

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет інформаційної безпеки та електронних комунікацій
(повне найменування факультету)

Кафедра інформаційної безпеки та нанoeлектроніки
(повне найменування кафедри)

Пояснювальна записка

до дипломного проєкту (роботи)

магістр

(ступінь вищої освіти)

на тему Оптичні властивості метал-графенових нанострижнів
(назва теми)

Виконав(ла): студент(ка) ІІ курсу,
групи БК-312м
Спеціальності 153 Мікро- та
наносистемна техніка

(код і найменування спеціальності)

Освітня програма (спеціалізація)
Мікро- та нанoeлектронні прилади і
пристрої

СУВОРОВ О.І.

(ПРІЗВИЩЕ та ініціали)

Керівник КОРОТУН А.В.

(ПРІЗВИЩЕ та ініціали)

Рецензент КУРБАЦЬКИЙ В.П.

(ПРІЗВИЩЕ та ініціали)

2023

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет інформаційної безпеки та електронних комунікацій
Кафедра інформаційної безпеки та наноелектроніки
Ступінь вищої освіти магістр
Спеціальність 153 Мікро- та наносистемна техніка
(код і найменування)
Освітня програма (спеціалізація) Мікро- та наноелектронні прилади і пристрої
(назва освітньої програми (спеціалізації))

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри ІБтаН

Андрій КОРОТУН

«___» _____ 2023 року

З А В Д А Н Н Я
НА ДИПЛОМНИЙ ПРОЄКТ (РОБОТУ) СТУДЕНТА(КИ)

СУВОРОВУ Олександр Ігоровичу

(ПРИЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

1. Тема проєкту (роботи) Оптичні властивості метал-графенових нанострижнів
Optical properties of metal-graphene nanorods

керівник проєкту (роботи) к.ф.-м.н., доцент, КОРОТУН Андрій Віталійович,

(науковий ступінь, вчене звання, ПРИЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

затверджені наказом закладу вищої освіти від «28» листопада 2023 року №470

2. Строк подання студентом проєкту (роботи) 11.12.2023

3. Вихідні дані до проєкту (роботи) метал-вуглецеві нанострижні та їх параметри

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

Оптичні властивості метал-вуглецевих композитних нанострижнів

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень, кількість слайдів, плакатів)

Презентація доповіді (в MS PowerPoint), 15 слайдів.

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	ПРИЗВИЩЕ, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	прийняв виконане завдання
1 – 2	КОРОТУН А.В., професор, в.о. зав. кафедри ІБтаН	04.09.2023	05.12.2023
Нормоконтроль	КОРОЛЬКОВ Р. Ю., доцент кафедри ІБтаН		08.12.2023

7. Дата видачі завдання «04» вересня 2023 року.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1.	Збір та аналіз інформації про оптичні властивості металевих нанострижнів та одностінних ахіральних вуглецевих нанотрубок	04.09.23 – 18.09.23	виконано
2.	Систематизація літературних даних	19.09.23 – 24.09.23	виконано
3.	Складання і затвердження наукового завдання	25.09.23 – 27.09.23	виконано
4.	Формування та уточнення наукового завдання	27.09.23 – 28.09.23	виконано
5.	Одержання частотних залежностей коефіцієнта поглинання з урахуванням електричного та магнітного внесків	29.09.23 – 15.10.23	виконано
6.	Складання процедури розрахунку	16.10.23 – 31.10.23	виконано
7.	Одержання чисельних розрахунків та їх аналіз	01.11.23 – 13.11.23	виконано
8.	Оформлення графічної частини	14.11.23 – 19.11.23	виконано
9.	Оформлення ПЗ	20.11.23 – 30.11.23	виконано

Студент(ка)

_____ Олександр СУВОРОВ
(підпис) (Ім'я ПРИЗВИЩЕ)

Керівник проекту (роботи)

_____ Андрій КОРОТУН
(підпис) (Ім'я ПРИЗВИЩЕ)

АНОТАЦІЯ

Пояснювальна записка до магістерської роботи: 67 с., 1 табл., 15 рис., 94 джерел.

ПОЛЯРИЗОВНІСТЬ, ПЕРЕРІЗИ ПОГЛИНАННЯ ТА РОЗСІЮВАННЯ, АХІРАЛЬНІ ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ, ЕФЕКТИВНА ШВИДКІСТЬ РЕЛАКСАЦІЇ, ПРОВІДНІСТЬ

Мета роботи: дослідження частотної залежності поляризованості і перерізів поглинання і розсіювання композитних нанострижнів.

Об'єкт та предмет дослідження: об'єктом дослідження виступають метал-вуглецеві нанострижні; предметом дослідження є їх оптичні властивості.

Методи дослідження: розрахунково-аналітичний.

Результати: результатом дослідження є аналітичні вирази для частотних залежностей поляризованості, перерізів поглинання і розсіювання метал-вуглецевих нанострижнів.

Рекомендації щодо впровадження: робота носить фундаментальний характер, проте деякі її результати можуть бути використані для впровадження розглянутих наноструктур у різні прикладні галузі.

Практична цінність: досліджено вплив розмірів композитних нанострижнів на оптичні явища в таких системах.

Апробація результатів роботи: Основні положення та результати роботи були представлені на наукових конференціях та опубліковані в матеріалах:

1. **Суворов, О.** Анізотропія фактора підсилення поля в ахіральних одношарових вуглецевих нанотрубках [Текст] / О. Суворов, Я. Карандась, А. Коротун // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з

теоретичної та експериментальної фізики „ЕВРИКА-2022“ (Жовтень, 18–20, 2022). Львів. – 2022. – С. С25.

2. **Суворов, О.** Вплив хіральності на поверхневі плазмони у метал-графеновому нанострижні [Текст] / О. Суворов, Я. Карандась, А. Коротун // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2023. Тези доповідей. (Травень, 16–18, 2023). – Львів. – 2023. – С. 7.

ABSTRACT

Explanatory note to the master's thesis: 67 p., 1 tables, 15 figures, 94 references.

POLARIZABILITY, ABSORPTION AND SCATTERING CROSS SECTIONS, ACHIRAL CARBON NANOTUBES, EFFECTIVE RELAXATION RATE, CONDUCTIVITY

Purpose: to study the frequency dependence of polarizability and absorption and scattering cross sections of composite nanorods.

Object and subject of study: the object of study is metal-carbon nanorods; the subject of study is their optical properties.

Research methods: calculation and analytical.

Results: the result of the study is the analytical expressions for the frequency dependences of polarizability, absorption and scattering cross sections of metal-carbon nanorods.

Recommendations for implementation: the work is of a fundamental nature, but some of its results can be used to implement the considered nanostructures in various applied fields.

Practical significance: the influence of the size of composite nanorods on optical phenomena in such systems has been investigated.

Testing of the work results: The main provisions and results of the work were presented at scientific conferences and published in:

1. **Suvorov, O.** Anisotropy of the field gain factor in achiral single-walled carbon nanotubes [Text] / O. Suvorov, Y. Karandas, A. Korotun // International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics "EURIKA-2022" (October, 18-20, 2022). Lviv, 2022. - P. C25.

2. **Suvorov, O.** Influence of chirality on surface plasmons in a metal-graphene nanorod [Text] / O. Suvorov, J. Karandas, A. Korotun // International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics EURIKA-2023. (May, 16-18, 2023). - Lviv. - 2023. - P. 7.

ЗМІСТ

Вступ.....	9
1. Оптичні властивості метал-графенових нанострижнів.....	10
1.1 Оптичні властивості металевих наночастинок.....	10
1.1.1 Оптичні властивості об'ємних металів. Модель вільного електронного газу.....	10
1.1.2 Електромагнітні характеристики нанорозмірних частинок металів.....	13
1.2 Графен та його електронні властивості.....	21
1.2.1 Структура графену.....	21
1.2.2 Підхід сильного зв'язку.....	23
1.2.3 Границі Дірака.....	26
1.2.4 Оптична чутливість графену.....	27
1.2.4.1 Нелокальна відповідь густина – густина.....	27
1.2.4.2 Провідність місцевого відгуку.....	31
1.2.4.3 Втрати Друде.....	33
1.3 Дисперсія плазмонів у графені.....	34
2 Тензор поляризованості і перерізи поглинання та розсіювання метал-графенових нанострижнів.....	38
2.1 Загальні співвідношення.....	38
2.2 Діелектричний тензор металевих осердя.....	40
2.3 Діелектричний тензор акіральних вуглецевих нанотрубок.....	41
2.4 Результати розрахунків та їх обговорення.....	47
Висновки.....	57
Перелік джерел посилань.....	58

ВСТУП

Анізотропія металевих наноциліндрів, як і у випадку частинок сфероїдальної форми, дозволяє їм підтримувати дві плазмонні моди. Одна – це продольна мода, пов'язана з коливаннями електронів провідності у поздовжньому напрямку, а друга – поперечна. Поздовжній резонанс особливо чутливий до співвідношення діаметра та довжини наноциліндра (аспектного відношення) і може бути легко налаштований від видимого до ближнього інфрачервоного діапазону [1], що відкриває перспективи використання наноциліндрів для розпізнавання та детектування вірусів і біологічних молекул [2], фототермічної терапії раку [3,4].

Потрібно відзначити, що використання металевих наноструктур для локалізації електромагнітного поля в області, розміри якої менше дифракційної межі має обмеження в середньому ІЧ-діапазоні. Альтернативним матеріалом тут є графен – 2D-вуглецевий матеріал, який здатний підтримувати поверхневі плазмони і має ряд переваг у порівнянні з металевими матеріалами. Так, хвилеводні властивості графенових плазмонів у середньому ІЧ-діапазоні привертають велику увагу, а їх характеристики в різних геометріях широко досліджуються [5–9]. У зв'язку з цим матеріали на основі графену можуть використовуватися у фотонних та оптоелектронних пристроях, зокрема наноциліндри, вкриті графеном [10–13,87] можуть знайти застосування для створення плазмонних хвилеводів, в біології, екології та наномедицині.

Тому дослідження оптичних властивостей двошарових метал-графенових наноциліндрів є актуальним.

1 ЕЛЕКТРОМАГНІТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЕВИХ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НИЗЬКОВИМІРНИХ СТРУКТУР

1.1 Оптичні властивості металевих наночастинок

1.1.1 Оптичні властивості об'ємних металів. Модель вільного електронного газу

Моделі вільного електронного газу в металах ґрунтується на таких припущеннях [14]:

- електрони є вільними та рухаються відносно атомів кристалічної ґратки;
- кристалічна ґратка є сукупністю осциляторів Лоренца, що характеризуються масою m_j , зарядом e , концентрацією n_j осциляторів j -типу, а також власною частотою ω_j та часом релаксації $\tau = 1/\gamma$ (γ – швидкість релаксації);
- при зміщенні електронів провідності має місце поляризація, що характеризується деяким дипольним моментом;
- електронні взаємодії та неоднорідність потенціалу ґратки не враховуються;
- врахування впливу на рух електронів періодичного потенціалу ґратки в зонній теорії здійснюється введенням ефективної маси електрону m^* , тобто враховується лише рух вільних електронів, а впливом міжзонних переходів нехтують.

Якщо в рівняння руху електрона під дією зовнішнього електричного поля $E(t) = E_0 e^{-i\omega t}$ підставити вираз для дипольного моменту, то комплексна діелектрична проникність металу буде мати вигляд [15]:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega/\tau_0} + \sum_j \frac{4\pi N_j e^2 / m_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega/\tau_j} \quad (1.1)$$

де ω_p – плазмова частота вільних електронів, яка дорівнює:

$$\omega_p = \left(4\pi n_0 e^2 / m^* \epsilon_0 \right)^{1/2} \quad (1.2)$$

В квантовій механіці дипольний момент описується виразом аналогічним (1.1) [16].

Модель Друде враховує лише внесок вільних електронів, тому в рівнянні (1.1) в цьому випадку $\omega_0 = 0$. В цьому випадку дійсна та уявна частини діелектричної проникності визначаються виразами [17]:

$$\begin{cases} \epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}; \\ \epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}. \end{cases} \quad (1.3)$$

Відомо, що в однорідному немагнітному середовищі ($\mu = 1$) згідно рівнянням Максвелла існують три типи хвиль: поперечні, повздовжні, поверхневі [15].

В моделі Друде частоту повздовжніх плазмових коливань ω_p можна знайти з виразів (1.1) а також $\text{rot } E = 0$ і $\tilde{\epsilon}(\omega) = 0$ [18]. В [19] зазначено, що у об'ємних металів в області плазмонного резонансу уявна частина діелектричної проникності може бути набагато меншою за дійсну, тому нею можна знехтувати. Тому замість умови $\tilde{\epsilon}(\omega) = 0$ допустимо прийняти $\epsilon_1(\omega) = 0$, таким чином будемо мати $\omega_n \approx \omega_p$. Отже, плазмонний резонанс в цьому наближенні збуджується при плазмовій частоті вільного електронного газу, що має місце для лужних металів.

Проте в [15] відмічено, що тоді, коли в області плазмової частоти поглинання світла обумовлене як внутрішньозонними так і міжзонними переходами електронів (уявну частину діелектричної проникності ϵ_2

необхідно враховувати) спостерігається дві плазмові частоти. Відповідно до результатів досліджень благородних металів в роботі [20] вказано, що ці смуги носять гібридний характер. Частоти повздовжніх плазмових коливань в даному випадку можна визначити по пікам енергетичних втрат $L(\hbar\omega)$.

Крім об'ємних плазмонів, які відповідають поперечним та поздовжнім коливанням, можуть збуджуватися також і поверхневі плаزمони [21,22].

Плазмонні коливання в приповерхневому металевому шарі збуджуються при виконанні умови [21]:

$$\operatorname{div} E = \operatorname{rot} E = 0, \quad (1.3)$$

де E – напруженість електричного поля.

В цьому випадку частота поверхневого плазмонного резонансу ω_s визначається співвідношенням:

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_m}}. \quad (1.4)$$

Аналіз багаточисленних експериментальних досліджень (зокрема, для срібла, міді [14,16,19,20,23-29] та ін.) свідчить, що експериментальні значення ω_s є меншими за розраховані за виразом (1.4). При цьому для частоти поверхневих плазмонів лужних металів теоретичні передумови добре погоджуються з експериментальними даними [30].

Таким чином, область застосування моделі Друде-Лоренца для лужних металів в оптичному діапазоні спектру простягається до ультрафіолетового діапазону. Тоді як для благородних металів через наявність міжзонних переходів область застосування даної моделі обмежують у видимій області. Слід відзначити, що поверхневий плазмонний резонанс в значній мірі залежить від морфології, геометричного розміру, структури відповідних матеріалів [31].

1.1.2 Електромагнітні характеристики нанорозмірних частинок металів

Зазвичай [18, 32] об'єми матеріалу в якому зосереджено сукупність від двох до декількох сотень атомів, називають кластерами, а більші крупні об'єми з розміром понад 1 нм – частинками. В дисертаційній роботі значна увага приділяється розгляду та дослідженню оптичних (електромагнітних) властивостей об'ємів металу з розмірами менше 20 нм, які визначатимемо як нанорозмірні частинки (НЧ). Для випадку НЧ їх 52 геометричні розміри співрозмірні з деякими характеристичними довжинами (наприклад, довжина електромагнітної (ЕМ) хвилі, довжина вільного пробігу електронів, глибина скін-шару тощо), але істотно більші, ніж постійна ґратки, довжина екранування Томаса-Фермі тощо. [15,18,21,22,23-36]. У зв'язку з цим очікуються відмінності властивостей НЧ у порівнянні з відповідними властивостями речовини у макроскопічних об'ємах про що свідчать результати багаточисленних досліджень [15,18-22,28-31,35,36]. Зміни властивостей речовини в залежності від їх розміру при обмеженні розмірів в одному, двох або трьох вимірах визначають як розмірні ефекти [15,18,21,22,25-27].

У металевих НЧ під дією електромагнітного випромінювання вільні електрони зміщуються відносно кристалічної ґратки. При розмірах частинок значно менших довжини ЕМ хвилі, вона може бути розглянута як диполь. Така система поводить ся як осцилятор з власними частотами коливань, а колективні коливання електронного газу розглядають як поверхневий плазмон. У випадку металевих НЧ, збудження поверхневого плазмону на резонансній частоті зовнішнім ЕМ випромінюванням обмежене розмірами наночастинок називають локалізованим поверхневим плазмонним резонансом (ППР) [40].

При дослідженні НЧ металів у оптичному діапазоні спектру, в якому розмір частинки набагато менше по відношенню до довжини ЕМ хвилі $R \ll \lambda$ використовують дипольне (релеєвське) наближення, розроблене в роботах

Релея [41,42] та розвинуте для випадку сферичних частинок в теорії Мі. Виходячи з рівнянь Максвелла з відповідними граничними умовами, Мі [43] визначив перерізи поглинання ($K_{\text{пог}}$) і розсіювання ($K_{\text{роз}}$) та коефіцієнт екстинкції ($K_{\text{екс}}$) плоскої ЕМ хвилі сферичною часткою (теорія розсіювання світла металевими сферичними частинками). Варто зазначити, що в випадку опису відгуку НЧ на зовнішню електромагнітну дію застосування поняття діелектричної проникності (яка входить в класичні рівняння Максвелла і граничні умови) в силу її феноменологічного сенсу потребує додаткового обґрунтування [21]. Тому часто також використовується поняття поляризованості α , про яке можна говорити стосовно навіть окремого атома.

$\alpha = \frac{P_e}{E}$, де P_e – дипольний момент.

Згідно класичної електромагнітної теорії [15,33,41,42] динамічна поляризованість у дипольному наближенні ($R_0 \ll \lambda$):

$$\alpha = \frac{V}{4\pi} \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{1 + f \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_m}}, \quad (1.5)$$

де f – фактор форми; V – об’єм частинки; ϵ_i , ϵ_m – відповідно діелектрична проникність частинки та середовища.

Співвідношення (1.5) справедливі для електромагнітних властивостей металів у макроскопічних об’ємах. Для частинок із малими розмірами, при яких з’являються розмірні ефекти, застосування виразу (1.5) потребує додаткового обґрунтування.

У роботах [15,21] показано, що з розв’язку рівняння Лапласа (1.3) для сферичної частинки розміром $R_0 \ll \lambda$, розміщеній (оточеній) в середовищі з діелектричною проникністю ϵ_m у наближенні вільних електронів та нехтуючи загасаннями осциляторів впливає вираз (безперервність тангенціальних компонент електричного поля та нормальних електричного зміщення на поверхні компонент сфери виражається рівностями)

$$\epsilon(\omega_1) = -\frac{l+1}{l}\epsilon_m. \quad (1.6)$$

Співвідношення (1.1) та (1.6) дають частоти поверхневих коливань зарядів в металевих частинках [15]

$$\omega_1 = \frac{\omega_p}{\left[\epsilon_b + \left(\frac{l+1}{l} \right) \epsilon_m \right]^{1/2}} \quad (1.7)$$

де ϵ_b – внесок міжзонних електронних переходів.

Із аналізу виразу (1.7) в металевих частинках по відношенню до об'ємних металів спостерігаються нові моди коливань, які затухають від поверхні тим сильніше, чим вище значення l [21]. Частота основної моди ($l=1$) поверхневого плазмону в частинці при умові $\epsilon_m=1$ в $\sqrt{3}$ раз менше плазмової частоти, тобто істотно відрізняється і від частоти об'ємного плазмону і від частоти поверхневого плазмону. При врахуванні релаксаційних членів об'ємний плазмон затухає [40]. В граничному випадку $l \rightarrow \infty$ частота ω_l визначається виразом (1.4).

Таким чином, характерною особливістю металевих НЧ є те, що їх поверхневі резонансні частоти менше плазмової частоти ω_p та залежать від форми, матеріалу частинки і діелектричної проникності оточуючого середовища [18]. Як слідує з теорії Мі коефіцієнт поглинання має значний резонанс (максимум) за умови

$$\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_m \quad (1.8)$$

Слід також наголосити, що проаналізоване наближення моделі вільних електронів в ізолюваній частинці надає лише якісні уявлення про

особливості електромагнітних властивостей НЧ. В реальних умовах необхідно враховувати як взаємодію плазмових коливань сусідніх НЧ при відповідних значеннях їх концентрації так і форму НЧ, розподіл за розміром та ін. Так в [40,44-46] розглянуто особливості взаємодії плазмових коливань сусідніх частинок, в роботах [47,48] аналітично описано вплив колективних збурень в системі двох близько розташованих сферичних частинок. Електромагнітний відгук НЧ різної форми досліджувались в багаточисленних публікаціях (наприклад [32, 49, 50]).

Необхідно відзначити, що в розглянутому наближенні моделі вільних електронів для НЧ із співвідношення (1.6) явно не виражена розмірна залежність частоти плазмових коливань частинки. В той же час, як свідчать численні дослідження НЧ різних металів [22, 51, 52], для інтерпретації їх аномальних оптичних властивостей необхідно вивчення залежності оптичних параметрів частинок від розміру. На сучасному етапі для опису розмірних залежностей властивостей НЧ існує ряд теорій [2, 53-65], в яких розмірні ефекти розглядаються на основі двох підходів: на класичному і квантовому рівні. У основі класичного розмірного підходу лежить припущення про дифузний характер розсіювання електронів поверхнею частинки та квазібезперервності енергетичного спектру електронів провідності [22, 53-57]. При цьому вплив розмірів частинки проявляється в обмеженні середньої величини довжини вільного пробігу електронів провідності поверхнею частинки. Згідно з квантовим розмірним ефектом зменшення розмірів частинки приводить до розщеплення енергетичного спектру електронів в зоні провідності на дискретні стани [58-63]. В той же час для всіх цих теорій характерні і загальні припущення:

- основний внесок у дисперсію оптичних параметрів вносять колективні збурення електронів провідності;
- дисперсія одночастинних збурень валентних електронів не залежить від розміру частинок;

– механізми розсіювання електронів провідності не залежать один від одного та від розміру частинки, за виключенням розсіювання на поверхні частинки.

Слід зауважити, що ці обмеження необхідно враховувати при використанні цих теорій при інтерпретації результатів експерименту. При цьому нехтування змішування одночастинних та колективних збурень електронів може бути невиправданим у випадку НЧ благородних металів (гібридний характер поглинання) Наприклад, у роботі [66] проведений аналіз розділення внесків в діелектричну проникність вільних і зв'язаних електронів для частинок золота та відмічено, що міжзонні переходи мають внесок в діелектричну проникність частинок з розмірами до 1 нм.

Концепція класичного розмірного ефекту була закладена в роботах [67, 68] у яких показано, що у разі НЧ сферичної форми середня довжина вільного пробігу електронів провідності характеризується ефективною довжиною вільного пробігу l_{ef} за допомогою виразу:

$$l_{ef}^{-1} = l_b^{-1} + R_0^{-1}, \quad (1.9)$$

де l_b – середня довжина вільного пробігу електронів провідності в макроскопічних об'ємах металів (масивного металу).

В цьому випадку правомірне застосування ефективного часу релаксації електронів провідності в частинці, яка залежить від її розмірів:

$$\tau_{ef}^{-1} = \tau_b^{-1} + \frac{v_F}{R_0}, \quad (1.10)$$

де $\tau_b = \frac{l_b}{v_F}$ - час релаксації електронів в масивному металі; v_F – швидкість

електронів на поверхні Фермі.

У роботах [54, 55] розвинена класична теорія електромагнітних властивостей металевих частинок на підставі теорії металів, запропонованої Друде [14] і уявлень про класичний розмірний ефект в металевій частинці. У цій теорії згасання плазмових коливань електронів обумовлене розсіюванням електронів поверхнею (вираз (1.7), а розмірні залежності діелектричної проникності враховують шляхом введення поправки в “друдівську” частину діелектричної проникності. Слід відзначити, що відповідно до класичної теорії електромагнітних властивостей значення $|\epsilon_2|$ частинок збільшуються при зменшенні R_0 , а $|\epsilon_1|$ не залежить від R_0 [22]. Однак слід зазначити, що в роботах [69] експериментально встановлені значення ϵ_2 наночастинок срібла падають при зменшенні їх розміру в спектральному інтервалі $\hbar\omega = 1,5 - 3,9$ еВ. Таким чином, відомості про теоретичні залежності на основі класичного розмірного ефекту вкрай суперечливі та потребують аналізу і додаткових досліджень.

В роботах [15,18,21] наведений огляд публікацій, в яких для опису власних коливань електронів в НЧ використано гідродинамічне наближення. Було встановлено, що при зменшенні розміру частинки повинно спостерігатись зниження резонансних частот плазмонів. В [21] ставиться під сумнів можливість використання гідродинамічного наближення до НЧ, так як воно виправдане в разі, якщо довжина пробігу електронів менше в порівнянні з розміром частинки (що не завжди виконується на практиці).

Одна з перших квантових теорій розмірного ефекту електромагнітних властивостей металевих НЧ була розроблена Кавабато і Кубо [58], в якій враховано перебудову енергетичного спектру електронів металу та одержано співвідношення для уявної частини діелектричної проникності $\epsilon_2(\omega, R_0)$ сферичної НЧ в залежності від її розміру. Розвиток даного підходу представлено в роботах [56, 59, 60]. Як було відмічено в [70] залежності $\epsilon_2(\omega, R_0)$ отримані в [58], а також в квантових теоріях [56, 59, 60] еквівалентні один одному, хоча відрізняються чисельними коефіцієнтами.

Згідно з цими теоріями $\epsilon_2(\omega, R_0)$ обернено пропорційна до розміру частинки, що характерно і для класичної теорії. Таким чином, опис розмірних ефектів металевих НЧ квантовою теорією [56,58-60] і класичною теорією [55] якісно узгоджуються.

У рамках квантової моделі Вуда і Ашкрофта [64] передбачалося, що квантовий розмірний ефект повинен проявлятися, коли в частинці спостерігається перехід метал-діелектрик (НЧ перетворюється з металевої в діелектричну) за умови, що частота зіткнень електрона з поверхнею частинки значно перевищує частоту його зіткнень в масивному металі. Згідно цієї моделі збільшення поглинання інфрачервоного випромінювання металевими частинками пов'язане зі зменшенням значень статичної провідності при зменшенні їх розміру. Проте числові розрахунки не дали кількісної оцінки експериментальних результатів. Модель Вуда і Ашкрофта також передбачає явище зміщення резонансного піку поглинання електромагнітного випромінювання до нижчих частот (червоне зміщення) по мірі зменшення розміру металевих частинок.

На відміну від теорій [56, 58-60, 64], де в якості величини, яка характеризує відгук металевої частинки на вплив ЕМ випромінювання застосовується діелектрична проникність в ряді теорій [61-63] вибрано поляризованість. У квантовій теорії динамічної поляризованості металевих частинок Лушнікова та Сімонова [62] розглянута модель, в якій частинку представляли у вигляді нейтральної сфери з ядром і металевою оболонкою. У припущенні повного екранування зовнішнього електромагнітного поля і відсутності електронних зіткнень були отримані вирази для статистичної поляризованості та власних частот коливань електронного газу частинки. Встановлено, що при зменшенні розміру частинок їх дипольний момент зменшується. Проте в цій теорії частота поверхневого плазмового резонансу в частинці приймалася незалежною від її розміру. Авторами роботи [62] не були зроблені і самі розрахунки розмірних залежностей поляризованості НЧ. В роботі [61] було показано, що значення поляризованості металевих НЧ

падають з зменшенням їх розміру, при умові екранування зовнішнього електромагнітного поля. Бондар О.О., Кулюпін Ю.О. та інші в [71] на підставі теорії Лушнікова і Сімонова розраховували дисперсійні та розмірні залежності динамічної поляризованості для малих частинок срібла і провели аналіз з відповідними експериментальними залежностями. Між теоретичними і експериментальними залежностями мали місце значні кількісні та якісні розбіжності. Так, якщо згідно теорії [62] значення дійсної частини комплексної поляризованості зі зменшенням розміру частинок повинні падати за абсолютною величиною, то згідно з експериментальними результатами вони ростуть. Крім того в теоретичних дисперсійних залежностях були відсутні смуги, які мали місце на експериментальних характеристиках.

В свою чергу в квантовій теорії Горькова-Еліашберга [63] у припущенні про повне проникнення зовнішнього електромагнітного поля в частинку (без врахування ефекту екранування) було передбачено, що значення статистичної та динамічної поляризованості металевих НЧ повинні зростати в порівнянні з її величинами для відповідних металів в макроскопічних об'ємах. У зв'язку з цим було висунуто припущення про можливість створення штучного діелектрика з великими величинами діелектричної проникності, яку можна змінювати, регулюючи розмір частинок. Проте результати теорії Горькова-Еліашберга протилежні до результатів теорії [62] і експериментально підтверджені не були [72], що можливо зв'язано з розміром НЧ – більше 20 нм. У роботі [73] показано вплив розмірних ефектів квантової природи на зменшення значення плазмової частоти НЧ. Суперечливі результати квантових теорій оптичних властивостей НЧ, як наголошено в роботі [42], можуть бути обумовлені тим, що для існування колективних збурень розмір металевої частинки повинен бути більше 1 нм. Разом з тим при таких розмірах квантування енергетичного спектру не проявляється, так як довжина дебройлівської хвилі електронів порядку 0,1 нм.

Отже, проаналізовані класичні та квантові уявлення про розмірні ефекти не можуть однозначно описати розмірні залежності оптичних параметрів (ϵ , α) НЧ. Скоріш за все, цей факт пов'язаний з тим, що припущення, які лежать в основі цих теорій суттєво ідеалізують реальну взаємодію зовнішнього електромагнітного поля з частинкою та не враховують змішування та дисперсію одночасткових і колективних збурень електронів [21]. Проте, вказані наближення можуть бути хибними при вивченні оптичних властивостей реальних наночастинок. Як вказувалося в [73] важливим є врахування як змішування вкладів колективних збуджень вільних і зв'язаних електронів, так і затухання цих коливань.

1.2 Графен та його електронні властивості

1.2.1 Структура графену

Структурно графен складається з атомів вуглецю, розподілених на гексагональній границі, як показано на рис. 1.1, а, з міжатомними відстанями $a_{CC} \approx 1,42 \text{ \AA}$. Сама ґратка розкладається на трикутну ґратку Браве з двоатомною основою, що міститься, наприклад, у ромбічній елементарній комірці, натягнутій на вектори ґратки $\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a_{LC}[\sqrt{3}, 1]^T$ та $\mathbf{a}_2 = a_{LC}[0, 1]^T$ з постійною ґратки $a_{LC} = \sqrt{3}a_{CC} \approx 2.46 \text{ \AA}$. Концептуально ґратку можна вважати складеною з двох трикутних підґраток, позначених А і В, як показано на рис. 1.1, а. Відповідна взаємна ґратка охоплена $\mathbf{b}_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}}a_{LC}^{-1}[1, 0]^T$ і $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}}a_{LC}^{-1}[-1, \sqrt{3}]^T$ показана на рис. 1.1, б. Зв'язана перша зона Бріллюена (FBZ) подібним чином зображена з чотирма точками високої симетрії. Шість так званих точок Дірака $\mathbf{K}$ окреслюють межі FBZ і представлені у двох

нееквівалентних варіантах $\mathbf{K}^{\pm} = \frac{4\pi}{3} a_{\text{LC}}^{-1} [0, \pm 1]^T$ (решта чотири з'єднані взаємними векторами ґратки) і мають особливе значення для дослідження низько енергетичних збуджень.

Орбітальна електронна конфігурація графену є $1s^2 2s^1 2p^3$, відхиляючись від $1s^2 2s^2 2p^2$ конфігурації атомарного вуглецю за рахунок орбітального змішування з сусідніми атомами, які просувають електрон з $2s$ - орбіталі на $2p$ - орбіталь. Решта $2s$ -орбіталі гібридизуються з наполовину заповненими $2p_x$ і $2p_z$ -орбітальями та утворюють в площині сильні σ - зв'язки, які відповідають за гексагональну структуру графену (і за його механічні властивості). Електрони на наполовину заповненій $2p_z$ - орбіталі, проте, не роблять значного внеску у зв'язок, оскільки орбіталь орієнтована перпендикулярно до площини. Натомість ці електрони відповідають за властивості провідності, утворюючи, зайняту валентну зону та порожню зону провідності, іноді відому як зони π та π^* .

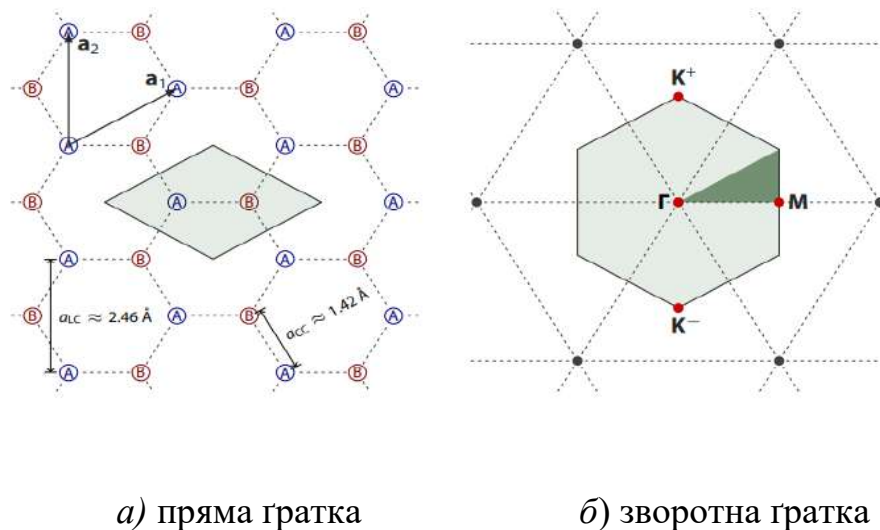


Рисунок 1.1 – Пряма та зворотна ґратки графену

Ґратка розкладається на А- та В-вузли, з інтервалом між вузлами a_{CC} і постійною ґратки a_{LC} . На додаток до векторів ґратки $\mathbf{a}_{1,2}$ показано заштрихованим зеленим кольором одну реалізацію елементарної комірки. (б)

Окрім взаємної ґратки чорними маркерами, зображено заштрихованим зеленим кольором FBZ, з точками високої симетрії червоними маркерами та незвідним FBZ темно-зеленим.

1.2.2 Підхід сильного зв'язку

Для розширеної системи з дискретною трансляційною симетрією хвильова функція обов'язково повинна задовольняти теоремі Блоха. Відповідно, ми розбиваємо хвильову функцію $2p_z$ на дві різні функції Блоха, $|A_{nk}\rangle$ та $|B_{nk}\rangle$, що належать до А- та В-підґраток, відповідно, і з очікуваною залежністю від зонного індексу n та імпульсу $\mathbf{k}$. Далі ми розширюємо кожен підґратковий функцію Блоха на специфічні для підґратки локалізовані стани Ван'є, $|l^A\rangle$ і $|l^B\rangle$ відповідно до $|A_{nk}\rangle \sum_l \psi_{l,nk}^A |l^A\rangle$ і $|B_{nk}\rangle \sum_l \psi_{l,nk}^B |l^B\rangle$, причому l простягається на вузли трикутної ґратки (з положеннями $\mathbf{r}_l$) і з коефіцієнтами розкладання $\psi_{l,nk}^{A,B} = \psi_{l,nk}^{A,B} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_l}$ з просторовою залежністю, що впливає з теоремі Блоха. Коротко кажучи, підхід ТВ полягає в перетворенні наведених вище розширень до пов'язаної системи з пов'язаною власною енергією ϵ_{nk} , що мають вигляд

$$\epsilon_{nk} \psi_{l,nk}^A = -t_{AB} \sum_{l' \in \text{nn}_{l^A}} \psi_{l',nk}^B, \quad (1.11)$$

$$\epsilon_{nk} \psi_{l,nk}^B = -t_{AB} \sum_{l' \in \text{nn}_{l^B}} \psi_{l',nk}^A, \quad (1.12)$$

записаний у наближенні найближчих сусідів, де $\text{nn}_{l^{A(B)}}$ позначає три найближчі точки ґратки l . Сила зв'язку регулюється так званим параметром стрибка $t_{AB} = 2,8 \text{ еВ}$, який виражає перекриття між сусідніми орбіталами

Ваньє. При вставці блоховської функції $\psi_{l,n\mathbf{k}}^{A,B}$ наведені вище рівняння зводяться до простої гамільтонової форми $\mathbf{H}_{\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}} = \epsilon_{n\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}}$ для невизначених коефіцієнтів розкладання $\psi_{n\mathbf{k}} \equiv [\psi_{n\mathbf{k}}^A, \psi_{n\mathbf{k}}^B]^T$ з

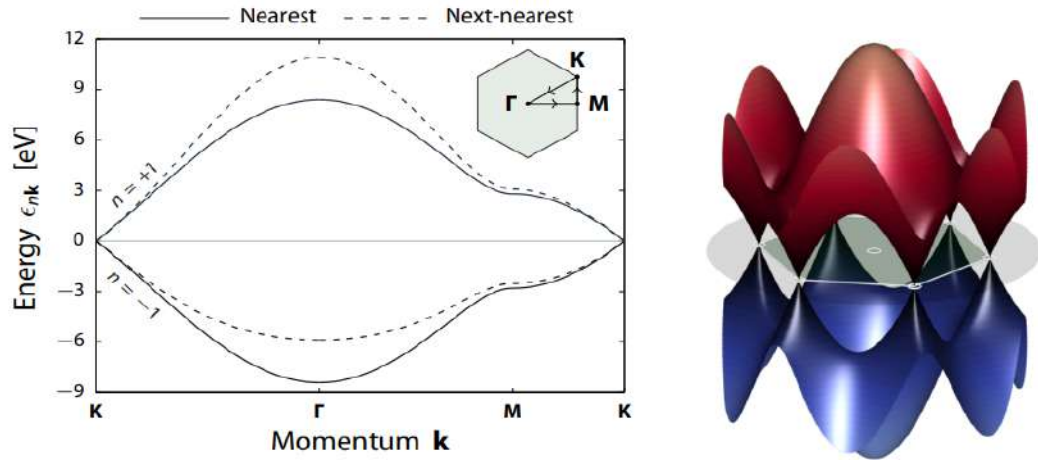
$$\mathbf{H}_{\mathbf{k}} = -t_{AB} \begin{bmatrix} 0 & f_{\mathbf{k}} \\ f_{\mathbf{k}}^* & 0 \end{bmatrix}. \quad (1.13)$$

Характеристична функція $f_{\mathbf{k}} \equiv \sum_{m=1}^3 e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\delta}_m^{AB}}$ підсумовує різницю фаз Блоха між сусідніми А- та В-положеннями. Для орієнтації ґратки на рис. 1.1, a вектори між вузлами $\boldsymbol{\delta}_m^{AB}$ приймають значення $\boldsymbol{\delta}_1^{AB} \equiv a_{CC}[1,0]^T$, $\boldsymbol{\delta}_2^{AB} \equiv \frac{1}{2}a_{CC}[-1,\sqrt{3}]^T$ і $\boldsymbol{\delta}_3^{AB} \equiv \frac{1}{2}a_{CC}[-1,-\sqrt{3}]^T$.

Гамільтоніан може бути зручно виражений у вигляді $\mathbf{H} = -t_{AB}\boldsymbol{\delta} \cdot \mathbf{R}_{\mathbf{k}}$ базису матриць Паулі $\boldsymbol{\sigma} \equiv [\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z]^T$ з дійсними коефіцієнтами $\mathbf{R}_{\mathbf{k}} \equiv [\text{Re } f_{\mathbf{k}}, -\text{Im } f_{\mathbf{k}}, 0]^T$. Бажаний об'єкт цього аналізу, власні енергії $\epsilon_{n\mathbf{k}}$, тоді мають вигляд

$$\epsilon_{n\mathbf{k}} = nt_{AB}|f_{\mathbf{k}}|, \quad (1.14)$$

з індексом смуги $n = \pm 1$. Результуюча дисперсія енергії з імпульсом проілюстрована на рис. 1.2. Найбільш суттєвою особливістю є поява конусоподібних смуг, які дотикаються в точках Дірака $\mathbf{K}$: тобто смуги є вільними від проміжків і вироджуються в $\mathbf{K}$. Оскільки орбіталь $2p_z$ є наполовину заповненою в стані рівноваги, нижня смуга ($n = -1$) повністю заповнена (при нульовій температурі), тоді як верхня смуга ($n = +1$) повністю порожня; тобто їм відповідають валентна зона і зона провідності.



а) Дисперсія вздовж границь незвідної FBZ; б) Повна дисперсія для $\mathbf{k} \in \mathbb{R}^2$

Рисунок 1.2 – Енергетична дисперсія $2p_z$ -електронів графену під час обробки ТВ із параметром стрибка $t_{AB} = 2,8$ еВ.

На рис. 1.2, а додатково показуємо вплив розширення ТВ на наступні найближчі сусіди [74] шляхом включення додаткового параметра стрибка $t_{AA'}$, обраного евристично як $t_{AB}/10$. Хоча коригування з'являються далеко від точок Дірака, зокрема у формі смугової асиметрії, ця додаткова взаємодія зберігає характерну конусоподібну дисперсію поблизу $\mathbf{K}$. Насправді ці низькоенергетичні особливості є встановленими, як можна продемонструвати за допомогою $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ методу із використанням груп симетрії ґратки [75]. Відповідно, підхід до ТВ найближчого сусіда є цілком репрезентативним і повністю адекватним в області з низьким енергоспоживанням. Маючи це на увазі, далі ми докладніше розглянемо ці унікальні низькоенергетичні функції.

1.2.3 Границі Дірака

Низькоенергетична границя дисперсії енергії впливає розширенням навколо будь-якої з точок Дірака $\mathbf{K}^\pm$: для основного члена фази $f_{\mathbf{k}}$ це дає перший порядок $f_{\mathbf{k}} - \frac{3}{2}a_{\text{CC}}(\mathbf{k} - \mathbf{K}^\pm)[i, \mp 1]^T + O(|\mathbf{k} - \mathbf{K}^\pm|^2 / a_{\text{CC}}^2)$. Завдяки введенню відносних імпульсів $\mathbf{q} \equiv \mathbf{k} - \mathbf{K}^\pm$ виникає відома лінійна дисперсія

$$\epsilon_{n\mathbf{q}} = n\hbar v_F q, \quad (1.15)$$

зі швидкістю Фермі $v_F \equiv 3a_{\text{CC}}t_{\text{AB}} / 2\hbar \approx 9,1 \cdot 10^5 \text{ м/с}$. Відмінність від стандартної параболічної дисперсії $\epsilon_q \propto q^2$ відповідає за більшість унікальних електронних особливостей графена. На базовому рівні одразу зрозуміло, що графен потребує чіткої перспективи, оскільки, наприклад, традиційна ефективна маса $m_{\text{eff}} \equiv \hbar^2 (\partial_q^2 \epsilon_q)^{-1}$ втрачає своє значення. Лінійна низькоенергетична поведінка рівняння (1.15) умовно називають дисперсією Дірака або апроксимацією Дірака. Назва зумовлена формальною еквівалентністю між низькоенергетичним гамільтоніаном графену та рівнянням Дірака безмасових частинок, які відрізняються лише своїми характерними швидкостями [76].

Межа Дірака є основним підходом графенової плазмоніки принаймні з двох причин. По-перше, це забезпечує значний аналітичний прогрес, наприклад, у формі функцій оптичного відгуку закритої форми. По-друге, і це більш важливо, досяжні рівні допущення графену по суті залишаються в діапазоні застосування наближення Дірака. Грубо кажучи, наближення залишається прийнятним для енергій до $\lesssim 2 \text{ еВ}$, після чого потрібно враховувати поправки, спричинені, наприклад, тригональним викривленням, $O(q^2)$ -ефектом.

1.2.4 Оптична чутливість графену

Домінуючою теоретичною основою для відгуку графену є, як і для металів, RPA. У RPA індукований відгук на збурення виходить самоузгоджено із загального збурення, тобто суми зовнішніх і індукованих величин у поєднанні з невзаємодіючою функцією відгуку. У межі Дірака відповідні функції відгуку, а саме відгук густина-густина і провідність, можуть бути виведені аналітично. У цьому розділі ми представляємо та узагальнюємо найбільш актуальні результати. Однак метою цього розділу не є представлення повних похідних даних; вони тривалі та представляють переважно технічний інтерес.

Далі ми спочатку розглянемо функцію відгуку нелокальної густини в межах низьких температур, а потім локальну провідність як у кінцевих, так і в межах низьких температур.

1.2.4.1 Нелокальна відповідь густина – густина

Невзаємодіюча функція відгуку густини $\chi^0(q, \omega)$ пов'язує індуковану густину n_{ind} із загальним потенціалом ϕ через $n_{\text{ind}}(q, \omega) = \chi^0(q, \omega)\phi(q, \omega)$. Для системи дискретної трансляційної симетрії $\chi^0(q, \omega)$ випливає з результату роботи [77] (отриманого методом самоузгодженого поля або з формалізму Кубо)

$$\chi^0(\mathbf{q}, \omega) = \frac{g_d}{A} \sum_{nn'\mathbf{k}} \frac{f_{n\mathbf{k}} - f_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar(\omega + i\eta)} \left| \langle n\mathbf{k} | e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | n'\mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \right|^2, \quad (1.16)$$

з функціями Фермі–Дірака f_{nk} , оціненими при енергіях ϵ_{nk} , і зі специфічним для графену фактором виродження $g_d = 4$ від спін- та долинних внесків. Вираз є узагальненням результату Ліндхарда для газу вільних електронів [166] на системи, які описуються блохівськими станами $|nk\rangle$. Основна відмінність – це введення загальної (на відміну від параболічної) дисперсії енергії та форм-фактора $\langle nk | e^{-iq \cdot r} | n'k + q \rangle$, що для графену зводиться до $\langle nk | e^{-iq \cdot r} | n'k + q \rangle = \psi_{nk}^\dagger \psi_{n'k+q}$; в обмеженні Дірака квадратний форм-фактор спрощується до $\left| \langle nk | e^{-iq \cdot r} | n'k + q \rangle \right|^2 = \frac{1}{2} \left[1 + nn' \frac{\mathbf{k} \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{q})}{|\mathbf{k}| |\mathbf{k} + \mathbf{q}|} \right]$. Таким чином, інші перешкоди мають суто математичний характер. У межі низьких температур ці перешкоди можна подолати, як показано в роботах [243] і [244], шляхом відповідного розподілу термінів і подальшого використання теорії залишків, в результаті чого для $\eta \rightarrow 0^+$ в

$$\begin{aligned} \chi^0(q, \omega) = \text{DOS}(\epsilon_F) & \left(-1 + \frac{1}{8} F(q, \omega) \{ W(\Omega_+) - i\pi - \theta(\Omega_- + 1) W(\Omega_-) - \right. \\ & \left. - \theta(-\Omega_- - 1) [W(-\Omega_-) - i\pi] \} \right), \end{aligned} \quad (1.17)$$

3

$$F(q, \omega) \equiv \frac{\tilde{q}^2}{\sqrt{\tilde{\omega}^2 - \tilde{q}^2}}, \quad W(x) = x\sqrt{x^2 - 1} - \ln(x + \sqrt{x^2 - 1}), \quad (1.18)$$

і $\Omega_\pm \equiv (\tilde{\omega} \pm 2)/\tilde{q}$ виражені в нормованих величинах $\tilde{q} \equiv q/k_F$ і $\tilde{\omega} \equiv \hbar\omega/\epsilon_F$. Значення, досягнуті $\chi^0(q, \omega)$ тут не обговорюються – вони мають невелику цінність самі по собі, вимагаючи самоузгодженого розгляду – але прокоментуємо (q, ω) -пари, де $\text{Re}\chi^0(q, \omega) > 0$, тобто мова йде про області

загасання Ландау. Конкретно, виникають два різні типи переходів Ландау, внутрішньозонні та міжзонні, як показано на рис. 1.3. Останній тип особливо важливий, оскільки він залишається в локальній межі, тобто для зникаючих імпульсів: зокрема, для $\hbar\omega > 2\epsilon_F$ - вертикальні міжзонні дозволені переходи. Ми також відзначаємо існування трикутної області без переходів Ландау для малих імпульсів і частот – багато, що збігається з плазмонною дисперсією графена.

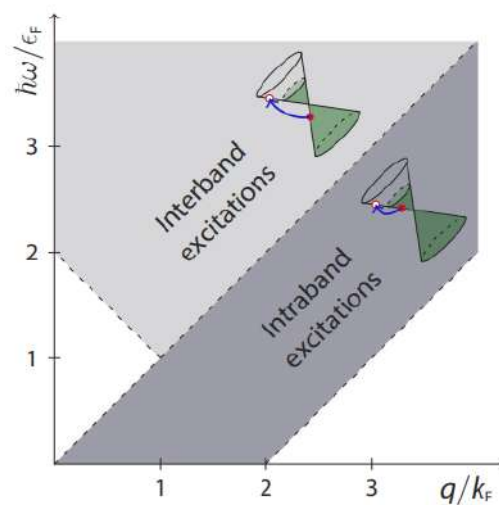


Рисунок 1.3 – Області загасання Ландау в розширеному графені, що відповідають значенням $\chi^0(q, \omega) > 0$, виділені затіненими ділянками. І навпаки, білі області відповідають областям, позбавленим загасання Ландау. Тип переходу вказується явно в текстових замітках і схематично вставками

Нарешті, введемо незначне розширення рівняння. (1.17), пов'язане з включенням швидкості розпаду Друде γ . Додавання розпаду Друде мотивується, як і в металах, існуванням механізмів розсіювання, окрім затухання Ландау, наприклад через домішки. Незважаючи на те, що наближення часу релаксації $\omega \rightarrow \omega + i\gamma$ часто використовується, це, строго кажучи, помилковий підхід, оскільки він суперечить рівнянню неперервності і тому не підкоряється закону збереження частинок. Правильний підхід був викладений Мерміном [78] у тому, що сьогодні відомо як апроксимація часу

релаксації з поправкою Мерміна,

$$\chi_{RTA}^0(q, \omega) = \frac{(1 + i\gamma / \omega) \chi^0(q, \omega + i\gamma)}{1 + (i\gamma / \omega) [\chi^0(q, \omega + i\gamma) / \chi(q, 0)]} \quad (1.19)$$

Відзначимо деталь технічного значення у застосуванні рівняння (1.19): зокрема, оцінка $\chi^0(q, z)$ для комплексного z не впливає з наївного аналітичного продовження рівняння (1.17) $\omega \rightarrow z$ (виведення якого явно спирається на обмеження $\eta \rightarrow 0^+$).

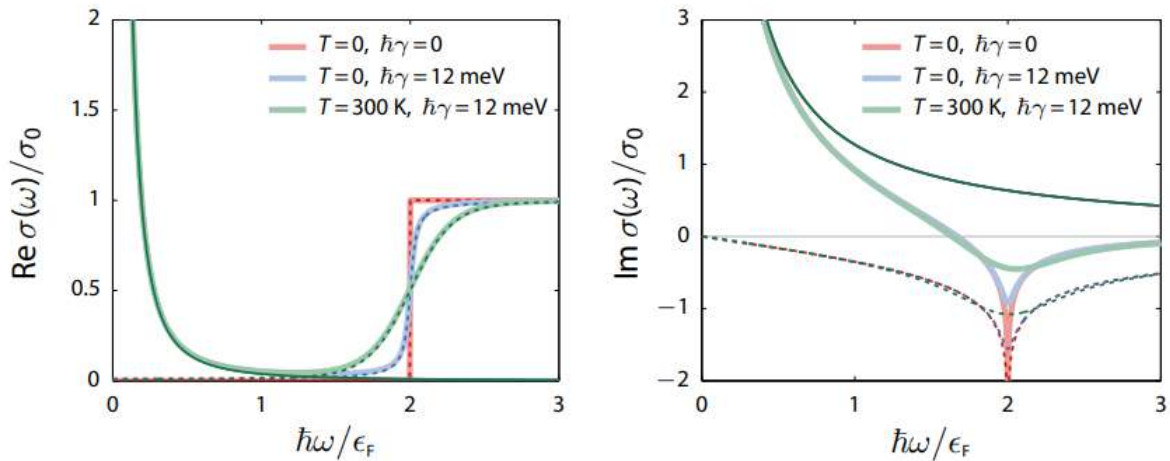


Рисунок 1.4 – Дійсна та уявна частини локальної провідності розширеного графену (нормалізована на $\sigma_0 \equiv e^2 / 4\hbar$)

Внутрішньо- та міжзонний внески позначено тонкими безперервними та пунктирними лініями відповідно, тоді як їх сума показана вицвілими товстими безперервними лініями. Розглядаються три різні сценарії, як зазначено в описах, і розрахунки проведено за рівняннями (1.21) і (1.24) при $\epsilon_F = 0,4$ еВ.

1.2.4.2 Провідність місцевого відгуку

Розглянемо поверхневу провідність графену. Повернемося до його явного зв'язку з макроскопічними полями в і зауважимо, що він пов'язує індукований поверхневий струм $\mathbf{K}$ із повним площинним полем $\mathbf{E}_{\parallel}$. Його нелокальна форма безпосередньо впливає з наших попередніх міркувань про $\chi^0(q, \omega)$, з якими він пов'язаний співвідношенням [79]

$$\sigma(q, \omega) = \frac{ie^2\omega}{q^2} \chi^0(q, \omega), \quad (1.20)$$

як можна вивести з рівняння неперервності. Розглянемо локальний відгук, при $q/k_F \rightarrow 0$. Ця межа може бути виведена з розкладання Тейлора рівняння. (1.16) до другого порядку за $q/k_F \rightarrow 0$ у поєднанні з рівнянням. (1.20), що призводить до залежної від температури провідності $\sigma(\omega) = \sigma_{\text{intra}}(\omega) + \sigma_{\text{inter}}(\omega)$ з чіткими внесками внутрішньо- та міжзонних переходів [80,81]

$$\sigma_{\text{intra}}(\omega) = \frac{2ie^2k_B T}{\pi\hbar^2(\omega + i\gamma)} \ln \left[2 \cosh \left(\frac{\epsilon_F}{2k_B T} \right) \right], \quad (1.21)$$

$$\sigma_{\text{inter}}(\omega) = \frac{e^2}{4\hbar} \left[H \left(\frac{1}{2} \hbar \omega \right) + \frac{4i}{\pi} \hbar (\omega + i\gamma) \int_0^{\infty} \frac{H(\epsilon) - H \left(\frac{1}{2} \hbar \omega \right)}{\hbar^2 (\omega + i\gamma)^2 - 4\epsilon^2} d\epsilon \right], \quad (1.22)$$

використовуючи (регулярну) апроксимацію часу релаксації для швидкості розпаду γ , і де $H(\epsilon)$ позначає різницю населеностей рівнів між енергіями $\mp \epsilon$ при температурі T

$$H(\epsilon) \equiv f(-\epsilon) - f(\epsilon) = \frac{\sinh(\epsilon / k_B T)}{\cosh(\epsilon_F / k_B T) + \cosh(\epsilon / k_B T)}. \quad (1.23)$$

Низькотемпературна межа рівняння (1.23) представляє особливий інтерес, оскільки температури Фермі $T_F \equiv \epsilon_F / k_B$ зазвичай перевищують кімнатну температуру на порядки (наприклад, $T_F \approx 4,6 \cdot 10^3 \text{ K}$ для $\epsilon_F = 0,4 \text{ eV}$). Обмеження можна отримати або з обмеження $\epsilon_F / k_B T \rightarrow 0$ рівняння (1.23), або, в межах низького імпульсу.

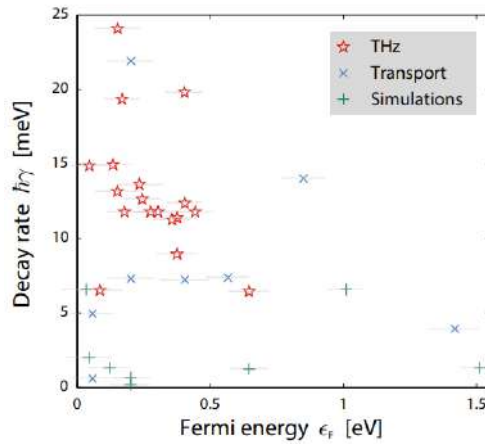


Рисунок 1.5 – Вимірювання швидкості розпаду Друде γ порівняно з рівнем допущення, кількісно визначеним ϵ_F , як отримано при транспортуванні постійного струму та оптичних ТГц вимірюваннях

Фігуру (рис. 1.5) реконструйовано за даними, зібраними в [82]. Також вказано вибір значень, що використовуються в моделюванні, підкреслюючи невелику невідповідність між поточними можливостями та теоретичними припущеннями [82].

$$\sigma_{\text{intra}}(\omega) = \frac{ie^2\epsilon_F}{\pi\hbar^2(\omega + i\gamma)}, \quad (1.24)$$

$$\sigma_{\text{intra}}(\omega) = \frac{e^2}{4\hbar} \left[\theta(\hbar\omega - 2\epsilon_F) + \frac{1}{\pi} \ln \left| \frac{2\epsilon_F - \hbar\omega}{2\epsilon_F + \hbar\omega} \right| \right], \quad (1.25)$$

із втратами Друде, збереженими лише у внутрішньозонному внеску. Низько- та кінцево-температурні провідності порівнюються на рис. 1.4. Загалом, спостерігається, що внутрішньозонний член значною мірою є незалежним від температури, тоді як міжзонний член демонструє сильну залежність біля початку вертикального загасання Ландау при $\hbar\omega = 2\epsilon_F$, через температурно-індуковане зменшення жорсткого блокування Паулі. Для низьких частот, тобто для $\hbar\omega \lesssim \epsilon_F$, втрати переважно типу Друде; це найважливіший тип втрат, оскільки плазмони в графені знаходяться в області, де $\text{Im}\sigma(\omega) > 0$.

1.2.4.3 Втрати Друде

Проведено короткий розгляд значення швидкості розпаду γ . Зокрема, згідно з феноменологічним характером, його значення необхідно оцінювати з експериментальних даних. На рис. 18 зобразимо виміряні (і припущені) швидкості розпаду, зібрані з вибірки експериментальних досліджень графену [82]. Включено два типи вимірювань: оптичні вимірювання в режимі ТГц і вимірювання транспорту постійного струму рухливості електронів μ_e . Останнє пов'язане з низькочастотною оцінкою швидкості розпаду Друде через $\gamma = ev_F^2/\epsilon_F\mu_e$. Значний розкид у темпах розпаду очевидний, але принаймні одна суттєва тенденція помітна. Зокрема, транспортні вимірювання досягають загалом менших втрат, ніж відповідні вимірювання ТГц. Останні знаходять значення, що лежать переважно в діапазоні $0,1 \text{ eV} \lesssim \epsilon_F \lesssim 0,5 \text{ eV}$ і $11 \text{ meV} < \hbar\gamma < 15 \text{ meV}$. Вибираємо значення $\epsilon_F = 0,4 \text{ eV}$ і

$\hbar\gamma = 12 \text{ меВ}$, щоб відповідним чином відобразити поточний стан досліджень. Тим не менш, частина вимірювань вказує на те, що в принципі можна досягти набагато менших втрат за оптимальних умов (наприклад, у зважених ультранистих зразках). Інколи будемо розглядатимемо менші втрати, маючи на увазі цей потенціал.

Нарешті, вкажемо, що просте наближення часу релаксації не може повністю охопити різноманітні механізми розпаду, що стосуються графенової плазмоніки. Важливим недоліком є гібридизація з субстратами, яка впливає як на електронні, так і на оптичні властивості. В оптичному відношенні це полегшує, наприклад, гібридизацію між графеновими плазмонами та фононними модами поляризованої підкладки [83,84,85]. Хоча цей тип гібридизації можна пояснити відповідним скринінгом кулонівської взаємодії, розглянемо на власні внутрішні зв'язки плазмонів графена. У цій спосіб обмеження наближення часу релаксації задовольняються.

1.3 Дисперсія плазмонів у графені

Класичний підхід, у принципі, простий, поєднує лише два компоненти: один для врахування реакції графену, тобто зв'язування індукованого струму та повного поля за допомогою провідності через $\mathbf{K} = \sigma \mathbf{E}_{\parallel}$, а також один електродинамічний розгляд для самоузгодженого зв'язку індукованих струмів і повних електричних полів, тобто застосування рівнянь Максвелла (або, у квазістаничній межі, рівнянь Кулона) спільно з першим елементом. З цими досить простими складовими можна зібрати всю класичну графенову плазмоніку. Проте, ці складові, коли вони з'єднані за відповідних обставин, значно перевищують суму своїх частин, як і в металевій плазмоніці. Наприклад, у той час як розширений нелегований графен демонструє

поглинання $\approx 2,3\%$ [86], легований графен може посилити цю характеристику на порядки величини; що є суттєвим досягненням для матеріалу товщиною в один атом.

У межах RPA дисперсія плазмону (без запізнення) розширеної d -вимірної системи виводиться лише з кулонівської взаємодії $V_d(q)$ і невзаємодіючого відгуку густина-густина $\chi_d^0(q, \omega)$ при частоті та імпульсу простору (q, ω) . Зокрема, дисперсія впливає з нулів діелектричної функції, тобто з $1 - V_d(q) \text{Re} \chi_d^0(q, \omega) = 0$. Хоча графен демонструє q -залежний форм-фактор, див. (рівняння (76)), розглядаємо випадок газу з вільними електронами з одиничним форм-фактором і єдиною параболічною зоною; кінцевий результат, крім префакторів, залишається також застосовним до графену. У цьому випадку χ_d^0 може бути розширено у спосіб, викладений раніше, так що (V_d позначає d -вимірний об'єм зразка)

$$\chi_d^0(q, \omega) = \frac{2}{V_d} \sum_{\mathbf{k} \in \mathbb{R}^d} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - f_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}} - \hbar(\omega + i\eta)} = \frac{q^2}{\omega^2} \frac{n_{0d}}{m_{\text{eff}}} + \frac{q^4}{\omega^4} \frac{n_{0d} \beta_d^2}{m_{\text{eff}}} + O\left(\frac{q^6}{\omega^6}\right), \quad (1.26)$$

записаний у межах низьких втрат $\eta \rightarrow 0^+$, з рівноважними густинами n_{0d} (на одиницю довжини, площі та об'єму в $d = 1, 2, 3$, відповідно), і швидкостями тиску β_d^2 , заданими у височастотному випадку. Важливо, що форма $\chi_d^0(q, \omega)$ є розмірно-інваріантною, за винятком тривіальних залежностей від n_{0d} і β_d^2 . Як наслідок, плазмонна дисперсія $\omega_d(q)$ спрощується до

$$\omega_d^2 \simeq \frac{\varpi_d^2 q^2 g_d(q)}{4\pi} \left(1 + \frac{q^2}{k_{\beta_d}^2} \right), \quad (1.27)$$

де $g_d(q)$ позначає d -вимірне перетворення імпульсу масштабованої кулонівської взаємодії $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv 1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, гідродинамічний імпульс

$k_{\beta_d} \equiv \omega / \beta_d$ та $\omega_d^2 \equiv e^2 n_{0d} / \epsilon_0 m_{\text{eff}}$, що є просто плазмовою частотою ω_p^2 у 3D, але не в 2D та 1D, де її одиницею є m^{3-d} / s^2 . Рівняння (83) підкреслює, що розмірність впливає лише на дисперсію через $g_d(q)$.

Перетворення імпульсу в трьох, двох і одному вимірах можна виконати аналітично, а також вивести відповідну дисперсію: результати підсумовані в таблиці 1. В тривимірному випадку плазмонні збудження є імпульсними і незалежними від розміру в обмеженні LRA без запізнення. Зображення якісно модифікується у 2D, де $\sqrt{q}$ демонструється залежність від імпульсу або, що еквівалентно, залежність від розміру $\sqrt{1/L}$. Випадок 1D ще більше змінено, тому що потрібно ввести додаткову шкалу довжини a . Цей масштаб потрібний, оскільки одновимірне перетворення імпульсу кулонівської взаємодії є розбіжним. Відповідно, дрібномасштабна відсічна вводиться на фізичних підставах, відзначаючи обов'язково ненульову поперечну протяжність будь-якої одновимірної системи, що встановлюється на практиці через заміну $g(x) = |x|^{-1} \rightarrow (x^2 + a^2)^{-1/2}$.

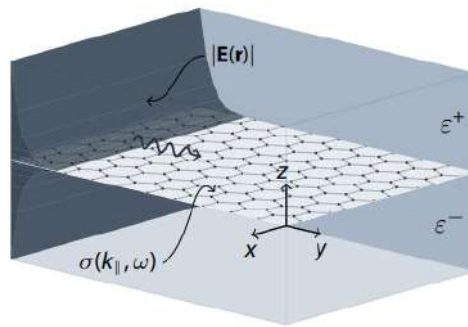


Рисунок 1.6 – Розширений графеновий лист, що характеризується його провідністю $\sigma(k_{||}, \omega)$, затиснутий між підкладками $\epsilon^{\pm}$. Поширюваний графеновий поверхневий плазмон-поляритрон вказується його просторовою залежністю.

Графен також демонструє залежність квадратного кореня, знайдену тут для параболічного газу з вільними електронами. Цікавим наслідком цього

висновку є те, що 2D-системи, такі як графен, на відміну від 3D-металевих структур, демонструватимуть поправки за межі $LRA \propto q^{3/2}$ та $\propto 1/L^{3/2}$, а не $\propto 1/L$. І навпаки, в обмеженні LRA з низьким імпульсом основні відмінності між графеновими та параболічними 2D системами зводяться до префактора дисперсії, тобто до залежності від густини.

2 ТЕНЗОР ПОЛЯРИЗОВНОСТІ І ПЕРЕРІЗИ ПОГЛИНАННЯ ТА РОЗСІЮВАННЯ МЕТАЛ-ГРАФЕНОВИХ НАНОСТРИЖНІВ

2.1 Загальні співвідношення

Розглянемо метал-графеновий наночиліндр із довжиною l , товщиною графенової оболонки $t_G = R - R_c$, де $t_G = 0.335$ нм – товщина монотомного шару графена; R_c – радіус металевого осердя; R – загальний радіус наночиліндра), що знаходиться в середовищі з діелектричною проникністю ϵ_m (рис. 2.1).

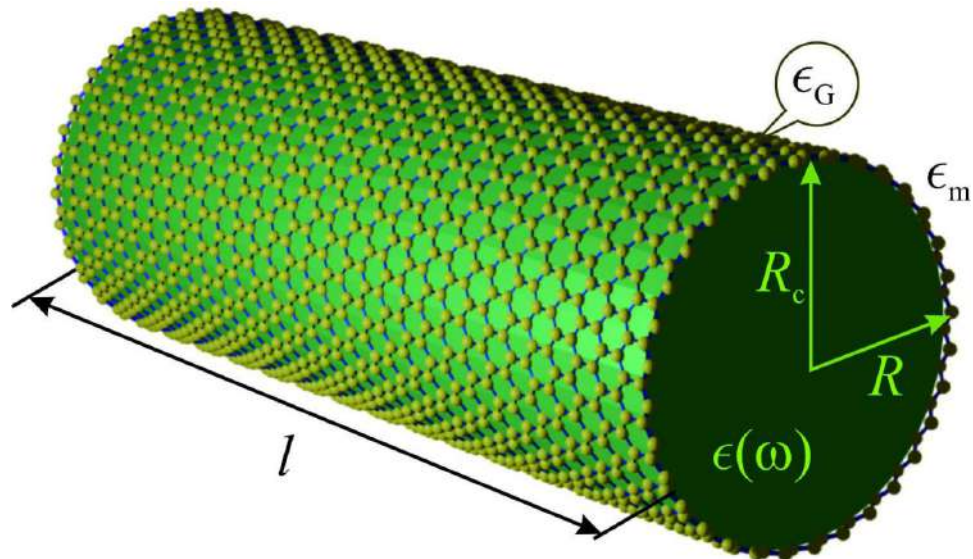


Рисунок 2.1 – Геометрія задачі

Відомо, що оптичні і плазмонні властивості наноструктур визначаються частотними залежностями їх поляризованості, яка у квазістатичному наближенні (коли розміри наноструктури істотно менші за довжину електромагнітної хвилі) визначається розв'язком граничної задачі електростатики. Проте, вказані розв'язки існують лише для наночастинок деяких форм, зокрема, сферичних та еліпсоїдальних. Тому властивості наночиліндрів можна описати за допомогою співвідношень для «еквівалентних» витягнутих еліпсоїдів обертання [87], дипольна поляризованість яких являє собою діагональний тензор другого рангу

$$\alpha_{@} = \begin{pmatrix} \alpha_{@}^{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{@}^{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{@}^{\parallel} \end{pmatrix}, \quad (2.1)$$

а вирази для поперечної (поздовжньої) компонент мають вигляд:

$$\alpha_{@}^{\perp(\parallel)}(\omega) = V \frac{\epsilon_{@}^{\perp(\parallel)}(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)} [\epsilon_{@}^{\perp(\parallel)}(\omega) - \epsilon_m]}, \quad (2.2)$$

де V – об’єм наночастинки; $\epsilon_{@}^{\perp(\parallel)}(\omega)$ – «еквівалентна» діелектрична проникність двошарового еліпсоїда, яка дорівнює [88,89]

$$\epsilon_{@}^{\perp(\parallel)}(\omega) = \epsilon_G^{\perp(\parallel)} \left\{ 1 + \frac{\beta_c (\epsilon_c^{\perp(\parallel)} - \epsilon_G^{\perp(\parallel)})}{\epsilon_G^{\perp(\parallel)} + (\epsilon_c^{\perp(\parallel)} - \epsilon_G^{\perp(\parallel)}) (\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)} - \beta_c \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)})} \right\}. \quad (2.3)$$

Тут $\epsilon_c^{\perp(\parallel)}$ і $\epsilon_G^{\perp(\parallel)}$ – поперечна (поздовжня) компоненти тензора діелектричної проникності матеріалів осердя й графенової оболонки, відповідно; $\beta_c = (R_c/R)^2$ – об’ємний вміст металу; $\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)}$ і $\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(2)}$ – поперечний (поздовжній) фактори деполяризації осердя та всієї наночастинки, які мають наступний вигляд:

$$\mathcal{L}_{\parallel}^{(1,2)} = \frac{1 - e_p^{(1,2)2}}{2e_p^{(1,2)3}} \left(\ln \frac{1 + e_p^{(1,2)}}{1 - e_p^{(1,2)}} - 2e_p^{(1,2)} \right), \quad \mathcal{L}_{\perp}^{(1,2)} = \frac{1}{2} (1 - \mathcal{L}_{\parallel}^{(1,2)}), \quad (2.4)$$

де ексцентриситети

$$e_p^{(1,2)} = \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^{(1,2)2}}, \quad (2.5)$$

а $\varrho_{\text{eff}}^{(1,2)}$ – ефективні аспекти відношення [87]

$$\varrho_{\text{eff}}^{(1,2)} = \frac{\sqrt{3}}{2} \varrho^{(1,2)}, \quad \varrho^{(1)} = \frac{2R_c}{l}, \quad \varrho^{(2)} = \frac{2R}{l}. \quad (2.6)$$

2.2 Діелектричний тензор металевого осердя

Оптичні властивості металевого осердя описуються теорією Друде

$$\epsilon^{\perp(\parallel)}(\omega) = \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)})}. \quad (2.7)$$

У формулі (2.7) ϵ^∞ – внесок іонного остову; $\omega_p^2 = e^2 n_e / \epsilon_0 m^*$, e і n_e – заряд і концентрація електронів, відповідно ($n_e = 3/4\pi r_s^3$, r_s – середня відстань між електронами), ϵ_0 – електрична стала, m^* – ефективна маса електронів; $\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)}$ – поперечна (поздовжня) ефективна швидкість релаксації, яка визначається адитивними внесками об'ємного, поверхневого і радіаційного загасання:

$$\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s^{\perp(\parallel)} + \gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)}, \quad (2.8)$$

На відміну від швидкості об'ємної релаксації γ_{bulk} , яка є сталою величиною для кожного металу, швидкості поверхневої релаксації $\gamma_s^{\perp(\parallel)}$ і радіаційного загасання $\gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)}$ є розмірно- і частотнозалежними та визначаються співвідношеннями [87]

$$\gamma_s^{\perp(\parallel)} = \frac{9}{16} \frac{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)}}{\epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)}(1 - \epsilon_m)} v_{s,\perp} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 F_{\perp(\parallel)}(\varrho_{\text{eff}}^{(1)}); \quad (2.9)$$

$$\gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)} = \frac{V_c}{8\pi} \frac{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)}}{\sqrt{\epsilon_m \left[\epsilon^\infty + \left(\frac{1}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}^{(1)}} - 1 \right) \epsilon_m \right]}} v_{s,\perp} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 F_{\perp(\parallel)}(\varrho_{\text{eff}}^{(1)}), \quad (2.10)$$

де c – швидкість світла; V_c – об’єм металевого осердя; $v_{s,\perp} = v_F/2R_c$, v_F – фермівська швидкість електронів у металі, а розмірно-залежні функції $F_{\perp(\parallel)}(\varrho_{\text{eff}}^{(1)})$ мають вигляд

$$F_{\perp}(\varrho_{\text{eff}}^{(1)}) = \left(1 - \varrho_{\text{eff}}^{(1)2} \right)^{\frac{3}{2}} \times \\ \times \left\{ \varrho_{\text{eff}}^{(1)} \left(\frac{3}{2} - \varrho_{\text{eff}}^{(1)2} \right) \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^{(1)2}} + \left(\frac{3}{4} - \varrho_{\text{eff}}^{(1)2} \right) \ln \left(\varrho_{\text{eff}}^{(1)} + \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^{(1)2}} \right) \right\}; \quad (2.11)$$

$$F_{\parallel}(\varrho_{\text{eff}}^{(1)}) = \left(1 - \varrho_{\text{eff}}^{(1)2} \right)^{\frac{3}{2}} \left\{ \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}}^{(1)} + \varrho_{\text{eff}}^{(1)} \left(1 - 2\varrho_{\text{eff}}^{(1)2} \right) \sqrt{1 - \varrho_{\text{eff}}^{(1)2}} \right\}. \quad (2.12)$$

2.3 Діелектричний тензор ахіральних вуглецевих нанотрубок

Дійсна та уявна частини поздовжньої компоненти діелектричного тензора одностінної ВНТ – графенового аркуша, згорнутого в циліндричну трубку – мають вигляд

$$\text{Re} \epsilon_G^{\parallel}(\omega) = 1 - \frac{R_{(m,n)}}{l} \frac{\omega_{p,G}^2}{\omega^2 + \gamma_G^2}; \quad (2.13)$$

$$\text{Im}\epsilon_{\text{G}}^{\parallel}(\omega) = \frac{R_{(m,n)}}{l} \frac{\omega_{p,\text{G}}^2 \gamma_{\text{G}}}{\omega(\omega^2 + \gamma_{\text{G}}^2)}, \quad (2.14)$$

де $R_{(m,n)} = b\sqrt{3}\sqrt{m^2 + mn + n^2}/2\pi$ – радіус одностінної ВНТ з індексами хіральності (m, n) ; $\gamma_{\text{G}} = 6,67 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ – швидкість релаксації і у графеновому шарі, квадрат плазмової частоти

$$\omega_{p,\text{G}}^2 = \frac{2e^2 v_{\text{F,G}}}{\pi^2 \epsilon_0 \hbar R_{(m,n)}^2}, \quad (2.15)$$

$v_{\text{F,G}}$ – швидкість Фермі електронів у графеновому шарі.

Отже, поздовжня компонента діелектричного тензора має такий самий вигляд, як і діелектрична функція металів у теорії Друде.

Поперечна компонента діелектричного тензору $\epsilon_{\perp}$ визначається виразом

$$\epsilon_{\perp}(\omega) = 1 + i \frac{\sigma_s(\omega)}{\epsilon_0 \omega b}, \quad (2.16)$$

де $b = 0,142 \text{ нм}$ – міжатомна відстань у кристалічній ґратці графена, а $\sigma_s(\omega)$ – поверхнева провідність одностінної ВНТ, яка в одноелектронному наближенні визначається співвідношенням [90]:

$$\sigma_s(\omega) = \sigma_s^{(1)}(\omega) + \sigma_s^{(2)}(\omega), \quad (2.17)$$

а

$$\sigma_s^{(1)}(\omega) = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar(i\omega - \nu)R_{(m,n)}} \sum_{s=1}^m \int_{-a}^a \frac{\partial \varepsilon_c(\mathbf{p})}{\partial p} \frac{\partial}{\partial p} \{f[\varepsilon_c(\mathbf{p})] - f[-\varepsilon_c(\mathbf{p})]\} dp; \quad (2.18)$$

$$\sigma_s^{(2)}(\omega) = \frac{i\omega e^2}{\pi^2\hbar^2 R_{(m,n)}} \sum_{s=1}^m \int_{-a}^a \frac{\omega_{cv}(\mathbf{p}) \mathcal{R}_{cv}^2(\mathbf{p}) \{f[\varepsilon_c(\mathbf{p})] - f[-\varepsilon_c(\mathbf{p})]\}}{\omega_{cv}^2(\mathbf{p}) - (\omega + i\nu)^2} dp. \quad (2.19)$$

– внески в поверхневу провідність, пов'язані з внутрішньозонними і міжзонними переходами, відповідно. У формулах (2.4) – (2.5): $\nu = \tau^{-1}$, τ – час релаксації; p – квазіімпульс електронів ($-a \leq p \leq a$, $a = 2\pi\hbar/3b$);

$$f[\varepsilon_c(\mathbf{p})] = \left\{ \exp\left(\frac{\varepsilon_c(\mathbf{p})}{k_B T}\right) + 1 \right\}^{-1} \quad (2.20)$$

– розподіл Фермі – Дірака; T – температура електронної підсистеми ВНТ;

$$\mathcal{R}_{cv}(\mathbf{p}) = \frac{b\gamma_0^2}{2\varepsilon_c^2(\mathbf{p})} \left(1 + \cos\frac{3bp_x}{2\hbar} \cos\frac{\sqrt{3}bp_y}{2\hbar} - 2\cos^2\frac{\sqrt{3}bp_y}{2\hbar} \right) \quad (2.21)$$

– матричний елемент оператора дипольного моменту одностінної ахіральної вуглецевої нанотрубки [78];

$$\varepsilon_c(\mathbf{p}) = \gamma_0 \sqrt{1 + 4\cos\frac{3bp_x}{2\hbar} \cos\frac{\sqrt{3}bp_y}{2\hbar} + 4\cos^2\frac{\sqrt{3}bp_y}{2\hbar}} \quad (2.22)$$

– закон дисперсії π -електронів у зоні провідності ($\gamma_0 = 2,7$ еВ –інтеграл перекриття, а величина $\omega_{cv}(\mathbf{p}) = 2\varepsilon_c(\mathbf{p})/\hbar$ є частотою міжзонних переходів).

Вирази (2.21) – (2.22) можна записати у більш конкретній формі для одноствінних ахіральних ВНТ типів zigzag $(m, 0)$ та armchair (m, m) , якщо зробити підстановки [92]: $\{p_x \rightarrow p_z, p_y \rightarrow p_\phi\}$ і $\{p_x \rightarrow p_\phi, p_y \rightarrow p_z\}$, де

$$p_\phi = p_0 \frac{m}{s} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{3}\beta_n b} \frac{m}{s}, \quad (2.23)$$

а коефіцієнт $\beta_n = 1$ для нанотрубок типу zigzag і $\beta_n = \sqrt{3}$ – для типу armchair.

Розмірне квантування можна пояснити наступним чином [92]. Областю визначення квазіімпульсу p для графена (перша зона Бриллюена) є шестикутник (рис. 2.2). Дисперсійні властивості ВНТ, внаслідок зміни топології структури, істотно відрізняються від аналогічних властивостей графена. Так, у нанотрубці електрони, які знаходяться на початку координат і в точці з радіус-вектором із координатами (m, n) ідентичні, що зумовлює дискретність поперечної компоненти квазіімпульсу (p_y для ВНТ типу zigzag і p_x – для armchair). Внаслідок цього перша зона Бриллюена в ахіральних ВНТ є не шестикутником, а набором відрізків всередині шестикутника. В залежності від того, проходять ці лінії крізь вершини шестикутника чи минають їх, заборонена зона в електронному спектрі зникає або, навпаки, з'являється. Для одноствінних ВНТ густина станів у точках Фермі стає скінченою, тому ВНТ матиме або металевий, або напівпровідниковий тип провідності. Як видно з рис. 2.2, ВНТ типу armchair завжди мають металеву провідність для будь-яких m , а ВНТ типу zigzag володіють металевим типом провідності лише за виконання умови: $m = 3q$ (q – ціле число).

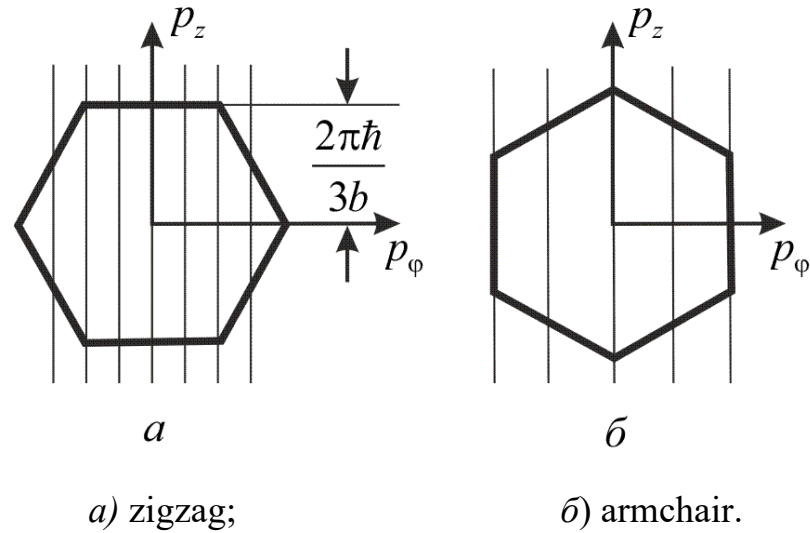


Рисунок 2.2 – Конфігурація першої зони Бриллюена для ахіральних ВНТ [93]

Підставляючи в (2.16) вирази (2.17) – (2.18) з урахуванням формул (2.19) – (2.22), отримуємо

$$\text{Re}\epsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2}{2\pi^2\epsilon_0\hbar R_{(m,n)}b} \left(\frac{1}{\omega^2 + v^2} I_1 + \frac{2}{\hbar} I_3 \right); \quad (2.24)$$

$$\text{Im}\epsilon(\omega) = -\frac{e^2}{2\pi^2\epsilon_0\hbar R_{(m,n)}b} \frac{v}{\omega} \left(\frac{1}{\omega^2 + v^2} I_1 + \frac{2\omega^2}{\hbar} I_2 \right), \quad (2.25)$$

де введено наступні позначення:

$$I_1 = \sum_{s=1}^m \int_{-a}^a \left(\frac{\partial \epsilon_c}{\partial p_z} \right)^2 \frac{dp_z}{\text{ch}^2 \left(\frac{\epsilon_c}{2k_B T} \right)}; \quad (2.26)$$

$$I_2 = \sum_{s=1}^m \int_{-a}^a \frac{\omega_{cv} \mathcal{R}_{cv}^2}{\left(\omega_{cv}^2 - \omega^2 + \gamma_G^2 \right)^2 + 4\omega^2 \gamma_G^2} \text{th} \left(\frac{\epsilon_c}{2k_B T} \right) dp_z; \quad (2.27)$$

$$I_3 = \sum_{s=1}^m \int_{-a}^a \frac{[\omega_{cv}^2 - \omega^2 + \gamma_G^2] \omega_{cv} \mathcal{R}_{cv}^2}{(\omega_{cv}^2 - \omega^2 + \gamma_G^2)^2 + 4\omega^2 \gamma_G^2} \text{th}\left(\frac{\varepsilon_c}{2k_B T}\right) dp_z. \quad (2.28)$$

Отже, остаточно вирази для дійсної й уявної частин поперечної компоненти діелектричного тензора ВНТ матимуть вигляд

$$\text{Re} \epsilon_G^\perp(\omega) = 1 + \frac{R_{(m,n)} \omega_{p,G}^2}{4b v_{F,G}} \left(\frac{1}{\omega^2 + \gamma_G^2} I_1 + \frac{2}{\hbar} I_3 \right); \quad (2.29)$$

$$\text{Im} \epsilon_G^\perp(\omega) = -\frac{R_{(m,n)} \omega_{p,G}^2}{4b v_{F,G}} \frac{\gamma_G}{\omega} \left(\frac{1}{\omega^2 + \gamma_G^2} I_1 + \frac{2\omega^2}{\hbar} I_2 \right). \quad (2.30)$$

Формули для ε_c (відповідно і для ω_{cv}) і для матричних елементів оператора дипольного моменту ВНТ $\mathcal{R}_{cv}$ конкретизуємо для різних типів ахіральних одностінних нанотрубок із металевим типом провідності:

– ВНТ типу «zigzag» $(m, 0)$:

$$\varepsilon_c(p_z, s) = \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \frac{3bp_z}{2\hbar} \cos \frac{\pi m}{s} + 4 \cos^2 \frac{\pi m}{s}}, \quad (2.31)$$

$$\mathcal{R}_{cv}(p_z, s) = \frac{b\gamma_0^2}{2\varepsilon_c^2(p_z, s)} \left(1 + \cos \frac{3bp_z}{2\hbar} \cos \frac{\pi m}{s} - 2 \cos^2 \frac{\pi m}{s} \right), \quad (2.32)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_c}{\partial p_z} = -\frac{3b\gamma_0}{\hbar} \frac{\sin \frac{3bp_z}{2\hbar} \cos \frac{\pi m}{s}}{\sqrt{1 + 4 \cos \frac{3bp_z}{2\hbar} \cos \frac{\pi m}{s} + 4 \cos^2 \frac{\pi m}{s}}}; \quad (2.33)$$

– ВНТ типу «armchair» (m, m) :

$$\varepsilon_c(p_z, s) = \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\pi m}{s} \cos \frac{\sqrt{3} b p_z}{2 \hbar} + 4 \cos^2 \frac{\sqrt{3} b p_z}{2 \hbar}}, \quad (2.34)$$

$$\mathcal{R}_{cv}(p_z, s) = \frac{b \gamma_0^2}{2 \varepsilon_c^2(p_z, s)} \left(1 + \cos \frac{\pi m}{s} \cos \frac{\sqrt{3} b p_z}{2 \hbar} - 2 \cos^2 \frac{\sqrt{3} b p_z}{2 \hbar} \right), \quad (2.35)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_c}{\partial p_z} = -\frac{3 b \gamma_0}{\hbar} \sin \frac{\sqrt{3} b p_z}{2 \hbar} \frac{\cos \frac{\pi m}{s} + 2 \cos \frac{\sqrt{3} b p_z}{2 \hbar}}{\sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3} b p_z}{2 \hbar} \cos \frac{\pi m}{s} + 4 \cos^2 \frac{\sqrt{3} b p_z}{2 \hbar}}}. \quad (2.36)$$

Знаючи компоненти тензора поляризованості, можна розрахувати такі спостережувані характеристики як перерізи поглинання і розсіювання

$$C_{@}^{\text{abs}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_m} \text{Im} \left(\frac{2}{3} \alpha_{@}^{\perp} + \frac{1}{3} \alpha_{@}^{\parallel} \right), \quad (2.27)$$

$$C_{@}^{\text{sca}} = \frac{1}{6\pi} \frac{\omega^4}{c^4} \epsilon_m^2 \left(\frac{2}{3} |\alpha_{@}^{\perp}|^2 + \frac{1}{3} |\alpha_{@}^{\parallel}|^2 \right). \quad (2.28)$$

У подальшому формули (2.2), (2.35) – (2.36) з урахуванням співвідношень (2.3) – (2.34) використовуватимуться для одержання чисельних результатів.

2.4 Результати розрахунків та їх обговорення

Розрахунки проводилися для нанострижнів Me@G різних розмірів із осердями різних металів, вкритих оболонкою з одностінних вуглецевих

нанотрубок типу «zigzag» та «armchair». Параметри матеріалів, необхідні для проведення розрахунків, наведено в табл. 2.1 і 2.2, відповідно.

Таблиця 2.1 – Параметри металів (див., наприклад, [94,89] та посилання в них)

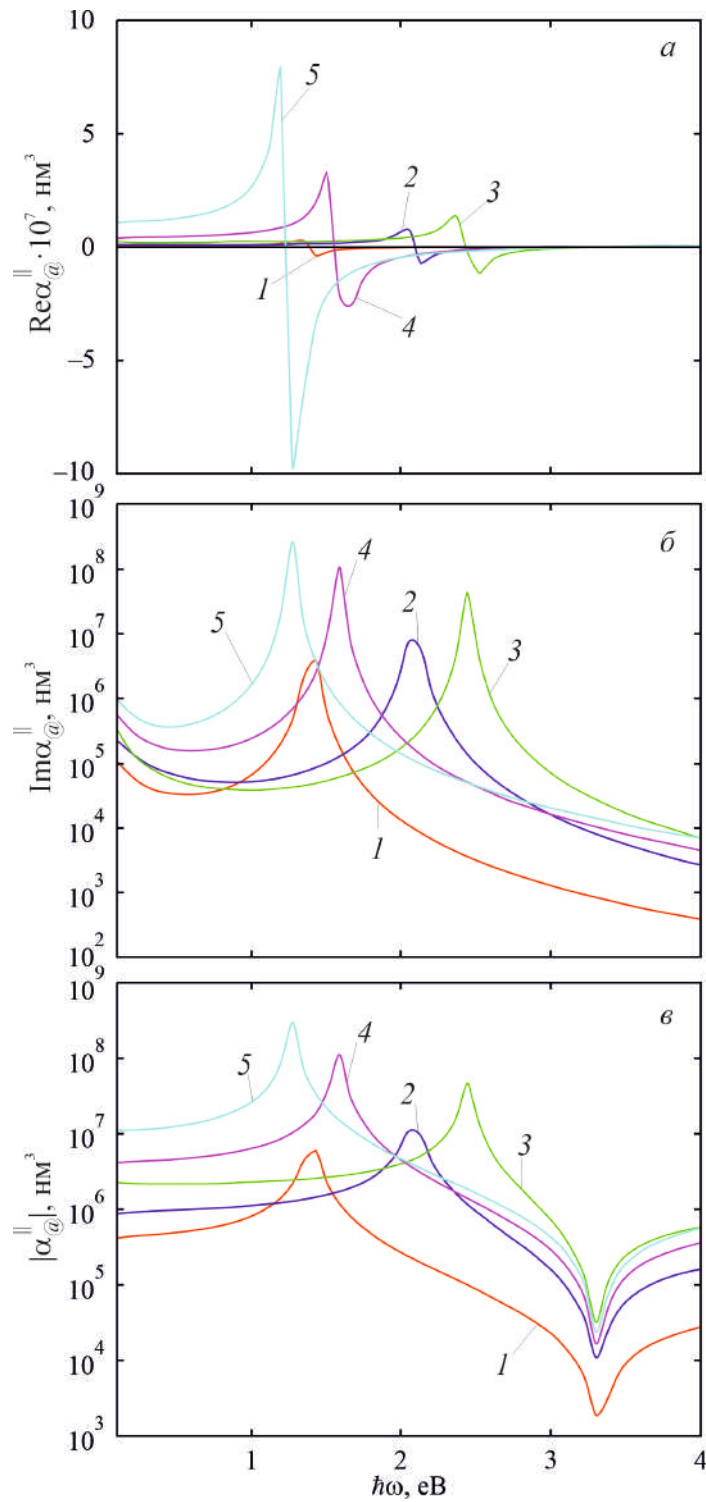
Параметр	Метал				
	Al	Cu	Au	Pt	Pd
r_s / a_0	2,07	2,11	3.01	3,27	4,00
m^* / m_e	1,06	1,49	0,99	0,54	0,37
ϵ^∞	0,7	12,03	9,84	4,42	2,52
$\gamma_{\text{bulk}}, 10^{14} \text{ s}^{-1}$	1,25	0,37	0,35	1,05	1,39

На рис. 2.2 наведено частотні залежності дійсної й уявної частин, а також модуля позовжньої компоненти тензора поляризованості нанострижнів Au@G для випадку, коли оболонкою є ВНТ типу «zigzag». Відмітимо, що ці залежності якісно подібні до відповідних залежностей для монометалевих стрижнів [87], що свідчить про металевий характер провідності в акіральних нанотрубках. Зі збільшенням радіусів стрижнів (за незмінної довжини) має місце «блакитний» зсув максимумів $\text{Im}\alpha_{@}^{\parallel}(\omega)$, тобто частота позовжнього резонансу збільшується, а сам спектральний зсув супроводжується збільшенням величини максимумів. В свою чергу, зі збільшенням довжини стрижнів (за незмінного радіусу) також має наслідком збільшення величини максимумів, але з їх «червоним» зсувом. Також потрібно зауважити, що $\max\{\text{Im}\alpha_{@}^{\parallel}(\omega)\}$ знаходяться в широкому спектральному інтервалі (від ближньої ІЧ області до видимої), а за деяких розмірів потрапляють у біологічне вікно прозорості, що свідчить про можливість застосування таких наноструктур у біології та медицині.

Стосовно аналогічних частотних залежностей для поперечної компоненти тензора поляризованості, коли оболонкою є ВНТ типу «zigzag» (рис. 2.3) можна відмітити таку саму еволюцію максимумів, проте спектральні зсуви значно менші за аналогічні зсуви $\max\{\text{Im}\alpha_{@}^{\parallel}(\omega)\}$. Таким чином, можна вважати, що якщо положення поздовжнього ППР можна легко налаштувати шляхом зміни аспектного відношення, то частота поперечного ППР практично не залежить від аспектного відношення.

Відмітимо, що хіральність ВНТ практично не впливає на частотні залежності дійсної та уявної частин, а також модуля діагональних компонент тензора поляризованості, а тому і чисельні результати для випадку, коли оболонкою є ВНТ типу «armchair» (рис. 2.4 і 2.5) близькі до результатів попереднього випадку.

Частотні залежності перерізів поглинання та розсіювання для випадків, коли оболонкою є ВНТ обох типів, наведено на рис. 2.6 і 2.7. Чисельні результати для $C_{@}^{\text{abs}}(\omega)$ та $C_{@}^{\text{sca}}(\omega)$ також близькі, криві мають по два максимуми, які відповідають поздовжнім та поперечним плазмонним резонансом, крім кривої для випадку, коли діаметр стрижня дорівнює його довжині і розщеплення частот ППР практично відсутнє (крива 3 на рис. 2.6 і 2.7). Цікавим також є факт, що при деяких значеннях аспектного відношення (або діаметру та довжини стрижня) переріз розсіювання на порядок більший за переріз поглинання, що робить такі наночастинки підходящими кандидатами для використання у плазмонній фотовольтаїці для покращення технічних характеристик сучасних сонячних елементів.



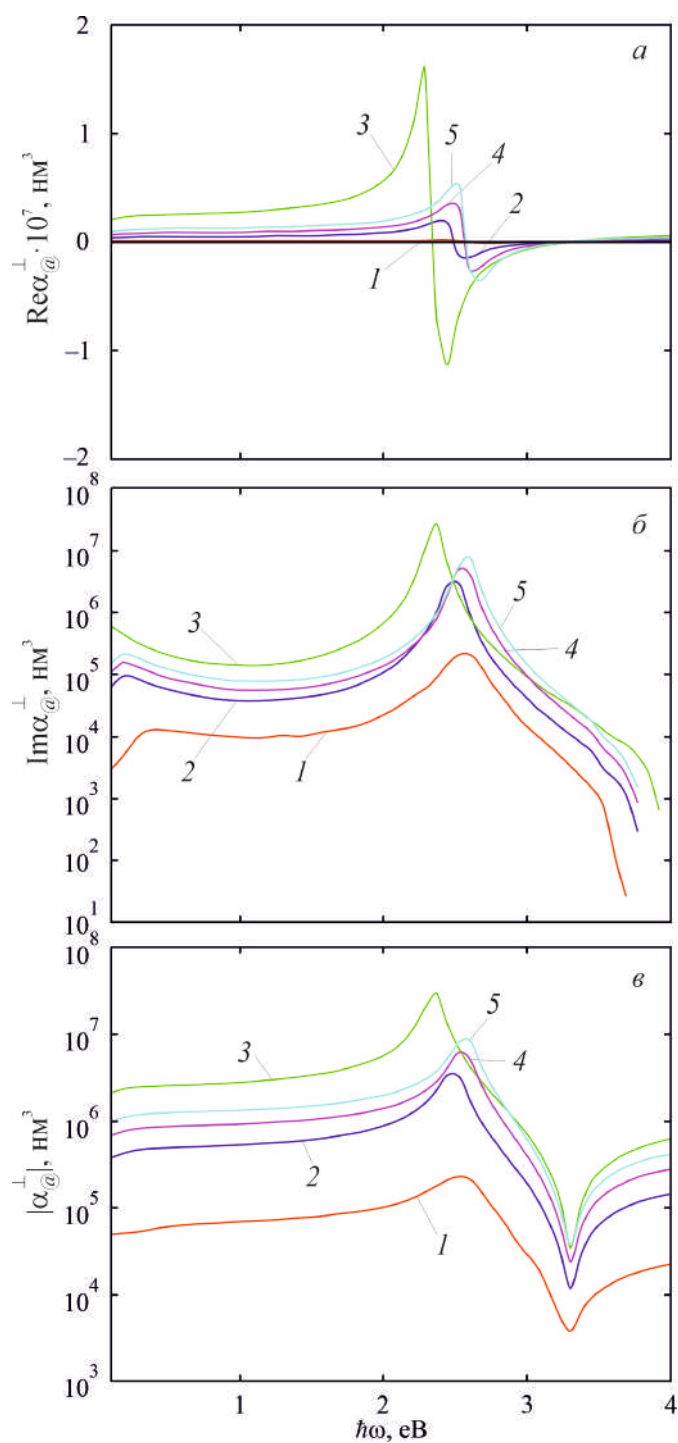
а) дійсна частина; б) уявна частина; в) модуль

1 – $R = 10$ нм, $L = 100$ нм; 2 – $R = 25$ нм, $L = 100$ нм;

3 – $R = 50$ нм, $L = 100$ нм; 4 – $R = 10$ нм, $L = 200$ нм;

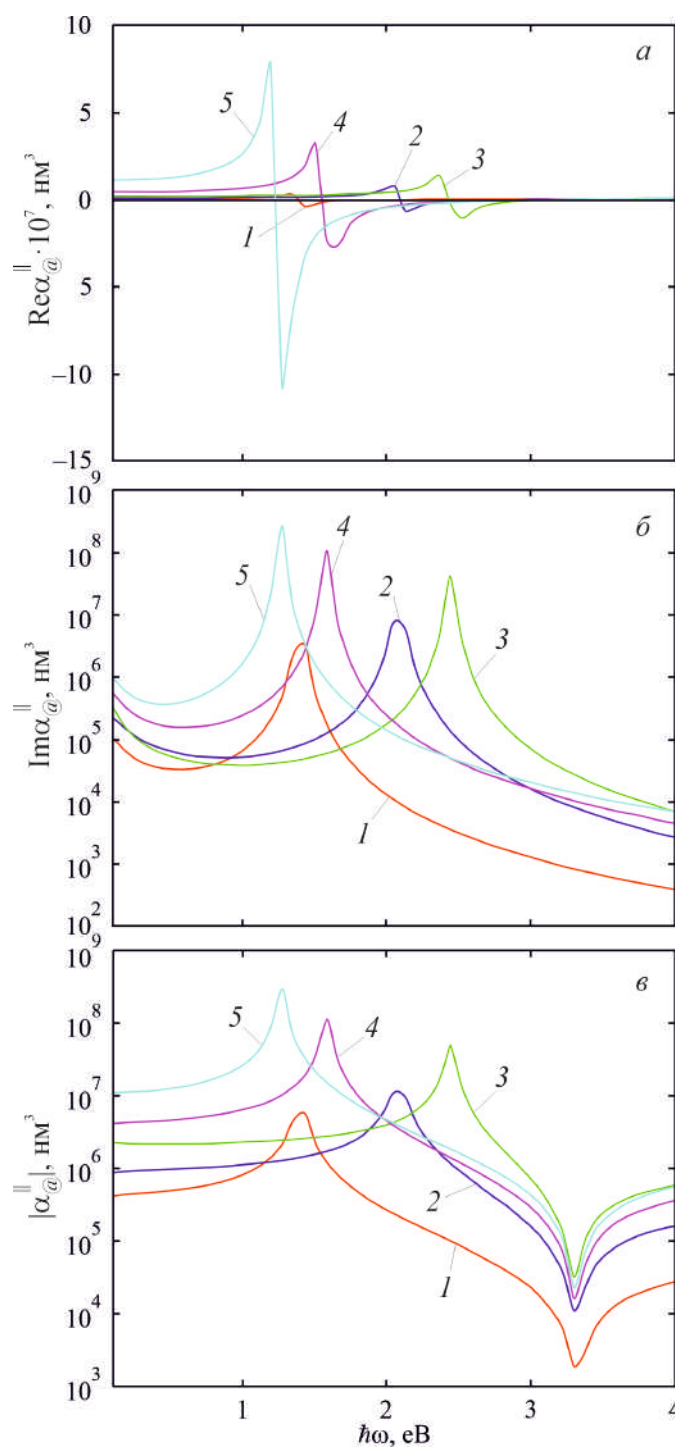
5 – $R = 25$ нм, $L = 200$ нм; 6 – $R = 50$ нм, $L = 100$ нм

Рисунок 2.2 – Частотні залежності поздовжньої компоненти тензора поляризованості композитних нанострижнів, вкритих ВНТ типу «zigzag»



а) дійсна частина; б) – уявна частина; в) – модуль

Рисунок 2.3 – Частотні залежності поперечної компоненти тензора поляризованості композитних нанострижнів, вкритих ВНТ типу «zigzag», за тих же самих значень параметрів, що і на рис. 2.2



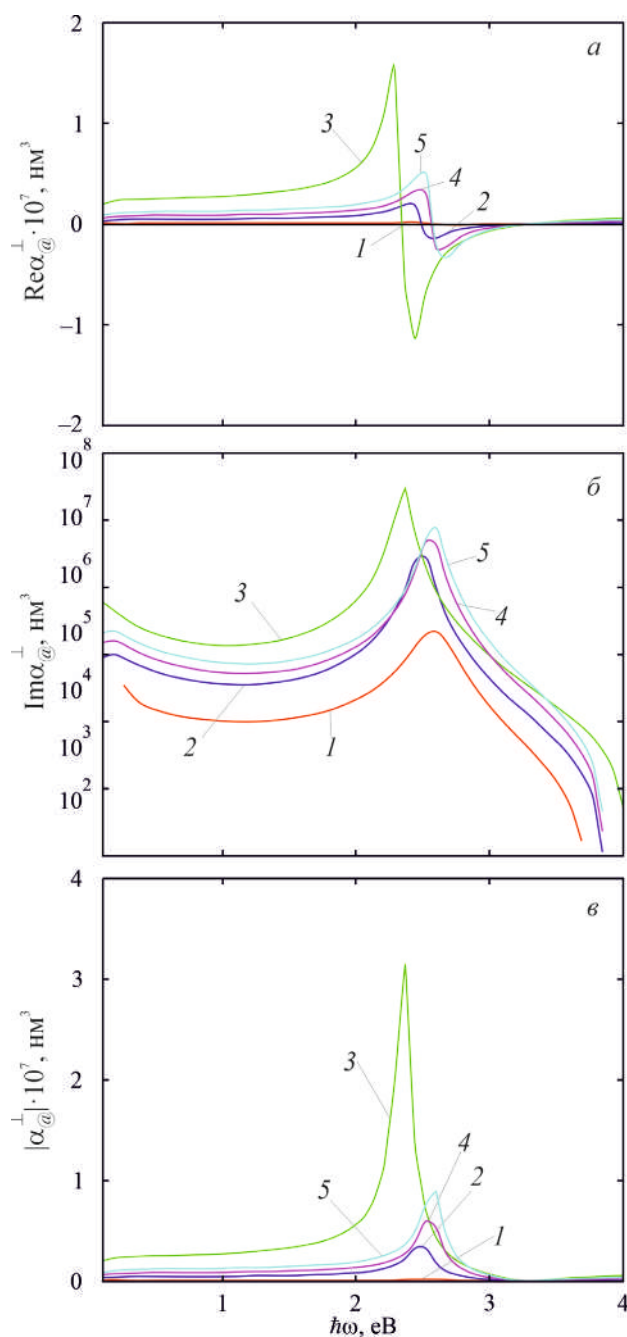
а) дійсна частина; б) уявна частина; в) модуль

1 – $R = 10$ нм, $L = 100$ нм; 2 – $R = 25$ нм, $L = 100$ нм;

3 – $R = 50$ нм, $L = 100$ нм; 4 – $R = 10$ нм, $L = 200$ нм;

5 – $R = 25$ нм, $L = 200$ нм; 6 – $R = 50$ нм, $L = 100$ нм

Рисунок 2.4 – Частотні залежності поздовжньої компоненти тензора поляризованості композитних нанострижнів, вкритих ВНТ типу «armchair»

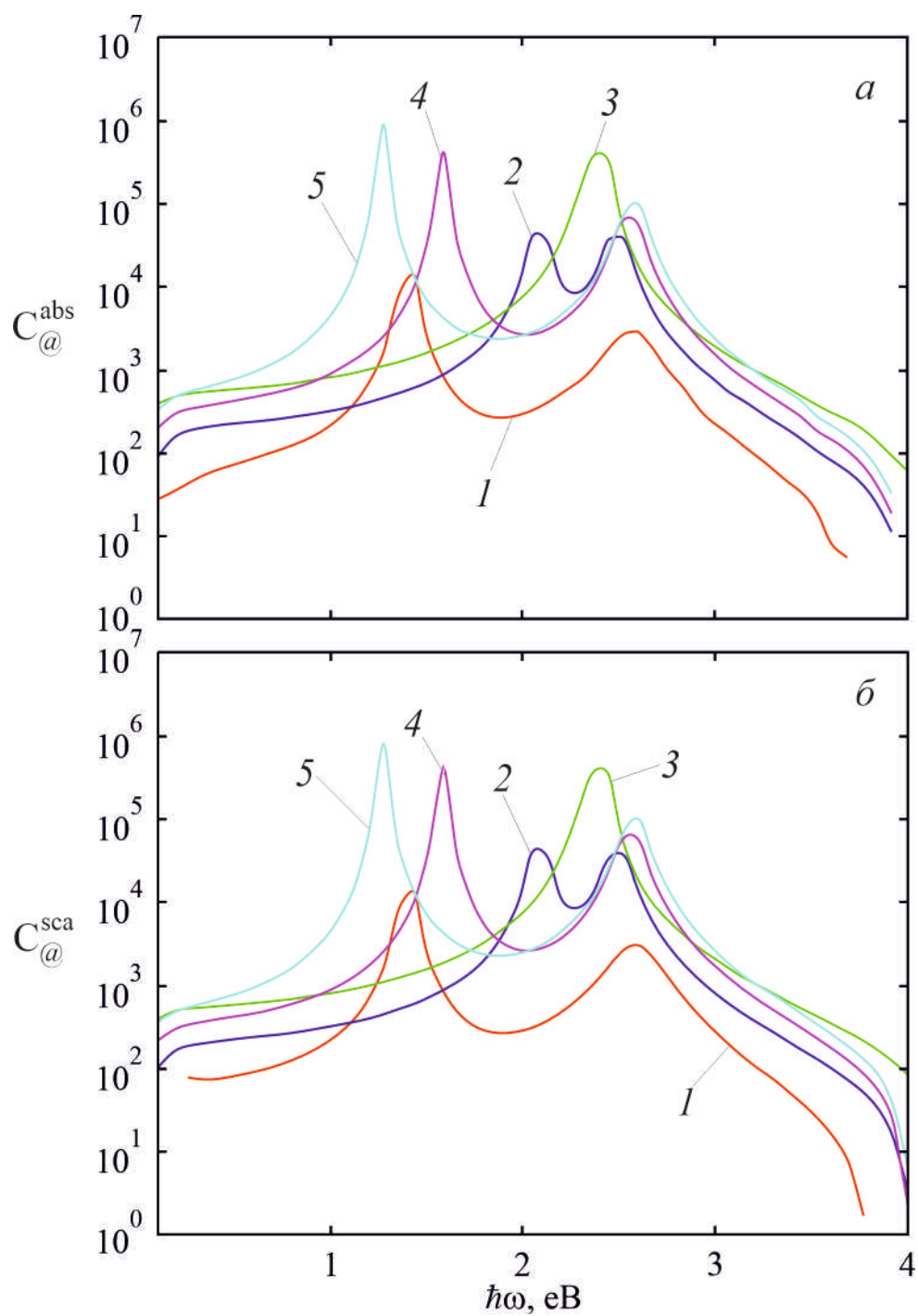


a) дійсна частина;

б) уявна частина;

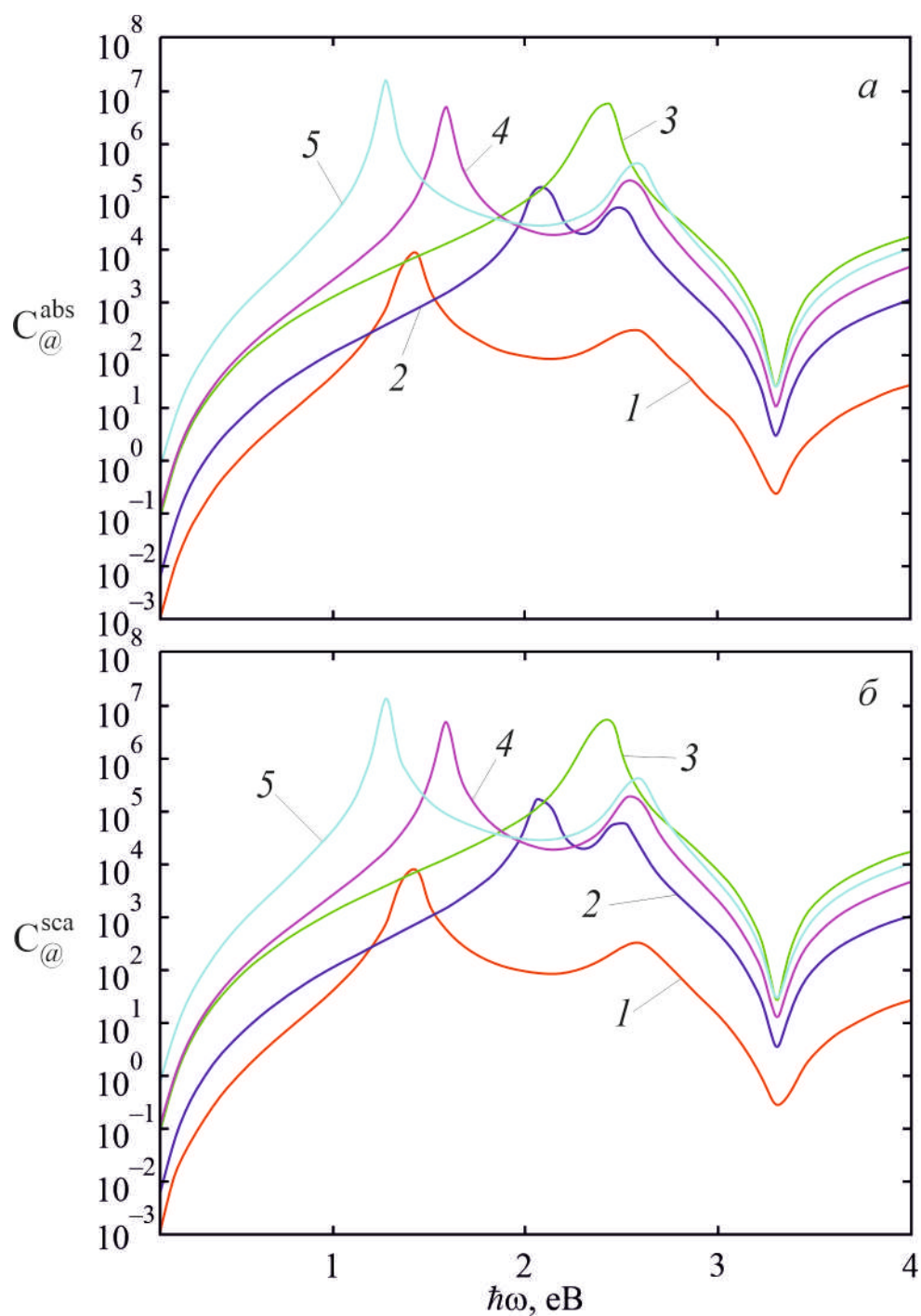
в) модуль

Рисунок 2.5 – Частотні залежності поперечної компоненти тензора поляризованості композитних нанострижнів, вкритих ВНТ типу «armchair», за тих же самих значень параметрів, що і на рис. 2.4.



а) переріз поглинання; б) переріз розсіювання

Рисунок 2.6 – Частотні залежності перерізів композитних нанострижнів, вкритих ВНТ типу «zigzag», за тих же самих значень параметрів, що і на рис. 2.2.

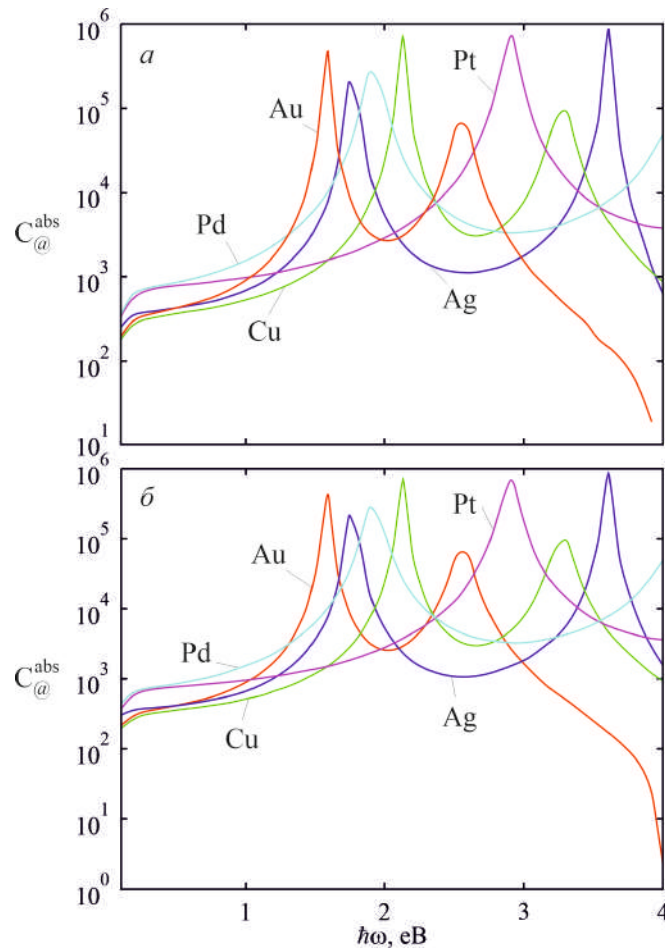


a) переріз поглинання; *б*) переріз розсіювання

Рисунок 2.7 – Частотні залежності перерізів композитних нанострижнів, вкритих ВНТ типу «armchair», за тих же самих значень параметрів, що і на рис. 2.4.

На рис. 2.8 зображено частотні залежності перерізу поглинання для нанострижнів різних металів, коли оболонками є ВНТ обох типів. Відмітимо,

що $\max\{C_{@}^{\text{abs}}(\omega)\}$ відчуюють «блакитний» зсув в ряду металів $\text{Au} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Pd} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Pt}$ незалежно від типу ВНТ. Це пов'язане зі збільшенням плазмової частоти ω_p для вказаних металів саме у вказаному порядку. В той же час, як і у попередньо представлених розрахунках, зміна типу оболонки практично не впливає на результати.



a) ВНТ типу «zigzag»; *б*) ВНТ типу «armchair»

Рисунок 2.8 – Частотні залежності перерізів композитних нанострижнів, вкритих ВНТ різного типу ($R = 25$ нм, $L = 200$ нм)

ВИСНОВКИ

Одержано вирази для частотних залежностей діагональних компонент тензора поляризованості та перерізів поглинання і розсіювання для металевих стрижнів із оболонкою, що являє собою одностінну вуглецеву нанотрубку типу «zigzag» або «armchair».

Встановлено, що максимуми уявної частини поздовжньої компоненти поляризованості за будь-якого типу оболонки можуть знаходитися в широкому спектральному інтервалі в залежності від діаметра і довжини нанострижня (аспектного відношення), тоді як зсуви максимумів уявної частини поперечної компоненти при зміні аспектного відношення є незначними. Така поведінка максимумів подібна випадку монометалевих стрижнів і пов'язана з металевим типом провідності аксіальних ВНТ.

Можливість легкого налаштування частоти поздовжнього поверхневого плазмонного резонансу має наслідком можливість його попадання за деяких значень аспектного відношень у біологічне вікно прозорості, а, отже, робить композитні нанострижні з такими аспектними відношеннями застосовними в біології та медицині.

Продемонстровано, що криві частотних залежностей перерізів поглинання та розсіювання якісно схожі на відповідні криві для монометалевих стрижнів і мають два максимуми, окрім випадку стрижнів із однаковими діаметром і довжиною.

Показано, що за деяких аспектних відношень переріз розсіювання на порядок більший за переріз поглинання, що вказує на можливість застосування таких нанострижнів у фотовольтаїці для підвищення радіаційної ефективності та ККД сонячних батарей.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Link S., El-Sayed M. A. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. *The journal of physical chemistry B*. 1999. Vol. 103, no. 40. P. 8410–8426. URL: <https://doi.org/10.1021/jp9917648>.
2. Next-generation engineered nanogold for multimodal cancer therapy and imaging: a clinical perspectives / M. Alle et al. *Journal of nanobiotechnology*. 2022. Vol. 20, no. 1. URL: <https://doi.org/10.1186/s12951-022-01402-z>.
3. Kumar P., Srivastava R. IR 820 dye encapsulated in polycaprolactone glycol chitosan: poloxamer blend nanoparticles for photo immunotherapy for breast cancer. *Materials science and engineering: c*. 2015. Vol. 57. P. 321–327. URL: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.08.006>.
4. Biocompatible astaxanthin as a novel marine-oriented agent for dual chemo-photothermal therapy / V. P. Nguyen et al. *Plos one*. 2017. Vol. 12, no. 4. P. e0174687. URL: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0174687>.
5. Graphene plasmons in triangular wedges and grooves / P. A. D. Gonçalves et al. *ACS photonics*. 2016. Vol. 3, no. 11. P. 2176–2183. URL: <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.6b00674>.
6. Tunable hybridization of graphene plasmons and dielectric modes for highly confined light transmit at terahertz wavelength / X. Q. He et al. *Optics express*. 2019. Vol. 27, no. 5. P. 5961. URL: <https://doi.org/10.1364/oe.27.005961>.
7. Graphene-based long-range SPP hybrid waveguide with ultra-long propagation length in mid-infrared range / J.-P. Liu et al. *Optics express*. 2016. Vol. 24, no. 5. P. 5376. URL: <https://doi.org/10.1364/oe.24.005376>.
8. High-Performance transmission of surface plasmons in graphene-covered nanowire pairs with substrate / D. Teng et al. *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9, no. 11. P. 1594. URL: <https://doi.org/10.3390/nano9111594>.

9. Graphene-coated nanowire dimers for deep subwavelength waveguiding in mid-infrared range / D. Teng et al. *Optics express*. 2019. Vol. 27, no. 9. P. 12458. URL: <https://doi.org/10.1364/oe.27.012458>.
10. Teng D., Wang K., Li Z. Graphene-Coated nanowire waveguides and their applications. *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, no. 2. P. 229. URL: <https://doi.org/10.3390/nano10020229>.
11. Wu D., Tian J. Study on the plasmonic characteristics of bow-tie type graphene-coated nanowire pair. *Optik*. 2018. Vol. 156. P. 689–695. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.12.003>.
12. Karandas Y., Korotun A. An optical radiation efficiency of the composite nanocylinders. *2021 IEEE 12th international conference on electronics and information technologies (ELIT)*, Lviv, Ukraine, 19–21 May 2021. 2021. URL: <https://doi.org/10.1109/ELIT53502.2021.9501091>.
13. Farokhnezhad M., Esmaeilzadeh M. Optical and photothermal properties of graphene coated au–ag hollow nanoshells: a modeling for efficient photothermal therapy. *The journal of physical chemistry C*. 2019. Vol. 123, no. 47. P. 28907–28918. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08648>.
14. Соколов А. Оптические свойства металлов. Москва : Физматлит, 1961. 462 с.
15. Петров А. Физика малых частиц. Москва : Наука, 1982. 359 с.
16. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. Москва : Мир, 1969. 647 с.
17. Определение размеров металлических наночастиц из спектров плазмонного резонанса / В. Парфенов та ін. Казань : Приволжс. федеральный университет, 2012. 21 с.
18. Петров Ю. Кластеры и малые частицы. Москва : Наука, 1986. 368 с.
19. Marton J. P., Jordan B. D. Plasma and conduction resonance dispersion for bulk and aggregated metals. *Journal of applied physics*. 1978. Vol. 49, no. 7. P. 4225–4228. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.325336>.

20. Определение размеров металлических наночастиц из спектров плазмонного резонанса / В. Парфенов та ін. Казань : ПФУ, 2012. 21 с.
21. Непийко С. Физические свойства малых металлических частиц. Київ : Наук. думка, 1985. 248 с.
22. Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1995. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09109-8>.
23. Мотулевич Г. Оптические свойства непреходных металлов. *Оптические свойства металлов. Межмолекулярное взаимодействие*. 55-те вид. 1971. С. 3–147.
24. Etchegoin P. G., Le Ru E. C., Meyer M. An analytic model for the optical properties of gold. *The journal of chemical physics*. 2006. Vol. 125, no. 16. P. 164705. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2360270>.
25. Головашкин А. Исследование оптических и электрических свойств некоторых металлов четвертой группы. *Релеевское и комбинационное рассеяние, металлоптика, люминесценция щелочных иодидов*. 39-те вид. 1967. С. 91–150.
26. Drude model for the optical properties of a nano-scale thin metal film revisited / J. S. Yang et al. *Journal of the korean physical society*. 2009. Vol. 55, no. 6. P. 2552–2555. DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.55.2552>.
27. Jahanshahi P., Ghomeishi M., Adikan F. R. M. Study on dielectric function models for surface plasmon resonance structure. *The scientific world journal*. 2014. Vol. 2014. P. 1–6. DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/503749>.
28. Особенности плазмонного резонанса в наночастицах различных металлов / А. В. Каленский та ін. *Оптика и спектроскопия*. 2015. Т. 118, № 6. С. 1012–1021. DOI: <https://doi.org/10.7868/s0030403415060112>.
29. Takigawa T., Komaki K.-i., Fujimoto F. Surface plasma oscillations in copper films. *Zeitschrift für Naturforschung A*. 1973. Vol. 28, no. 5. P. 662–667. DOI: <https://doi.org/10.1515/zna-1973-0521>.
30. Schwartz M. E., Quinn C. M. Studies of clusters using self-consistent field molecular orbital theory and a combination of all-electron real atoms and

valence-electron model atoms. *Surface science*. 1981. Vol. 106, no. 1-3. P. 258–264. DOI: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(81\)90209-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(81)90209-0).

31. Evolution of the localized surface plasmon resonance and electron confinement effect with the film thickness in ultrathin Au films / X. D. Li et al. *Journal of nanoparticle research*. 2015. Vol. 17, no. 2. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-015-2880-1>.

32. Григорчук Н., Томчук П. Электропроводность металлических наночастиц сплюснутой или вытянутой формы. *Физика низких температур*. 2007. Т. 33, № 4. С. 461–472.

33. Huffman D. R., Bohren C. F. Absorption and scattering of light by small particles. Wiley & Sons, Limited, John, 2007. 544 p.

34. Дейрменджан Д. Рассеяние электромагнитного излучения сферическими полидисперсными частицами. Москва : Мир, 1971. 165 с.

35. Розенберг Г. Оптика тонкослойных покрытий. Москва : Госиздфизматлит, 1958. 570 с.

36. Морохов И., Трусков Л., Лаповок В. Физические явления в ультрадисперсных металлических средах. Москва : Энергоатомиздат, 1984. 244 с.

37. Поплавко Ю., Борисов О., Якименко Ю. Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка. Київ : НТУУ "КПІ". 300 с.

38. Оптические свойства наноструктур / Л. Воробьев та ін. Санкт-Петербург : Наука, 2001. 188 с.

39. Стукова Е., Барышников С., Милинский А. Физика малых частиц и наноструктурных материалов. Благовещенск : АмГУ, 2010. 152 с.

40. Khlebtsov N. G. Optics and biophotonics of nanoparticles with a plasmon resonance. *Quantum electronics*. 2008. Vol. 38, no. 6. P. 504–529. DOI: <https://doi.org/10.1070/qe2008v038n06abeh013829>.

41. Ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами / ред. Т. Водопьяновой. Москва : ИИЛ, 1961. 536 с.

42. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der physik*. 1908. Vol. 330, no. 3. P. 377–445. DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19083300302>.
43. Maier S. A. Plasmonics: fundamentals and applications. New York, NY : Springer US, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1007/0-387-37825-1>.
44. Born M., Wolf E. Basic properties of the electromagnetic field. *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. 2013. P. 1–70.
45. Вартанян Т. А. Основы физики металлических наноструктур. Санкт-Петербург : НИУ ИТМО, 2013. 133 с.
46. Jain P. K., El-Sayed M. A. Plasmonic coupling in noble metal nanostructures. *Chemical physics letters*. 2010. Vol. 487, no. 4-6. P. 153–164. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.01.062>.
47. Карпов С., Слабко В. Оптические и фотофизические свойства фрактально структурированных золей металлов. Новосибирск : СО РАН, 2003. 265 с.
48. Localized and delocalized plasmons in metallic nanovoids / T. A. Kelf et al. *Physical review B*. 2006. Vol. 74, no. 24. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.74.245415>.
49. Завитаев Э. Электрическое поглощение биметаллической цилиндрической частицы. *Физика твердого тела*. 2006. Т. 48, № 1. С. 4–11.
50. Tomchuk P. M., Grigorchuk N. I. Shape and size effects on the energy absorption by small metallic particles. *Physical review B*. 2006. Vol. 73, no. 15. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.73.155423>.
51. Size-Dependent surface plasmon resonance broadening in nonspherical nanoparticles: single gold nanorods / V. Juvé et al. *Nano letters*. 2013. Vol. 13, no. 5. P. 2234–2240. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl400777y>.
52. Noguez C. Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment. *The journal of physical chemistry C*. 2007. Vol. 111, no. 10. P. 3806–3819. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp066539m>.

53. Classical and topological dimensional effects in optical properties gold thin films / N. Dmitruk et al. *Physics and chemistry of solid state*. 2006. Vol. 7, no. 1. P. 39–44.

54. Kreibig U., Fragstein C. V. The limitation of electron mean free path in small silver particles. *Zeitschrift für Physik*. 1969. Vol. 224, no. 4. P. 307–323. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf01393059>.

55. Kreibig U. Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence. *Journal of physics F: metal physics*. 1974. Vol. 4, no. 7. P. 999–1014. DOI: <https://doi.org/10.1088/0305-4608/4/7/007>.

56. Genzel L., Martin T. P., Kreibig U. Dielectric function and plasma resonances of small metal particles. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter and Quanta*. 1975. Vol. 21, no. 4. P. 339–346. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf01325393>.

57. Coronado E. A., Schatz G. C. Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: a geometrical probability approach. *The journal of chemical physics*. 2003. Vol. 119, no. 7. P. 3926–3934. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1587686>.

58. Kawabata A., Kubo R. Electronic properties of fine metallic particles. II. plasma resonance absorption. *Journal of the physical society of japan*. 1966. Vol. 21, no. 9. P. 1765–1772. DOI: <https://doi.org/10.1143/jpsj.21.1765>.

59. Sander L. Quantum theory of perpendicular electrical conductivity in a thin metallic film. *Journal of physics and chemistry of solids*. 1968. Vol. 29, no. 2. P. 291–294. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(68\)90073-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(68)90073-5).

60. Cini M., Ascarelli P. Quantum size effects in metal particles and thin films by an extended RPA. *Journal of physics F: metal physics*. 1974. Vol. 4, no. 11. P. 1998–2008. DOI: <https://doi.org/10.1088/0305-4608/4/11/025>.

61. Rice M. J., Schneider W. R., Strässler S. Electronic polarizabilities of very small metallic particles and thin films. *Physical review B*. 1973. Vol. 8, no. 2. P. 474–482. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.8.474>.

62. Lushnikov A. A., Simonov A. J. Surface plasmons in small metal particles. *Zeitschrift für Physik*. 1974. Vol. 270, no. 1. P. 17–24. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf01676788>.
63. Gor'kov L. P., Eliashberg G. M. Minute metallic particles in an electromagnetic field. *Jetp*. 1965. Vol. 21, no. 5. P. 940–947.
64. Wood D. M., Ashcroft N. W. Quantum size effects in the optical properties of small metallic particles. *Physical review B*. 1982. Vol. 25, no. 10. P. 6255–6274. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.25.6255>.
65. Korotun A. V. The influence of quantum size effects on optical absorption of metallic composite. *The physics of metals and metallography*. 2014. Vol. 115, no. 5. P. 421–424. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0031918x14020124>.
66. Scaffardi L. B., Tocho J. O. Size dependence of refractive index of gold nanoparticles. *Nanotechnology*. 2006. Vol. 17, no. 5. P. 1309–1315. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/5/024>.
67. Euler J. Ultraoptische Eigenschaften von Metallen und mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen. *Zeitschrift für Physik*. 1954. Vol. 137, no. 3. P. 318–332. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf01339155>.
68. Doyle W. T., Agarwal A. Optical extinction of metal spheres*. *Journal of the optical society of america*. 1965. Vol. 55, no. 3. P. 305. DOI: <https://doi.org/10.1364/josa.55.000305>.
69. Бондарь, Е. А, М. К. Родионов. Диэлектрическая проницаемость и фурье компоненты псевдопотенциала малых частиц серебра. *Оптика и спектроскопия*. 1985. Т. 59, № 2. С. 463–467.
70. Ruppin R., Yatom H. Size and shape effects on the broadening of the plasma resonance absorption in metals. *Physica status solidi (b)*. 1976. Vol. 74, no. 2. P. 647–654. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.2220740224>.
71. Bondar E. A., Kulyupin Y. A., Popovich N. N. The inverse problem of the phenomenological theory of the optical properties of thin films. *Thin solid films*. 1978. Vol. 55, no. 2. P. 201–209. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(78\)90050-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(78)90050-0).

72. Far-Infrared absorption in ultrafine al particles / C. G. Granqvist et al. *Physical review letters*. 1976. Vol. 37, no. 10. P. 625–629. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.37.625>.
73. Carmina Monreal R., Antosiewicz T. J., Peter Apell S. Competition between surface screening and size quantization for surface plasmons in nanoparticles. *New journal of physics*. 2013. Vol. 15, no. 8. P. 083044. DOI: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/8/083044>.
74. The electronic properties of graphene / A. H. Castro Neto et al. *Reviews of modern physics*. 2009. Vol. 81, no. 1. P. 109–162. DOI: <https://doi.org/10.1103/revmodphys.81.109>.
75. Slonczewski J. C., Weiss P. R. Band structure of graphite. *Physical review*. 1958. Vol. 109, no. 2. P. 272–279. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrev.109.272>.
76. Semenoff G. W. Condensed-Matter simulation of a three-dimensional anomaly. *Physical review letters*. 1984. Vol. 53, no. 26. P. 2449–2452. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.53.2449>.
77. Ehrenreich H., Cohen M. H. Self-Consistent field approach to the many-electron problem. *Physical review*. 1959. Vol. 115, no. 4. P. 786–790. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrev.115.786>.
78. Mermin N. D. Lindhard dielectric function in the relaxation-time approximation. *Physical review B*. 1970. Vol. 1, no. 5. P. 2362–2363. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.1.2362>.
79. Bruus H., Flensberg K. Many-Body quantum theory in condensed matter physics. Oxford University Press, 2004. 464 p.
80. Koppens F. H. L., Chang D. E., García de Abajo F. J. Graphene plasmonics: a platform for strong light–matter interactions. *Nano letters*. 2011. Vol. 11, no. 8. P. 3370–3377. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl201771h>.
81. Falkovsky L. A., Varlamov A. A. Space-time dispersion of graphene conductivity. *The european physical journal B*. 2007. Vol. 56, no. 4. P. 281–284. DOI: <https://doi.org/10.1140/epjb/e2007-00142-3>.

82. Tassin P., Koschny T., Soukoulis C. M. Graphene for terahertz applications. *Science*. 2013. Vol. 341, no. 6146. P. 620–621. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1242253>.
83. Plasmon–Phonon coupling in large-area graphene dot and antidot arrays fabricated by nanosphere lithography / X. Zhu et al. *Nano letters*. 2014. Vol. 14, no. 5. P. 2907–2913. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl500948p>.
84. Infrared nanoscopy of dirac plasmons at the graphene–sio₂ interface / Z. Fei et al. *Nano letters*. 2011. Vol. 11, no. 11. P. 4701–4705. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl202362d>.
85. Damping pathways of mid-infrared plasmons in graphene nanostructures / H. Yan et al. *Nature photonics*. 2013. Vol. 7, no. 5. P. 394–399. DOI: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.57>.
86. Fine structure constant defines visual transparency of graphene / R. R. Nair et al. *Science*. 2008. Vol. 320, no. 5881. P. 1308. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1156965>.
87. Korotun A. V., Karandas Y. V., Reva V. I. Analytical Theory of Plasmon Effects in Rod-Like Metal Nanoparticles. The Equivalent-Spheroid Model. *Ukrainian journal of physics*. 2023. Vol. 67, no. 12. P. 849. DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe67.12.849>.
88. Polarizability of Two-Layer Metal-Oxide Nanowires / A. V. Korotun та ін. *Ukrainian journal of physics*. 2021. Vol. 66, no. 10. P. 908. DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe66.10.908>.
89. Korotun A. V., Karandas Y. V. Surface plasmons in a nanotube with a finite-thickness wall. *Physics of metals and metallography*. 2022. Vol. 123, no. 1. P. 7–15. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0031918x22010070>.
90. Theory of optical scattering by achiral carbon nanotubes and their potential as optical nanoantennas / G. Y. Slepyan et al. *Physical review B*. 2006. Vol. 73, no. 19. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.73.195416>.
91. Ab initio calculations of the optical properties of 4-Å-diameter single-walled nanotubes / M. Machón et al. *Physical review B*. 2002. Vol. 66, no. 15. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.66.155410>.

92. Electrodynamics of carbon nanotubes: dynamic conductivity, impedance boundary conditions, and surface wave propagation / G. Y. Slepyan et al. *Physical review B*. 1999. Vol. 60, no. 24. P. 17136–17149. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.60.17136>.

93. Korotun A. V., Karandas Y. V. Infrared absorption by achiral carbon nanotubes. *Low temperature physics*. 2020. Vol. 46, no. 1. P. 64–70. DOI: <https://doi.org/10.1063/10.0000365>.

94. Korotun A. V., Pavlyshche N. I. Cross sections for absorption and scattering of electromagnetic radiation by ensembles of metal nanoparticles of different shapes. *Physics of metals and metallography*. 2021. Vol. 122, no. 10. P. 941–949. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0031918x21100057>.