

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Радіоелектроніки і телекомунікацій

(повне найменування інституту, факультету)

Мікро- та наноелектроніки

(повне найменування кафедри)

Пояснювальна записка

до дипломної роботи

бакалавр

(ступінь вищої освіти)

на тему Розмірні ефекти у поверхнево-підсиленій раманівській спектроскопії

Виконав: студент IV курсу, групи РТ-418сп
Спеціальності 152 – «Метрологія та
інформаційно-вимірювальна техніка»

(код і найменування спеціальності)

Освітня програма (спеціалізація)

«Якість, стандартизація та сертифікація»

Ратушняк А. О.

(прізвище та ініціали)

Керівник

Смирнова Н. А.

(прізвище та ініціали)

Рецензент

Кокотіна В. В.

(прізвище та ініціали)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»
 (повне найменування закладу вищої освіти)

Інститут, факультет Радіоелектроніки та телекомунікацій
 Кафедра Мікро та наноелектроніки
 Ступінь вищої освіти бакалавр
 Спеціальність 152 «Метрологія та інформаційно-вимірвальна техніка»
 (код і найменування)
 Освітня програма (спеціалізація) «Якість, стандартизація та сертифікація»
 (назва освітньої програми (спеціалізації))

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Завідувач кафедри мікро- та
наноелектроніки
Г. В. Сніжної
 « » 2021 року

ЗАВДАННЯ
 НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ СТУДЕНТА

- Ратушняка Андрія Олександровича
 (прізвище, ім'я, по батькові)
1. Тема проекту (роботи) Розмірні ефекти у поверхнево-підсиленій раманівській спектроскопії
 керівник роботи Смирнова Ніна Анатоліївна, ст. викладач
 (прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
 затверджені наказом закладу вищої освіти № 187 від «17» травня 2021 року
 2. Строк подання студентом проекту (роботи) 25 травня 2021 року.
 3. Вихідні дані до проекту (роботи) параметри металів, з яких виготовляються наночастинки різної геометрії, геометричні параметри наночастинок.
 4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Розглянуто основні можливості підсиленої поверхнею раманівської спектроскопії та поверхневий плазмонний резонанс в наночастинках різної геометрії. Одержано частотні та розмірні залежності добротності для сферичних, стриж неподібних та дискових наночастинок, проведено чисельні розрахунки. Проаналізовано розмірні залежності добротності плазмонних резонансів. Розроблено рекомендації щодо форми розмірів та матеріалу оптоелектронних елементів, для яких важлива велика добротність плазмонних мод.
 5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	Прийняв виконане завдання
1-3	Смирнова Н.А., ст. викладач каф. МіНЕ		
Нормо-контроль	Коротун А.В., к.ф.-м.н., доцент каф. МіНЕ		

7. Дата видачі завдання «26» квітня 2021 року.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Збір і аналіз інформації стосовно підсиленої поверхнею раманівської спектроскопії.	26.04. – 29.04.	виконано
2	Ознайомлення з методикою розрахунку добротності плазмонних резонансів в наночастинках.	30.04. – 05.05.	виконано
3	Одержання виразів для розмірних залежностей добротності плазмонних резонансів в наночастинках.	06.05. – 12.05.	виконано
4	Проведення чисельних експериментів та обробка їх результатів.	13.05. – 20.05.	виконано
5	Оформлення роботи	21.05. – 24.05	виконано

Студент

(підпис)

Ратушняк А.О.

(прізвище та ініціали)

Керівник проекту (роботи)

(підпис)

Смирнова Н.А.

(прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

ПЗ: 62 стор., 18 рисунків, 1 таблиця, 29 джерел, 0 додатків

Об'єкт дослідження – металеві наночастинки різної геометрії та їх плазмонні властивості.

Метод дослідження – аналітичний, розрахунковий.

Розглянуто механізми підсилення раманівського сигналу та плазмонний резонанс в наночастинках різної геометрії. Одержано співвідношення для добротності плазмонних резонансів в сферичних, стрижнеподібних та дискових наночастинках. Проаналізовано розмірні залежності добротності плазмонних резонансів в таких частинках. Наведено рекомендації щодо виготовлення оптоелектронних елементів дискової форми, для яких важлива велика добротність плазмонних мод.

ПІДСИЛЕНА ПОВЕРХНЕЮ РАМАНІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ, ПОВЕРХНЕВИЙ ПЛАЗМОННИЙ РЕЗОНАНС, ДОБРОТНІСТЬ, ДЕПОЛЯРИЗАЦІЙНІ ФАКТОРИ, ЕФЕКТИВНА ШВИДКІСТЬ РЕЛАКСАЦІЇ.

ЗМІСТ

	Вступ	6
1	Підсилена поверхнею раманівська спектроскопія та поверхневий плазмонний резонанс	8
1.1	Спектроскопія раманівського розсіювання світла	8
1.2	Електромагнітний механізм підсилення SERS сигналу	9
1.3	Хімічний механізм підсилення раманівського сигналу	18
1.4	«Гарячі точки»	17
1.5	Методи одержання наноструктурованих SERS підкладок	20
1.6	Плазмонний резонанс в системі частинок	25
2	Добротність плазмонних наноструктур різної геометрії	31
2.1	Загальні співвідношення для добротності	31
2.2	Добротність металеві наносфери	33
2.3	Добротність металевих стрижня	35
2.4	Добротність металевих нанодиска	39
3	Результати розрахунків та їх обговорення	49
	Висновки	58
	Перелік посилань	59

ВСТУП

В останні десятиріччя оптичні властивості металевих наночастинок стали об'єктом численних досліджень. [1] Це зумовлено інтересом до них як завдяки зміні оптичних властивостей металів при зменшенні розмірів, так і можливістю використання їх на практиці, в нанотехнологіях, матеріалознавстві, біології, медицині, зокрема, для реалізації поверхнево-підсиленого або, так званого, гігантського комбінаційного розсіювання світла (англ. - surface-enhanced Raman scattering (SERS)). [2,3] На сьогодні SERS спектроскопія є ефективним, аналітичним методом, який дозволяє з високою чутливістю ідентифікувати компонентний склад та структуру речовин з надзвичайно низькою концентрацією, до того ж цей метод є неруйнівним і не вимагає спеціальної попередньої обробки досліджуваних зразків.

Процес SERS підсилення включає складну взаємодію трьох об'єктів: фотонів, досліджуваних молекул і металевих наноструктур, які є основою SERS підкладок. Останні можна розділити на дві основні групи: наноструктуровані металеві поверхні та металеві наночастинки, осаджені з колоїдного розчину на діелектричні підкладки. Для обох випадків реалізуються обидва механізми підсилення раманівського розсіяння досліджуваних молекул: електромагнітний та хімічний. Підсилення завдяки електромагнітному механізму зумовлене значним збільшенням локальної напруженості електричного поля, в якому знаходяться досліджувані молекули, внаслідок збудженням плазмонів в наноструктурованих металах, особливо поблизу, так званих «гарячих точок», де напруженість електричного поля значно більша. Хімічне підсилення раманівського сигналу зумовлене зміною поляризованості досліджуваних молекул при утворенні хімічного зв'язку між молекулами досліджуваної речовини та металевими наночастинками за рахунок перенесення заряду. Останнє призводить до зміни електронної структури молекул, що може проявлятися як в зміщенні електронних рівнів, так і в появі нових. В результаті

хімічного підсилення відбувається селективне підсилення окремих коливних смуг, на відміну від електромагнітного механізму, при якому приблизно однаково підсилюються всі смуги в широкому спектральному діапазоні [2,3].

Підсилення раманівського розсіяння завдяки електромагнітному механізму відбувається завдяки збудженню в металевих наночастинках поверхневого плазмонного резонансу. Таким чином металеві наночастинки можна вважати своєрідним резонатором для поверхневих плазмонів. В цьому випадку наночастинку, яка є резонатором, можна характеризувати такою величиною як добротність (Q – фактор) [4,5]. Добротність саме і визначає в скільки разів підсилюється локальне поле поблизу наночастинок. Тому розрахунок розмірної залежності добротності металевих наночастинок різної геометрії є актуальною задачею.

1 ПІДСИЛЕНА ПОВЕРХНЕЮ РАМАНІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ ТА ПОВЕРХНЕВИЙ ПЛАЗМОННИЙ РЕЗОНАНС

1.1. Спектроскопія раманівського розсіювання світла

Відкриття ефекту підсиленого раманівського розсіювання світла (або surface-enhanced Raman spectroscopy – SERS) [6] надало можливості досліджувати надмалі концентрації органічних і неорганічних речовин при осадженні їх на металеві наноструктуровані поверхні та наноструктури за рахунок значного підсилення електричного поля, в якому знаходяться молекули досліджуваної речовини. Вперше цей ефект був виявлений для молекул піридину, адсорбованих на шорсткій поверхні електроду зі срібла в роботі [6]. Автори вважали, що інтенсивність сигналу зростає відносно інтенсивності розсіювання таких самих молекул, адсорбованих на гладкій поверхні за рахунок значно більшої площі шорсткої поверхні, внаслідок збільшення кількості молекул, що дають внесок у розсіювання. Пізніше було встановлено [7], що найбільш суттєвим фактором для збільшення сигналу є саме шорсткість. Відзначимо, що збільшення площі поверхні також призводить до збільшення сигналу, але воно на декілька порядків менше. Теоретичні та експериментальні дослідження свідчать про те, що процес підсилення інтенсивності раманівського розсіювання зумовлений дією двох основних механізмів – збільшенням локального електромагнітного поля поблизу поверхні металевих наночастинок, внаслідок збудження у них поверхневих (локалізованих) плазмонів та перенесенням заряду з металу до адсорбованих на ньому молекул. Відокремити один механізм від іншого досить складно, оскільки у випадку безпосереднього контакту молекули з металом вони діють одночасно, у іншому випадку – за наявності у металу тонкого діелектричного покриття, діє лише перший механізм, причому він може бути суттєво послаблений [8].

Електромагнітний механізм є наслідком резонансного збудження лазерним випромінюванням поверхневих або локалізованих плазмонів у металевих наноструктурах (рис. 1.1, *a*). Такі колективні коливання електронів

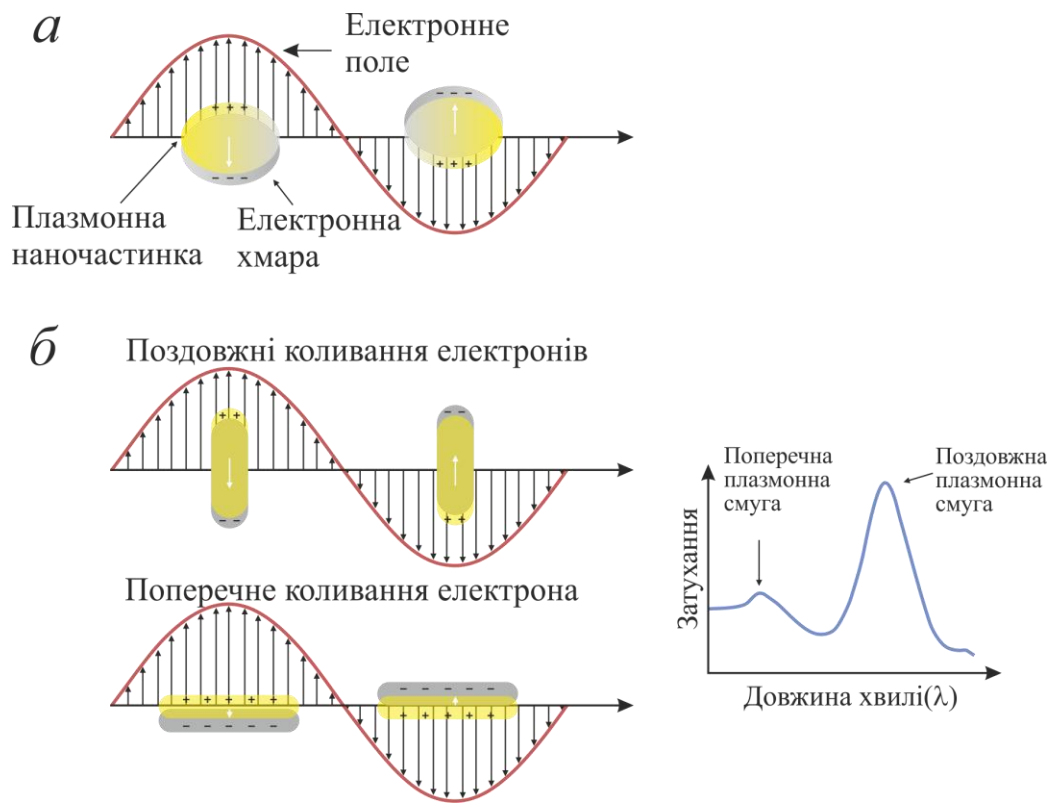
створюють значне електричне поле поблизу поверхні, яке підсилює раманівське розсіяння від молекул або напівпровідникових структур, осаджених на них. Хімічний механізм зумовлено утворенням хімічного зв'язку між молекулами що досліджуються та металевими наноструктурами і передбачає резонансну передачу енергією між ними при лазерному опроміненні. Найбільш суттєвий внесок у SERS дає електромагнітний механізм підсилення, в той час як хімічний дає підсилення лише на два-три порядки величини і може бути взагалі відсутнім, якщо молекула хімічно не зв'язана з металевою поверхнею. При розробці морфології плазмонних наноструктур потрібно враховувати форм-фактори наночастинок, а саме для анізотропних наночастинок, наприклад, нанострижнів, характерні як поперечні, так і поздовжні плазмонні коливання (рис. 1.1, б), що викликає появу у спектрах двох піків плазмонного поглинання. Крім того, потрібно враховувати відстань від наночастинок до молекули що досліджується, тому що напруженість електричного поля поблизу наночастинок, утвореного збудженням плазмонів, з віддаленням від неї спадає згідно виразу:

$$I = \left(1 + \frac{r}{a}\right)^{-10}, \quad (1.1)$$

де I - параметр послаблення електричного поля, a – радіус металевої наночастинок, r – відстань між наночастиною та молекулою аналіту [9].

1.2. Електромагнітний механізм підсилення SERS сигналу

Внаслідок того, що електричне поле плазмонних наночастинок призводить до збільшення напруженості електричного поля як збуджуючого лазерного випромінювання, так і раманівського розсіяння, а підсилення пропорційне E^4 , то відбувається значне підсилення раманівського сигналу.



a – ізотропна, сферична наночастинка;

б – анізотропна наночастинка у формі стрижня

Рисунок 1.1 – Схематичне представлення збудження поверхневих плазмонів електромагнітним випромінюванням у наночастинках різної геометрії [10].

Для опису нелінійних оптичних ефектів у дипольному наближенні співвідношення між індукованим мікроскопічним дипольним моментом p і локальними полями $E(\omega)$, які діють на систему, розкладають у степеневий ряд:

$$p = \alpha E_l + \beta E_l E_l + \gamma E_l E_l E_l + \dots \quad (1.2)$$

Коефіцієнти розкладення α , β , γ являють собою лінійні узагальнені поляризованості другого і третього порядку. Якщо в рівняння (1.2) ввести частотні аргументи, то відповідні його члени будуть описувати поляризацію, яка виникає у багатьох нелінійних оптичних ефектах. Наприклад, α зумовлює лінійний показник заломлення та лінійне поглинання. Раманівські смуги можна розглядати як смуги, викликані періодичними змінами лінійної поляризованості

системи, що знаходиться у зовнішньому полі, причому частоти модуляції збуджуючого лазерного випромінювання є характеристичними частотами системи. Якщо q – коливальна координата молекули, то α дорівнюватиме $\alpha = \alpha_0 + (\partial\alpha/\partial q)q_0$, де другий член описує її поляризованість, що відповідає раманівському розсіянню першого порядку. Поляризованість другого порядку (β) відповідає за генерацію другої гармоніки, складання та віднімання частот, оптичне детектування та інші ефекти. Величина γ описує генерацію третьої гармоніки, різні процеси складання чотирьох хвиль, оптично індуковані зміни лінійного показника заломлення та двохфотонне поглинання. До можливих процесів змішування чотирьох хвиль також відносяться когерентне антистоксівське та вимушене раманівське розсіяння.

Для класичного раманівського розсіювання на вільних молекулах в об'ємі середовища напруженість зовнішнього електромагнітного поля змінюється впливом діелектричної проникності цього середовища за рахунок внеску локального поля. В цьому випадку внутрішньо молекулярні коливання атомів з характерною частотою Ω модулюють дипольний момент, який наводиться в електронній підсистемі молекули збуджуючою електромагнітною хвилею:

$$\begin{aligned} \bar{d}(t) &= \alpha(\Omega, t) \bar{E}(\omega_L, t) = \\ &= \left(a_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial q} q_0 \sin(\Omega, t) \right) E_0 \sin(\omega_L t) \propto \begin{cases} \alpha_0 \bar{E}_0 \sin(\omega_L, t), \\ \alpha_{\text{ram}} \bar{E}_0 \sin((\omega_L \pm \Omega)t), \end{cases} \end{aligned} \quad (1.3)$$

де $\bar{d}(t)$ – осцилюючий дипольний момент молекули, α_0 – електронна поляризованість молекули, $\alpha_{\text{ram}} = (\partial\alpha/\partial q)q_0$ – раманівська поляризованість молекули, яка пов'язує внутрішньо молекулярне коливання з електронною поляризованістю молекули, q_0 – амплітуда внутрішньо молекулярного коливання, $\bar{E}_0$ – амплітуда збуджуючої електромагнітної хвилі.

У випадку коли молекула адсорбована на поверхні металу, локальна природа поля, що діє в місці знаходження молекули, стає принципово

важливою, тому що величина локального поля в певних поверхневих структурах може збільшуватися на порядки в порівнянні з напруженістю зовнішнього поля, яке є на деякій віддалі від поверхні металу. Якщо розглянути малу сферичну частинку радіуса R з діелектричною проникністю $\epsilon(\omega)$, яка розташовується у вакуумі з діелектричною проникністю $\epsilon_m = 1$ і на яку падає плоска монохроматична світлова хвиля: $E(r, t) = E_0 e^{-i\omega t + ikr}$, то в електростатичному (квазістатичному) наближенні ($R \ll \lambda$) ця задача має наступний розв'язок:

$$E_{\text{loc}}(\omega) = L(\omega) E_0 = \frac{3E_0}{\epsilon(\omega) + 2}. \quad (1.4)$$

У діелектрику, для якого у видимому діапазоні електромагнітних хвиль $\epsilon(\omega) \approx 1 - 2$, локальні поправки за рахунок фактору локального поля $L(\omega)$ у виразі (1.4) не суттєво впливають на величину напруженості поля. В свою чергу для металевої частинки ситуація буде зовсім інша внаслідок того, що для металів завжди існує спектральний діапазон, в якому $\epsilon(\omega) < 0$. Фізичний сенс від'ємної діелектричної проникності полягає в тому, що на таких частотах в об'ємі електромагнітні хвилі не можуть розповсюджуватися. При деякій резонансній частоті $\epsilon(\omega) = -2$, як випливає з (1.4) відбувається значне зростання величини локального поля. Модуль величини фактору локального поля $L(\omega)$ залишається і при цій частоті відмінним від нуля, оскільки стає рівною нулеві лише дійсна частина знаменника у виразі (1.4). Фактор локального поля дорівнює:

$$\left| L(\omega_{sp}) \right| = \frac{\left| \text{Re} \epsilon(\omega_{sp}) \right|}{\left| \text{Im} \epsilon(\omega_{sp}) \right|}, \quad (1.5)$$

де $\text{Re}\epsilon(\omega_{sp})$ і $\text{Im}\epsilon(\omega_{sp})$ – дійсна та уявна частини діелектричної проникності сфери на резонансній частоті. Для золота та срібла поглинання досить мале ($\text{Im}\epsilon(\omega_{sp}) \ll 1$), тому відношення (1.5) може бути досить великим.

Очевидно, що локальне електричне поле підсилене не лише всередині частинки, але і поблизу її поверхні. Поза металевою частинкою фактор локального поля сильно неоднорідний і швидко спадає при збільшенні відстані від її поверхні, тому що він визначається полем дипольних коливань електронів в металевій частинці, збуджених зовнішнім електромагнітним полем. Отже, інтенсивність раманівського розсіяння в розрахунку на одну молекулу, яка адсорбована на металевій частинці, буде пропорційна квадрату дипольного моменту на стоксівській частоті, і на відміну від класичного виразу (1.3) для раманівського розсіяння має наступний вигляд:

$$I(\omega_{st}) \propto |E(\omega_{st})|^2 \propto |d(\omega_{st})|^2 = (\alpha_{ram}^*)^2 [L(\omega_L)]^2 [L(\omega_{st})]^2 (E_0)^2 \approx [L(\omega_L)]^4 (\alpha_{ram}^*)^2 (E_0)^2. \quad (1.6)$$

У виразі (1.6) враховано такі два фактори. По-перше, металева сфера підсилює не тільки поле збуджуючої електромагнітної хвилі за рахунок фактору $L(\omega_L)$, але і підсилює випромінювання стоксівського диполя на стоксівській частоті. Так, у вираз (1.6) входить квадрат фактору $L(\omega_{st})$, а оскільки внаслідок малості Ω маємо $\omega_{st} \approx \omega_L = \omega_{sp}$, то підсилення інтенсивності раманівського сигналу буде визначається четвертим порядком резонансного фактору локального поля і, у відповідності з попередніми оцінками величини $L(\omega_{sp})$, може досягати п'яти-шести порядків.

Другий фактор, врахований у виразі (1.6) – це відмінність раманівської сприйнятливості адсорбованої молекули α_{ram}^* від аналогічної сприйнятливості вільної молекули α_{ram} у виразі (1.3). Така відмінність має місце внаслідок

можливого формування нових хімічних зв'язків адсорбованої молекули з металом (хемосорбція) і може призводити до збільшення інтенсивності раманівського розсіяння на два-три порядки.

Якщо металеві наночастинки мають форму еліпсоїда, то точний аналітичний розв'язок рівнянь Лапласа в електростатичному наближенні ($a; b \ll \lambda$) для підсиленого поля E_{loc} поблизу поверхні еліпсоїда має вигляд:

$$E_{\text{loc}}(\omega) = \frac{\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_m(\omega)}}{1 + \left[\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_m(\omega) - 1} \right] A} E_0(\omega) = g(\omega) E_0(\omega). \quad (1.7)$$

Тут $\epsilon(\omega)$ і $\epsilon_m(\omega)$ – комплексні діелектричні функції частинки та оточуючого середовища, $g = E_{\text{loc}} / E_0$ – коефіцієнт поверхневого підсилення, A – коефіцієнт деполяризації, який залежить від форми частинки наступним чином:

$$L = \frac{ab^2}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + a^2)^{\frac{3}{2}} (s + b^2)}. \quad (1.8)$$

Ця константа – є геометричним фактором, який залежить від відношення півосей a/b і має назву фактора деполяризації. Зазначимо, що локальне поле поза еліпсоїдом є неоднорідним, поблизу вершин витягнутого еліпсоїду або країв сплюсненого воно набагато сильніше, ніж у інших областях. Чим більше відхилення від сферичної форми, тим більше напруженість поля. Отже, коефіцієнт підсилення є максимальним поблизу вершини, радіус кривизни якої $\sim b^2/a$, і швидко спадає з наближенням до екватору еліпсоїда.

Резонансне поглинання збуджуючого лазерного випромінювання металевими наночастинками призводить до значного зростання електричного поля поблизу їх поверхні і, відповідно, до підсилення раманівського сигналу від

молекул, що знаходяться в безпосередній близькості. Традиційно метал, з якого виготовляють наноструктури це золото, срібло і дуже рідко мідь. Для кожного типу металу характерним є свій робочий діапазон, в якому наночастинки, виготовлені з цього металу ефективно підсилюють раманівський сигнал (рис. 1.2). Дослідження показують, що найефективнішим є срібло, однак воно є хімічно активним, тому зазвичай виготовляють наноструктури на основі золота. Потрібно відзначити, що в залежності від розміру наночастинки смуга їх плазмонного поглинання може суттєво зміщуватися, зокрема в довгохвильову спектральну область при збільшенні розмірів наночастинки, та в короткохвильову область при їх зменшенні.

Для ефективного застосування SERS необхідно мати в розпорядженні підкладки, які покриті наноструктурованими плівками із золота або срібла. Ці плівки повинні характеризуватися такими параметрами як стабільність з часом, латеральна однорідність, простота виготовлення, низька собівартість, значне підсилення раманівського сигналу від осаджених на них молекул різних речовин.

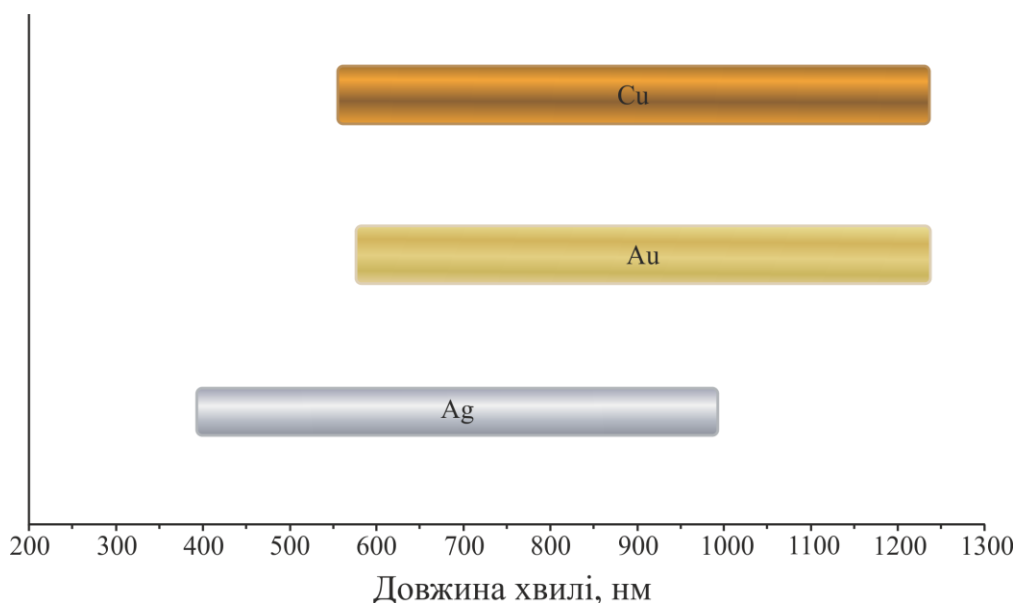


Рисунок 1.2 – Спектральні діапазони, в яких можна збуджувати плазмони в наноструктурах, сформованих на основі міді, золота та срібла.

Ефективність поверхневого раманівського підсилення залежить від багатьох факторів, а саме морфології наноструктурованої металевої поверхні

(розмірів, форми, розташування та щільності наноструктур) [11], параметрів збуджуючого лазерного випромінювання [12], умов осадження і властивостей досліджуваних молекул, відстані останніх від поверхні металу [13], особливостей плазмонного резонансу, які характеризуються спектральним положенням резонансу, півшириною та інтенсивністю смуги плазмонного поглинання, діелектричної проникності середовища тощо. Потрібно відзначити, що основним фактором значного підсилення раманівського сигналу від осадженої молекули на металевій наночастинці є налаштування в резонанс збуджуючого лазерного випромінювання і плазмонних коливань.

1.3. Хімічний механізм підсилення раманівського сигналу

При розробці підкладок для підсиленої поверхнею раманівської спектроскопії важливим фактором є розташування молекул або нанокластерів, які досліджуються, в безпосередній близькості від металевих наноструктур. При цьому можливі дві ситуації: як з утворенням хімічного зв'язку, так і без нього. Хімічне підсилення раманівського сигналу зумовлене зміною поляризованості досліджуваних молекул при утворенні хімічного зв'язку між молекулами досліджуваної речовини і металевими наночастинками за рахунок перенесення заряду (рис. 1.3, *а*). Це призводить до зміни електронної структури молекул, що може проявлятися як в зсуві електронних рівнів, так і в появі нових. В результаті реалізації резонансного раманівського розсіяння з «новими» електронними рівнями відбувається селективне підсилення окремих коливальних смуг [14], на відміну від електромагнітного механізму, при якому приблизно однаково підсилюються всі смуги в широкому спектральному діапазоні. Крім того, додаткове підсилення можливе також за рахунок резонансного збудження молекулярних рівнів (HOMO-LUMO) молекули (рис. 1.3, *б*), так зване поверхнево підсилене резонансне раманівське розсіювання світла SERRS (англ. surface-enhanced resonance Raman scattering).

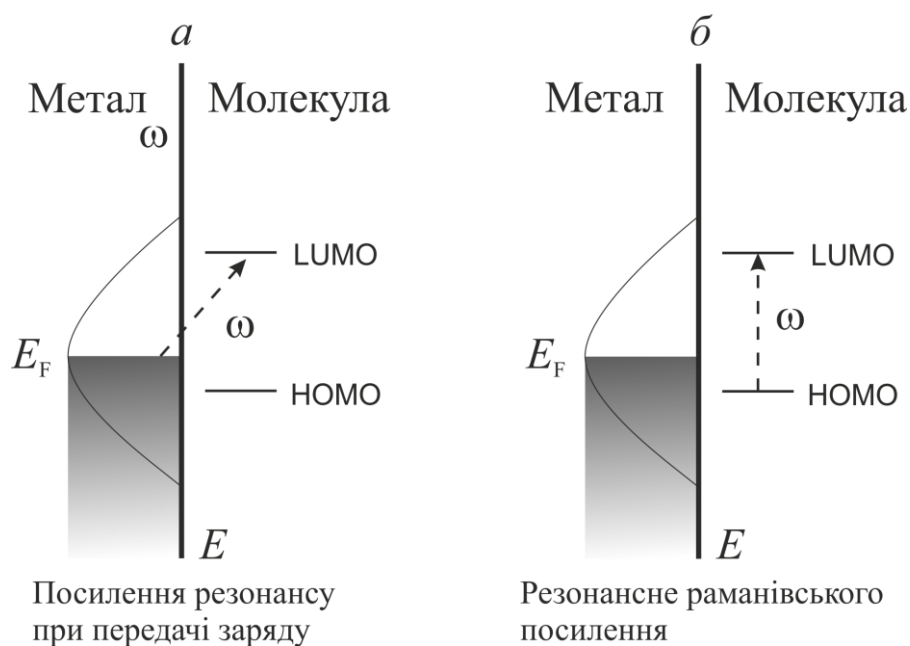


Рисунок 1.3 – Схематичне представлення хімічного механізму підсилення.

1.4. «Гарячі точки»

Найбільш важливими проявами електромагнітного підсилення раманівського сигналу від досліджуваних речовин є значне збільшення напруженості електричного поля, в якому вони знаходяться, як за рахунок збудженням плазмонів в наноструктурованих металах, так і за рахунок формування, так званих, «гарячих точок», при суперпозиції електричних полів металевих наночастинок, відстань між якими менше ~ 5 нм або окремих наночастинок, які мають гострі вершини, що обумовлює суттєве збільшення напруженості електричного поля поблизу них (рис. 1.4). Як правило, «гарячі точки» розташовані по поверхні SERS підкладки не рівномірно, і займають площу, що не перевищує одного відсотку від всієї площі підкладки [15]. Проте, в роботі [15] показано, що вони дають понад 24% внеску до загального SERS підсилення. Тому важливим є формування в наноструктурованих SERS підкладках «гарячих точок».

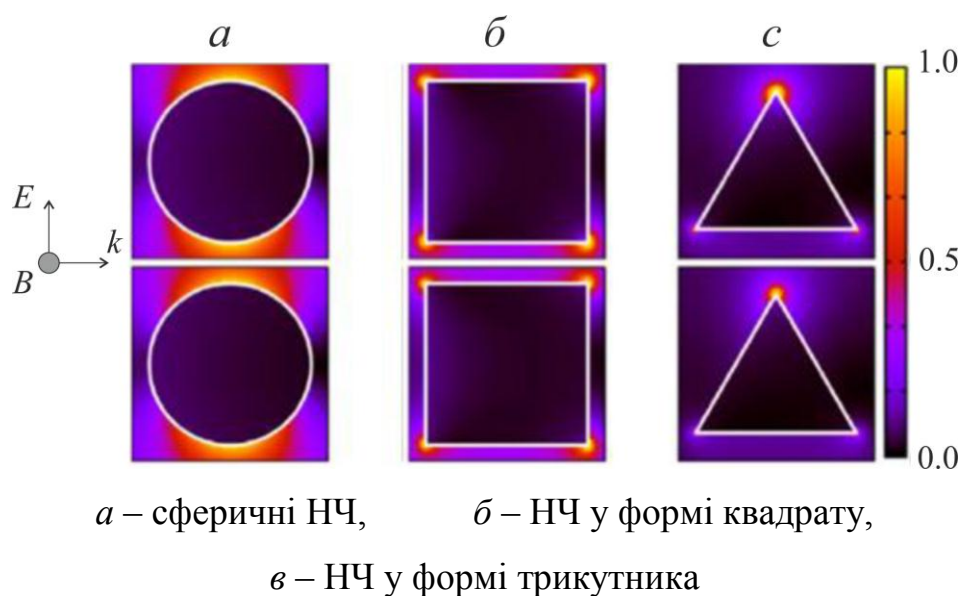


Рисунок 1.4 - Схематичне представлення розподілу електричного поля поблизу наночастинок різної форми з формуванням «гарячих точок».

Отже, наноструктури для SERS підкладок розробляють таким чином, щоб масив наночастинок містив максимально велику кількість ефективних (із значною напруженістю електромагнітного поля) «гарячих точок». Для цього можна формувати наночастинки так, щоб були гострі виступи, або зближувати сусідні наночастинки таким чином, щоб між ними утворилися нанометрові проміжки, де електричні поля сусідніх наночастинок будуть взаємно накладатися. Також, одним із методів є функціоналізація поверхні наночастинок проміжними молекулами, щоб забезпечити надійний контакт наночастинок з досліджуваною молекулою та максимально зблизити їх в необхідних місцях.

Розвиток комп'ютерних технологій та сучасних програмних продуктів дозволяє проводити моделювання складних систем та визначення їх ефективності. Так за допомогою методу кінцевих елементів та використовуючи програмне забезпечення Comsol Multi physics можна проектувати більш складніші системи наноструктур з «гарячими точками».

Методика підсиленої поверхнею раманівської спектроскопії дозволяє досліджувати фотохімічні реакції при лазерному опроміненні, а також проводити багато інших *in situ* досліджень фізичних та хімічних процесів у

функціональних мікро- та наноструктурах [16]. Особливістю цієї методики є можливість детектування коливальних мод, які не проявляються в звичайному раманівському розсіюванні світла. Це відбувається за рахунок зміни симетрії системи при адсорбції молекули на поверхні наноструктурованого металу, крім того можуть детектуватися моди, які проявляються тільки в інфрачервоних спектрах вільних молекул, що дає важливу додаткову інформацію про її структуру. Бурхливий розвиток сучасних методів діагностики наноматеріалів дозволив поєднати атомно-силовий мікроскоп (ACM) з SERS методикою в зондово-підсилену раманівську спектроскопію (англ. tip-enhanced Raman spectroscopy – TERS), яка дозволяє проводити унікальні, сучасні експерименти на одиночних молекулах з роздільною здатністю в декілька ангстрем [17]. Активний розвиток SERS методики призвів до появи нових методів SERS спектроскопії, а саме SERS мікроскопія, електрохімічний SERS (дослідження електрохімічних реакцій та перетворень молекул), резонансної SERS спектроскопії (SERRS), та поверхнево підсиленої гіперраманівського (двофотонне збудження) розсіювання (англ. surface-enhanced hyper Raman scattering – SEHRS), а також поверхнево та зондово-підсиленої когерентного анти-Стоксівського раманівського розсіювання (англ. Surface- and Tip-Enhanced Coherent Anti-Stokes Raman Scattering– SE-CARS, TE-CARS) [18]. Потрібно відзначити, що такі складні експерименти проводяться в сучасних лабораторіях та потребують сучасного устаткування та кваліфікованого персоналу. Однак, для вирішення більшості практичних задач в різних галузях науки достатня значно менша роздільна здатність та звичайний SERS метод дозволяє їх вирішити. Для реалізації SERS підсилення та звичайного аналізу повинні бути наявні наноструктуровані металеві підкладки, які б задовольняли умові їх прикладного застосування. Проте, досі в світі не існує більш-менш універсальних, відносно недорогих SERS підкладок, які здатні підсилити раманівський сигнал від різних речовин.

1.5. Методи одержання наноструктурованих SERS підкладок

SERS підкладки розділяють на основні категорії за декількома параметрами: за матеріалом (золото, срібло, мідь), який використовується для створення НЧ і визначає спектральну область їх застосування; за упорядкуванням: – латерально впорядковані або латерально неупорядковані; за принципом одержання металевих НЧ: формуються на підкладках або осаджуються на підкладки з колоїдного розчину; за механізмом їх підсилення: електромагнітний, хімічний або проявлення обох цих механізмів; з наявними «гарячими точками» або без них; за здатністю їх повторного використання: одноразові або багаторазові.

З усіх існуючих на сьогодні методів виготовлення ефективних SERS підкладок найчастіше використовується електронно-променева літографія (ЕПЛ) [19]. Вказаний метод дозволяє контролювано, з достатньо високою точністю керувати впорядкованістю та поверхневою густиною наночастинок на поверхні підкладки, їх формою і розмірами, що дозволяє створити практично будь-яку морфологію поверхні SERS підкладок з різною формою наноструктур. Електронно-променева літографія вважається найточнішою у відтворюваності та варіативності форми та розмірів наночастинок. ЕПЛ також дозволяє реалізувати більш складні комплекси наноструктур, які формують «гарячі точки» та перевіряти їх внесок в підсилення раманівського сигналу. Проте, потрібно відзначити, що ця методика потребує дорогого устаткування, є складною у використанні, відповідно, виготовлені SERS підкладки є досить дорогими. Тому електронно-променеву літографію застосовують для виготовлення високоякісних підкладок в невеликій кількості для наукових досліджень або під комерційне замовлення.

Для виготовлення SERS підкладок методом електронно-променевої літографії використовують кварцеву або кремнієву підкладки, вкриті металом, на які спілкоутером наносять чутливий до впливу електронів резист, наприклад, поліметилметакрилат. Опромінюючи його сфокусованим пучком

електронів у відповідних областях змінюють розчинність резисту, а згодом розчиняють і вимивають, використовуючи органічний розчинник. Наступним етапом є травлення, що дозволяє видалити не покрите полімером золото. Таким чином отримують потрібну наноструктуровану поверхню.

Альтернативою складній та дорогій методиці електронно-променевої літографії є фотолітографія [20]. Вона зарекомендувала себе як не дорога методика, яка дозволяє вибирати метал, керувати розмірами та формою наноструктур. Окрім того, цим методом можна створювати шаблони SERS підкладок. У порівнянні з електронно-променевою літографією виготовлення підкладок фотолітографічним методом має суттєву відмінність, таку як використання лазерного випромінювання для формування шаблону на фоточутливому резисті. Вказана відмінність суттєво здешевлює обладнання для виготовлення підкладок фотолітографічним методом, проте внаслідок дифракційного обмеження світла, мінімальні розміри наноструктур не можуть бути меншими за 150-200 нм у порівнянні з ~ 10 нм при використанні електронно-променевої літографії. Крім того, фотолітографія поступається у варіативності розмірів та форми наноструктур. В деяких методиках реалізуються більш складніші форми ніж ґратки, лінії, наноострівці, проте вони потребують складнішого устаткування, кваліфікованого персоналу та є фінансово затратними. На відміну від ЕПЛ інтерференційна фотолітографія характеризується низькими затратами, не складним процесом виготовлення наноструктур, а також можливістю масштабування підкладок за рахунок виготовлення шаблонів. Відзначені характеристики фотолітографії роблять її досить конкурентоспроможною у порівнянні з іншими методиками з точки зору масштабування та дешевизни,. Потрібно відзначити, що внаслідок однорідності наноструктур по поверхні підкладки, підсилення раманівського сигналу також досить рівномірне. Виготовлення підкладок методом фотолітографії відносно просте і складається з декількох етапів: вакуумне термічне напилення металів на скляну або кремнієву підкладку, нанесення фоторезисту, опромінення ультрафіолетовим лазером, протравлення експонованого фоторезисту з

наступним витравленням непокритого фоторезистом золота. Потрібно відзначити і суттєві недоліки даного методу, а саме незначна варіативність у розмірах наноструктур, а отже і залежність їх розмірів від довжини хвилі лазерного опромінення; незначна різноманітність у формі наноструктур, що суттєво знижує можливості застосування внаслідок складності формування «гарячих точок». Також, складність варіювання розмірів наночастинок для плавного налаштування положення максимуму плазмонного поглинання під необхідну частоту лазерного випромінювання негативно впливає на широке застосування цієї методики.

На рис. 1.5 представлено ACM та CEM зображення SERS підкладок, виготовлених методом інтерференційної фотолітографії. З рисунків бачимо, що можна отримувати як 2D, так і 3D наноструктури, а також куполоподібні, конусоподібні структури та структури з наноотворами [21].

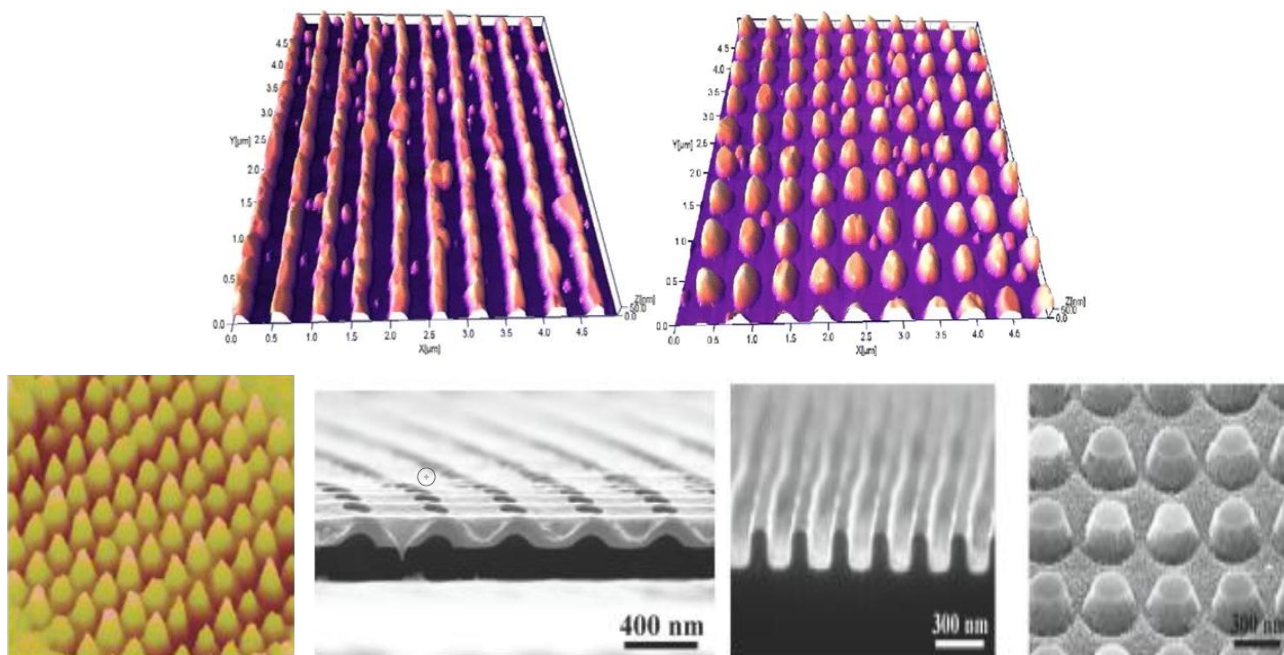


Рисунок 1.5 - CEM та ACM зображення SERS підкладок, виготовлених методом інтерференційної літографії з різною формою наноструктур.

Однією з найбільш універсальних методик для виготовлення наночастинок для SERS підкладок є колоїдний синтез. Він дозволяє виготовити наноструктури практично будь-якої форми з можливістю контролю їх розмірів

(рис. 1.6) [22]. Цей метод не потребує складного, дорогого обладнання та доступний практично в будь-якій науковій лабораторії. Простота виготовлення колоїдного розчину наноструктур та відносна дешевизна вихідних реагентів робить цю методику однією з найперспективніших для виготовлення наноструктур для SERS підкладок [24]. Єдиним недоліком колоїдного синтезу є те, що для запобігання агрегації наночастинок в розчині використовують стабілізатори, які віддаляють досліджувану молекулу від металевих наночастинок, зменшуючи ефективність підсилення сигналу.

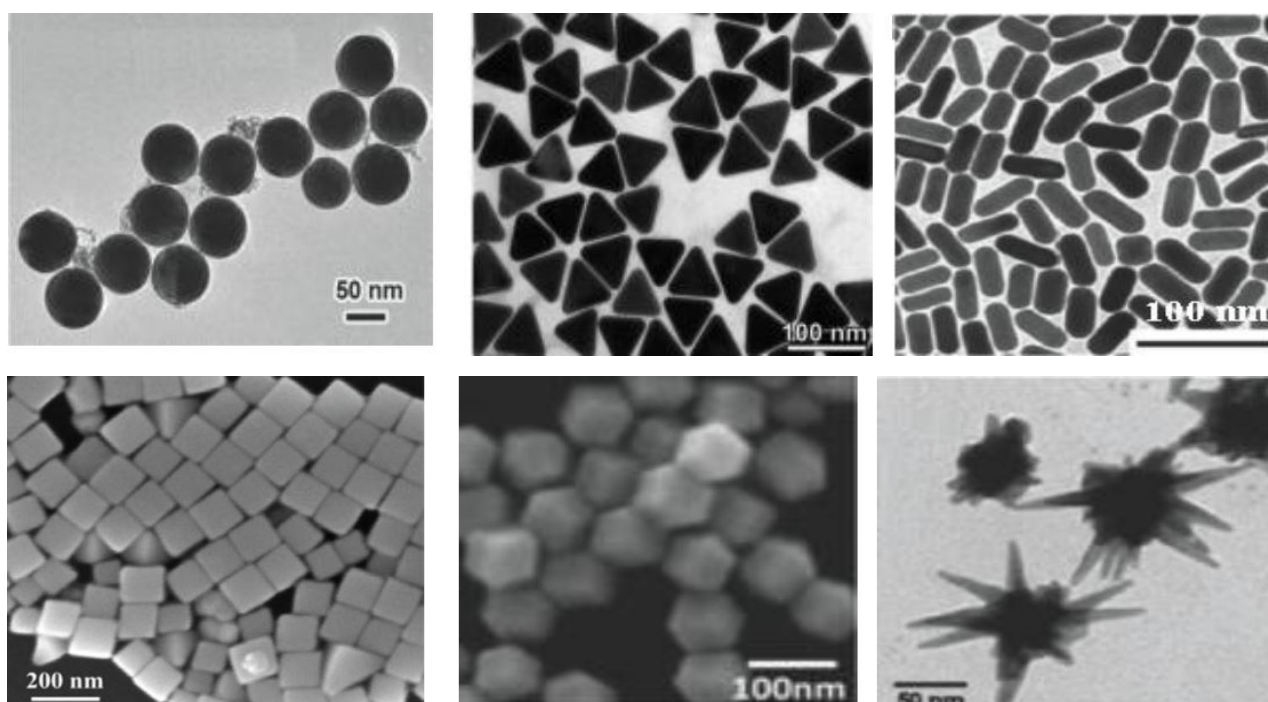


Рисунок 1.6 - СЕМ зображення SERS підкладок виготовлених методом колоїдного синтезу з різною формою наноструктур (сфери, трикутні призми, стержні, куби, багатогранники, зірки).

Крім того, потрібно відзначити, що деякі стабілізатори є відносно токсичними, що унеможлиблює їх застосування в живих тканинах.

Однією з відносно простих методик виготовлення SERS підкладок є лазерна абляція [24]. Для реалізації абляції необхідний імпульсний лазер, наприклад, Nd:YAG, та металева пластинка. Ця пластинка поміщається у воду і

за допомогою лінзи лазерне випромінювання фокусується на пластину, «вибиваючи» з неї металеві наночастинки (рис. 1.7). Потрібно відмітити, що отримані колоїдні наночастинки характеризується певний розподіл за розмірами, тому смуга плазмонного поглинання є уширеною (рис. 1.8).

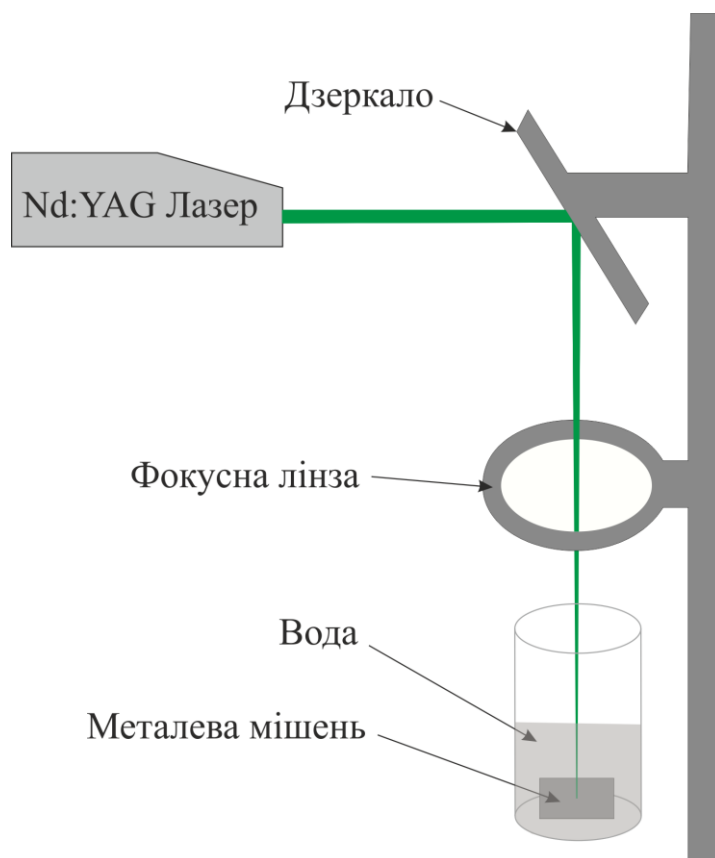


Рисунок 1.7 - Схематичне зображення реалізації методу лазерної абляції.

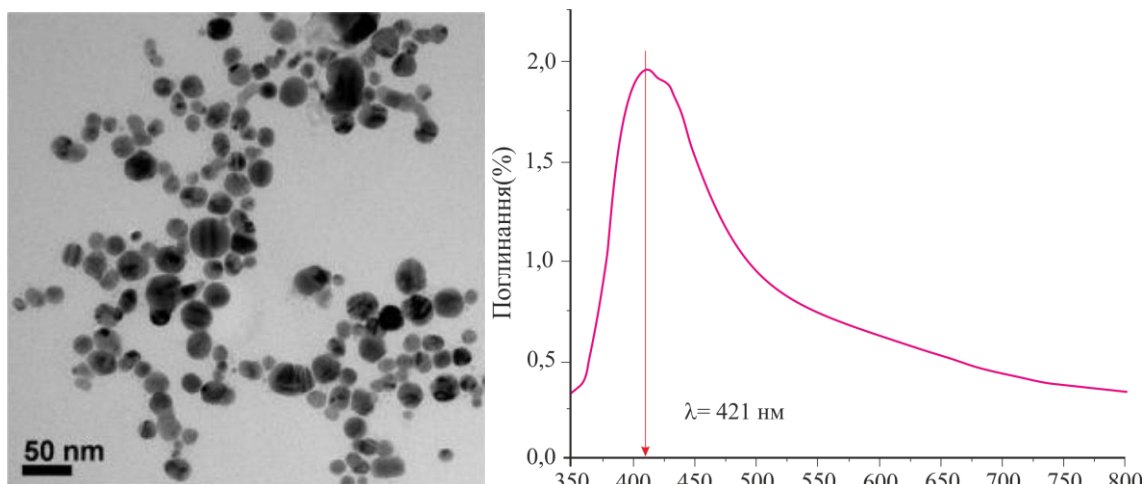


Рисунок 1.8 - СЕМ зображення та спектр поглинання срібних наночастинок, отриманих методом лазерної абляції.

1.6 Плазмонний резонанс в системі частинок

Плазмонний резонанс можна використовувати для підсилення локальних значень поля [25]. Розглянемо схему, запропоновану в роботі [25]. У цій роботі розглядається кінцевий ланцюжок металевих наносфер. Позначимо радіус i -тої наносфери через R_i , відстань між поверхнями i -тої та $(i+1)$ -ої наносфери через $d_{i,i+1}$. Далі мається на увазі самоподобство при побудові системи, тобто

$$R_{i+1} = kR_i; d_{i,i+1} = kd_{i+1,i+2}$$

де k - деяка константа, менша за одиницю (рис. 1.9).

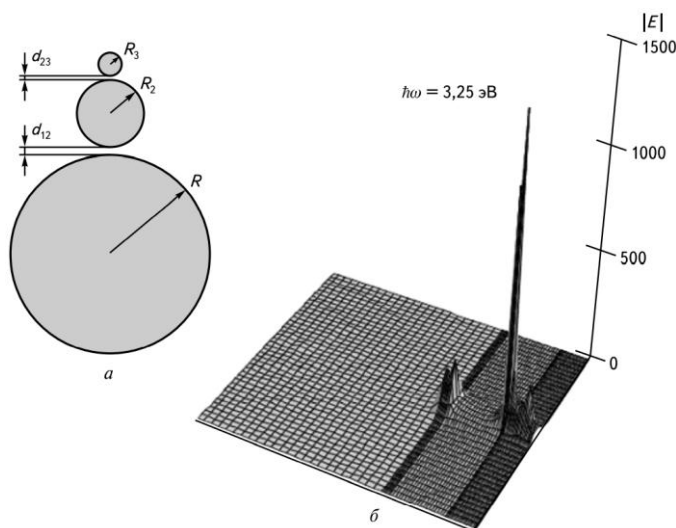


Рисунок 1.9 - Геометрія нанолінзи, що складається з трьох металевих сфер (а).

Радіуси сфер 45, 15 і 5 нм. Відстані між поверхнями рівні 4,5 і 1,5 нм.

Коефіцієнт посилення локального поля в залежності від координати в зазорі між сферами (б). [25]

При $k \ll 1$ локальне поле i -тої наносфери лише в незначній мірі збуджується полем $(i+1)$ -ої наносфери. Локальне поле поблизу найбільшої наносфери посилено в порівнянні з збуджуючим полем E_0 за рахунок плазмонного резонансу в Q раз, де Q - добротність резонансу,

$$Q \sim \frac{\operatorname{Re} \epsilon(\omega)}{\operatorname{Im} \epsilon(\omega)},$$

де $\epsilon(\omega)$ - відносна діелектрична проникність металу, з якого зроблені наносфери; ω - частота збуджуючого поля.

Локальне поле цієї наносфери можна вважати однорідним на масштабі другої наносфери, і розглядати як зовнішнє збуджуюче поле. Таким чином, поблизу другої наносфери локальне поле буде посилене в Q^2 разів. Продовжуючи побудову, отримаємо, що поблизу n -тої наносфери локальне поле дорівнюватиме $Q^n E_0 \gg E_0$. Наприклад, для реально досяжного значення $Q \sim 10$ і $n=3$ одержуємо поблизу найменшої наносфери локальне поле $E = 10^3 E_0$. Розмір найменшої наносфери обмежений довжиною вільного пробігу електрона в металі. На оптичних частотах цей радіус не слід вибирати меншим за 5 нм.

Якщо використовувати цю нанолінзу в рамановській спектроскопії, то відповідно до наведеної оцінки раманівське розсіювання буде посилено в $(E/E_0)^4 = 10^{12}$ разів.

При точному розрахунку необхідно враховувати взаємний вплив наносфер. Цей взаємовплив проявляється в тому, що в результуюче коливання залучені всі наносфери так, що частота цього коливання відрізняється від резонансної частоти окремої сфери. Більш того, сильне посилення має місце для не надто малих k , коли менша наносфера може досить сильно впливати на

поле більшої наносфери. При цьому найбільше посилення досягається в проміжку між найменшими сферами.

При дослідженні складних систем, що складаються з декількох плазмонних частинок, треба враховувати ще й той факт, що при плазмонному резонансі частина енергії, що зосереджена поза плазмонною частинкою, а саме в діелектрику, завжди менша частини енергії, зосередженої всередині частинок [5].

Розглянемо граничний випадок малих втрат в металі. Згідно співвідношенню Друде діелектрична проникність металу має вигляд:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

де ϵ_{∞} - константа, яка не залежить від частоти.

Залежно від форми плазмонної частинки або від виду розподілу сукупності таких частинок існує частота (від'ємне значення діелектричної проникності металу), на якій спостерігається плазмонний резонанс, тобто існує власний, відмінний від нуля розв'язок при нульовому зовнішньому полі. Особливістю власного розв'язку є те, що на нескінченності поле прагне до нуля. Тоді можна записати наступне співвідношення

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \epsilon(\omega) (E \cdot E) dV &= \int_{\Omega} (E \cdot D) dV = - \int_{\Omega} (D \cdot \nabla \phi) dV = \\ &= - \int_{\Omega} [\nabla(\phi D) - \phi(\nabla \cdot D)] dV = - \oint_{S_{\Omega}} \phi (D \cdot n) dS = 0 \end{aligned} \quad (1.9)$$

розділюючи весь об'єм на частину зайняту діелектриком, і частину, зайняту плазмонними частинками. Припускаючи, що всередині цих об'ємів розподіл діелектричної проникності є однорідним, отримуємо

$$\int_{\Omega_D} \epsilon_m (E \cdot E) dV = - \int_{\Omega_M} \epsilon(\omega) (E \cdot E) dV. \quad (1.10)$$

Енергію, що акумулюється в плазмонній частинці, запишемо у вигляді

$$U_M = \frac{1}{8\pi} \int_{\Omega_M} \frac{d(\omega \epsilon(\omega))}{d\omega} (E \cdot E) dV \quad (1.11)$$

Для розглянутого закону дисперсії за відсутності дисипації

$$\frac{d(\omega \epsilon(\omega))}{d\omega} = \frac{d \left[\omega \left(\epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \right]}{d\omega} = 2\epsilon_\infty - \epsilon(\omega) > -\epsilon(\omega), \quad (1.12)$$

тому

$$U_M = \frac{2\epsilon_\infty - \epsilon(\omega)}{8\pi} \int_{\Omega_M} (E \cdot E) dV. \quad (1.13)$$

Енергія, запасена всередині діелектрика дорівнює

$$U_D = \frac{1}{8\pi} \int_{\Omega_D} \epsilon_m (E \cdot E) dV = - \frac{1}{8\pi} \int_{\Omega_M} \epsilon(\omega) (E \cdot E) dV. \quad (1.14)$$

Для відношення цих енергій отримуємо

$$\frac{U_M}{U_D} = \frac{(2\epsilon_\infty - \epsilon(\omega)) \int_{\Omega_M} (E \cdot E) dV}{-\epsilon(\omega) \int_{\Omega_M} (E \cdot E) dV} = \frac{(2\epsilon_\infty - \epsilon(\omega))}{-\epsilon(\omega)} > 1. \quad (1.15)$$

Припускаючи втрати в плазмонів частці малими, використовуючи (1.10), можна отримати оцінку добротності плазмонного резонансу

$$Q = \frac{\omega(U_M + U_D)}{d(U_M + U_D)/dt},$$

або

$$Q = \omega \frac{\frac{d(\omega \operatorname{Re} \epsilon(\omega))}{d\omega} \int_{\Omega_M} (E \cdot E) dV + \epsilon_m \int_{\Omega_D} (E \cdot E) dV}{2 \operatorname{Im} \epsilon(\omega) \int_{\Omega_D} (E \cdot E) dV} = \quad (1.16)$$

$$= \omega \frac{d(\omega \operatorname{Re} \epsilon(\omega))/d\omega}{2 \operatorname{Im} \epsilon(\omega)}$$

Може скластися враження, що для обмеженої системи добротність резонансу не залежить від форми частинки або від взаємного розташування частинок. Проте, геометричний фактор визначає частоту резонансу, яка в свою чергу визначає значення $\epsilon(\omega)$ в виразі для добротності (1.16) (рис. 1.10).

На закінчення цього розділу необхідно зазначити, що сингулярності, що виникають при квазістатичному описанні плазмонного резонансу, пов'язані із зайвою ідеалізацією задачі. Реально в системі завжди присутні втрати, що зсуває частоту резонансу в комплексну область, а при дійсних частотах всі величини виявляються скінченими. Більш того, при малих джоулевих втратах необхідно враховувати втрати на випромінювання. В цьому випадку квазістатичне наближення незастосовне і необхідно розв'язувати точну задачу [26].

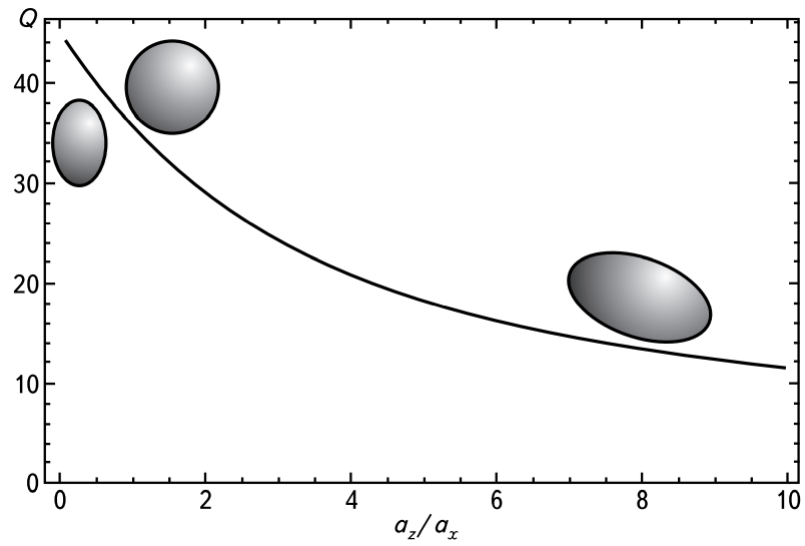


Рисунок 1.10 - Добротність плазмонного резонансу еліпсоїда обертання в залежності від відношення довжин осей a_z/a_x (значення $a_z/a_x = 1$ цього відношення відповідає сфері). Матеріал еліпсоїда – срібло.

2 ДОБРОТНІСТЬ ПЛАЗМОННИХ НАНОСТРУКТУР РІЗНОЇ ГЕОМЕТРІЇ

2.1 Загальні співвідношення для добротності

Загальні співвідношення для добротності (Q-фактора) металеві плазмонної наноструктури довільної геометрії має вигляд [3, 5]

$$Q^{\perp(\parallel)} = \frac{\omega}{2\text{Im}\epsilon^{\perp(\parallel)}(\omega)} \frac{d}{d\omega} [\text{Re}\epsilon^{\perp(\parallel)}(\omega)], \quad (2.1)$$

де ω – частота падаючої електромагнітної хвилі; $\epsilon^{\perp(\parallel)}(\omega)$ – поперечна (поздовжня) компоненти діелектричного тензора

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon^{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon^{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon^{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Використовуючи модель Друде, дійсну та уявну частини компонент діелектричного тензора можна записати у вигляді

$$\text{Re}\epsilon^{\perp(\parallel)}(\omega) = \epsilon^{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \left(\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)}\right)^2}; \quad (2.3)$$

$$\text{Im}\epsilon^{\perp(\parallel)}(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)}}{\omega \left(\omega^2 + \left(\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)}\right)^2 \right)}. \quad (2.4)$$

У формулах (2.3) і (2.4) ϵ^∞ – внесок іонного остову в діелектричну функцію металу; ω_p – частота об'ємних плазмонів, а ефективна швидкість релаксації

$$\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s^{\perp(\parallel)} + \gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)} = \gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}^{\perp(\parallel)}}{\omega^2}, \quad (2.5)$$

де γ_{bulk} – швидкість об'ємної релаксації; $\gamma_s^{\perp(\parallel)}$ і $\gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)}$ – поперечні (поздовжні) швидкості поверхневої релаксації та радіаційного загасання, відповідно; $\mathcal{K}^{\perp(\parallel)}$ – параметр, який визначається геометрією наноструктури.

Розраховуючи похідну $d \text{Re} \epsilon^{\perp(\parallel)}(\omega)/d\omega$ з використанням (2.3) і (2.5)

$$\frac{d \text{Re} \epsilon^{\perp(\parallel)}(\omega)}{d\omega} = \frac{2\omega_p^2}{\left(\omega^2 + \left(\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)}\right)^2\right)} \left(\omega + \gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} \frac{d\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)}}{d\omega} \right),$$

де

$$\frac{d\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)}}{d\omega} = -\frac{2\mathcal{K}^{\perp(\parallel)}}{\omega^3},$$

з формули (2.1) отримаємо співвідношення для частотної залежності Q -фактора

$$Q^{\perp(\parallel)} = \frac{\omega^3 \left[1 - \frac{2\mathcal{K}^{\perp(\parallel)}}{\omega^4} \left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}^{\perp(\parallel)}}{\omega^2} \right) \right]}{\left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}^{\perp(\parallel)}}{\omega^2} \right) \left[\omega^2 + \left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}^{\perp(\parallel)}}{\omega^2} \right)^2 \right]}. \quad (2.6)$$

Надалі вирази (2.1) – (2.6) будуть конкретизовані для наноструктур різної геометрії (наносфер, наноциліндрів і нанодисків).

2.2 Добротність металеві наносфери

Внаслідок сферичної симетрії діелектричний тензор (2.2) та тензор добротності (2.6) вироджуються в скаляри, а вираз (2.6) набуває вигляду

$$Q = \frac{\omega^3 \left[1 - \frac{2\mathcal{H}}{\omega^4} \left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{H}}{\omega^2} \right) \right]}{\left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{H}}{\omega^2} \right) \left[\omega^2 + \left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{H}}{\omega^2} \right)^2 \right]}. \quad (2.7)$$

Швидкість поверхневої релаксації та радіаційного загасання [27, 28]

$$\gamma_s = \frac{1}{4} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{R}; \quad (2.8)$$

$$\gamma_{\text{rad}} = \frac{1}{24\pi} \frac{V_0}{\sqrt{\epsilon_m (\epsilon^\infty + 2\epsilon_m)}} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 \frac{v_F}{R}, \quad (2.9)$$

тому вираз для $\mathcal{H}$ матиме вигляд

$$\mathcal{H} = \frac{1}{4} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{R} \left[1 + \frac{1}{6\pi} \frac{V_0}{\sqrt{\epsilon_m (\epsilon^\infty + 2\epsilon_m)}} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 \right]. \quad (2.10)$$

У формулах (2.8) – (2.10): R – радіус сфери; v_F – ферміївська швидкість електронів; c – швидкість світла; $V_0 = \frac{4}{3}\pi R^3$ – об’єм нанокулі; ϵ_m – діелектрична проникність оточуючого середовища.

Визначимо тепер розмірну залежність Q -фактору в околі плазмонного резонансу. У цьому випадку співвідношення (2.7) набуває вигляду

$$Q(R) = \frac{\omega_{sp}^3(R) \left[1 - \frac{2\mathcal{K}(R)}{\omega_{sp}^4(R)} \left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}(R)}{\omega_{sp}^2(R)} \right) \right]}{\left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}(R)}{\omega_{sp}^2(R)} \right) \left[\omega^2 + \left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}(R)}{\omega_{sp}^2(R)} \right)^2 \right]}. \quad (2.11)$$

Частота поверхневого плазмонного резонансу визначається з виразу

$$\text{Re}\epsilon(\omega_{sp}) = \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega_{sp}^2 + \gamma_{\text{eff}}^2} = -2\epsilon_m, \quad (2.12)$$

звідки для ω_{sp} одержуємо алгебраїчне рівняння шостого ступеня

$$\omega_{sp}^6 - \left(\frac{\omega_p^2}{\epsilon^\infty + 2\epsilon_m} - \gamma_{\text{bulk}}^2 \right) \omega_{sp}^4 + 2\mathcal{K}\gamma_{\text{bulk}}\omega_{sp}^2 + \mathcal{K}^2 = 0. \quad (2.13)$$

Внаслідок того, що останні два доданки набагато менші за перші два, це рівняння можна розв’язувати методом послідовних наближень

$$\omega_{sp} = \omega_{sp}^{(0)} + \omega_{sp}^{(1)} + \dots \quad (2.14)$$

Підставляючи (2.14) в (2.13), отримуємо

$$\omega_{sp}^{(0)} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{\epsilon^\infty + 2\epsilon_m} - \gamma_{\text{bulk}}^2}, \quad (2.15)$$

$$\omega_{sp}^{(1)} = -\frac{\mathcal{H} \left(\mathcal{H} + 2\gamma_{\text{bulk}} \omega_{sp}^{(0)2} \right)}{2\omega_{sp}^{(0)} \left[\omega_{sp}^{(0)4} + 2\gamma_{\text{bulk}} \mathcal{H} \right]}. \quad (2.16)$$

Підставляючи вирази (2.10), (2.15) і (2.16) в (2.11), отримаємо розмірну залежність Q -фактора плазмонного резонансу для сферичних металевих наночастинок.

2.3 Добротність металевого стрижня

Внаслідок того, що для металевого стрижня його довжина L набагато більша за R ($L \gg R$), матимемо

$$\gamma_s^{\parallel} = \gamma_{\text{rad}}^{\parallel} = 0, \quad (2.17)$$

тому

$$\gamma_{\text{eff}}^{\parallel} = \gamma_{\text{bulk}} \quad (2.18)$$

і аксіальна компонента

$$Q^{\parallel}(\omega) = \frac{\omega^3}{\gamma_{\text{bulk}} (\omega^2 + \gamma_{\text{bulk}}^2)}. \quad (2.19)$$

У випадку радіальних плазмових коливань швидкість релаксації має вигляд (2.5)

$$\gamma_{\text{eff}}^{\perp} = \gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}_{\perp}}{\omega^2},$$

де

$$\mathcal{K}_{\perp} = \frac{3}{128} \omega_p^2 \frac{v_F}{R} \left[\frac{9\pi}{\epsilon_m + 1} + \frac{V}{\sqrt{\epsilon_m (\epsilon^{\infty} + 2\epsilon_m)}} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 \right], \quad (2.20)$$

а $V = \pi R^2 L$ – об’єм циліндра.

Отже, радіальна компонента Q -фактору матиме вигляд

$$Q^{\perp} = \frac{\omega^3 \left[1 - \frac{2\mathcal{K}_{\perp}}{\omega^4} \left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}_{\perp}}{\omega^2} \right) \right]}{\left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}_{\perp}}{\omega^2} \right) \left[\omega^2 + \left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}_{\perp}}{\omega^2} \right)^2 \right]}. \quad (2.21)$$

В околі плазмонного резонансу розмірні залежності радіальної і поздовжньої компонент Q -фактору можна записати як

$$Q^{\parallel}(R) = \frac{\omega_{sp}^{\parallel 3}}{\gamma_{\text{bulk}} (\omega_{sp}^{\parallel 2} + \gamma_{\text{bulk}}^2)}. \quad (2.22)$$

$$Q^{\perp}(R) = \frac{\omega_{sp}^{\perp 3} \left[1 - \frac{2\mathcal{K}_{\perp}}{\omega_{sp}^{\perp 4}} \left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}_{\perp}}{\omega_{sp}^{\perp 2}} \right) \right]}{\left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}_{\perp}}{\omega_{sp}^{\perp 2}} \right) \left[\omega_{sp}^{\perp 2} + \left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}_{\perp}}{\omega_{sp}^{\perp 2}} \right)^2 \right]}. \quad (2.23)$$

Визначимо тепер частоти поздовжнього та поперечного плазмонного резонансів з умови

$$\operatorname{Re} \epsilon \left(\omega_{sp}^{\perp(\parallel)} \right) = \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\left(\omega_{sp}^{\perp(\parallel)} \right)^2 + \left(\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} \right)^2} = - \frac{1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}} \epsilon_m, \quad (2.24)$$

де $\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}$ – деполяризаційні фактори нанострижня, які знайдемо за допомогою граничного переходу від випадку витягнутого еліпсоїда обертання [29]

$$\mathcal{L}_{\parallel} = \frac{1 - e_p^2}{e_p^3} \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{1 + e_p}{1 - e_p} - e_p \right\}, \quad (2.25)$$

$$\mathcal{L}_{\perp} = \frac{1}{2} (1 - \mathcal{L}_{\parallel}), \quad (2.26)$$

де $e_p = \sqrt{1 - a^2/c^2}$ – ексцентриситет.

Співвідношення (2.26) є наслідком зв'язку між деполяризаційними факторами $2\mathcal{L}_{\perp} + \mathcal{L}_{\parallel} = 1$.

Вважаючи, що $a = R$, $c = L/2$, $a/c = 2R/L \ll 1$ і $e_p \rightarrow 1$, отримаємо наступні вирази для деполяризаційних факторів нанострижня

$$\mathcal{L}_{\parallel} = \left(\frac{2R}{L} \right)^2 \left(\ln \frac{L}{R} - 1 \right), \quad (2.27)$$

$$\mathcal{L}_{\perp} = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{2R}{L} \right)^2 \left(\ln \frac{L}{R} - 1 \right) \right], \quad (2.28)$$

Використовуючи співвідношення (2.18) і (2.27), отримуємо з формули (2.24) наступний вираз

$$\epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\left(\omega_{sp}^\parallel\right)^2 + \gamma_{\text{bulk}}^2} = -\frac{1 - \mathcal{L}_\parallel}{\mathcal{L}_\parallel} \epsilon_m. \quad (2.29)$$

Після деяких перетворень з (2.29) матимемо формулу для частоти поздовжнього ППР

$$\omega_{sp}^\parallel = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{\epsilon^\infty + 2 \frac{\mathcal{L}_\perp}{\mathcal{L}_\parallel} \epsilon_m} - \gamma_{\text{bulk}}^2}. \quad (2.30)$$

Останній вираз з урахуванням (2.27) (2.28) набуває вигляду

$$\omega_{sp}^\parallel = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{\epsilon^\infty + \left[\left(\frac{L}{2R} \right)^2 \left(\ln \frac{L}{R} - 1 \right) - 1 \right] \epsilon_m} - \gamma_{\text{bulk}}^2}. \quad (2.31)$$

Частота поперечного ППР визначається виразом

$$\epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\left(\omega_{sp}^\perp\right)^2 + \left(\gamma_{\text{eff}}^\perp\right)^2} = -\frac{1 - \mathcal{L}_\perp}{\mathcal{L}_\perp} \epsilon_m. \quad (2.32)$$

З урахуванням (2.28)

$$\frac{1 - \mathcal{L}_\perp}{\mathcal{L}_\perp} = 1 + 2 \left(\frac{2R}{L} \right)^2 \left(\ln \frac{L}{R} - 1 \right),$$

тому для визначення $\omega_{sp}^\perp$, як і у випадку сферичної наночастинки, маємо алгебраїчне рівняння шостого степеня

$$\left(\omega_{sp}^{\perp}\right)^2 + \left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}_{\perp}}{\left(\omega_{sp}^{\perp}\right)^2}\right)^2 = \epsilon^{\infty} + \left[1 + 2\left(\frac{2R}{L}\right)^2 \left(\ln \frac{L}{R} - 1\right)\right] \epsilon_m. \quad (2.33)$$

Частота $\omega_{sp}^{\perp}$ визначається, за аналогією з випадком металеві наносфери (див. формули (2.13) – (2.16)), методом послідовних наближень

$$\omega_{sp}^{\perp} = \omega_{sp}^{\perp(0)} + \omega_{sp}^{\perp(1)} + \dots, \quad (2.34)$$

де

$$\omega_{sp}^{\perp(0)} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{\epsilon^{\infty} + \left[1 + 2\left(\frac{2R}{L}\right)^2 \left(\ln \frac{L}{R} - 1\right)\right] \epsilon_m \epsilon_m}} - \gamma_{\text{bulk}}^2, \quad (2.35)$$

$$\omega_{sp}^{\perp(1)} = -\frac{\mathcal{K}_{\perp} \left(\mathcal{K}_{\perp} + 2\gamma_{\text{bulk}} \omega_{sp}^{\perp(0)2} \right)}{2\omega_{sp}^{\perp(0)} \left[\omega_{sp}^{\perp(0)4} + 2\gamma_{\text{bulk}} \mathcal{K}_{\perp} \right]}. \quad (2.36)$$

Підставляючи (2.31) в (2.23), а (2.21), (2.36), (2.35) (2.34) в (2.24), отримаємо розмірні залежності аксіальної та радіальної компонент Q -фактору для металевого нанострижня.

2.4 Добротність металевого нанодиска

Розглянемо металевий нанодиск діаметром D і висотою H , що знаходиться в середовищі з діелектричною проникністю ϵ_m (рис. 2.1).

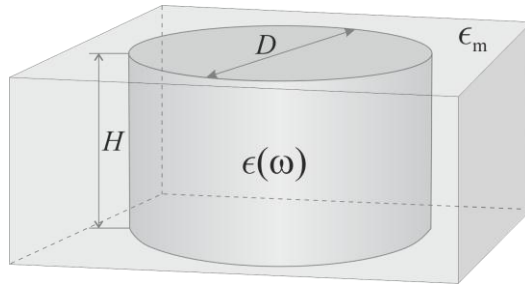


Рисунок 2.1 – Геометрія задачі

Загальні формули для швидкості поверхневої та радіаційної релаксації еліпсоїда обертання

$$\gamma_{\text{surf}}^{\perp,\parallel} = \frac{\mathcal{L}_{\perp,\parallel} \sigma_{\perp,\parallel}(\omega)}{\epsilon_0 [\epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp,\parallel} (1 - \epsilon_m)]}; \quad \gamma_{\text{rad}}^{\perp,\parallel} = \frac{8\pi}{9\sqrt{\epsilon_m}} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 \frac{R_{\parallel} R_{\perp}^2 \mathcal{L}_{\perp,\parallel} \sigma_{\perp,\parallel}(\omega)}{\sqrt{\epsilon^{\infty} + \left(\frac{1}{\mathcal{L}_{\perp,\parallel}} - 1 \right) \epsilon_m}}, \quad (2.37)$$

де $R_{\perp} = \frac{D}{2}$, $R_{\parallel} = \frac{H}{2}$, $\sigma_{\perp,\parallel}(\omega)$ - діагональні компоненти тензора провідності. Тоді швидкість радіаційної релаксації для диска

$$\gamma_{\text{rad}}^{\perp,\parallel} = \frac{\pi}{9\sqrt{\epsilon_m}} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 \frac{D^2 H \mathcal{L}_{\perp,\parallel} \sigma_{\perp,\parallel}(\omega)}{\sqrt{\epsilon^{\infty} + \left(\frac{1}{\mathcal{L}_{\perp,\parallel}} - 1 \right) \epsilon_m}}.$$

Знайдемо тепер фактори деполяризації для диска. Будемо виходити від формул для сплюсненого еліпсоїда обертання [29]

$$\mathcal{L}_z = \mathcal{L}_{\parallel} = \frac{1 + e_p^2}{e_p^3} (e_p - \arctg e_p); \quad \mathcal{L}_{\perp} = \mathcal{L}_x = \mathcal{L}_y = \frac{1}{2} (1 - \mathcal{L}_{\parallel}), \quad (2.38)$$

де $e_p = \sqrt{\frac{a^2}{c^2} - 1}$ - ексцентриситет.

Для диска $a = R = \frac{D}{2} = b$, $c = \frac{H}{2}$, тому $\frac{a}{c} = \frac{D}{H}$. Внаслідок того, що $\frac{D}{H} \gg 1$, ексцентриситет $e_p \cong \frac{a}{c} = \frac{D}{H}$ і $\arctg e_p \cong \arctg\left(\frac{D}{H}\right) \cong \arctg(\infty) = \frac{\pi}{2}$. Таким чином,

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_{\parallel} &\cong \frac{H^3}{D^3} \left(1 + \frac{D^2}{H^2}\right) \left(\frac{D}{H} - \frac{\pi}{2}\right) = \frac{H^3}{D^3} \left(\frac{D^3}{H^3} - \frac{\pi D^2}{2 H^2} + \frac{D}{H} - \frac{\pi}{2}\right) = \\ &= 1 - \frac{\pi H}{2 D} + \frac{H^2}{D^2} - \frac{\pi H^3}{2 D^3} \cong 1 - \frac{\pi H}{2 D}; \\ \mathcal{L}_{\perp} &\cong \frac{1}{2} \left(1 - 1 + \frac{\pi H}{2 D}\right) = \frac{\pi H}{4 D}.\end{aligned}$$

Остаточно маємо

$$\mathcal{L}_{\perp} = \frac{\pi H}{4 D} \qquad \mathcal{L}_{\parallel} = 1 - \frac{\pi H}{2 D} \qquad (2.39)$$

Знайдемо тепер $\sigma_{\perp, \parallel}(\omega)$ для диска з урахуванням отриманих виразів для $\mathcal{L}_{\perp, \parallel}$ та $e_p \cong D/H$. Співвідношення для $\sigma_{\perp, \parallel}(\omega)$ у випадку сплюсненого еліпсоїда обертання

$$\sigma_{\parallel}(\omega) = \frac{9ne^2}{2m\omega} \left(\frac{\omega}{v_{S,\perp}}\right)^2 \frac{1}{e_p^2} \int_{\frac{\omega}{v_{S,\perp}}}^{\frac{\omega}{v_{S,\parallel}}} \frac{dx}{x^4} \left[1 - \left(\frac{\omega}{v_{S,\perp}x}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \left[1 - \frac{2}{x} \sin x + \frac{2}{x^2} (1 - \cos x)\right]; \quad (2.40)$$

$$\sigma_{\perp}(\omega) = \frac{9ne^2}{4m\omega} \left(\frac{\omega}{v_{S,\perp}}\right)^2 \frac{e_p^2 - 1}{e_p^3} \int_{\frac{\omega}{v_{S,\perp}}}^{\frac{\omega}{v_{S,\parallel}}} \frac{dx}{x^4} \frac{1 - \left(\frac{\omega}{v_{S,\parallel}x}\right)^2}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{v_{S,\perp}x}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} \left[1 - \frac{2}{x} \sin x + \frac{2}{x^2} (1 - \cos x)\right]; \quad (2.41)$$

де $v_{S,\parallel} = \frac{v_F}{2R_{\parallel}} = \frac{v_F}{H}$, $v_{S,\perp} = \frac{v_F}{2R_{\perp}} = \frac{v_F}{D}$ - частоти зіткнень електронів.

Нехтуючи в останніх формулах осцилюючими доданками у порівнянні з одиницею, одержимо

$$\sigma_{\parallel}(\omega) = \frac{9ne^2}{2m\omega} \left(\frac{\omega}{v_{S,\perp}} \right)^2 \frac{1}{e_p^2} \int_{\frac{\omega}{v_{S,\perp}}}^{\frac{\omega}{v_{S,\parallel}}} \frac{dx}{x^4} \left[\left(\frac{\omega}{v_{S,\parallel}x} \right)^2 - 1 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.42)$$

$$\sigma_{\perp}(\omega) = \frac{9ne^2}{4m\omega} \left(\frac{\omega}{v_{S,\perp}} \right)^2 \frac{e_p^2 - 1}{e_p^3} \int_{\frac{\omega}{v_{S,\perp}}}^{\frac{\omega}{v_{S,\parallel}}} \frac{dx}{x^4} \frac{\left(\frac{\omega}{v_{S,\parallel}x} \right)^2 - 1}{\left[\left(\frac{\omega}{v_{S,\perp}x} \right)^2 - 1 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.43)$$

Таким чином, обчислюючи інтеграл в (2.42), будемо мати

$$\sigma_{\parallel}(\omega) = \frac{9}{8} \epsilon_0 \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{D}{H} \frac{v_F}{H}, \quad (2.44)$$

де $\omega_p^2 \equiv \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}$ і тоді

$$\gamma_{\text{surf}}^{\parallel} = \frac{9}{8} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{D}{H} \frac{v_F}{H} \left(1 + (\epsilon_m - 2) \frac{\pi H}{2 D} \right), \quad (2.45)$$

$$\gamma_{\text{rad}}^{\parallel} = \frac{V}{2\sqrt{\epsilon_m \epsilon^{\infty}}} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{H} \frac{D}{H} \left(1 + \left(\frac{\epsilon_m}{2\epsilon^{\infty}} - 1 \right) \frac{\pi H}{2 D} \right). \quad (2.46)$$

Інша діагональна компонента тензора провідності буде мати вигляд

$$\sigma_{\perp}(\omega) = \frac{9}{16} \epsilon_0 \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{H}, \quad (2.47)$$

і тому

$$\gamma_{\text{surf}}^{\perp} = \frac{9\pi}{64} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{D} \left(1 + (\epsilon_m - 1) \frac{\pi H}{4 D} \right), \quad (2.48)$$

$$\gamma_{\text{rad}}^{\perp} = \frac{\pi^2 V}{32 \epsilon_m} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{H} \left(\frac{H}{D} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.49)$$

Знайдемо відношення $\gamma_{\text{surf}}^{\perp} / \gamma_{\text{surf}}^{\parallel}$ и $\gamma_{\text{rad}}^{\perp} / \gamma_{\text{rad}}^{\parallel}$

$$\frac{\gamma_{\text{surf}}^{\perp}}{\gamma_{\text{surf}}^{\parallel}} = \frac{\frac{9\pi}{64} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{H} \frac{H}{D} \left(1 + (\epsilon_m - 1) \frac{\pi H}{4 D} \right)}{\frac{9}{8} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{H} \frac{D}{H}} \cong \left(\frac{H}{D} \right)^2, \quad (2.50)$$

$$\frac{\gamma_{\text{rad}}^{\perp}}{\gamma_{\text{rad}}^{\parallel}} = \frac{\frac{\pi^2 V}{32 \epsilon_m} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \left(\frac{H}{D} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{v_F}{H}}{\frac{V}{2 \sqrt{\epsilon^{\infty} \epsilon_m}} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{H} \frac{D}{H} \left(1 + \frac{\epsilon_m}{2 \epsilon^{\infty}} - 1 \right) \frac{\pi H}{2 D}} \cong \left(\frac{H}{D} \right)^{\frac{5}{2}}. \quad (2.51)$$

Таким чином для дисків внаслідок $H / D \ll 1$ можна вважати, що

$$\gamma_s^{\perp} = \gamma_{\text{rad}}^{\perp} = 0, \quad (2.52)$$

і тому

$$\gamma_{\text{eff}}^{\perp} = \gamma_{\text{bulk}}. \quad (2.53)$$

Частоти поверхневих плазмонних резонансів знайдемо з умови рівності нулю дійсної частини знаменника виразу для поляризованості при виконанні умови $\omega = \omega_{sp}^{\perp(\parallel)}$:

$$\text{Re} \epsilon^{\perp(\parallel)}(\omega_{sp}^{\perp(\parallel)}) = -\frac{1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}} \epsilon_m,$$

або

$$\epsilon^{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\left(\omega_{sp}^{\perp(\parallel)}\right)^2 + \left(\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)}\right)^2} = -\frac{1 - \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}} \epsilon_m, \quad (2.54)$$

де ефективна швидкість релаксації визначається виразом (2.5).

Внаслідок того, що виконується умова (2.53) в області частот, де знаходяться частоти об'ємних і поверхневих плазмонів, одержимо

$$\omega_{sp}^{\perp} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{\frac{1 - \mathcal{L}_{\perp}}{\mathcal{L}_{\perp}} \epsilon_m + \epsilon^{\infty}} - \gamma_{\text{bulk}}^2}. \quad (2.55)$$

Підставляючи в (2.55) першу з формул (2.39), будемо мати наступну розмірну залежність частоти поперечного поверхневого плазмонного резонансу

$$\omega_{sp}^{\perp} \left(\frac{H}{D} \right) = \sqrt{\frac{\omega_p^2 \frac{\pi H}{4 D}}{\left(1 - \frac{\pi H}{4 D} \right) \epsilon_m + \frac{\pi H}{4 D} \epsilon^{\infty}} - \gamma_{\text{bulk}}^2}. \quad (2.56)$$

Вираз для поздовжньої ефективної швидкості релаксації запишемо у вигляді

$$\gamma_{\text{eff}}^{\parallel} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_{\text{surf}}^{\parallel} + \gamma_{\text{rad}}^{\parallel} = \gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}_{\parallel}}{(\omega_{sp}^{\parallel})^2}, \quad (2.57)$$

де введено позначення

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_{\parallel} = & \frac{1}{2} \omega_p^2 \frac{v_F}{H} \left(\frac{H}{D} \right)^{-1} \left\{ \frac{9}{4} \left(1 + (\epsilon_m - 2) \frac{\pi H}{2 D} \right) + \right. \\ & \left. + \frac{V}{2\sqrt{\epsilon^{\infty} \epsilon_m}} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 \left(1 + \left(\frac{\epsilon_m}{2\epsilon^{\infty}} - 1 \right) \frac{\pi H}{2 D} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Підставляючи (2.57) в (2.54), одержимо вираз для визначення частоти поздовжнього поверхневого плазмонного резонансу

$$(\omega_{sp}^{\parallel})^2 + \left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}_{\parallel}}{(\omega_{sp}^{\parallel})^2} \right)^2 = \frac{\omega_p^2}{\frac{1 - \mathcal{L}_{\parallel}}{\mathcal{L}_{\parallel}} \epsilon_m + \epsilon^{\infty}}. \quad (2.59)$$

Співвідношенню (2.58) після деяких перетворень можна надати вигляд

$$(\omega_{sp}^{\parallel})^6 + \left(\frac{\omega_p^2}{\frac{1 - \mathcal{L}_{\parallel}}{\mathcal{L}_{\parallel}} \epsilon_m + \epsilon^{\infty}} - \gamma_{\text{bulk}}^2 \right) (\omega_{sp}^{\parallel})^4 + 2 \mathcal{K}_{\parallel} \gamma_{\text{bulk}} (\omega_{sp}^{\parallel})^2 + \mathcal{K}_{\parallel}^2 = 0. \quad (2.60)$$

Рівняння (2.60) можна розв'язувати методом послідовних наближень, внаслідок того, що третій і четвертий доданки набагато менші за два перші:

$$\omega_{sp}^{\parallel} = \omega_{sp}^{\parallel (0)} + \omega_{sp}^{\parallel (1)} + \dots \quad (2.61)$$

В нульовому наближенні будемо мати

$$\omega_{sp}^{\parallel (0)} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{\frac{1 - \mathcal{L}_{\parallel}}{\mathcal{L}_{\parallel}} \epsilon_m + \epsilon^{\infty}}} - \gamma_{\text{bulk}}^2, \quad (2.62)$$

або, з урахуванням другого виразу з (2.39)

$$\omega_{sp}^{\parallel (0)} \left(\frac{H}{D} \right) = \sqrt{\frac{\omega_p^2 \left(1 - \frac{\pi H}{2 D} \right)}{\frac{\pi H}{2 D} \epsilon_m + \left(1 - \frac{\pi H}{2 D} \right) \epsilon^{\infty}}} - \gamma_{\text{bulk}}^2. \quad (2.63)$$

Поправка першого порядку буде мати вигляд

$$\omega_{sp}^{\parallel (1)} = - \frac{\mathcal{K}_{\parallel} \left(2 \gamma_{\text{bulk}} \omega_{sp}^{\parallel (0) 2} + \mathcal{K}_{\parallel} \right)}{2 \omega_{sp}^{\parallel (0)} \left(\omega_{sp}^{\parallel (0) 4} + 2 \mathcal{K}_{\parallel} \gamma_{\text{bulk}} \right)}, \quad (2.64)$$

або, внаслідок того, що $\mathcal{K}_{\parallel} \ll 2 \gamma_{\text{bulk}} \omega_{sp}^{\parallel (0) 2}$ і $2 \mathcal{K}_{\parallel} \gamma_{\text{bulk}} \ll \omega_{sp}^{\parallel (0) 4}$

$$\omega_{sp}^{\parallel (1)} = - \frac{\gamma_{\text{bulk}} \mathcal{K}_{\parallel}}{\omega_{sp}^{\parallel (0) 3}}. \quad (2.65)$$

Таким чином,

$$\omega_{sp}^{\parallel} = \omega_{sp}^{\parallel (0)} \left(1 - \frac{\gamma_{\text{bulk}} \mathcal{K}_{\parallel}}{\omega_{sp}^{\parallel (0) 4}} \right), \quad (2.66)$$

де $\omega_{sp}^{\parallel(0)}$ визначається виразом (2.63).

Таким чином, обчислюючи похідну $d \operatorname{Re} \epsilon^{\perp(\parallel)} / d\omega$ у виразі (2.1), одержимо співвідношення для частотних залежностей поперечного і поздовжнього Q-факторів:

$$Q^{\perp}(\omega) = \frac{2\omega^3}{\gamma_{\text{bulk}}(\omega^2 + \gamma_{\text{bulk}}^2)}; \quad (2.67)$$

$$Q^{\parallel}(\omega) = \frac{2\omega^3 \left[1 - \frac{2\mathcal{K}_{\parallel}}{\omega^4} \left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}_{\parallel}}{\omega^2} \right) \right]}{\left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}_{\parallel}}{\omega^2} \right) \left[\omega^2 + \left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}_{\parallel}}{\omega^2} \right)^2 \right]}. \quad (2.68)$$

Визначимо тепер розмірну залежність поперечної і поздовжньої компонент добротності (Q-фактор) в околі плазмонного резонансу. В цьому випадку співвідношення (2.67) і (2.68) будуть мати вигляд

$$Q^{\perp}(\omega_{sp}^{\perp}) = \frac{2(\omega_{sp}^{\perp})^3}{\gamma_{\text{bulk}}((\omega_{sp}^{\perp})^2 + \gamma_{\text{bulk}}^2)}; \quad (2.68)$$

$$Q^{\parallel}(\omega_{sp}^{\parallel}) = \frac{2(\omega_{sp}^{\parallel})^3 \left[1 - \frac{2\mathcal{K}_{\parallel}}{(\omega_{sp}^{\parallel})^4} \left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}_{\parallel}}{(\omega_{sp}^{\parallel})^2} \right) \right]}{\left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}_{\parallel}}{(\omega_{sp}^{\parallel})^2} \right) \left[(\omega_{sp}^{\parallel})^2 + \left(\gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{K}_{\parallel}}{(\omega_{sp}^{\parallel})^2} \right)^2 \right]}. \quad (2.70)$$

З урахуванням того, що $\gamma_{\text{bulk}}^2 / \omega_p^2 \ll 1$, для частот поперечних і поздовжніх поверхневих плазмонних резонансів будемо мати

$$\omega_{sp}^{\perp}\left(\frac{H}{D}\right)=\frac{\omega_p}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\epsilon_m}\frac{H}{D}}; \quad (2.71)$$

$$\omega_{sp}^{\parallel}\left(\frac{H}{D}\right)=\frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon^{\infty}}}\left\{1-\frac{\epsilon_m}{2\epsilon^{\infty}}\frac{H}{D}-\epsilon^{\infty 2}\mathcal{F}_{\parallel}\frac{\gamma_{\text{bulk}}}{\omega_p}\right\}, \quad (2.72)$$

де

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\parallel} = & \frac{1}{2}\frac{v_F}{v_p^{\parallel}}\left(\frac{H}{D}\right)^{-1}\left\{\frac{9}{4}\left(1+(\epsilon_m-2)\frac{\pi}{2}\frac{H}{D}\right)+\right. \\ & \left.+\frac{\pi}{8\sqrt{\epsilon^{\infty}\epsilon_m}}\left(\frac{H}{D}\right)^{-2}\left(\frac{v_p^{\parallel}}{c}\right)^3\left(1+\left(\frac{\epsilon_m}{2\epsilon^{\infty}}-1\right)\frac{\pi}{2}\frac{H}{D}\right)\right\}, \end{aligned} \quad (2.73)$$

а $v_p^{\parallel} = \omega_p H$ – швидкість об’ємного плазмону в поздовжньому напрямку.

В цьому наближенні розмірні залежності поперечної і поздовжньої компонент добротності

$$Q^{\perp}\left(\frac{H}{D}\right)=\frac{\omega_p}{\gamma_{\text{bulk}}}\sqrt{\frac{\pi}{\epsilon_m}\frac{H}{D}}; \quad (2.74)$$

$$\begin{aligned} Q^{\parallel}\left(\frac{H}{D}\right) = & \frac{2}{\epsilon^{\infty 3/2}\left(1+\epsilon^{\infty 2}\mathcal{F}_{\parallel}^2\right)}\left[1-2\epsilon^{\infty 3}\mathcal{F}_{\parallel}^2 -\right. \\ & \left.-\left(5+4\epsilon^{\infty 2}\left(\epsilon^{\infty}-1\right)\mathcal{F}_{\parallel}^2\right)\times\right. \\ & \left.\times\left(\frac{\epsilon_m}{2\epsilon^{\infty}}\frac{H}{D}+\epsilon^{\infty 2}\frac{\gamma_{\text{bulk}}}{\omega_p}\mathcal{F}_{\parallel}\right)\right]. \end{aligned} \quad (2.75)$$

Надалі для одержання чисельних результатів використовуються співвідношення (2.67), (2.68), (2.74) і (2.75).

3 РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Розрахунки частотних и розмірних залежностей добротності проводилися для нанодисків різних металів, що знаходяться в тефлоні ($\epsilon_m = 2.3$). Параметри металів наведено в табл. 1.

Таблиця 3.1 – Параметри металів

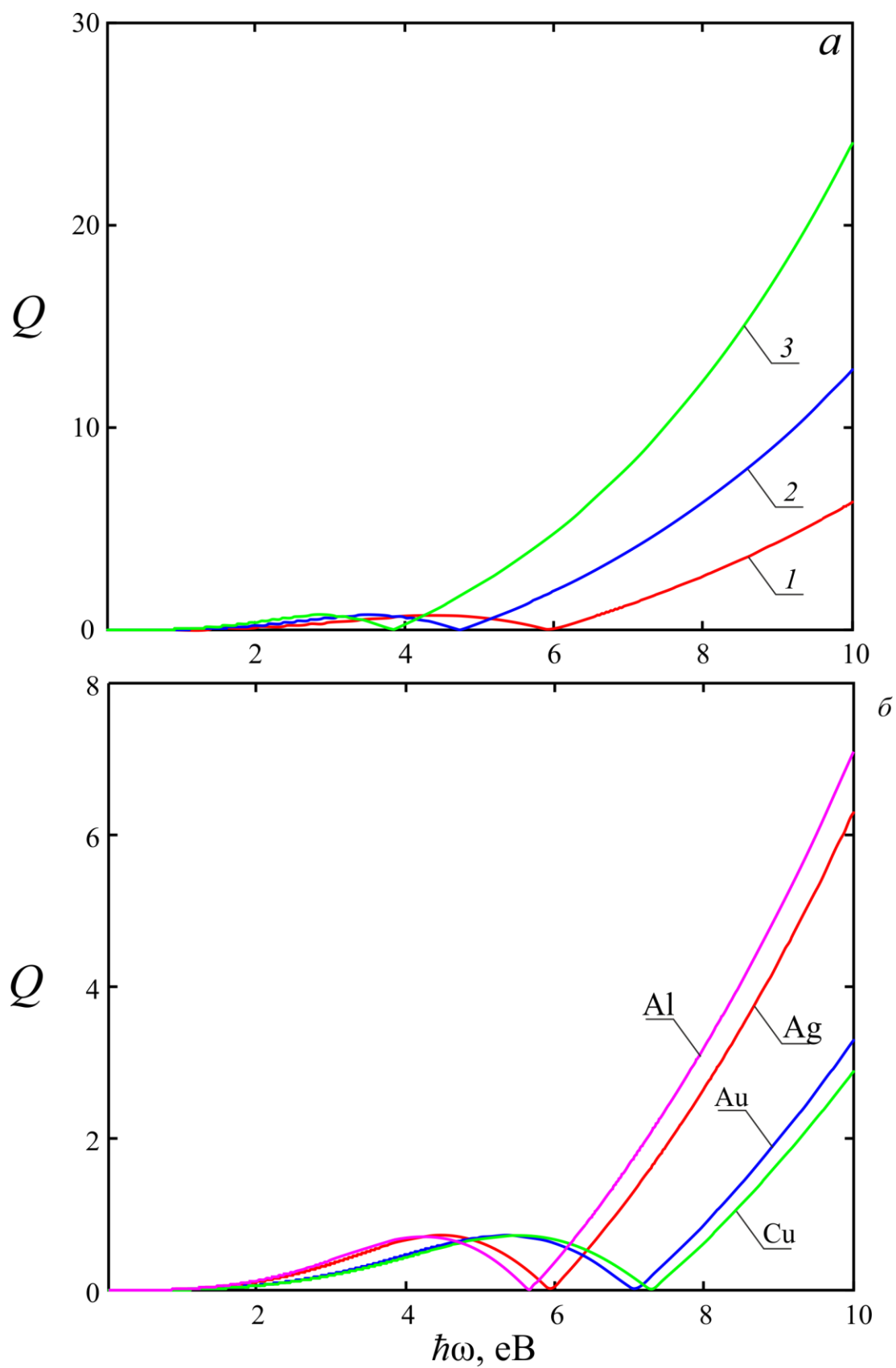
Параметр	Метали				
	Al	Cu	Au	Ag	Pt
r_s / a_0	2.07	2.11	3.01	3.02	3.27
m^* / m_e	1.06	1.49	0.99	0.96	0.54
ϵ^∞	0.7	12.03	9.84	3.70	4.42
$\gamma_{\text{bulk}}, 10^{14} \text{ c}^{-1}$	1.25	0.37	0.35	0.25	1.05

Частотні залежності Q-фактору для сферичних наночастинок різних металів із різними радіусами наведено на рис. 3.1. Відмітимо, що добротність в інфрачервоній і видимій частинах спектру є незначною, а помітною стає лише в ультрафіолетовому діапазон частот.

На рис. 3.2 зображено розмірні залежності добротності сферичних наночастинок різних металів в околі частоти поверхневого плазмонного резонансу. Результати розрахунків свідчать про те, що суттєвих значень добротність досягає для наночастинок Al і Cu з радіусом $R \leq 20$ нм.

Розрахунки частотної залежності поперечної добротності для нанострижнів (рис. 3.3) свідчать про аналогічну поведінку цієї залежності випадку добротності сферичних наночастинок.

Поздовжня добротність металевих нанострижнів лінійно залежить від частоти (рис. 3.4) і досягає значень $Q^{\parallel} \sim 10^2$ вже за оптичних частот.



a – наночастинки Ag різного радіусу;

b – наночастинки різних металів із радіусом

Рисунок 3.1 – Частотні залежності Q-фактора для сферичних наночастинок

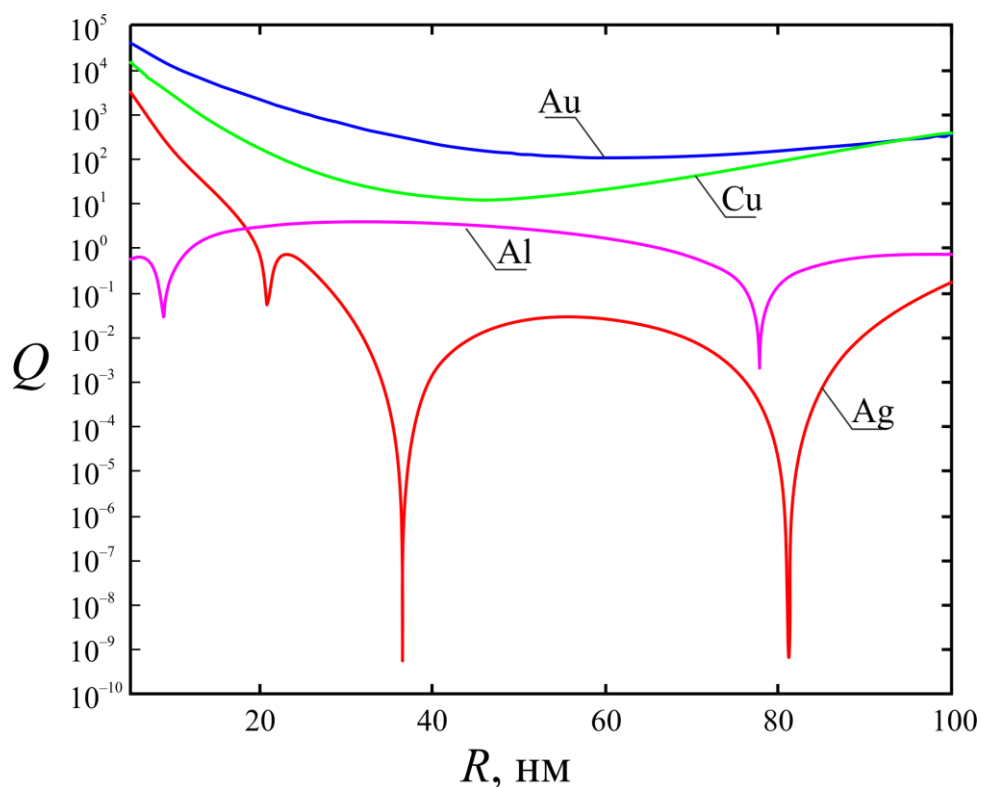
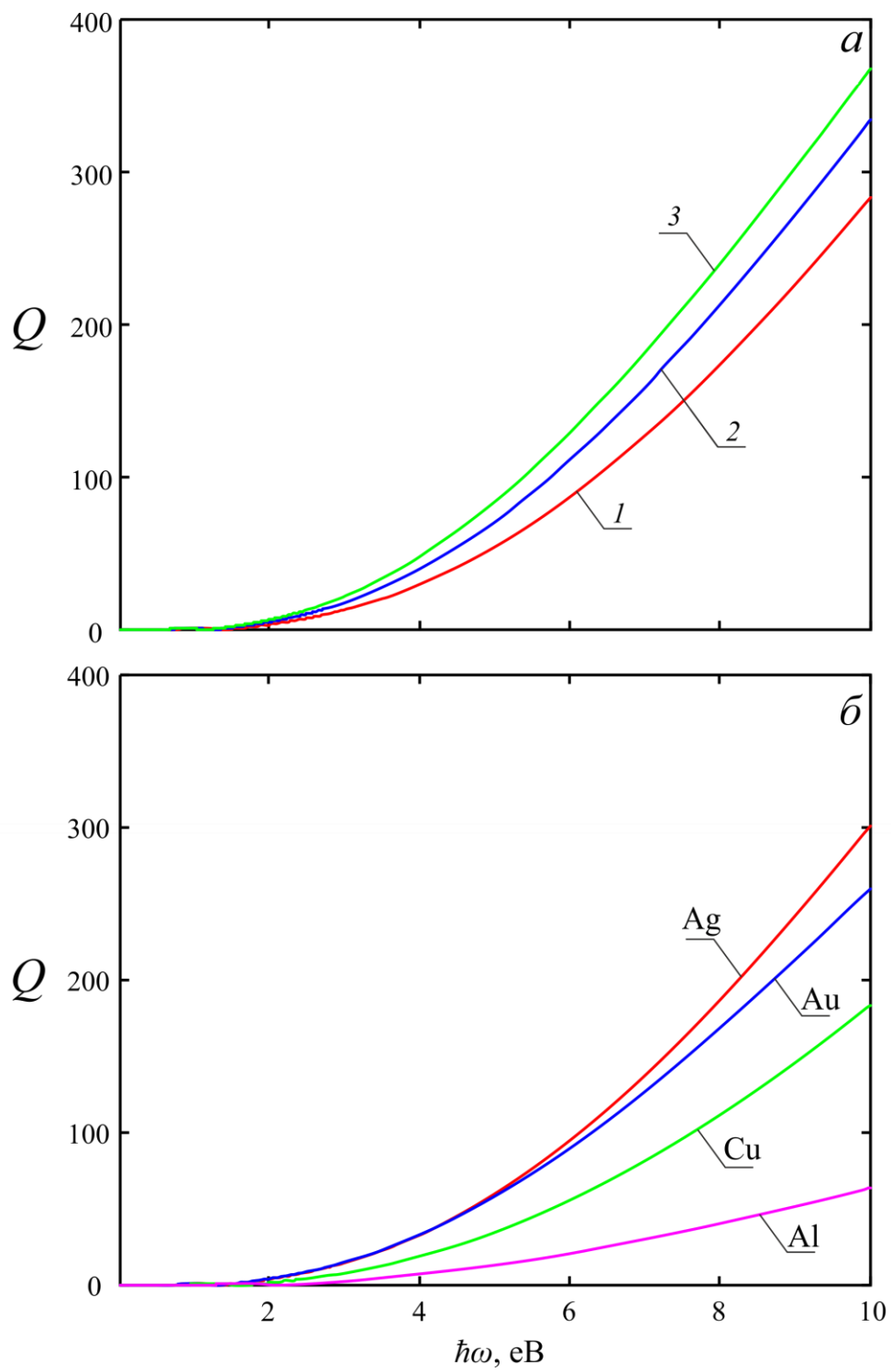


Рисунок 3.2 – Розмірні залежності добротності сферичних металевих наночастинок в околі поверхневого плазмонного резонансу

Розмірні залежності поперечного та поздовжнього Q-фактору нанострижнів наведено на рис. 3.5. Відмітимо, що поведінка $Q^{\perp}$ за малих значень аспектного відношення R/l є дуже складною, тоді як зі збільшенням R/l ($R/l > 0,05$) поперечна добротність практично не змінюється (рис. 3.5, *a*). Поперечна добротність за малих R/l є дуже малою (рис. 3.5, *б*), потім різко зростає (для усіх металів при $R/l < 0,05$) і надалі практично не змінюється.



a – нанострижні Ag різного радіусу;

b – нанострижні різних металів із радіусом 20 нм

Рисунок 3.3 – Частотні залежності поперечної добротності металевих нанострижнів

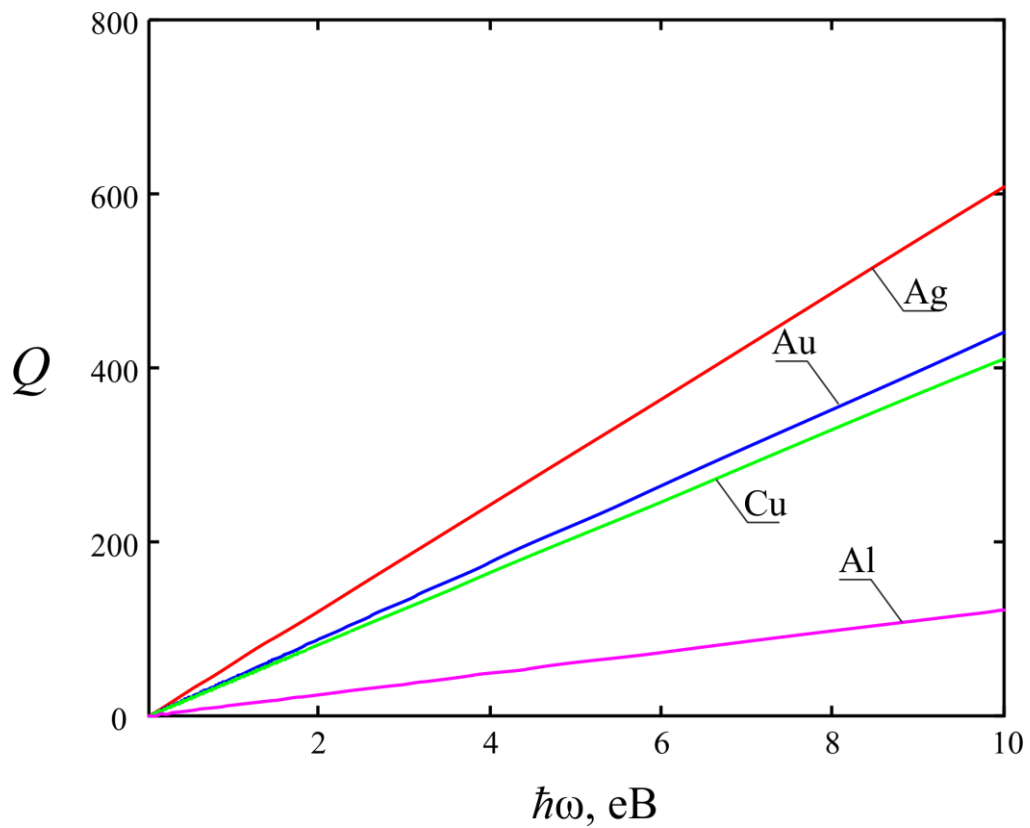


Рисунок 3.4 – Частотні залежності поздовжньої добротності нанострижнів різних металів

Потрібно відмітити, що поперечна компонента добротності для нанодисків всіх металів в досліджуваному діапазоні частот лінійно залежить від частоти (див. формулу (2.67)), а кут нахилу прямих визначається величиною швидкості об'ємної релаксації електронів в розглянутих металах. При цьому $Q^\perp$ слабко зростає зі збільшенням аспектного відношення (формула (2.74)).

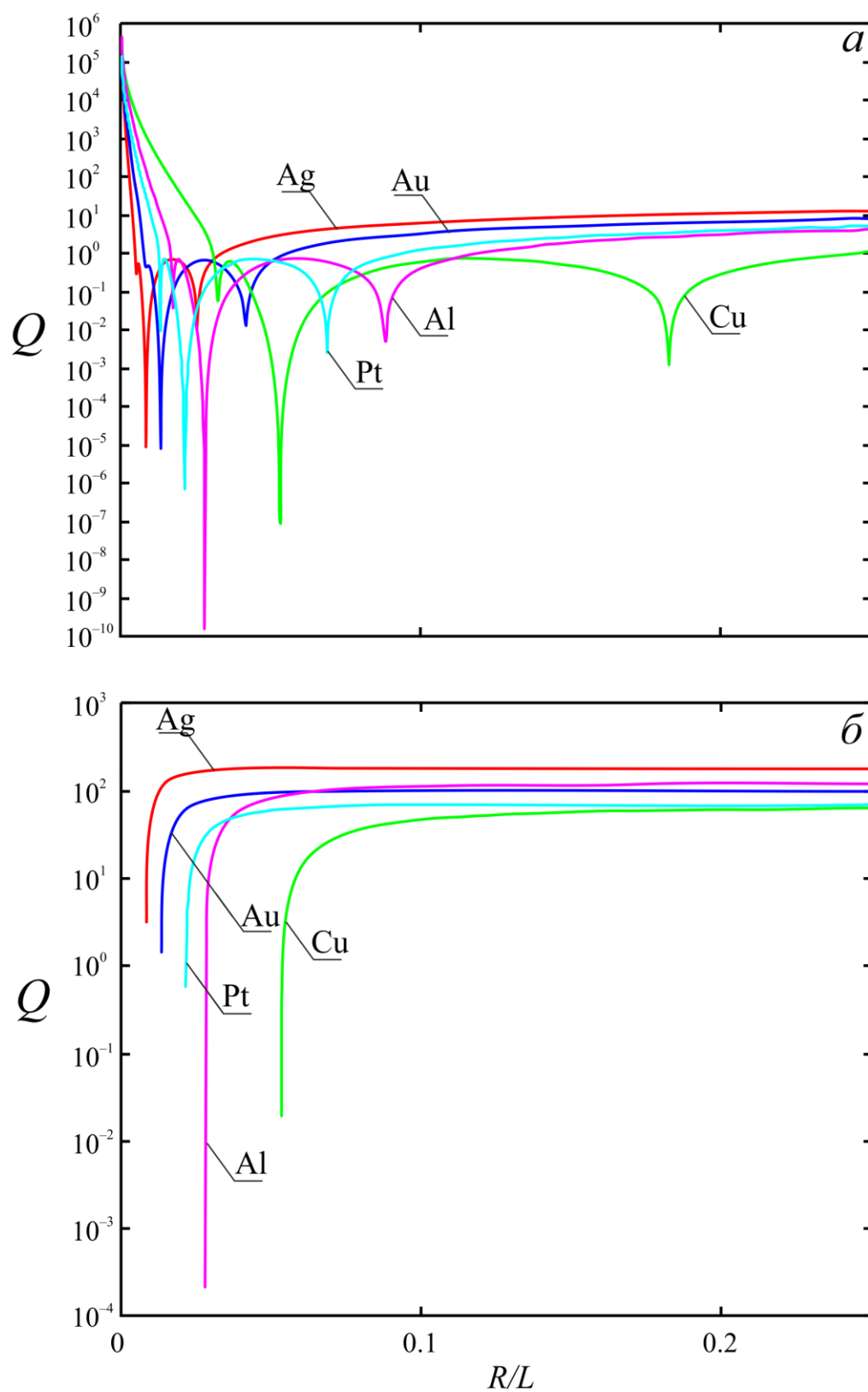


Рисунок 3.5 – Розмірні залежності компонент добротності нанострижнів різних металів в околі поверхневого плазмонного резонансу

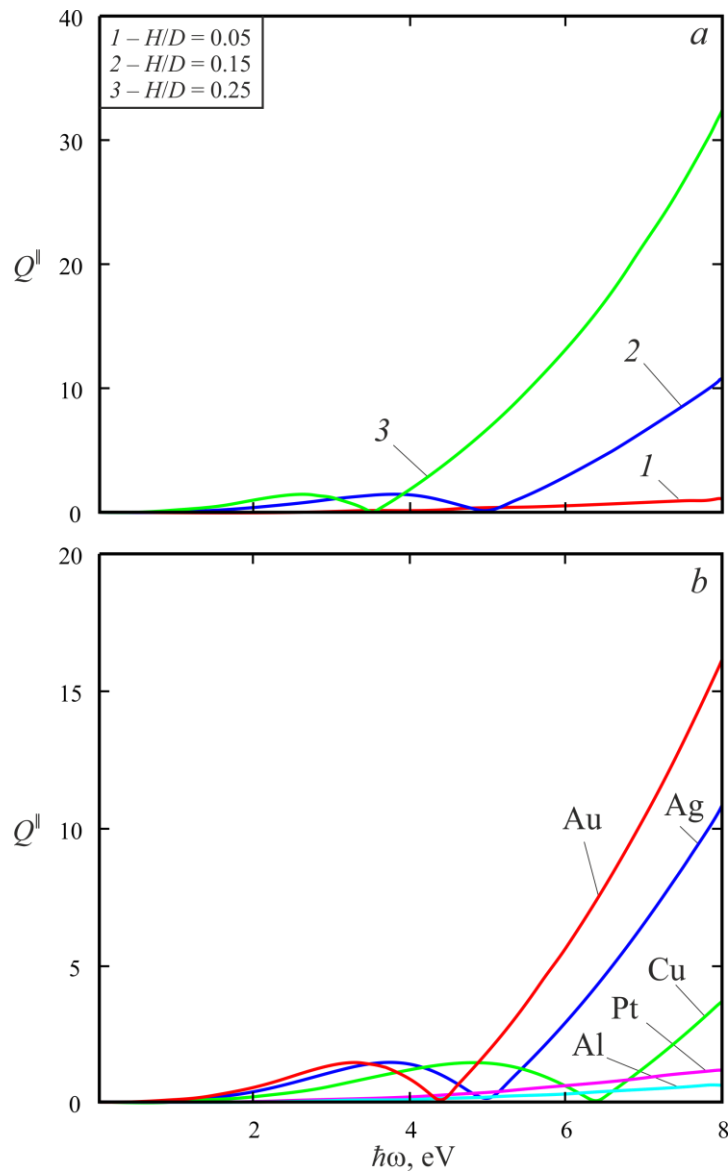


Рисунок 3.6 - Частотні залежності поздовжньої компоненти Q-фактора для нанодисків Au з різним аспектним відношенням (a) і нанодисків різних металів (b) при $H/D = 0.15$.

На рис. 3.6 представлено частотні залежності поздовжньої компоненти добротності для нанодисків Au з різним аспектним відношенням (рис. 3.6, a) и для нанодисків різних металів при $H/D = 0.15$ (рис. 3.6, b).

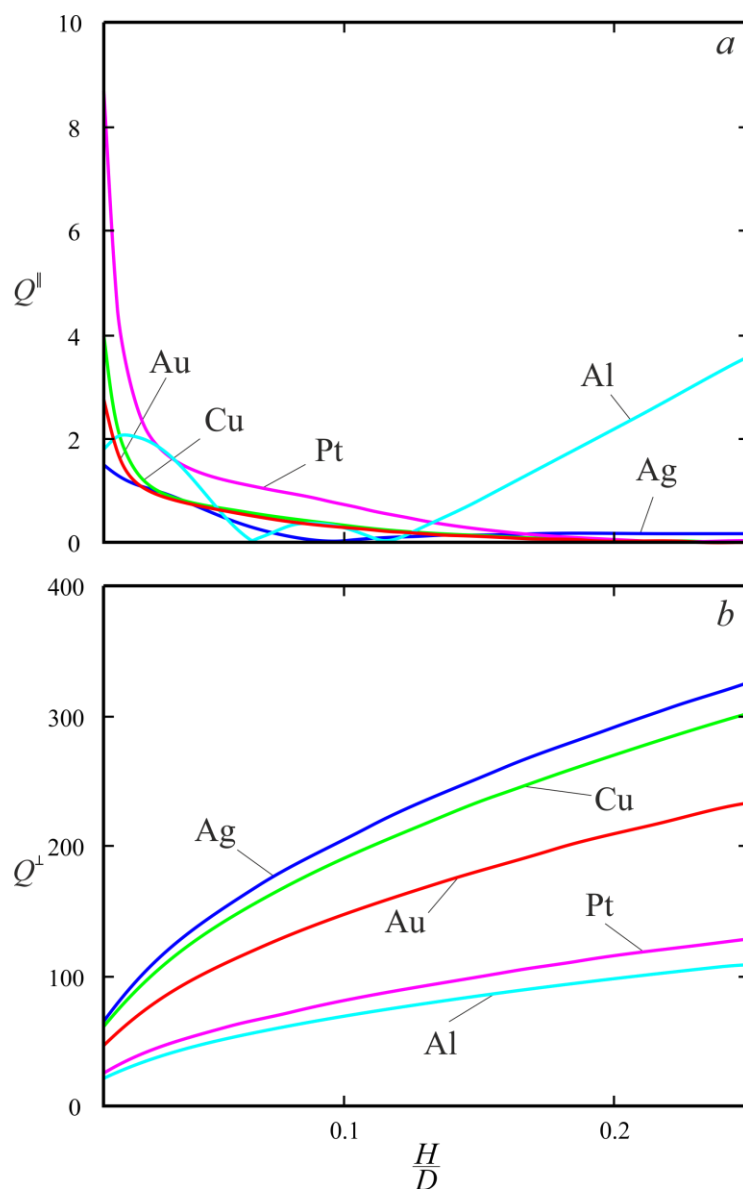


Рисунок 3.7 - Розмірні залежності поздовжнього (a) і поперечного (b) Q-фактору для нанодисків різних металів.

Результати розрахунків свідчать про те, що різке зростання має місце в ближній ультрафіолетовій області спектра, а слабкий максимум добротності в видимій частині спектра досягається тільки у дисків з достатньо великим аспектним відношенням $H/D=0.25$ (рис. 3.6, a). Аналогічні розрахунки для нанодисків різних металів свідчать про доцільність використання для виготовлення чутливих елементів сенсорів на основі поверхневого плазмонного резонансу нанодисків Au і Ag, у яких значення добротності велике, в той час як для дисків Cu, Pt і Al у всьому досліджуваному діапазоні частот добротність

мала (рис. 3.6, *b*). Це свідчить про суттєву роль процесів релаксації в нанодисках, виготовлених з вказаних металів.

Розмірні залежності для поздовжнього и поперечного Q -фактору нанодисків різних металів в околі частоти поверхневого плазмонного резонансу зображено на рис. 3.7. Результати розрахунків свідчать про домінування поперечної добротності (рис. 3.7, *a*) над поздовжньою (рис. 3.7, *b*), причому з усіх металів вирізняється Ag, для дисків якого значення Q -фактору є максимальним.

ВИСНОВКИ

Одержано розмірно-частотні залежності добротності металевих наночастинок різної геометрії.

Встановлено, що добротність для сферичних наночастинок в інфрачервоній і видимій частинах спектру є незначною, а помітною стає лише в ультрафіолетовому діапазон частот.

Показано, що поздовжня добротність металевих нанострижнів лінійно залежить від частоти і досягає помітних значень вже за оптичних частот.

В наближенні малого аспектного відношення одержано розмірно-частотні залежності поперечної і поздовжньої добротності металевих нанодисків. Розрахунки частотних і розмірних залежностей (при частоті поверхневого плазмонного резонансу) проводились для нанодисків Au, Ag, Cu, Al, Pt.

Встановлено, що максимальною к видимій області спектра буде добротність нанодисків Au и Ag, внаслідок меншої, у порівнянні з іншими металами, швидкості релаксації. Крім того, для дисків з аспектним відношенням $H/D = 0.25$ добротність також досягає максимуму.

Показано, що при всіх досліджуваних значеннях аспектних відношень в околі поверхневого плазмонного резонансу поперечна добротність значно перевищує поздовжню і максимальною буде добротність для срібних дисків.

Таким чином, є доцільним при виготовленні оптоелектронних елементів дискової форми, для яких важлива велика добротність плазмонних мод використовувати срібло і золото, при відношенні висоти к діаметру нанодисків рівним 0,25.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. **Moradi, A.** Canonical Problems in the Theory of Plasmonics: From 3D to 2D Systems [Text] / A. Moradi. - Springer, 2021. - 341 p.
2. **Шлюкер, С.** Поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия (SERS): аналитические, биофизические и биометрические приложения [Текст] / С. Шлюкер. – М.: Техносфера, 2017. – 332 с.
3. **Le Ru, E. C.** Principles of surface-enhanced Raman spectroscopy and related plasmonic effects [Text] / E. C. Le Ru, P. G. Etchegoin. - Elsevier, 2009. - 663 p.
4. Квантовая наноплазмоника [Текст] / Е.С. Андрианов, А.П. Виноградов, А.В. Дорофеев и др. - Долгопрудный.: Интеллект, 2015. - 368 с.
5. **Wang, F.** General Properties of Local Plasmons in Metal Nanostructures [Text] / F. Wang, Y. Ron Shen // Physical Review Letters. – 2006. - 97. – P. 206806.
6. **Fleischmann, M.** Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [Text] / M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan // Chem. Phys. Lett. 1974. - V. 26. - № 2. - P. 163–166.
7. **Jeanmaire, D. L.** Surface Raman spectroelectrochemistry. Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode [Text] / D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne // J. Electroanal. Chem. – 1977. - V. 84. - №1. - P. 1–20.
8. **Kumar, G. V. P.** Plasmonic nano-architectures for surface enhanced Raman scattering: a review [Text] / G. V. P. Kumar // J. Nanophotonics. – 2012. - V. 6. - №1. - P. 064503.
9. **Cardinal, M.** “Expanding applications of SERS through versatile nanomaterials engineering” [Text] / M. Cardinal, E. Vander Ende, R. Hackler, M. McAnally, P. Stair, G. Schatz, R. Van Duyne // Chem. Soc. Rev. - 2017. - V. 46. - № 13. - P. 3886–3903.
10. **Xavier, J.** Advances in optoplasmonic sensors - Combining optical nano/microcavities and photonic crystals with plasmonic nanostructures and

nanoparticles [Text] / J. Xavier, S. Vincent, F. Meder, F. Vollmer // Nanophotonics. – 2018. - V. 7. - №1. - P. 1–38.

11. **Quester, K.** SERS Properties of Different Sized and Shaped Gold Nanoparticles Biosynthesized under Different Environmental Conditions by *Neurospora crassa* Extract [Text] / K. Quester, M. Avalos-Borja, A. R. Vilchis-Nestor, M. A. Camacho-López, E. Castro-Longoria // PLoS One. – 2013. - V. 8. - №10. - P. 4–11.

12. **Haynes, C. L.** Plasmon-Sampled Surface-Enhanced Raman Excitation Spectroscopy [Text] / C. L. Haynes, R. P. VanDuyne // J. Phys. Chem. B. – 2003. - V. 107. - № 5. - P. 7426–7433.

13. **Shanthil, K. G. T. M.** Ag@SiO₂ Core-Shell Nanostructures: Distance-Dependent Plasmon Coupling and SERS Investigation [Text] / K. G. T. M. Shanthil, Reshmi Thomas, R. S. Swathi // J. of Phys. Chem. Lett. - 2012. - V. 3. - P. 1459–1464.

14. **Wang, J.** Chemical mechanism of surface-enhanced Raman scattering via charge transfer in fluorenone-Ag complex [Text] / J. Wang, Y. Li, S. Wu, P. Song, L. Xia // J. Phys. Condens. Matter. – 2016. - V. 28. - P. 214002.

15. **Ying Fang, D. D. D.** Measurement of the Distribution of Site Enhancements in Surface-Enhanced Raman Scattering [Text] / D. D. D. Ying Fang, Nak-Hyun Seong // Science. - 2008. - V. 321. - P. 388–393.

16. **Yang, J.L.** In situ SERS study of surface plasmon resonance enhanced photocatalytic reactions using bifunctional Au@CdS core-shell nanocomposites [Text] / J.L. Yang, J. Xu, H. Ren, L. Sun, Q.C. Xu, H. Zhang, J.F. Li, Z.Q. Tian // Nanoscale. - 2017. - V. 9. - № 19. - P. 6254–6258.

17. **Lee, J.** “Visualizing vibrational normal modes of a single molecule with atomically confined light”, [Text] / J. Lee, K. T. Crampton, N. Tallarida, V. A. Apkarian // Nature. - 2019. - V. 568. - № 7750. - P. 78–82.

18. **Steuwe, C.** Surface enhanced coherent anti-stokes raman scattering on nanostructured gold surfaces” [Text] / C. Steuwe, C. F. Kaminski, J. J. Baumberg, S. Mahajan // Nano Lett. - 2011. - V. 11. - № 12. - P. 5339–5343.

19. **Sarkar, M.** Self-aligned electron beam lithography of metallic layer sandwiched in a polymer multilayer: Facilitation of vertical organic transistor fabrication [Text] / M. Sarkar, Y. N. Mohapatra // *Microelectron. Eng.* - 2014. - V. 115. - P. 16–20.
20. **Deng, J.** Rapid Fabrication and Characterization of SERS Substrates [Text] / J. Deng, J. Dong, P. Cohen // *Procedia Manuf.* - 2018. - V. 26. - P. 580–586.
21. **Dan'ko, V.** Fabrication of Periodic Plasmonic Structures Using Interference Lithography and Chalcogenide Photoresist [Text] / V. Dan'ko, M. Dmitruk, I. Indutnyi, S. Mamykin, V. Myn'ko, M. Lukaniuk, P. Shepeliavyyi, P. Lytvyn // *Nanoscale Res. Lett.* - 2015. - V. 10. - № 1. - P. 1–8.
22. **Kuttner, C.** Seeded Growth Synthesis of Gold Nanotriangles: Size Control, SAXS Analysis, and SERS Performance [Text] / C. Kuttner, M. Mayer, M. Dulle, A. Moscoso, J. López-Romero, S. Förster, A. Fery, J. Pérez-Juste, R. Contreras-Cáceres // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* - 2018. - V. 10. - № 13. - P. 11152–11163.
23. **Saini, A.** Synthesis and SERS Application of SiO₂@Au Nanoparticles [Text] / A. Saini, A. Saini, T. Maurer, I. Izquierdo Lorenzo, A. Ribeiro Santos, J. Béal, J. Goffard, D. Gérard, A. Vial, J. Plain // *Plasmonics.* - 2015. - V. 10. - № 4. - P. 791–796.
24. **Saraswati, T. E.** Surface-enhanced Raman Scattering (SERS) Substrate of Colloidal Ag Nanoparticles Prepared by Laser Ablation for Ascorbic Acid Detection [Text] / T. E. Saraswati, Y. P. Putra, M. R. Ihsan, I. Isnaeni, Y. Herbani // *Molekul.* - 2018. - V. 13. - № 1. - P. 48.
25. **Stockman, M.** Nanofocusing of Optical Energy in Tapered Plasmonic Waveguides [Text] / M. Stockman // *Physical Review Letters.* – 2006. – 93. – P. 137404.
26. **Tribelsky, M. I.** Anomalous Light Scattering by Small Particles [Text] / M. I. Tribelsky, B. S. Luk'yanchuk // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – 97. - P. 263902
27. **Grigorchuk, N.I.** Optical and transport properties of spheroidal metal nanoparticles with account for the surface effect [Text] / Grigorchuk N.I., Tomchuk P.M. // *Phys. Rev. B.* - 2011. - V. 84. - №8. - Id. 085448.

28. **Grigorchuk, N.I.** Radiative damping of surface plasmon resonance in spheroidal metallic nanoparticle embedded in a dielectric medium [Text] / N.I. Grigorchuk / J. Opt. Soc. Am. B. - 2012. V. 29. - №12. - P. 3404–3411.

29. **Ландау, Л.Д.** Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Физматлит, 2003. – 656 с.