r \geq a \quad (\text{A.9})$$

$$F(\vec{r}, t) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=1}^{\infty} A_{lm} \cdot j_l(k_{nl} r) \cdot Y_{lm}(\Omega) \sin(\omega_{nl} t) \quad (\text{A.10})$$

$$\sigma(\Omega, t) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{B_{lm}}{a^2} Y_{lm}(\Omega) \sin(\omega_{0l} t) + \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_{lm} (l+1) \omega_p^2}{l \omega_p^2 - (2l+1) \omega_{nl}^2} \cdot Y_{lm}(\Omega) n_e \int_0^a \frac{r_1^{l+2} dr_1}{a^{l+2}} j_l(k_{nl} r_1) \sin(\omega_{nl} t). \quad (\text{A.11})$$

Здесь:

$j_l(\xi) = I_{n+1/2}(\xi) \cdot \sqrt{\pi/\xi}$  – сферическая функция Бесселя;

$Y_{lm}(\Omega)$  – сферическая функция;

$k_{TF} = \sqrt{\frac{6\pi \cdot n_e e^2}{\varepsilon_F}} = \sqrt{\frac{3\omega_p^2}{v_F^2}}$  – обратный радиус Томаса-Ферми;

$X_{nl}$  – корни функции  $j_l(\xi)$ ;  $k_{nl} = X_{nl}/a$ ;

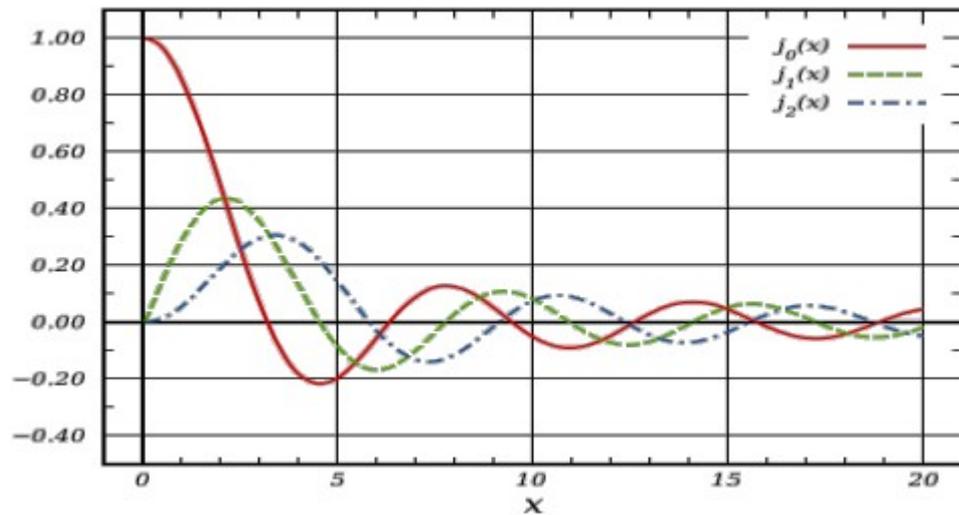
$\omega_{nl}$  – частоты собственных плазменных колебаний, возникающих внутри металлической наносферы (объемные плазменные колебания):

$$\omega_{nl} = \omega_p \sqrt{1 + \frac{X_{nl}^2}{k_{TF}^2 a^2}}; \quad (\text{A.12})$$

$\omega_{0l}$  – частоты собственных плазменных колебаний, возникающих на поверхности металлической наносферы (поверхностные плазменные колебания):

$$\omega_{0l} = \omega_p \cdot \sqrt{l/(2l+1)}. \quad (\text{A.13})$$

Произвольные постоянные  $A_{lm}$  и  $B_{lm}$  определяются из условий задачи.



**Рис. А.1. :** Сферические Бесселевы функции

Таким образом, неравновесная плотность электронного газа, согласно (А.8), может быть представлена в виде такой суммы:

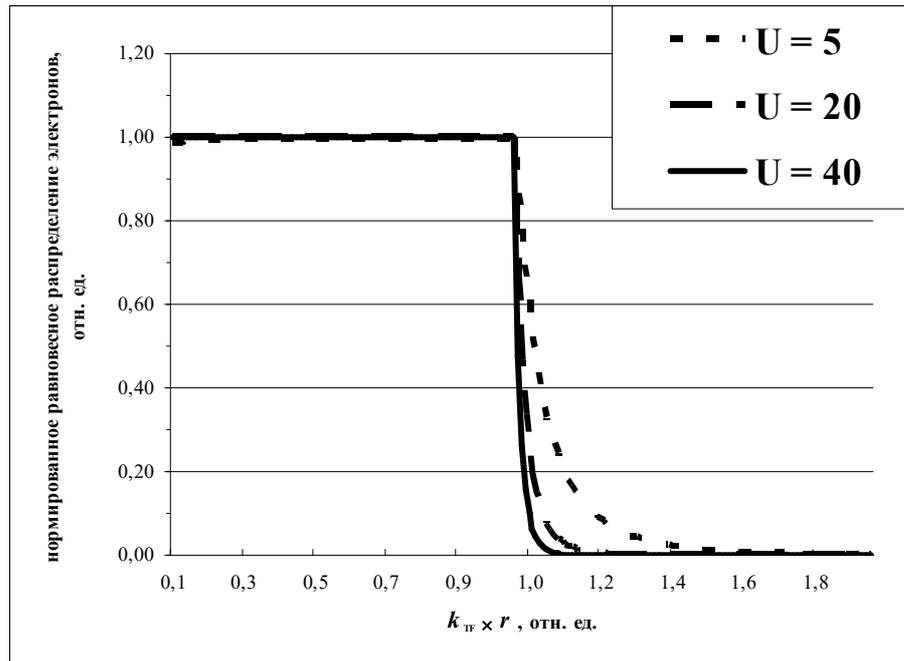
$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_0(r) + \rho_1(\vec{r}, t), \quad (\text{A.14})$$

где:

$$\rho_0(r) = \begin{cases} n_e \cdot (1 + f_1(r)); n_{pu}(r < a) \\ n_e \cdot f_2(r); n_{pu}(r > a) \end{cases}; \quad (\text{A.15})$$

$$\rho_1(\vec{r}, t) = \begin{cases} n_e \cdot F(\vec{r}, t); n_{pu}(r < a) \\ \sigma(\Omega, t) \cdot \delta(a + \Delta a' - r); n_{pu}(r \geq a); \Delta a' \rightarrow 0 \end{cases}. \quad (\text{A.16})$$

Здесь  $\rho_0(r)$  представляет собой равновесное распределение электронов в металлической наносфере. Графики данной функции представлены на Рис.А.2 для разных значений величины  $k_{TF} \cdot a$ . Эти графики качественно согласуются с графиками, полученными с помощью численных методов (см. [13]).



**Рис. А.2:** Зависимость  $\frac{\rho_0(k_{TF} \cdot a)}{n_e}$  равновесного распределения электронов в металлической сферической частице, нормированного на концентрацию носителей, от «безразмерного радиуса»  $k_{TF} \cdot r$  для разных величин  $k_{TF} \cdot a = U$  ( $a$  – радиус наночастицы) (см. [54]).

Функция  $\rho_1(\vec{r}, t)$  описывает колебания плотности электронного газа. При этом функция  $F(\vec{r}, t)$  описывает собственные плазменные колебания, возникающие внутри наносферы (объемные плазменные колебания). Функция  $\sigma(\Omega, t)$  описывает плазменные колебания на поверхности наночастицы (поверхностные плазменные колебания). Первое слагаемое в выражении (A.11) для  $\sigma(\Omega, t)$  описывает собственные колебания, а второе слагаемое описывает вынужденные колебания, возникающие на поверхности шара под действием объемных плазмонов.

Частоты собственных поверхностных плазменных колебаний определяются выражением (A.13), что согласуется с выражениями, полученными в работах [13, 21]. При  $l = 1$  мы имеем дело с дипольными плазменными колебаниями. Частота этих колебаний совпадает с частотой Ми (G. Mie, 1908) [36]:

$$\omega_{0l}|_{l=1} = \omega_{01} = \omega_p / \sqrt{3}.$$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Atwater, H.A. The Promise of Plasmonics / H.A. Atwater // *Scientific American*. — 2007. — Vol. 4. — P. 56–63.
2. Murray, W.A. Plasmonic Materials / W.A. Murray, W.L. Barnes // *Adv. Mater.* — 2007. — Vol.19. — P. 3771–3782.
3. Burda, C. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes / C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed // *Chem. Rev.* — 2005. — Vol. 105. — P.1025–1102.
4. Таблицы физических величин: Справочник. / Ред. акад. И.К. Кикоин. — М.: Атомиздат, 1976. — 1008 с.
5. Современная кристаллография: в 4 т. / [ред. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л.]. — М.: «Наука», 1979. — Т. 2: Структура кристаллов. — 360 с. Ил., табл.
6. Inaoka, T. Electronic structure of small spherical metal shells / T. Inaoka // *Sci. Rep. RITU A1*. — 1996. — P. 133–140.
7. Knight, W.D. Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters / W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders, M.Y. Chou, M.L. Cohen // *Phys. Rev. Lett.* — 1984. — Vol. 52, No. 24. — P. 2141–2143.
8. Lauritsch, G. Triaxially deformed sodium clusters in a self-consistent microscopic description / G. Lauritsch, P.G. Reinhard, J. Meyer, M. Brack // *Physics Letters A*. — 1991. — Vol. 160, No. 2. — P. 179–183.
9. Шпатаковская, Г.В. Квазиклассическое описание электронных супероболочек в простых металлических кластерах / Г.В. Шпатаковская // *Письма в ЖЭТФ*. — Т. 70, вып. 5. — С. 333–337.
10. Нестеренко, В.О. Металлические кластеры как новая область приложения идей и методов ядерной физики / В.О. Нестеренко // *Физика элементарных частиц и атомного ядра*. — 1992. — Т. 23, вып. 6. — С. 1665–1714.
11. Иванов, В.К. Оптимизированная модель «желе» для металлических кластеров / В.К. Иванов, В.А. Харченко, А.Н. Ипатов, М.Л. Жижин // *Письма в ЖЭТФ*. — 1994. — Т. 60, вып. 5. — С. 345–351.
12. Kostrobij, P.P. An effective potential of electron-electron interaction in semi-infinite jellium / P.P. Kostrobij, В.М. Markovych // *Condensed Matter Physics*. — 2006. — Vol. 9, No 4(48). — P. 747–756.
13. Ekardt, W. Work function of small metal particles: Self-consistent spherical jellium-background model / W. Ekardt // *Phys. Rev. B* 29. — 1984. — P. 1558–1564.

14. Ekardt, W. The super-atom model: link between the metal atom and the infinite metal / W. Ekardt // *Z. Phys. B* 103. – 1997. – P. 305–312.
15. de Heer, W.A. The Physics of Simple Metal Clusters / W.A. de Heer // *Rev. Mod. Phys.* 65. – 1993. – p. 611.
16. Brack, M. The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semi-classical approaches / M. Brack // *Rev. Mod. Phys.* 65. – 1993. – P. 677–732.
17. Saito, S. Collective electronic excitations in small metal clusters / S. Saito, G.F. Bertsch, D. Tománek // *Phys. Rev. B* 43. – 1991. – P. 6804–6807.
18. Yam, C.Y. Linear-scaling time-dependent density-functional theory / C.Y. Yam, S. Yokojima, G.H. Chen // *Phys. Rev. B* 68. – 2003. – P. 153105 [4 pp.]
19. Guet, G. Dipole excitations of closed-shell alkali-metal clusters / G. Guet, W.R. Johnson // *Phys. Rev. B* 45. – 1992. – p. 11283.
20. Stafford, C. A. Jellium Model of Metallic Nanocoherence / C. A. Stafford, D. Baeriswyl, J. Bürki // *Phys. Rev. Lett.* 79. – 1997. – P. 2863–2866.
21. Sánchez-Ramírez, J. F. Synthesis and Optical Properties of Au-Ag Alloy Nanoclusters with Controlled Composition / J.F. Sánchez-Ramírez, U. Pal, L. Nolasco-Hernández, J.-Mendoza-Álvarez, J.A. Pescador-Rojas // *Journal of Nanomaterials*. – 2008. – Article ID. – p. 620412 [9 pages].
22. Кубарев, С.И. Метод случайного поля в статистической механике / С.И. Кубарев // *Теоретич. и Математич. Физика*. – 1975. – Т. 22, №1. – С. 72–84.
23. Силин, В.П. Резонансы на скользящих орбитах в электронной жидкости / В.П. Силин, О.М. Толкачев // *Письма в ЖЭТФ*. – 1975. – Т. 21, вып. 12. – С. 719–721.
24. Ekardt, W. Dynamical Polarizability of Small Metal Particles: Self-Consistent Spherical Jellium Background Model / W. Ekardt // *Phys. Rev. Lett.* 52. – 1984. – P. 1925–1928.
25. Ekardt, W. Collective excitations in open-shell metal clusters: The time-dependent local-density approximation applied to the self-consistent spheroidal jellium particle / W. Ekardt, Z. Penzar // *Phys. Rev. B* 43. – 1991. – P. 1322–1330.
26. Selby, K. Optical spectra of sodium microclusters / K. Selby, V. Kresin, J. Masui, M. Vollmer, A. Scheidemann, W.D. Knight // *Chemistry and Materials Science, Z. Physik D: Atoms, Molecules and Clusters*. – 1991. – Vol. 19, Numbers 1-4. – P. 43–45.
27. Brack, M. Multipole vibrations of small alkali-metal spheres in a semiclassical description / M. Brack // *Phys. Rev. B* 39. – 1989. – P. 3533–3542.
28. Serra, Ll. Surface collective oscillations of metal clusters and spheres: Random-phase-approximation sum-rules approach / Ll. Serra, F. Garcias, M. Barranco, J. Navarro, C. Balbás, A. Mañanes // *Phys. Rev. B* 39. – 1989. – P. 8247–8256.
29. Serra, Ll. Bulk-plasmon dispersion relations in metals / Ll. Serra, F. Garcias, M. Barranco, N. Barberán, J. Navarro // *Phys. Rev. B* 44. – 1991. – P. 1492–1498.
30. Serra, Ll. Electronic surface excitations of cavities in metals / Ll. Serra, F. Garcías, J. Navarro, N. Barberán, M. Barranco, M. Pi // *Phys. Rev. B* 46. – 1992. – P. 9369–9379.
31. Rubio, A. Static dipole polarizability of alkali-metal clusters: Electronic exchange and correlation effects / A. Rubio, L.C. Balbás, Ll. Serra, M. Barranco // *Phys. Rev. B* 42. – 1990. – P. 10950–10964.
32. Kresin, V. Photoabsorption of small metal clusters: Surface and volume modes / V. Kresin // *Phys. Rev. B* 42. – 1990. – p. 3247.
33. Ekardt, W. Size-dependent photoabsorption and photoemission of small metal particles / W. Ekardt // *Phys. Rev. B*. – 1985. – Vol. 31, No. 10. – P. 6360–6370.
34. Ekardt, W. Wave-vector dispersion versus angular-momentum dispersion of collective modes in small metal particles / W. Ekardt // *Phys. Rev. B* 36. – 1987. – P. 4483–4486.
35. Selby, K. Photoabsorption spectra of sodium clusters / K. Selby, V. Kresin, J. Masui, M. Vollmer, W.A. de Heer, A. Scheidemann, W.D. Knight // *Phys. Rev. B* 43. – 1991. – P. 4565–4572.

36. Barman, S. R. Photoinduced plasmon excitations in alkali-metal overlayers / S.R. Barman, K. Horn, P. Häberle, H. Ishida, A. Liebsch // *Phys. Rev. B* 57. – 1998. – P. 6662–6665.
37. Brus, L. Noble Metal Nanocrystals: Plasmon Electron Transfer Photochemistry and Single-Molecule Raman Spectroscopy / L. Brus // *Acc. Chem. Res.* – 2008. Vol. 41 (12). – P. 1742–1749.
38. Schöne, W.-D. Reintroduction of ionic structure in the self-consistent jellium model for metal clusters: Pseudopotential perturbation theory / W.-D. Schöne, W. Ekardt, J.M. Pacheco // *Phys. Rev. B* 50. – 1994. – P. 11079–11087.
39. Ekardt, W. Effective particle-hole interaction and the optical response of simple-metal clusters / W. Ekardt, J.M. Pacheco // *Phys. Rev. B* 52. – 1995. – P. 16864–16868.
40. Petersilka, M. Excitation Energies from Time-Dependent Density-Functional Theory / M. Petersilka, U.J. Gossmann, E.K.U. Gross // *Phys. Rev. Lett.* 76. – 1996. – P. 1212–1215.
41. Liebsch, A. Prediction of a Ag multipole surface plasmon / A. Liebsch // *Phys. Rev. B* 57. – 1998. – P. 3803–3806.
42. Burke, K. Time-dependent density functional theory: Past, present, and future / K. Burke, J. Werschnik, E.K.U. Gross // *J. Ghem. Phys.* 123. – 2005. – P. 062206 [1-9 pp.].
43. Weick, G. Lifetime of the first and second collective excitations in metallic nanoparticles / G. Weick, R.A. Molina, D. Weinmann, R.A. Jalabert // *Phys. Rev. B* 72. – 2005. – p. 115410.
44. Yannouleas, C. Collective and single-particle aspects in the optical response of metal microclusters / C. Yannouleas, R.A. Broglia // *Phys. Rev. A* 44. – 1991. – P. 5793–5802.
45. Yannouleas, C. Landau damping and wall dissipation in large metal clusters / C. Yannouleas, R.A. Broglia // *Ann. of Phys. (N.Y.)* 217. – 1992. – P. 105–141.
46. Kresin, V.V. Collective resonances and response properties of electrons in metal clusters / V.V. Kresin // *Physics Reports.* – 1992. – Vol. 220, No. 1. – P. 1–52.
47. Jacak, W. Radius dependent shift in surface plasmon frequency in large metallic nanospheres: Theory and experiment / W. Jacak, J. Krasnyj, J. Jacak, R. Gonczarek, A. Chepok, L. Jacak, D. Z. Hu, D. Schaadt // *J. Appl. Phys.* 107. – 2010. – P. 124317 [13 pp.].
48. Bohren C.F. Absorption and Scattering of Light by Small Particles / C.F. Bohren, D.R. Huffman. – N.Y. : Wiley, 1983. – 545 p.
49. Kreibig, U. Optical Properties of Metal Clusters / U. Kreibig, M. Vollmer. – Berlin : Springer, 1995. – 532 p.
50. Abe, H. Surface plasmon absorption of various colloidal metal particles / H. Abe, K.P. Charle, B. Tesche, W. Schulze // *Chemical Physics.* – 1982. – Vol. 68, No. 1-2. – P. 137–141.
51. de Heer, W.A. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models / W.A. de Heer // *Rev. Mod. Phys.* 65. – 1993. – P. 611–676.
52. Maier, S.A. Plasmonics – a route to nanoscale optical devices / S.A. Maier, M.L. Brongersma, P.G. Kik, S. Meltzer, A.A.G. Requicha, H.A. Atwater // *Adv. Mat.* 13. – 2001. – p. 1501–1505.
53. Barnes, W.L. Surface plasmon subwavelength optics / W.L. Barnes, A. Dereux, T.W. Ebbesen // *Nature (London)* 424. – 2003. – P. 824-830.
54. Maier S.A. Plasmonics: Fundamentals and Applications / S.A. Maier. – Berlin : Springer VL, 2007. – 159 p.
55. Jacak, J. Surface and volume plasmons in metallic nanospheres in a semiclassical RPA-type approach: Near-field coupling of surface plasmons with the semiconductor substrate / J. Jacak, J. Krasnyj, W. Jacak, R. Gonczarek, A. Chepok, L. Jacak // *Phys. Rev. B* 82. – 2010. – P. 035418 [14 pages].

56. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, Lu Jeu Sham // *Physical Review* 140 (4A). – 1965. – P. A1133–A1138.
57. Ekardt, W. Anomalous inelastic electron scattering from small metal particles / W. Ekardt // *Phys. Rev. B* 33. – 1986. – P. 8803–8805.
58. Петров Ю.И. Физика малых частиц / Ю.И. Петров. – М.: Наука, 1982. – 360 с.
59. Хокни Р. Численное моделирование методом частиц / Р. Хокни, Дж. Иствуд; пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 640 с.
60. Сурис, Р.А. Нанотехнологии в электронике / Р.А. Сурис // *НМСТ*. – 2005. – №11. – С. 35-38.
61. Панфилов, Ю.В. Наноструктурированные материалы и нанотехнология: анализ современного состояния. Часть I / Ю.В. Панфилов // *НМСТ*. – 2005. – №11. – С. 13-22.
62. Бочаров, Л.Ю. Основные направления и перспективы развития квантовых информационных технологий за рубежом / Л.Ю. Бочаров, П.П. Мальцев // *НМСТ*. – 2007. – №5. – С. 2-10.
63. Beyond Silicon: HP Outlines Comprehensive Strategy for Molecular-scale Electronics [Электронный ресурс] // HP News release, PALO ALTO, Calif. – 2005, March 14. – Режим доступа: <http://www.hp.com/hpinfo/newsroom/press/2005/050314a.html>
64. Making the big step from electronics to photonics by modulating a beam of light with electricity [Электронный ресурс] / Bill Steele // Cornell University News Service. – 2005, May 18. – Режим доступа: <http://www.news.cornell.edu/stories/May05/LipsonElectroOptical.ws.html> //
65. Лейченко, А.С. Применение наноструктурированных углеродных материалов в перспективных источниках света / А.С. Лейченко, Н.В. Лупарев, П.А. Стариков, Н.Н. Чадаев, Е.П. Шешин // *НМСТ*. – 2007. – №9. – С. 15–20.
66. Ozbay, E. Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions / E. Ozbay // *Science*. – 2006. – Vol. 311, № 5758. – P. 189–193.
67. Krenn, J.R. Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles / J.R.Krenn, A.Dereux, J.C.Weeber, E.Bourillot, Y.Lacrout, J.P.Goudonnet, G.Schider, W.Gotschy, A.Leitner, F.R.Aussenegg, C.Girard // *Phys. Rev. Lett.* 82. – 1999. – p. 2590.
68. Maier, S.A. Observation of coupled plasmon-polariton modes in Au nanoparticle chain waveguides of different lengths: Estimation of waveguide loss / S.A. Maier, P.G. Kik, H.A. Atwater // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81. – P. 1714–1716.
69. Дмитрук, М.Л. Оптичні властивості золотих 1D наноструктур, отриманих методом голографічної літографії на плоских діелектричних та провідних підкладках / М.Л. Дмитрук, О.І. Маєва, С.В. Мамикін, В.І. Мінько, О.В. Коровін, М.В. Соснова // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2007. – Т.8, №2. – С. 281–286.
70. Maier, S.A. Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures / S.A. Maier, H.A. Atwater // *J. Appl. Phys.* 98. – 2005. – p. 011101 [10 pp.].
71. Степанов, А.Л. Оптические свойства металлических наночастиц, синтезированных в полимере методом ионной имплантации / А.Л. Степанов // *Журн. техн. физики*. – 2004. – т. 74, вып. 2. – С. 1–12.
72. The Seventh Framework Programme for research and technological development (FP7) [Электронный ресурс] // NMP Theme: FP7-NMP-2010-SMALL-4, Part B of the proposal: PlasmoSolar. – 2010. – Режим доступа: [http://cordis.europa.eu/fp7/home\\_en.html](http://cordis.europa.eu/fp7/home_en.html)
73. Loder, N. A survey of Nanotechnology / N. Loder // *The Economist*. – 2005. – Jan. 1<sup>st</sup>, 2005. – [11 pp.].
74. Thin film CdTe solar cells to be 12% efficient in 2012 – First Solar [Электронный ресурс] / Steve Bush // *Electronics Weekly*. – 2010. – Friday, 25 July, 2008. – Режим до-

- ступа: [www.electronicweekly.com/thin-film-cdte-solar-cells-to-be-12-efficient-in-2012-first-solar.htm](http://www.electronicweekly.com/thin-film-cdte-solar-cells-to-be-12-efficient-in-2012-first-solar.htm)
75. Catchpole, K.R. Plasmonic solar cells / K. R. Catchpole, A. Polman // *Opt. Express* 16. – 2008. – P. 21793–21800.
  76. Kelf, T.A. Plasmonic band gap and trapped plasmons on nanostructured metal surface / T. A. Kelf, Y. Sugawara, J. J. Baumberg, M. Abdelsalam, P. N. Bartlett // *Phys. Rev. Lett.* 95. – 2005. – p. 116802.
  77. Gay, G. The optical response of nanostructured surfaces and the composite diffracted evanescent wave model / G. Gay, O. Alloschery, B.V.D. Lesegno, C. O'Dwyer, J. Weiner, H.J. Lezec // *Nature Phys.* 2. – 2006. – P. 262–267.
  78. Zayats, A.V. Nano-optics of surface plasmon polaritons / A.V. Zayats, I.I. Smolyaninov, A.A. Maradudin // *Phys. Rep.* 408. – 2005. – p. 131.
  79. Sanchez-Gil, J.A. Competition between Anderson localization and leakage of surface-plasmon polaritons on randomly rough periodic metal surface / J.A. Sanchez-Gil, A.A. Maradudin // *Phys. Rev. B* 56. – 1997. – p.1103.
  80. Barnes, W.L. Surface plasmon-polariton length scales: a route to sub-wavelength optics / W.L. Barnes // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 8. – 2006. – p. S87.
  81. Wang, F. General properties of local plasmons in metal nanostructures / F.Wang, Y.Ron Shen // *Phys. Rev. Lett.* 97. – 2006. – p. 206806.
  82. Barnes, W.L. Surface plasmon subwavelength optics / W.L. Barnes, A.Dereux, T.W. Ebbesen // *Nature* 424. – 2003. – P. 824–830.
  83. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы / Ю.И. Петров. – М.: Наука, 1986. – 367 с.
  84. Kovalenko N.P. *Physics of Amorphous Metals* / N.P. Kovalenko, Y.P. Krasny, U. Krey – Berlin : Wiley-VCH, 2001. – 280 p.
  85. Marques, M.A.L. Time-dependent density functional theory / M.A.L. Marques, E.K.U. Gross // *Ann. Rev. Phys. Chem.* – 2004. – p.1056-8700/97/0610-00 [18 pp.].
  86. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твёрдых телах / Д. Пайнс. – М.: Мир, 1965. – 383 с.
  87. Pines, D. A Collective Description of Electron Interactions: II. Collective vs Individual Particle Aspects of the Interactions / D. Pines, D. Bohm // *Phys. Rev.* 85. – 1952. – P. 338–353.
  88. Bohm, D. A Collective Description of Electron Interactions: III. Coulomb Interactions in a Degenerate Electron Gas / D. Bohm, D. Pines // *Phys. Rev.* 92. – 1953. – P. 609–625.
  89. Давыдов А.С. Квантовая механика / А.С. Давыдов; изд. 2-е, перераб., учебник. – М.: Глав. ред. физико-математич. литературы изд-ва «Наука», 1973. – 704 с.
  90. Ландау Л.Д. Краткий курс теоретической физики; кн. 2. Квантовая механика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1972. – 368 с.
  91. Ландау Л.Д. Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1982. – 621 с.
  92. Клепиков, Н.П. Силы торможения излучением и излучение заряженных частиц / Н.П. Клепиков // *УФН.* – 1985. – Т. 146, в. 2. – С. 317–339.
  93. Яцак, Л. К теории плазменных колебаний в металлических наночастицах / Л. Яцак, Ю.П. Красный, А.О. Чепок // *Физика низких температур (ФНТ).* – 2009. – Т. 35, №5. – С. 491-502.
  94. Lue, J.-T. A review of characterization and physical property studies of metallic nanoparticles / J.-T. Lue // *J. of Phys. and Chem. of Solids.* – 2001. – Vol. 62. – P. 1599–1612.
  95. Brongersma, M.L. Electromagnetic energy transfer and switching in nanoparticle chain arrays below the diffraction limit / M.L. Brongersma, J.W. Hartman, H.A. Atwater // *Phys. Rev. B* 62. – 2000. – P. R16 356–359.
  96. Кадомцев, Б.Б. Затухание Ландау и эхо в плазме / Б.Б. Кадомцев // *УФН.* – 1968. – Т. 95, вып. 1. – С. 111–129.

97. Eustis, S. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes / S. Eustis, M.A. El-Sayed // *Chem. Soc. Rev.* – 2006. – Vol. 35. – P. 209–217.
98. Stuart, H.R. Island size effects in nanoparticle-enhanced photodetectors / H.R. Stuart, D.G. Hall // *Appl. Phys. Lett.* 73 (26). – 1998. – P. 3815–3818.
99. Meier, J. Microcrystalline silicon and the impact on micromorph tandem solar cells / J. Meier, S. Dubail, S. Golay, U. Kroll, S. Faÿ, E. Vallat-Sauvain, L. Feitknecht, J. Dubail, A. Shah // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 74. – 2002. – P. 457–467.
100. Pillai, S. Enhanced emission from Si-based light-emitting diodes using surface plasmons / S. Pillai, K.B. Catchpole, T. Trupke, G. Zhang, J. Zhao, M.A. Green // *Appl. Phys. Lett.* 88. – 2006. – p. 161102.
101. Westphalen, M. Metal cluster enhanced organic solar cells / M. Westphalen, U. Kreibig, J. Rostalski, H. Luth, D. Meissner // *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* 61. – 2000. – p. 97.
102. Grätzel, M. Dye-sensitized solar cells / M. Grätzel // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem Rev.* – 2003. – Vol. 4. – P. 145–153.
103. Stuart, H.R. Absorption enhancement in silicon-on-insulator waveguides using metalisland films / H.R. Stuart, D.G. Hall // *Appl. Phys. Lett.* 69. – 1996. – P. 2327–2329.
104. Stuart, H.R. Enhanced Dipole-Dipole Interaction between Elementary Radiators Near a Surface / H.R. Stuart, D.G. Hall // *Phys. Rev. Lett.* 80. – 1998. – P. 5663–5666.
105. Schaadt, D.M. Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles / D.M. Schaadt, B. Feng, E.T. Yu. // *Appl. Phys. Lett.* 86. – 2005. – p. 063106 [3 pp.].
106. Okamoto, K. Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells / K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, A. Scherer // *Nature Mater.* 3. – 2004. – P. 601–605.
107. Okamoto, K. Near-field scanning optical microscopic transient lens for carrier dynamics study in InGaN/GaN / K. Okamoto, A. Scherer, Y. Kawakami // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 87. – p. 161104.
108. Wen, C. Effects of silver particles on the photovoltaic properties of dye-sensitized TiO<sub>2</sub> thin films / C. Wen, K. Ishikawa, M. Kishima, K. Yamada // *Solar Energy Materials & Solar Cells.* – 2000. – Vol. 61(4). – P. 339–351.
109. Lalanne, L. Interaction between optical nano-objects at metallo-dielectric interfaces / L. Lalanne, J.P. Hugonin // *Nature Phys.* – 2006. – Vol. 2. – P. 551–556.
110. Serra, L.I. Multipole response of metal spheres to  $\mathbf{q}$ -dependent excitation operators / L.I. Serra, F. Garcias, M. Barranco, N. Barberan, J. Navarro // *Phys. Rev. B* 41. – 1990. – P. 3434–3446.
111. Weick, G. Surface plasmon in metallic nanoparticles: Renormalization effects due to electron-hole excitations / G. Weick, G.L. Ingold, R.A. Jalabert, D. Weinmann // *Phys. Rev. B* 74. – 2006. – p. 165421.
112. Yannouleas, C. Fragmentation of the photoabsorption strength in neutral and charged metal microclusters / C. Yannouleas, R.A. Broglia, M. Brack, P.F. Bortignon // *Phys. Rev. Lett.* 63. – 1989. – P. 255–258.
113. Grigorchuk, N.I. Cross-sections of electric and magnetic light absorption by spherical metallic nano-particles. The exact kinetic solution / N.I. Grigorchuk, P.M. Tomchuk // *Ukr. J. Phys.* – 2006. – V. 51, N 9. – P. 921–928.
114. Stietz, F. Decay Times of Surface Plasmon Excitation in Metal Nanoparticles by Persistent Spectral Hole Burning / F. Stietz, J. Bosbach, T. Wenzel, T. Vartanyan, A. Goldmann, F. Träger // *Phys. Rev. Lett.* 84. – 2000. – P. 5644–5647.

115. Ziegler, T. Dephasing times of surface plasmon excitation in Au nanoparticles determined by persistent spectral hole burning / T. Ziegler, C. Hendrich, F. Hubenthal, T. Vartanyan, F. Trager // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 386. – P. 319–324.
116. Чепок, А.О. Затухание плазменных колебаний в сферических наночастицах серебра, золота и меди с учетом силы трения Лоренца / А.О. Чепок // *Труды Од. политехнич. ун-та.* – 2009. – Вып. 2 (32). – С. 187–191.
117. Градштейн И.С. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений / И.С. Градштейн, И.М. Рыжик. – М.: Наука, 1971. – 1108 с.
118. Markel, V.A. Propagation of surface plasmons in ordered and disordered chains of metal nanospheres / V.A. Markel, A.K. Sarychev // *Phys. Rev. B* 75. – 2007. – p. 085426 [11 pp].
119. Scharte, M. Do Mie plasmons have a longer lifetime on resonance than off resonance? / M. Scharte, R. Porath, T. Ohms, J. R. Krenn, H. Ditlbacher, F. R. Aussenegg, A. Liebsch, M. Aeschlimann // *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 73. – 2001. – P. 305–310.
120. Lamprecht, B. Femtosecond decay-time measurement of electron-plasma oscillation in nanolithographically designed silver particles / B. Lamprecht, A. Leitner, F.R. Aussenegg // *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 64. – 1997. – p. 269.
121. Bauer, M. Dynamics of excited electrons in metals, thin films and nanostructures / M. Bauer, M. Aeschlimann // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena (JESRP).* – 2002. – Vol. 124, Issues 2-3, July 2002. – P. 225–243.
122. Киреев П.С. Физика полупроводников / П.С. Киреев. – М.: Высшая школа, 1975. – 584 с.
123. Gerchikov, L.G. Multiple plasmons and anharmonic effects in small metallic clusters / L.G. Gerchikov, C. Guet, A.N. Ipatov // *Phys. Rev. A* 66. – 2002. – p. 053202 [8 pages].
124. Steinbeck, L. Enhancements to the GW space-time method / L. Steinbeck, A. Rubio, L. Reining, M. Torrent, I.D. White, R.W. Godby // *Comput. Phys. Commun.* 125. – 2000. – P. 105–118.
125. Marques, M.A.L. Octopus: a first-principles tool for excited electron-ion dynamics / M.A.L. Marques, A. Castro, G.F. Bertsch, A. Rubio // *Comput. Phys. Commun.* 151. – 2003. – P. 60–78.
126. García de Abajo, F. J. Optical excitations in electron microscopy / F. J. García de Abajo // *Rev. Mod. Phys.* 82. – 2010. – P. 209–275.
127. García de Abajo, F. J. Nonlocal Effects in the Plasmons of Strongly Interacting Nanoparticles, Dimers and Waveguides / F. J. García de Abajo // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – Vol. 112(46). – P. 17983–17987.
128. Lal, S. Nano-optics from sensing to waveguiding / S. Lal, S. Link, N.J. Halas // *Nature Photonics.* – 2007. – Vol. 1. – P. 641–648.
129. Menon, M. Are Quasi-One Dimensional Structures of Si Stable? / M. Menon, E. Richter // *Phys. Rev. Lett.* 83. – 1999. – Vol. 4. – P. 792–795.
130. Menon, M. Nonorthogonal tight-binding molecular-dynamics scheme for silicon with improved transferability / M. Menon, K.R. Subbaswamy // *Phys. Rev. B* 55. – 1997. – P. 9231–9234.
131. Derkacs, D. Improved performance of amorphous silicon solar cells via scattering from surface plasmon polaritons in nearby metallic nanoparticles / D. Derkacs, S.H. Lim, P. Matheu, W. Mar, E.T. Yu // *Appl. Phys. Lett.* 89. – 2006. – p. 093103.
132. Stenzel, O. Enhancement of the photovoltaic conversion efficiency of copper phthalocyanine thin film devices by incorporation of metal clusters / O. Stenzel, A. Stendal, K. Voigtsberger, C. von Borczyskowski // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 37. – 1995. – P.337–348.

133. Stenzel, O. The incorporation of metal clusters into thin organic dye layers as a method for producing strongly absorbing composite layers: an oscillator model approach to resonant metal cluster absorption / O. Stenzel, S. Wilbrandt, A. Stendal, U. Beckers, K. Voigtsberger, C. von Borczyskowski // *J. Phys. D* 28. – 1995. – P. 2154–2162.
134. Westphalen, M. Metal cluster enhanced organic solar cells / M. Westphalen, U. Kreibig, J. Rostalski, H. Lüth, D. Meissner // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61. – 2000. – p. 97.
135. Andrew, P. Energy transfer across a metal film mediated by surface plasmon polariton / P. Andrew, W.L. Barnes // *Science* 306. – 2004. – p. 1002.
136. Fainman, Y. Surface Plasmonic Fields in Nanophotonics / Y. Fainman, K. Tetz, R. Rokitski, Lin-Pang // *Opt. & Photon. News* 17. – 2006. – p. 24.
137. Giannattasio, A. Role of surface profiles in surface plasmon-polariton-mediated emission of light through a metal film / A. Giannattasio, S. Wedge, W.L. Barnes // *J. Mod. Opt.* 53. – 2006. – p. 429.