

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет інформаційної безпеки та електронних комунікацій
(повне найменування факультету)

Кафедра «Інформаційна безпека та нанoeлектроніка»
(повне найменування кафедри)

Пояснювальна записка

до дипломного проекту (роботи)

магістра

(ступінь вищої освіти)

на тему Підсилення тунельного струму в тонкій острівцевій металевій плівці за рахунок збудження поверхневих плазмонів

(назва теми)

Виконав: _____ студент II курсу, групи БК-314м

Спеціальності: 176 «Мікро та наносистемна техніка»

(код і найменування спеціальності)

Освітня програма (спеціалізація)

Мікро та нанoeлектронні прилади і пристрої

БАЙРАМОВ Т.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

Керівник ПОГОСОВ В. В.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

Рецензент КУРБАЦЬКИЙ В. П.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

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 176 «Мікро та наносистемна техніка»

(код і найменування)

Освітня програма (спеціалізація) Мікро та наноелектронні прилади і пристрої

(назва освітньої програми (спеціалізації))

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ІБтаН

Андрій КОРОТУН

« » 2025 року

ЗАВДАННЯ
НА ДИПЛОМНИЙ ПРОЄКТ (РОБОТУ) СТУДЕНТА(КИ)

БАЙРАМОВА Тельмана

(ПРИЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

1. Тема проєкту (роботи) Підсилення тунельного струму в тонкій острівцевій металевій плівці за рахунок збудження поверхневих плазмонів

Tunneling current enhancement in a thin island metal film due to surface plasmon excitation

керівник проєкту (роботи) д.ф-м.н.проф. ПОГОСОВ Валентин Вальтерович

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

затверджені наказом закладу вищої освіти від « 26 » листопада 2025 року №530

2. Строк подання студентом проєкту (роботи) 10.12.2025 р.

3. Вихідні дані до проєкту (роботи) оптичні параметри металів та розміри наноострівців

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Розрахунок частотних залежностей підсилення полів в околі наноострівців та відносного підсилення струму емісії.

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

Презентація доповіді (в MS Powerpoint), 11 слайдів

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	прийняв виконане завдання
1-2	Погосов В.В., професор каф. ІБтаН	10.09.2025	05.12.205
Нормо-контроль	Корольков Р.Ю., доцент каф. ІБтаН		08.12.2025

7. Дата видачі завдання « 10 » вересня 2025 року.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1.	Збір та аналіз інформації про вплив плазмонних явищ в металевих наночастинках та емісію електронів із них	10.09.25 – 20.09.25	виконано
2.	Систематизація літературних даних	21.09.25 – 25.09.25	виконано
3.	Складання і затвердження наукового завдання	26.09.25 – 30.09.25	виконано
4.	Формування та уточнення наукового завдання	30.09.25 – 06.10.25	виконано
5.	Одержання частотних залежностей підсилення локальних електричних полів в околі металевих нанорозмірних острівців та відносне підсилення струму електронної емісії	06.10.25 – 15.10.25	виконано
6.	Складання процедури розрахунку	16.10.25 – 31.10.25	виконано
7.	Одержання чисельних розрахунків та їх аналіз	01.11.25 – 13.11.25	виконано
8.	Оформлення графічної частини	14.11.25 – 19.11.25	виконано
9.	Оформлення ПЗ	20.11.25 – 30.11.25	виконано

Студент(ка)

_____ (підпис)

Тельман БАЙРАМОВ

(Ім'я ПРИЗВИЩЕ)

Керівник проекту (роботи)

_____ (підпис)

Валентин ПОГОСОВ

(Ім'я ПРИЗВИЩЕ)

АНОТАЦІЯ

Пояснювальна записка до магістерської роботи: 65 с., 1 табл., 27 рис., 52 джерела.

ДИЕЛЕКТРИЧНА ФУНКЦІЯ, ЕФЕКТИВНА ШВИДКІСТЬ РЕЛАКСАЦІЇ, НАПІВСФЕРИЧНИЙ МЕТАЛЕВИЙ ОСТРІВЕЦЬ, ПІДСИЛЕННЯ ЛОКАЛЬНИХ ЕЛЕКТРИЧНИХ ПОЛІВ, РІВНЯННЯ ФАУЛЕРА – НОРДГЕЙМА, СТРУМ ЕЛЕКТРОННОЇ ЕМІСІЇ

Мета роботи: дослідження частотних залежностей підсилення електричних полів та відносного підсилення струму емісії з металевих напівсферичних острівців.

Об'єкт та предмет дослідження: об'єктом дослідження є металеві острівці напівсферичної форми; предметом дослідження є їх оптичні та емісійні властивості.

Методи дослідження: розрахунково-аналітичний.

Результати: результатом дослідження є аналітичні вирази для підсилення електричних полів в околі наноострівців та відносного підсилення струму емісії.

Рекомендації щодо впровадження: робота носить фундаментальний характер, проте деякі її результати можуть бути використані в таких прикладних галузях як оптична та емісійна електроніка.

Практична цінність: досліджено вплив розміру і матеріалу напівсферичних наноострівців на їх оптичні та емісійні властивості.

ABSTRACT

Contents: 65 pages, 27 figures, 1 table, 52 references.

DIELECTRIC FUNCTION, EFFECTIVE RELAXATION RATE, HEMISPHERICAL METALLIC ISLAND, LOCAL ELECTRIC FIELD ENHANCEMENT, FOWLER–NORDHEIM EQUATION, ELECTRON EMISSION CURRENT

Purpose of the work: to study the frequency dependences of electric field enhancement and the relative enhancement of the emission current from metallic hemispherical islands.

Object and subject of research: the object of research is metallic islands of hemispherical shape; the subject of research is their optical and emission properties. Research methods: computational and analytical.

Results: the research results include analytical expressions for the enhancement of electric fields in the vicinity of nanoislands and for the relative enhancement of the emission current.

Recommendations for implementation: the work is of a fundamental nature; however, some of its results may be used in applied fields such as optical and emission electronics.

Practical significance: the influence of the size and material of hemispherical nanoislands on their optical and emission properties has been investigated.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АСМ – атомно-силова мікроскопія;

ВАХ – вольт-амперна характеристика;

ЛНЧ – ланцюжок наночастинок;

НЧ – наночастинка;

ПЕМ – просвічувальна електронна мікроскопія;

СТМ – скануюча тунельна мікроскопія;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

УФ – ультрафіолет;

АС – alternating current, змінний струм;

DC – direct current, постійний струм.

ЗМІСТ

Вступ.....	8
1 Формування і дослідження властивостей острівцевих плівок	10
1.1 Методи формування острівцевих металевих плівок	10
1.1.1 Лиття під тиском.....	10
1.1.2 Методи Ленгмюра	13
1.1.3 Змивання осадів	15
1.1.4 Покрокове самозбирання	16
1.1.5 Порівняння методів складання.....	22
1.2 Методи дослідження транспортних явищ у острівцевих металевих плівках	23
1.2.1 Конфігурація з двома зондовими електродами	23
1.2.2 Конфігурація трививідних електродів	26
1.2.3 Конфігурація з чотирма зондовими електродами	27
1.3 Поверхневі плазмони	28
1.3.1 Модель Лоренца	28
1.3.2 Модель Друде-Лоренца.....	31
1.3.3 Наближення ефективного середовища.....	33
1.3.4 Локалізований поверхневий плазмон.....	35
1.3.5 Плазмонні властивості сферичних неметалевих наночастинок	38
2 математична модель	40
2.1 Плазмонні матеріали.....	40
2.2 Еволюція оптичних властивостей острівцевих металевих плівок.....	41
2.3 Загальні співвідношення	45
2.4 Результати розрахунків та їх обговорення	53
Висновки	59
Перелік джерел посилання	60

ВСТУП

Розвиток мікро- та нанотехнологій зумовив зростання інтересу до матеріалів із дискретною структурою, електронні та оптичні властивості яких визначаються просторовим розподілом провідних наномасштабних областей. До таких систем належать острівцеві металеві плівки, сформовані з наночастинок благородних металів, зокрема золота та срібла. Подібні плівки являють собою ансамблі металевих острівців, розділених нанометровими діелектриними проміжками, що істотно відрізняє їхні фізичні властивості від властивостей суцільних металевих плівок.

Острівцеві металеві плівки широко використовуються як модельні об'єкти для дослідження транспортних явищ у наноструктурованих системах, а також для вивчення плазмонних ефектів у масивах металевих наночастинок. Їхні електричні та оптичні характеристики значною мірою визначаються морфологією плівки, розмірами наночастинок, ступенем впорядкованості та відстанями між сусідніми острівцями. Зміна цих параметрів дозволяє керувати як електропровідністю плівок, так і спектральними характеристиками поглинання та розсіювання електромагнітного випромінювання.

Формування острівцевих металевих плівок може здійснюватися різними методами, серед яких крапельне лиття, методи Ленгмюра, зшивання наночастинок та покрокове самозбирання. Кожен із цих підходів забезпечує різний ступінь контролю над розмірами наночастинок, міжчастинковими проміжками та впорядкованістю структури. Саме ці параметри визначають умови електронного тунелювання між острівцями і, відповідно, впливають на електропровідність та форму вольт-амперних характеристик острівцевих плівок.

Для експериментального дослідження транспортних властивостей острівцевих металевих плівок застосовуються різні конфігурації електродів, зокрема двозондові, трививідні та чотиризондові. Використання таких схем вимірювання дозволяє отримувати вольт-амперні характеристики зразків, визначати диференціальну провідність та відокремлювати внесок контактних

опорів. Аналіз експериментальних вольт-амперних характеристик є важливим етапом для інтерпретації механізмів переносу заряду в наноструктурованих плівках.

Окрім транспортних властивостей, острівцеві металеві плівки проявляють виражені плазмонні ефекти, пов'язані з колективними коливаннями електронної густини в металевих наноострівцях. Локалізований поверхневий плазмонний резонанс суттєво залежить від розмірів і форми острівця, коефіцієнта заповнення плівки та діелектричних властивостей навколишнього середовища. Таким чином, електронні та оптичні властивості острівцевих металевих плівок є взаємопов'язаними та визначаються одними й тими самими структурними параметрами.

Отже, дослідження острівцевих металевих плівок є актуальним завданням сучасної наноелектроніки та нанофотоніки. Особливу роль у таких системах відіграє тунельний перенос електронів між наночастинками, який визначає характер електропровідності та форму вольт-амперних характеристик. Аналіз механізмів формування острівцевих металевих плівок, методів дослідження їх оптичних та емісійних властивостей і є предметом даної роботи.

1 ФОРМУВАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОСТРІВЦЕВИХ ПЛІВОК

1.1 Методи формування острівцевих металевих плівок

1.1.1 Лиття під тиском

Коли розчин з наночастинками розподіляється по твердій підкладці методом центрифугування, що після випаровування розчинника далекодіючі дисперсійні сили між наночастинками або між наночастинками та підкладкою призводять до самоорганізації наночастинок в одно- або багат шарові структури. Підкладку можна вибрати відповідно до передбачуваних вимірювань. Наприклад, графітові, нітридно-кремнієві підкладки або сітки з вуглецевим покриттям зазвичай використовуються для скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) та просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ). Si/SiO₂ підкладки з попередньо нанесеними електродами можна використовувати для оптичних вимірювань або вимірювань провідності, де потрібні прозорі або ізолюючі підкладки відповідно.

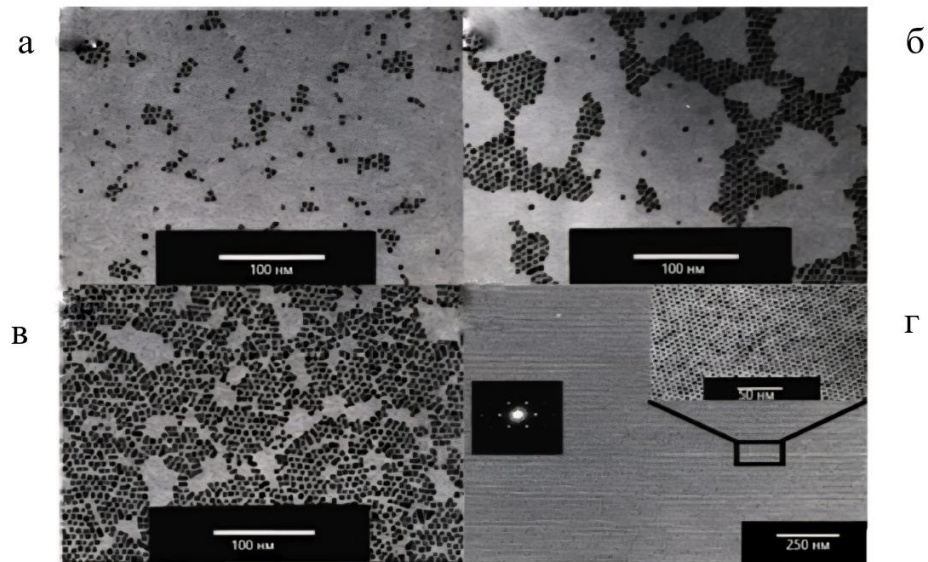
Зображення ПЕМ плівок наночастинок, отриманих методом крапельного лиття на кремній-нітридних підкладках, зазвичай демонструють добре упаковані наночастинки з розмірами доменів від кількох сотень нанометрів до кількох мікронів. Було показано, що розміри доменів залежать від розподілу розмірів наночастинок, їх концентрації та зневоднення або леткості розчинника. У роботі Коргеля [1,2] використовувалося малокутове рентгенівське розсіювання та ПЕМ і спостерігалось, що полідисперсні наночастинки Ag, покриті додекантіолатом, із середнім діаметром $\sim 4-8$ нм та дисперсією розмірів $>10\%$ не утворюють впорядковані надґратки при випаровуванні розчинника. Монодисперсні наночастинки, отримані методом селективного за розміром осадження, конденсуються у впорядковані збірки. В роботі [3] вивчався вплив концентрації наночастинок та зневоднення розчинника при формуванні надґратки. Коли розчин наночастинок Au розміром 5,5 нм, з вузьким розподілом за розмірами ($\pm 5\%$) покритих додекантіолатом, був нанесений краплями на підкладки з

нітриду кремнію, розміри доменів наночастинок сильно залежали від концентрації наночастинок (рис. 1.1). При низькій концентрації наночастинок, $1,0 \times 10^{12}$ наночастинок утворюють ізольовані домени (рис. 1.1, *a*). Домени зростають зі збільшенням концентрації (рис. 1.1, *b*) і утворюють компактні структури при концентрації $1,2 \times 10^{13}$ (рис. 1.1, *в*). При вищих концентраціях плівки утворювали багат шарові області, а не моношар з далеким порядком. У присутності надлишку додекантіолу наночастинок утворювали надґратки з далеким порядком, що простягається на кілька мікронів (рис. 1.1, *г*). Надлишок тіолу знижує швидкість випаровування розчинника та запобігає змочуванню поверхні розчинником. Швидкість випаровування розчинника також можна змінити, додаючи другий розчинник з меншим тиском пари. В роботі [4] повідомлялося, що структури наноплівки, отриманих методом крапельного лиття розчинів 8 нм CdSe наночастинок, покритих TOP/ТОРО, у змішаних гексан/октанових розчинниках, сильно залежать від складу розчинника. Більш легка суміш розчинників (95% гексан/5% октан) утворює склоподібні (невпорядковані) масиви наночастинок, тоді як менш легка суміш розчинників (95% октан/5% гексану) призводить до утворення впорядкованих надґраток наночастинок.

Лиття крапельним методом дозволяє контролювати розділення між поверхнями наночастинок шляхом вибору лігандів, що покривають плівку. Наприклад, В роботі [5] досліджувалися плівки з наночастинок Au товщиною 2,2 нм, інкапсульованих серією алкантіолатів з $n = 4 - 8, 10, 12, 16$, де n – кількість атомів вуглецю. Густина цих плівок зменшувалася зі збільшенням n відповідно до збільшення відстані між наночастинками. Крім того спостерігалось співвідношення $\sim 1,2$ відстані між наночастинками та довжинами окремих ланцюгів алкантіолата. Тобто, значення відстані між наночастинками були значно меншими за подвійні довжини ланцюгів алкантіолата, що свідчить про інтеркаляцію лігандів наночастинок. Також можливо змінити розділення між наночастинками після утворення плівки шляхом заміщення лігандів. В роботі [6]. показано, що коли плівки наночастинок Au розміром 3,7 нм, покритих

додекантіолатом (виготовлених методом спінін-покриття), занурювали в розчин арил дитіолу [1,4-ди(4-тіофенілетиніл)-2-етилбензолу] довжиною 2,0 нм, арилдитіоли витісняли кеповальні групи додекантіолата та призводили до утворення моношарів ковалентно зв'язаних наночастинок. Середня відстань між наночастинками збільшувалася з 1,3 до 1,7 нм внаслідок заміщення ліганду. Подібна обробка з арилдізонітрилом [1,4-ди(4-ізоціанофенілетиніл)-2-етилбензолом] довжиною 2,2 нм призвела до збільшення відстані між наночастинками з 1,3 до 1,9 нм.

Міжчастинкове розділення також можна модифікувати шляхом відпалу твердих наночастинок за температур значно нижчих за температуру плавлення ядер наночастинок, як показано в роботі Редмонда [7]. Де використовувалися плівки наночастинок CoPt_3 , отримані методом лиття краплями, товщиною 3,8 нм, стабілізовані 1-адамтанкарбоною кислотою та гексадециламіновими лігандами. Зображення отриманих плівок показали середнє міжчастинкове розділення $\sim 2,3 - 2,5$ нм. У міру відпалу плівок у відновних умовах ($5\% \text{H}_2$, $95\% \text{N}_2$) протягом 1 години при $80 - 150^\circ\text{C}$, провідність плівки збільшувалася та набувала металевого типу (тобто провідність залишалася скінченною при зниженні температури до 3 К). Було припущено, що ці зміни електронних властивостей плівок були зумовлені зменшенням міжчастинкових проміжків при термічному відпалі. Термогравіметричне та рентгенівське дослідження розчинності відпалених плівок показало, що наночастинки CoPt_3 не демонстрували значного окислення, десорбції лігандів або спікання за температур нижче $\sim 200^\circ\text{C}$. Подібні методи термічного відпалу також використовувалися для зменшення розділення між наночастинками в плівках наночастинок Co, CdSe, та PbSe.



а – концентрація наночастинок $1,0 \times 10^{12}$; б – концентрація наночастинок $4,8 \times 10^{12}$; в – концентрація наночастинок $1,2 \times 10^{13}$; г – моношар наночастинок, дальнього порядку.

Рисунок 1.1 – Структури наночастинок, сформовані шляхом осадження толуольних розчинів наночастинок Au розміром 5,5 нм, покритих додекантіолататом, на підкладки з нітриду кремнію [15]

1.1.2 Методи Ленгмюра

Методи Ленгмюра можна використовувати для отримання моношару впорядкованих наночастинок на межі повітря-вода. Як правило, розчин наночастинок з гідрофобними групами спочатку осаджується на воду в тефлоновому (політетрафторетиленовому, ПТФЕ) жолобі. Завдяки своєму гідрофобному кепіруванню наночастинки утворюють субмоношарову плівку на поверхні. Потім наночастинки повільно стискаються за допомогою рухомого бар'єру, з одночасним вимірюванням поверхневого тиску. Методи Ленгмюра застосовуються для вивчення моношарів наночастинок Au та Ag, кепірованих

алкантиолатами. В літературі [8] описано дослідження впливу розміру наночастинок, розподілу розмірів та довжини кепіруючого ліганду на фазову поведінку моношарів і виявлено, що наночастинки розміром $\sim 2-4$ нм, кепіровані лігандами з $n \leq 12$ (де n - кількість метиленових груп в алкановому ланцюзі), можна стиснути в двовимірні щільно упаковані фази (рис 1.2). Далекий порядок цих фаз залежить від розподілу розмірів наночастинок та природи розчинника: вужчі розподіли та менш леткі розчинники (наприклад, гептан проти гексану) зазвичай призводять до збільшення порядку. Перевагою ленгмюрівського підходу є те, що він пропонує точний контроль над розділенням між наночастинами. Наприклад, в роботі [9] показано, що розділення між наночастинами ленгмюрівських моношарів наночастинок Au, покритих бутантилат- або пентантилат-компонентами, можна налаштувати від > 1.0 нм до $\sim 0,8$ або $0,9$ нм, після чого моношари починають руйнуватися.

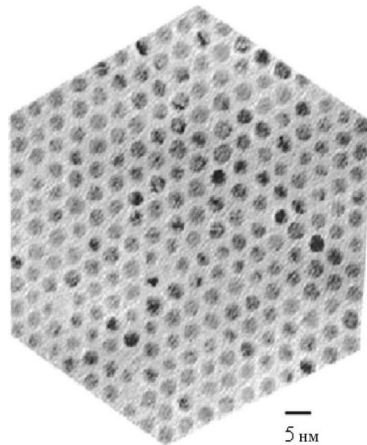


Рисунок 1.2 – Фрагмент ТЕМ-мікрофотографії плівки з 2,8 нм наночастинами Ag, покритими додекантилатом, екстрагованих з жолоба Ленгмюра під тиском трохи нижчим за тиск, необхідний для колапсу 2D-плівки в 3D-плівку [16]

Моношари з жолоба Ленгмюра можна перенести на тверді підкладки для подальших характеристик. Плівку Ленгмюра-Блоджетт готують шляхом вертикального занурення та витягування підкладки з моношару при заданому поверхневому тиску. Плівку Ленгмюра-Шефера готують шляхом піднесення

підкладки близько до моношару Ленгмюра паралельно поверхні жолоба. Коли підкладка короткочасно контактує з поверхнею, моношар переноситься з поверхні на підкладку. Відомо також про використання мікроконтактного друку для перенесення моношарів Au, Fe₂O₃ або Co наночастинок з поверхонь води на різні тверді підкладки. У цьому підході однорідний моношар щільно упакованих наночастинок спочатку відливається краплею на поверхню води, а потім переноситься цілим на візерунчастий штамп з полідиметилсилоксану (PDMS) методом Ленгмюра-Шефера. Моношари наночастинок потім можна друкувати на підкладках шляхом як гідрофобного, так і гідрофільного конформного контакту штампа PDMS з підкладкою. Цей метод можна використовувати для створення візерунчастих моно- або багаточарових масивів щільно упакованих наночастинок.

1.1.3 Змивання осадів

Використовується два підходи 3D-збірки ковалентно зв'язаних наночастинок, які можуть бути отримані шляхом безпосереднього змішування розчинів наночастинок та молекул лінкера. У першому підході синтезуються наночастинок Au діаметром ~ 2,2 нм за допомогою алкандитіолів, утворюючи осад наночастинок, зв'язаних з алкандитіолом. У другому підході синтезуються наночастинок Au за відсутності будь-яких тіолів та отримують наночастинок діаметром ~ 8 нм. Ці "безтіольні" наночастинок є стабільними в розчині, але їх не можна було виділити та повторно диспергувати. Після додавання алкандитіолів наночастинок осаджувалися у вигляді зшитих мереж, які можна виділити з розчину та висушити у вигляді порошків. Сухі осад пресуються у невеликі гранули, товщину яких можна контролювати, регулюючи початкову концентрацію наночастинок у розчині. Виготовлялися плівки зшитих наночастинок шляхом вакуумної фільтрації розчинів агрегатів наночастинок

через нанопористі фільтруючі мембрани. Плівки наночастинок можна обробляти, згинати або різати на смужки.

Обмін лігандами також може бути використаний для отримання зшитих наночастинок. Якщо змішувати розчини наночастинок, покритих алкантіолатною групою (наприклад, наночастинки Au, покриті декантіолатною групою), та надлишки дитіолових зшиваючих агентів (наприклад, 1,9-нонандитіолів) то потрібно занурювати тверду підкладку в суміш. Обмін між лігандною оболонкою наночастинок та вільними дитіоловими лінкерами зрештою призводить до осадження зшитих наночастинок на поверхні. Товщину плівки можна контролювати за допомогою часу занурення. Інфрачервона спектроскопія відбивання зшитих наноплівки показала зменшення або відсутність смуг валентності метильних груп, що підтверджує заміну монотіолатних лігандів дитіоловими лінкерами. Зображення ТЕМ плівок, отриманих на мідних сітках з вуглецевим покриттям, виявили неупорядковані та пористі структури.

1.1.4 Покрокове самозбирання

У цьому методі 3D-збірки зв'язаних наночастинок будуються шляхом поетапного занурення підкладок у різні розчини. Універсальність цього методу дозволяє збирати матеріали на різних підкладках, використовуючи різноманітні взаємодії та зв'язки, такі як електростатичні, ковалентні, водневі або координаційні. В роботі [10] описано виготовлення ковалентно зшитих збірок наночастинок. Спочатку функціоналізується поверхня скляної підкладки за допомогою моношару 3-(меркаптопропіл)триметоксисилану і таким чином створюється «липка» поверхня для подальшого осадження наночастинок золота (Au). Далі функціоналізована підкладка занурюється в розчин наночастинок Au розміром 6 нм без тіолу приблизно на 12 годин, щоб отримати самоорганізований шар іммобілізованих наночастинок. Підкладка, після промивання розчинниками

занурюється у розчин α, ω алкандитіолів $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{SH}$, де $n = 6, 9, 12$, які діяли як лінкери, що дозволяють подальше осадження наночастинок. Повторюючи занурення в розчини наночастинок та дитіолів і промивання між зануреннями, можна збільшити кількість осадженого матеріалу. Використовують різноманітні молекули лінкера різної довжини, структури та кінцевих груп, включаючи амін, спирт, ізоціанід та дитіокарбамат. Час експозиції молекули лінкера та розчинів наночастинок, про який повідомлялося в цих роботах, зазвичай знаходиться в діапазоні 10 – 15 та 30 – 120 хвилин відповідно.

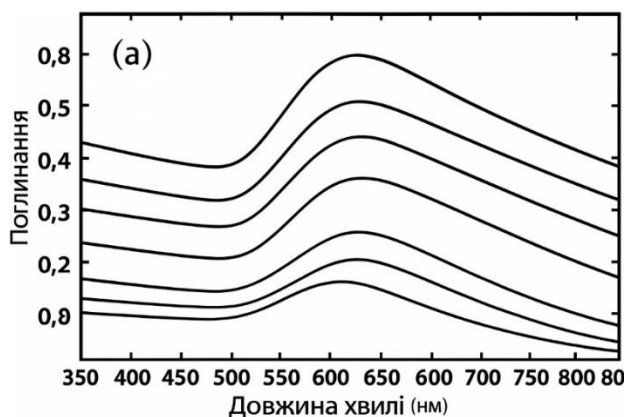


Рисунок 1.3 – УФ/видимі спектри перших восьми шарів Au з наночастинками розміром 6 нм, пов'язаних з 1,9-нонандитіолом, нанесених на скло [17]

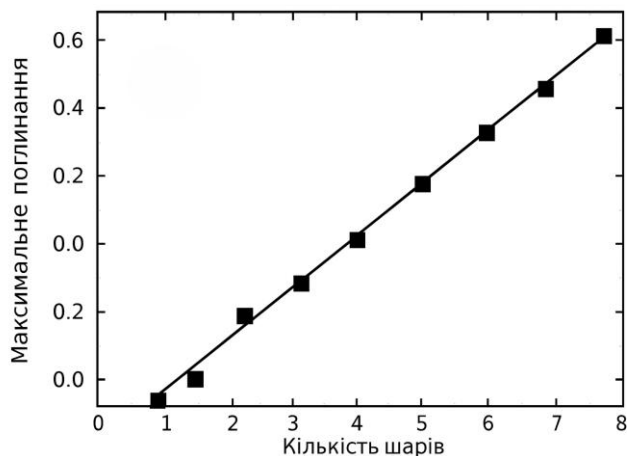
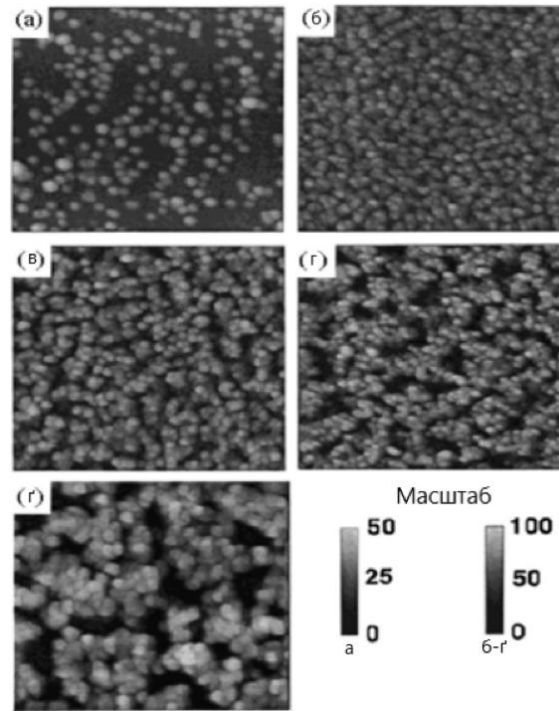


Рисунок 1.4 – Максимальне значення поглинання (між 550 та 600 нм) УФ/видимого спектру в залежності від кількості циклів осадження [17]

Зростання наноплівки можна контролювати за допомогою УФ/видимої спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), атомно-силової мікроскопії (АСМ) або спектроскопії провідності. Наприклад, в роботі [11], вивчалися УФ/видимі спектри плівок Au з наночастинками розміром 6 нм, пов'язаних з 1,9-нонандитіолом (рис. 1.3). Було з'ясовано, що максимальне поглинання плівок (між довжинами хвиль 550 і 600 нм) зростало майже лінійно з кількістю циклів осадження (рис. 1.4), що вказує на приблизно однакову кількість наночастинок, що додавалася за цикл.

В роботі [12] вивчалася структура плівок наночастинок Au та Ag, пов'язаних з 2-меркаптоетанолом ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) та 2-меркаптоетиламіном ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) за допомогою СЕМ та АСМ. Зображення плівок за допомогою СЕМ та АСМ виявили пористі та неупорядковані структури плівок (рис. 1.5). АСМ-візуалізація після першого циклу осадження показала, що спочатку ізольовані наночастинки були дисперговані по підкладці (рис. 1.5, *a*). Зі збільшенням кількості циклів візуалізація показала, що щойно осаджені наночастинки приєднувалися або до раніше осаджених наночастинок, утворюючи кластери зв'язаних наночастинок або до непокритих ділянок підкладки, засіюючи нові кластери (рис. 1.5, *b – r*). На так званому порозі перколяції кластери зв'язаних наночастинок виростають достатньо великими, щоб охопити плівку.



а – після першого циклу осадження; б – після третього циклу осадження; в – після п'ятого циклу осадження; г – після сьомого циклу осадження; г – після одинадцятого циклу осадження.

Рисунок 1.5 – АСМ-зображення плівок, $(\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ пов'язаних з наночастинками AuNP діаметром 12 нм [18]

В роботі [13] вивчалася роль молекул лінкера та часу занурення у поетапній самозбірці. Використовувалися розчини наночастинок Au розміром 1,8 нм, покритих гексантиолатною фазою α, ω алкандитіолів $(\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{SH}, \text{де } n = 6, 9, 12)$ у хлороформі та підкладки SiO_2 з попередньо сформованими інтердигітальними масивами (IDA) з золотих електродів. Зростання плівки контролювалося за змінами струму, що проходить між золотими електродами. На рис. 1.6 показано результати для плівок наночастинок, пов'язаних з 1,8-октандитіолом. Струм загалом збільшувався після етапу занурення наночастинок, але частково зменшувався після етапу занурення в дитіол, можливо, через перенесення деяких наночастинок з плівки в розчин. Це, у свою чергу, свідчить про те, що існує оптимальний час для занурення в розчин лінкера. Час занурення має бути

достатньо тривалим, щоб лінкери могли замінити кепувальні групи, але не надто тривалим, щоб видалити наночастинки з плівки. Виявлено, що 2-хвилинний час занурення в дитіол був хорошим компромісом за наявних експериментальних умов. На рисунку 1.7 показано залежність струму від часу під час почергового занурення в наночастинки та дитіол, а потім у розчини тіолу. Під час впливу розчину наночастинок струм збільшувався протягом перших 2 хвилин до значення, яке надалі залишалося приблизно постійним, що вказує на те, що 2 хвилин було достатньо для самозбірки наночастинок. Нарешті, після занурення плівки в розчин гексантиолу струм швидко знизився до значення, що наближається до нуля, що свідчить про те, що наночастинки відокремилися від плівки.

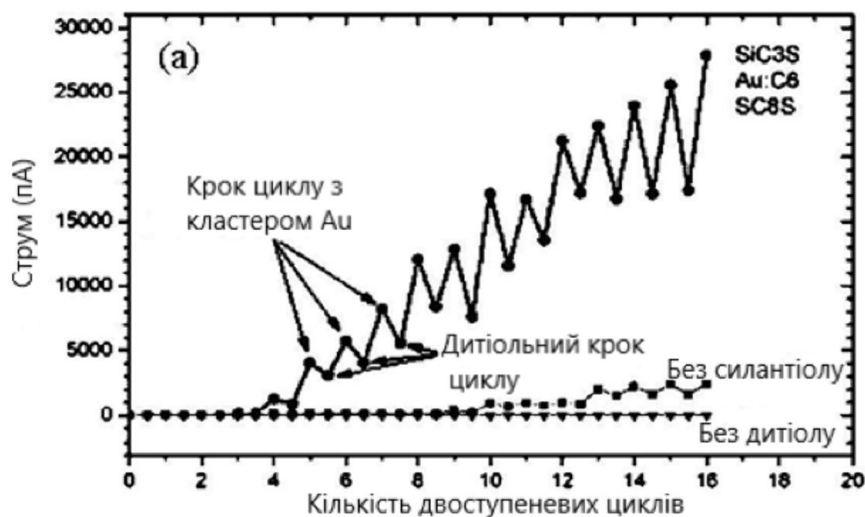


Рисунок 1.6 – Зміни струму після кожного почергового осадження наночастинок Au, покритих гексантиолатною групою, та лінкерів з 1,8-октандитіолом на IDA-електроди [19]

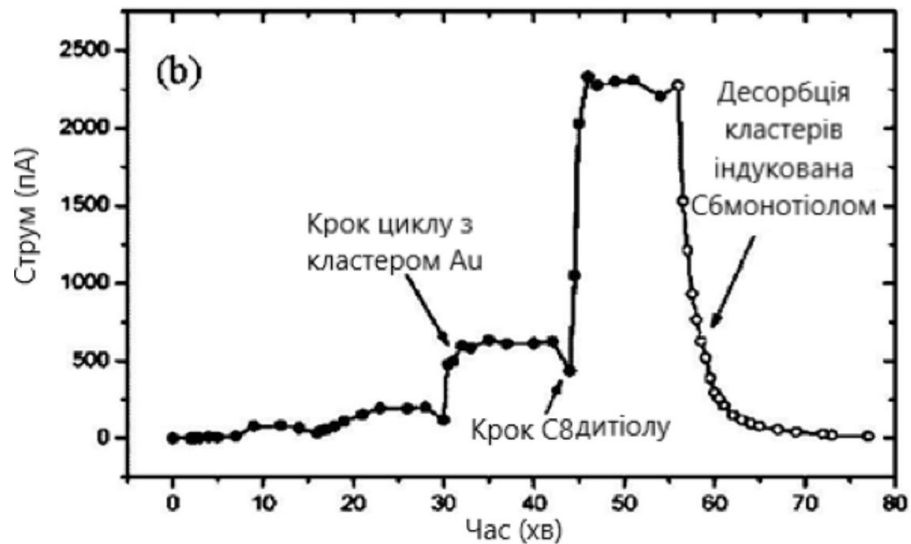


Рисунок 1.7 – Залежність струму від часу, коли зразок по черзі занурювали в розчини наночастинок Au з 1,8-октандитіолом та покритих гексантиолатною групою і, нарешті, в розчин гексантиолу [19]

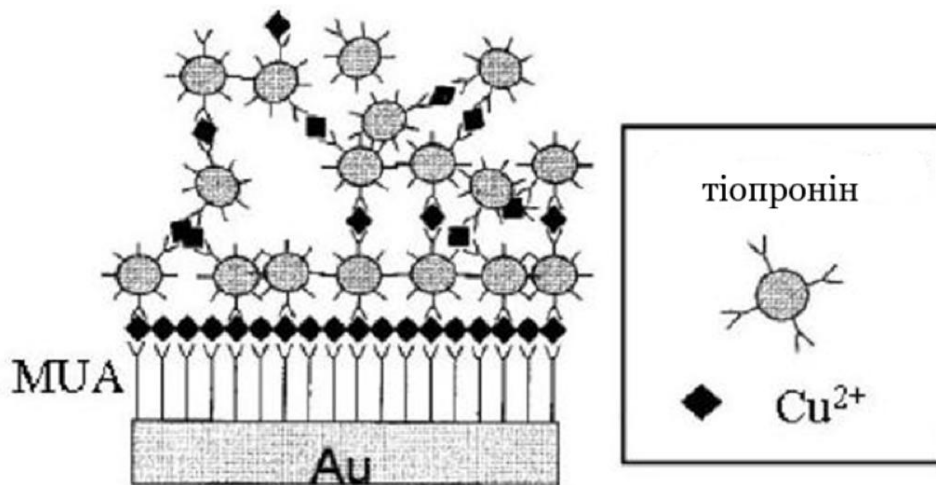


Рисунок 1.8 – Схема багатошарової плівки наночастинок, утвореної за допомогою карбоксилатного – Cu^{2+} карбоксилатного зв'язку [20]

В роботі [14] продемонстровано метод поетапної самозбірки, заснований на зв'язку ліганд/іон/ліганд. Було виготовлено наночастинок золота (Au NP), покриті сумішшю алкантиолатів та ω -меркаптокарбонових кислот, за допомогою реакцій заміщення лігандів. Продемонстровано, що ці наночастинок можуть бути зшиті через Cu^{2+} або Zn^{2+} карбоксилатну координацію. На рис. 1.8 показано

схему багатошарової плівки наночастинок. Золоту підкладку спочатку функціоналізували моношаром меркаптоундеканової кислоти (MUA). Потім підкладку по черзі занурювали в етанольний розчин $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ та основний метанольний розчин наночастинок, покритих тіопропіном ($\text{HSCH}_2 - \text{CONHCH}_2\text{COOH}$). Підкладки занурювали на 5 хвилин та промивали розчинниками між зануреннями. Інфрачервона спектроскопія зовнішнього відбиття та УФ спектроскопія підтвердили зростання плівки.

Електростатичне притягання між позитивно та негативно зарядженими компонентами збірки також може бути використане для самоскладання плівок наночастинок поетапно. Наприклад, було підготовлено плівки наночастинок на скляній підкладці із золотим покриттям, по чергово занурюючи підкладку у водні розчини (i) наночастинок золота товщиною 4,8 нм, покритих катіонними полімерами (полі(діалілдиметиламоній хлорид)) та (ii) аніонних полімерів (Poly S-119). Це дозволило контролювати зростання плівок наночастинок за допомогою еліпсометрії та спостерігати лінійне збільшення товщини плівки з кількістю циклів занурення. Особливістю цього методу є те, що час самоскладання плівки становить порядку кількох хвилин, що набагато менше, ніж приблизні 24 години, необхідні для самоскладання плівки за допомогою ковалентних взаємодій.

1.1.5 Порівняння методів складання

Зшивання методом осадження та поетапного самоскладання зазвичай створюють плівки, які є стабільнішими, ніж ті, що виготовлені методами крапельного лиття та Ленгмюра. У першому випадку наночастинок утримуються разом сильними ковалентними, координаційними або іонними зв'язками, тоді як в другому випадку наночастинок взаємодіють через відносно слабкі сили Ван-дер-Ваальса та дисперсійні сили. Методи, засновані на зшиванні наночастинок, є універсальними та дозволяють збирати наночастинок, пов'язані з

різноманітними молекулами або супрамолекулами, такими як полімери або олігомери, ДНК, поліелектролі, віологен, фєроцен, дендримери, та циклофани. З іншого боку, дальній порядок зазвичай не досягається цими методами. Методи з використанням незв'язаних наночастинок (наприклад, метод крапельного лиття або метод Ленгмюра) дозволяють отримати більш впорядковану структуру плівки. Комбінацію цих методів можна використовувати для створення впорядкованих збірок зшитих наночастинок. В роботі [22] описано творення щільно упакованих масивів зшитих наночастинок золота з використанням двоетапного процесу. Спочатку на підкладку методом центрифугування наноситься розчин наночастинок золота, покритих додекантіолатною групою, а потім підкладка занурюється в розчин арилдитіолів для витіснення додекантіолатних кєповальних груп. Після цього виготовляються двовимірні масиви зшитих наночастинок золота (Au NPs) за допомогою методу Ленгмюра, спочатку шляхом диспергування розчину 5 нм наночастинок Au, покритих октантіолатом, у гексані на поверхні води, потім шляхом диспергування розчину 4,4'-тіобісбензолдитіолу в CH_2Cl_2 на поверхні, після цього, нарешті, стискання плівки. Зображення моношарів наночастинок, перенесених на сітки ТЕМ, показало наявність дальнього порядку.

1.2 Методи дослідження транспортних явищ у острівцевих металевих плівках

1.2.1 Конфігурація з двома зондовими електродами

У цій найпростішій конфігурації рис. 1.9 напруга зміщення (V_b) прикладається до двох електродів, приєднаних до зразка, і вимірюється результуючий струм (I). Згідно із законом Ома, який справедливий для багатьох матеріалів при низьких напругах і для металів, струм лінійно пропорційний напрузі:

$$I = gV_b = V_b / R, \quad (1.1)$$

де g – провідність, а R – опір. Електропровідність розраховується за допомогою співвідношення

$$\sigma = gL / A, \quad (1.2)$$

де A – площа поперечного перерізу плівки, а L – відстань між електродами (рис. 1.9).

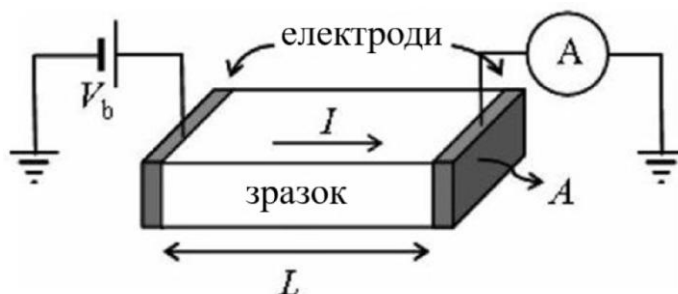


Рисунок 1.9 – Схема конфігурації з двома зондовими електродами

Для матеріалів, які не проявляють омичних вольт-амперних характеристик, зазвичай диференціальна провідність, dI / dV визначається як функція напруги. Це можна зробити або шляхом чисельного диференціювання даних вольт-амперних характеристик, або за допомогою синхронізуючого підсилювача (LIA). У підході LIA моделююча напруга (\tilde{V})

$$\tilde{V} = V_o \cos 2\pi ft \quad (1.3)$$

додається до напруги зміщення, де V_o – мала амплітуда, f – частота модуляції, а t – час. Загальна напруга, $V_b + \tilde{V}$, прикладається до зразка, в результаті чого утворюється струм з незалежними від часу та синусоїдально змінними залежними від часу складовими (постійний струм, DC, змінний струм, AC,

відповідно). Загальний струм потім перетворюється або підсилюється до пропорційної напруги (див. нижче) та подається на ЛІА. ЛІА вимірює складову вхідного сигналу на частоті f (або деякому кратному f , якщо потрібно) та забезпечує вихідну напругу постійного струму, пропорційну $dI/dV(V_b)$ наступним чином. Струм є функцією загальної напруги, прикладеної до зразка, тобто $I = I(V_b + \tilde{V})$. Розкладання в ряд відносно V_b дає наступне:

$$I(V_b + \tilde{V}) = I(V_b) + \frac{dI}{dV}(V_b) \cdot \tilde{V} + \dots = I(V_b) + \frac{dI}{dV}(V_b) \cdot V_o \cos 2\pi ft + \dots \quad (1.4)$$

Вихідний сигнал ЛІА, виміряний на частоті f , пропорційний коефіцієнту $\cos 2\pi ft$ окрім відомих коефіцієнтів посилення, вихідний сигнал ЛІА визначається як $dI/dV(V_b) \cdot V_o$. Гармонічні частоти $2f, 3f, \dots$ дають другу, третю, ... похідні I від V відповідно.

Струм можна перетворити на напругу, пропустивши його через омичний резистор (відомий як резистор з коефіцієнтом посилення, R_G) та вимірявши напругу (V_{out^o}), що генерується на резисторі:

$$V_{out^o} = IR_G, \quad (1.5)$$

а V_{out^o} можна виміряти за допомогою мультиметра, осцилографа, мікроаналізатора, аналого-цифрового перетворювача та комп'ютера тощо. Проблема, пов'язана з простим використанням резистора, полягає в тому, що прилади для вимірювання напруги зазвичай мають скінченні вхідні опори, що може впливати на вимірювання. Щоб вирішити цю проблему, можна використовувати перетворювачі струму в напругу на основі операційних підсилювачів. Ідеальні операційні підсилювачі мають нескінченні вхідні опори, в результаті чого V_{out^o} не залежить від вимірювальної схеми.

1.2.2 Конфігурація трививідних електродів

На рисунку 1.10 наведено схематичне зображення конфігурації трививідних електродів з входом, виходом та затвором. Вхідний та вихідний електроди безпосередньо підключені до зразка та дозволяють вимірювати струм (або диференціальну провідність) як функцію напруги зміщення, V_b . Третій затворний електрод відділений від зразка проміжним ізоляційним шаром. Напруга, V_g , прикладена до затворного електрода, створює електричне поле поперек ізоляційного шару, яке може впливати на струм, що протікає між входом та виходом. Ізоляційний шар повинен бути достатньо товстим, щоб запобігти значному струму витоку. Типовими прикладами затвірних електродів є легований кремній та алюміній, обидва з яких містять оксиди, що можуть служити чудовими ізоляторами. Трививідна конфігурація електродів аналогічна конфігурації звичайних польових транзисторів і може бути використана для реалізації електронно-керованих змін провідності.

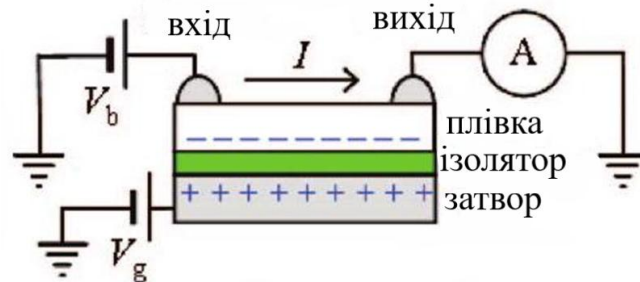


Рисунок 1.10 – Схема конфігурації триполюсного електрода

1.2.3 Конфігурація з чотирма зондовими електродами

Проблема, пов'язана зі стандартними вимірюваннями методом 4-зондових електродів, полягає в тому, що виміряний загальний опір містить внески як від зразка, так і від контактів електрод-зразок. Контакти електрод-зразок генерують опори, які з'єднані послідовно і, отже, підсумовуються з опором зразка. У багатьох практично важливих випадках, контактні опори є значними і їх необхідно відрізнити від опору зразка. Це можна зробити за допомогою чотирьохзондового методу вимірювання, як показано на рис. 1.11. Загальний опір, виміряний між електродами 1 та 4, становить $R_{14} = R_{11'} + R_{1'4'} + R_{44'}$ де $R_{1'4'}$ – це опір зразка між точками 1' та 4', а $R_{11'}, R_{22'}, R_{33'}$ та $R_{44'}$ – це контактні опори на електродах 1-4 відповідно. У чотиризондовому методі відома напруга V_b , яка прикладається між електродами 1 та 4, і вимірюється як струм I , що протікає через зразок, так і напруга між електродами 2 та 3 V_{23} . В ідеалі вимірювання напруги не споживає струму. Тому струми між точками 22' та 33' дорівнюють нулю, а напруги в точках 2 та 3 дорівнюють $\alpha R = NP$ радіусу, $s =$ відстані між наночастинками, $\sigma =$ провідності та $E_a =$ енергії активації.

${}^b C_n S = CH_3(CH_2)_{n-1}SH$; $C_n S_2 = HS(CH_2)_n SH$ Враховуючи, що $V_{23} = (V_{2'3'})$ та I , опір зразка між точками 2' та 3' визначається як $R_{2'3'} = V_{2'3'} / I = V_{23} / I$. Таким чином, внески від контактних опорів виключаються.

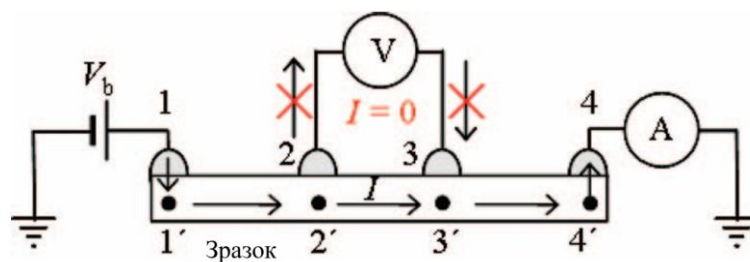


Рисунок 1.11 – Схема конфігурації з чотирма зондовими електродами

1.3 Поверхневі плазмони

1.3.1 Модель Лоренца

Модель осцилятора Лоренца описує взаємодію електрона з електричними полями в рамках класичної механіки. Прикладене до зв'язаного з ядром електрона атома електричне поле подібне до системи маса-пружина і поводитиметься відповідно до закону Гука.

З другого закону Ньютона:

$$\mathbf{F} = m_e \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2}, \quad (1.6)$$

де \mathbf{F} – сила, що діє на електрон, m_e – маса електрона, а \mathbf{r} – зміщення.

Рівняння руху електрона можна виразити, враховуючи всі можливі сили, що діють на нього:

$$\begin{aligned} m_e \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} &= \mathbf{F}_{\text{spring}} + \mathbf{F}_{\text{damping}} + \mathbf{F}_{\text{driving}} \\ m_e \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} &= -k\mathbf{r} - \Gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} - e\mathbf{E} \quad , \\ m_e \omega^2 \mathbf{r} &= -k\mathbf{r} - i\omega\Gamma \mathbf{r} - e\mathbf{E} \end{aligned} \quad (1.7)$$

де $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(\omega)e^{-i\omega t}$, Γ – коефіцієнт загасання, e – елементарний заряд, \mathbf{E} – локальне поле, k – коефіцієнт пружності, зумовлений відновлювальною пружною силою. Перший член рівняння (1.7) – це відновлювальна сила від позитивного іонного ядра, другий – загасання коливань внаслідок розсіювання, а останній член це рушійна сила, зумовлена електричним полем, яка ввизначається виразом $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}(\omega)e^{-i\omega t}$. Модель припускає, що зміщення електрона змінюється з тією ж частотою, що й прикладене електричне поле, тому для $\mathbf{r}(\omega)$ будемо мати:

$$\mathbf{r} = \frac{eE}{m_e \omega^2 + i\omega\Gamma - k}. \quad (1.8)$$

Підставляючи коефіцієнт загасання, $\zeta = \Gamma / m_e$, та $\omega_0 = \sqrt{k / m_e}$ де ω_0 резонансна частота, одержуємо:

$$\mathbf{r} = \frac{e\mathbf{E} / m_e}{\omega^2 + i\omega\zeta - \omega_0^2}. \quad (1.9)$$

Якщо дипольний момент, пов'язаний з кожним атомом, дорівнює $\mathbf{p} = -e\mathbf{r}$ тоді густину поляризації матеріалу в цілому (що містить кількість електронів N_e) можна виразити як:

$$\mathbf{P} = -N_e e\mathbf{r}. \quad (1.10)$$

Для лінійного, однорідного та ізотропного матеріалу вектор поляризації \vec{P} що представляє густину дипольних моментів, індукованих в результаті накладання електричного поля, можна виразити наступним чином

$$\mathbf{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) \mathbf{E}(\omega), \quad (1.11)$$

де ϵ_0 – діелектрична проникність вільного простору, а $\chi(\omega)$ – електрична сприйнятливість для суцільного середовища (дисперсійна залежність).

Діелектрична проникність визначається як:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 (1 + \chi(\omega)). \quad (1.12)$$

Поєднуючи рівняння (1.9) та (1.10), отримуємо:

$$P(\omega) = \frac{-N_e e^2 \mathbf{E}_0 / m_e}{\omega^2 - i\omega\zeta - \omega_0^2}. \quad (1.13)$$

Підставляючи рівняння (1.11) та (1.12) в (1.13), будемо мати:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{N_e e^2 / m_e}{\epsilon_0 (\omega^2 + i\omega\zeta - \omega_0^2)}, \quad (1.14)$$

або

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\zeta - \omega_0^2}, \quad (1.15)$$

де $\omega_p = \sqrt{\frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m_e}}$ плазмова частота.

Оскільки діелектрична проникність залежить від частоти, середовище називають дисперсійним. Іншими словами, оптичні властивості матеріалу залежать від довжини хвилі. Ця властивість лежить в основі відмінності заломлення для різних кольорів, яке спостерігається, коли біле світло проходить крізь призму.

На рис 1.12, рис 1.13 показано оптичну поведінку резонансного середовища (наявність відновлювальної сили).

Спостерігаються три режими, що відповідають низьким, середнім та високим частотам. В області низьких частот $\omega \ll \omega_0$ зміщення не є максимальним і не збігається за фазою з електричним полем. В області середніх частот $\omega \approx \omega_0$ амплітуда зміщення значно більша і зміщується по фазі на $\pi/2$ відносно електричного поля. В цій зоні поглинання є максимальним. На високій частоті $\omega \gg \omega_0$ рух електронів не корелює з прикладеною силою, і їх зміщення прагне до нуля. Поляризація матеріалу зміщена за фазою на π у цій області.

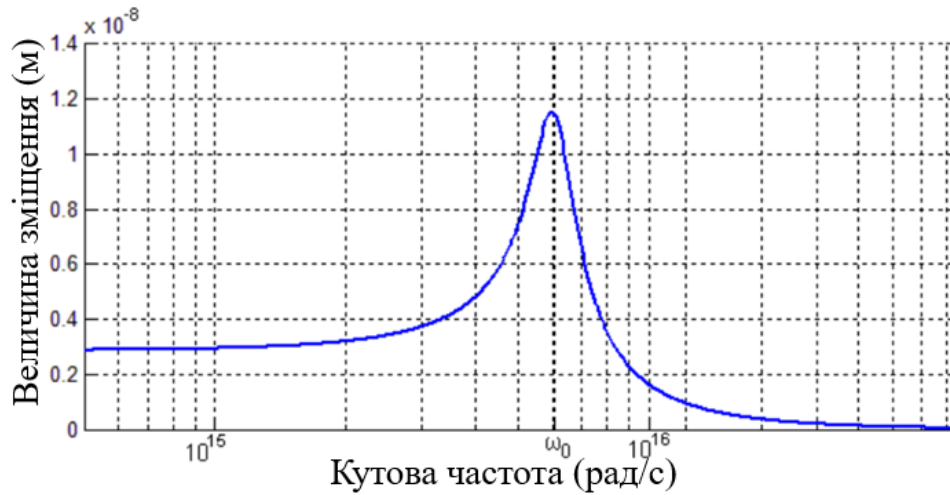


Рисунок 1.12 – Величина зміщення у резонансному середовищі [21]

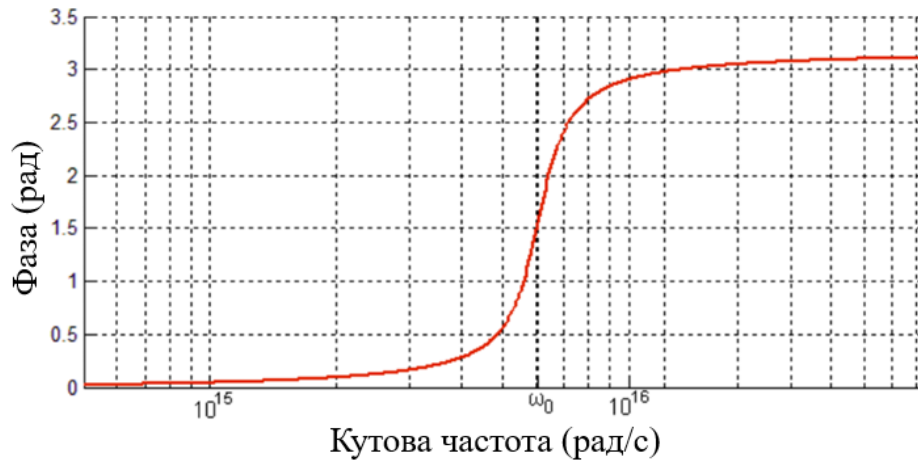


Рисунок 1.13 – Фаза відносно прикладеного електричного поля [21]

1.3.2 Модель Друде-Лоренца

Метали відомі своєю електропровідністю, яка зумовлена наявністю вільних електронів, не зв'язаних з ядрами. Ця властивість аналогічна відновлювальній силі, що дорівнює нулю, у моделі Лоренца, тобто $F_{\text{spring}} = 0$, що фактично призводить до $\omega_0 = 0$, а діелектрична проникність набуває вигляду:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\zeta}. \quad (1.16)$$

Такий підхід відомий як модель Друде-Лоренца.

Коли $\omega < \omega_p$ діелектрична функція ϵ від'ємною, і електричний струм в металі відсутній тоді як для $\omega > \omega_p$ метал стає прозорим. Для першого режиму рівняння 1.16 забезпечує просте наближення діелектричної функції металу. Дійсно, крім цієї діелектричної функції, інші внески від фононних та міжзонних переходів, наприклад, ϵ важливими (суттєвими) для діелектричної функції металів [24,25].

Діелектричну функцію металу часто виражають у комплексному вигляді $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ де

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + 1/\zeta^2}, \quad (1.17)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 / \zeta}{\omega(\omega^2 + 1/\zeta^2)}, \quad (1.18)$$

де ϵ_∞ – довгохвильова діелектрична проникність, що зумовлена міжзонними переходами. Плазмову частоту можна розуміти як частоту, для якої $\epsilon = 0$ світло не відбивається і не пропускається [26]. На цій частоті електрони підтримують колективне коливання, відоме як плазмове коливання, або як квазічастинка, що відповідає кванту плазмової енергії ($\hbar\omega$) при $\omega = \omega_p$ для довжини хвилі об'ємної плазми.

1.3.3 Наближення ефективного середовища

Розв'язання рівнянь Максвелла для нанорозмірних структур для дослідження макроскопічних властивостей, таких як пропускання, вимагає суттєвих обчислювальних ресурсів, що робить цей підхід обмеженим. Метод скінченних різниць у часовій області (FDTD) дозволяє дослідити поширення електромагнітного поля в дискретному просторі-часі, де еволюція електричного та магнітного полів, виражена як скінченні різниці, визначається методом чехарди. Такий метод був використаний для моделювання властивостей золотих острівцевих плівок площею $200 \times 200 \text{ нм}^2$ з хорошою точністю, але з обмеженим масштабом моделювання (через апаратні обмеження), порівнянним з довжиною хвилі світла.

Наближення ефективного середовища (ЕМА) дозволяє моделювати макроскопічні оптичні властивості композитного матеріалу. Принцип полягає в описі ефективної діелектричної постійної як функції діелектричних постійних складових композитного матеріалу. Крім того, обчислення в цьому підході є значно легшими.

Добре відома модель ЕМА, отримана Максвеллом-Гарнеттом (MG) [27] на основі теорії Клаузіуса та Мосотті, дозволяє пояснити зміни кольору для не суцільних плівок благородних металів. Ефективна діелектрична функція MG $\epsilon_{\text{eff}}^{MG}$ визначається формулою:

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}}^{MG} - \epsilon_h}{\epsilon_{\text{eff}}^{MG} + g\epsilon_h} = f \frac{\epsilon_m - \epsilon_h}{\epsilon_m + g\epsilon_h}, \quad (1.19)$$

де ϵ_h – діелектрична функція матриці-господаря, ϵ_m – діелектрична функція металевого сферичного включення (рис. 1.14), f – коефіцієнт заповнення, а g – фактор деполаризації, що залежить від форми включення (дорівнює 2 для сферичних частинок). Зазвичай $1 = g_x + g_y + g_z$ та $g_x = g_y$ оскільки форми

частинок в моделі обмежені еліпсоїдальними. У випадку $g_z = 0$ частинка є плоскою, тобто тонкою плівкою, тоді як при $g_z = 1$ включення мають голкоподібну (циліндричну) форму.

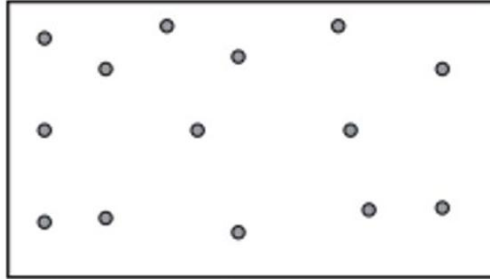


Рисунок 1.14 – Схематичне зображення композиту Максвелл-Гарнетта [25]

Інший ЕМА, запропонований Бруггеманом [28] (рис. 1.15), описує ефективну діелектричну проникність випадково розподілених включень у матриці:

$$f \frac{\epsilon_{\text{eff}}^{MG} - \epsilon_h}{\epsilon_{\text{eff}}^{MG} + g \epsilon_{\text{eff}}^{BM}} + (1 - f) \frac{\epsilon_h - \epsilon_{\text{eff}}^{MG}}{\epsilon_h + g \epsilon_{\text{eff}}^{BM}} = 0. \quad (1.20)$$

Для малого коефіцієнта заповнення f обидві моделі дають близькі значення ефективної діелектричної функції. Однак модель Бруггермана є більш репрезентативною для розпилених острівцевих металевих плівок при вищих коефіцієнтах заповнення, коли для острівців характерним є процес коалесценції. Підхід Максвелл-Гарнетта пропонує спрощений погляд на вплив розміру, форми та показника заломлення навколишнього середовища. У роботах [29,30] було виявлено «червоне» зміщення піка поглинання при збільшенні значень показника заломлення. Крім того, збільшення еквівалентної товщини плівки також зміщує пік LSPR у бік більших довжин хвиль.

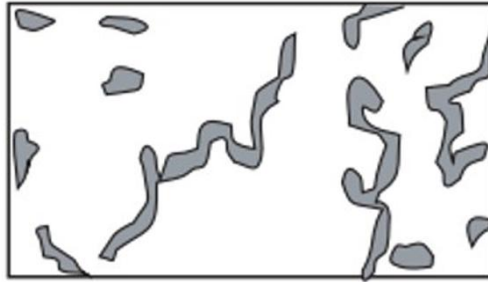


Рисунок 1.15 – Схематичне зображення бругеманівського композиту [25]

Модель MG припускає суттєву міжчастинкову відстань, для того щоб не виникало взаємодії внаслідок дипольного зв'язку. Існує велика кількість моделей, що розширюють застосовність цього підходу для врахування вищих коефіцієнтів заповнення [31]. Проте, оскільки апроксимація експериментальних даних виконується за допомогою програмного забезпечення, яке не підтримує складніші моделі (станом на тепер), застосовність ЕМА обмежена двома представленими моделями.

1.3.4 Локалізований поверхневий плазмон

Теорія Мі дозволяє знайти аналітичне розв'язання рівнянь Максвелла для випадку малих частинок з довільними показниками заломлення та радіусами. Поверхневі плаزمони були визначені в 1957 році Рітчі як плазмова мода, що розповсюджується вздовж межі розділу металу та діелектричного середовища, що поширюється у формі хвилі густини заряду [33]. Таке збудження називається поверхневим плазмон поляритоном (ППП) через наявність електромагнітної хвилі (фотона), яка виникає внаслідок поширення хвилі густини заряду, як зображено на рис.1.16, та 1.17. Оскільки цей ППП є хвилею, що поширюється, хвильовий вектор світла повинен збігатися з хвильовим вектором ППП, що

можливо лише для світла, що падає із середовища з вищим показником заломлення [34].

Цей стан може бути сформований за допомогою установки з ослабленим повним відбиттям (ATR). Наприклад, тонка металева плівка, нанесена на діелектрик, такий як скло, може підтримувати поверхневе відбиття (ПВВ). Дійсно, коли світло освітлює межу метал/скло під кутом, який відповідає умові повного відбиття, частина світла поширюватиметься у вигляді згасаючої хвилі, всередині металевої плівки з хвильовим вектором достатньо великим, щоб збудити ПВВ на межі метал/повітря (оскільки $n_{\text{glass}} > n_{\text{air}}$). Ця хвиля, дуже швидко згасає, і товщина металевої плівки є критичним параметром, щоб згасаюча хвиля, не повністю ослаблювалася на межі повітря/метал.

У випадку металевої наночастинки, меншої за довжину хвилі випромінювання, через обмеження електронів всередині частинки, коливання густини заряду обмежені та не поширюються, таке явище називається локалізованим поверхневим плазмоном (LSP). Імпульс Δp наночастинки радіуса r можна апроксимувати як $\Delta p = j \frac{2\pi}{r}$, де j – ціле число [35]. LSP підтримують кілька дискретних мод, і їх збудження не залежить від кута падіння світла. Для сфероїдальних частинок зміна розміру та форми збуджує різні моди LSP, які можна налаштувати для отримання плазмонного поглинання на бажаній довжині хвилі [36]. Ці моди називаються локалізованим поверхневим плазмонним резонансом (LSPR) і призводять до сильного зв'язку між світлом та коливаннями густини поверхневого заряду.

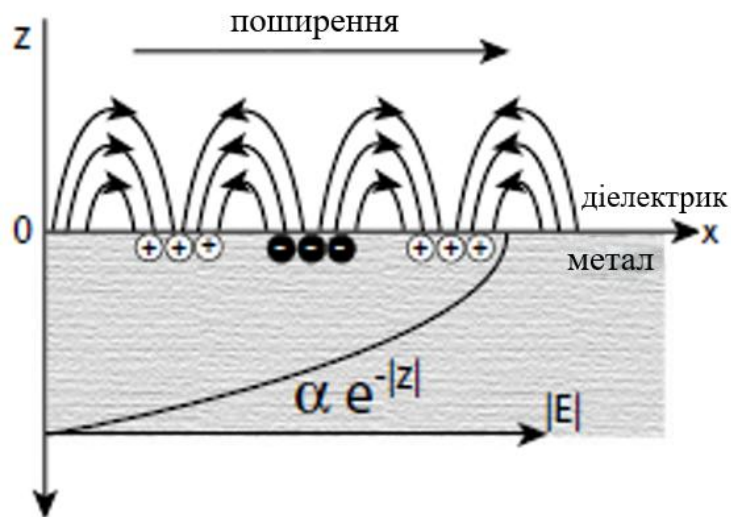


Рисунок 1.16 – Випадок поверхневого плазмон-поляритона, що поширюється вздовж межі поділу діелектрик/метал зі спадаючим електричним полем у металі від межі розділу та коливання електронної хмари всередині металевих наночастинок, збуджених електричним полем [36]

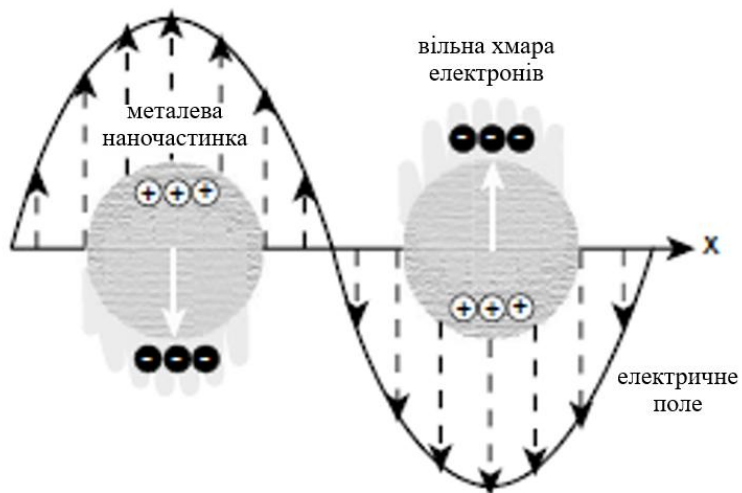


Рисунок 1.17 – Коливання електронної хмари всередині металевих наночастинок, збуджених електричним полем [36]

1.3.5 Плазмонні властивості сферичних неметалевих наночастинок

Сферичні наночастинок перетворюють випромінювання далекого поля на ближнє поле та навпаки. Поглинена I_{abs} та розсіяна I_{scat} потужність можна пов'язати з перерізом розсіювання $C_{\text{scat}} = \frac{I_{\text{scat}}}{I_{\text{inc}}}$ та перерізом поглинання $C_{\text{abs}} = \frac{I_{\text{abs}}}{I_{\text{inc}}}$. Через розмір, менший за довжину хвилі світла, ефектами запізнення можна знехтувати, і обидва перерізи можна виразити співвідношенням [37]:

$$C_{\text{scat}} = \frac{k^4}{6\pi} \left| 4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon_{\text{sph}} - \epsilon_{\text{med}}}{\epsilon_{\text{sph}} + 2\epsilon_{\text{med}}} \right|^2 \propto a^6 / \lambda^4,$$

$$C_{\text{abs}} = k \operatorname{Im} \left\{ 4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon_{\text{sph}} - \epsilon_{\text{med}}}{\epsilon_{\text{sph}} + 2\epsilon_{\text{med}}} \right\} \propto a^3 / \lambda, \quad (1.21)$$

де a – радіус сферичної наночастинок, $k = \frac{\omega}{c}$ – хвильове число.

Рівняння (1.21) свідчить про швидке зростання розсіяного поля (енергії, що повертається в далеке поле) на відміну від поглиненої потужності (розсіювання всередині частинки). Резонансна частота ω_{SPR} знаходиться з умови $\epsilon_{\text{sph}} + 2\epsilon_{\text{med}} = 0$

і дорівнює $\omega_{\text{SPR}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$ для $\epsilon_{\text{med}} = 1$. Згідно з вищенаведеним, електронна густина

безпосередньо корелює з плазмовою частотою, з якою пов'язана частота поверхневого плазмонного резонансу ω_{SPR} . Ще одним фактором є ефективний показник заломлення навколишнього середовища, який може значно змістити положення резонансу, як показано на рис. 1.18. Цей результат можна зрозуміти, враховуючи, що умова резонансу сферичної частинки виконується при

$\epsilon_{\text{sph}} = -2\epsilon_{\text{med}}$, і тому резонансна частота $\omega_{\text{SPR}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\epsilon_{\text{med}}}}$ зменшується зі

збільшенням показника заломлення середовища.

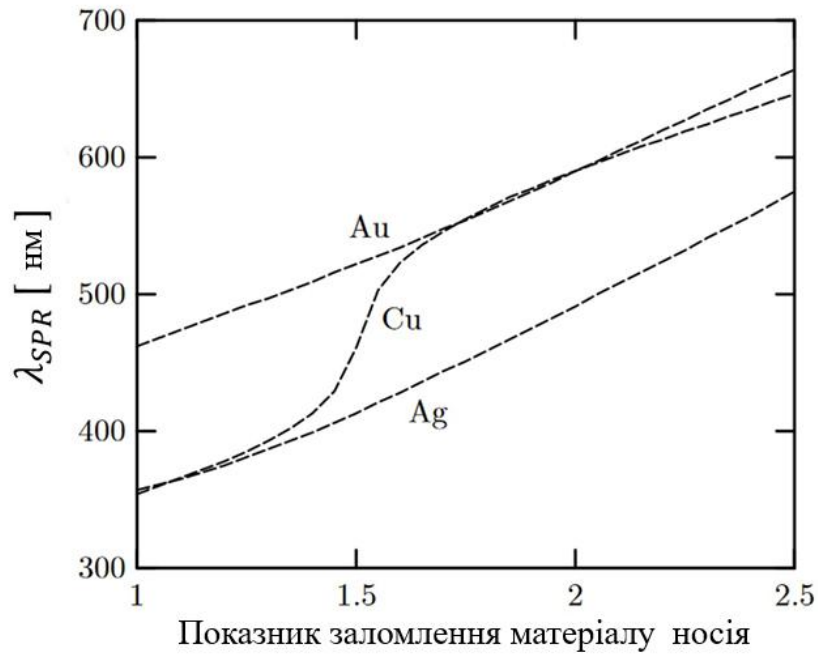


Рисунок 1.18 – Довжина хвилі, на якій поглинання є максимальним для трьох металів (Ag, Au та Cu) залежно від показника заломлення матриці n_{med} [26]

Положення піків поглинання між Au та Ag можна досягти, змінюючи співвідношення між ними (та будь-якими іншими змішуваними елементами) [38]. Дійсно, в роботі була виявлена лінійна залежність між концентрацією Ag та Au у сплаві та відповідним піком поглинання чистих металів (~ 400 нм та 500 нм відповідно).

2 МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ

2.1 Плазмонні матеріали

Коефіцієнт якості $Q = \frac{E_{loc}}{E_0}$ визначається як здатність резонатора до локального посилення поля [39]. Коефіцієнти якості як для LSPR, так і для SPP показані на табл. 2.1 і пояснюють, чому такі метали, як срібло та золото, з негативним ϵ' та малим ϵ'' є популярними плазмонними матеріалами.

В табл. 2.1, окрім Ag та Au, наведено характеристики інших металів, які використовуються в плазмоніці. Алюміній зазвичай росте шар за шаром, а інші запропоновані матеріали є занадто реакційними (наприклад, натрій та калій), що перешкоджає їхньому впровадженню. Через велику вартість благородних металів були досліджені альтернативи, такі як нітрид титану з посиленням поля, порівняним із золотом, але за значно меншою ціною [40]. Однак, як і інші варіанти, такі як алюміній, для отримання наночастинок потрібні нові методи, оскільки їх режим росту є двовимірним [38].

Як наслідок, золото стало матеріалом вибору для вивчення LSPR, навіть незважаючи на його слабший коефіцієнт підсилення порівняно зі сріблом. Невипромінювальні процеси є причиною втрат, спричинених збудженням LSPR, і можуть призвести до розпаду поверхневого плазмона. Дійсно, гірша продуктивність як золота, так і міді пояснюється перекриттям міжзонних переходів піків LSPR, що перешкоджає плазмонним характеристикам. Це затухання розширює пік поглинання, що є шкідливим для багатьох застосувань. Зауважте, що резонансний пік можна регулювати за допомогою форми наночастинок, щоб він не перекривав міжзонний перехід, що може пом'якшити цю властиву золоту слабкість. Дійсно, нещодавнє дослідження показало, що золоті наностержні не страждають від цього недоліку, але виготовлення наностержнів за допомогою PVD є значною проблемою.

Таблиця 2.1 – Табличні значення різних коефіцієнтів якості, пов'язаних з різними плазмонними матеріалами-кандидатами. $Q_{LSPR} = -\epsilon'(\omega) / \epsilon''(\omega)$ відрізняється від $Q_{SPP} = \epsilon_m'^2(\omega) / \epsilon_m'(\omega)$ через можливість налаштування резонансу піку LSPR шляхом зміни геометрії наночастинки, де ϵ_m – діелектрична проникність об'ємного металу

Мат.	LSPR & SPR:		SPP		TO Devices	Суперлінза:	Коментар
	Максимум $Q_{LSPR}(\lambda)$	Q_{LSPR} (1.5 мкм)	Максимум $Q_{SPP}(\lambda)$	Q_{SPP} (1.5 мкм)	$Q_{TO}(\lambda)$	$Q_s(\lambda)$	
Ag*	392 (1.08 мкм)	39.3	23413 (1.08 мкм)	4530	1.82 (326 нм)	0.3 (339 нм)	Добрий для LSPR & SPP
Au*	16.66 (0.89 мкм)	10.63	1410 (1.94 мкм)	1140	0.29 (207 нм)	-0.13 (252 нм)	Добрий для LSPR
Al	13.56 (0.113 мкм)	5.55	2677 (2.5 мкм)	1315	26.32 (82 нм)	0.52 (114 нм)	Добрий для LSPR в UV
Na*	37.8 (1.00 мкм)	27.	1889 (2.25 мкм)	1179	Н/Д	0.48 (312 нм)	Складно обробляти
K*	40.6 (1.17 мкм)	19.2	1287 (2.25 мкм)	419	22.22 (326 нм)	0.5 (438 нм)	Складно обробляти
KAu	1.3 (2.5 мкм)	Н/Д	1.1 (2.5 мкм)	Н/Д	1.72 (2.38 мкм)	0.18 (2.52 мкм)	Складно обробляти
ITO*	2.72 (2.3 мкм)	Н/Д	16 (2.3 мкм)	Н/Д	1.54 (1.69 мкм)	0.13 (1.88 мкм)	Добрий для ТО у NIR

2.2 Еволюція оптичних властивостей острівцевих металевих плівок

Зміни в оптичній поведінці протягом росту плівки, що пояснюється наявністю унікальних резонансних структур для кожної стадії росту.

У симуляційному дослідженні нанодротів (НД) та ланцюжків наночастинок (ЛНЧ) було виявлено, що ефект з'єднання між наночастинками генерує провал пропускання, порівнянний з резонансом набагато довшого ЛНЧ [39]. Дійсно, резонанс ЛНЧ безпосередньо пов'язаний з його довжиною, і чим він довший, тим далі його пік зміщений в область теплих частинок, як показано на рис. 2.1. Цей ефект представляє особливий інтерес, враховуючи тенденцію острівців до часткової перколяції, що генерує перешийок на стику між острівцями, подібний до ЛНЧ. Більше того, ця властивість показує, наскільки різноманітною може бути резонансна довжина хвилі залежно від форми кластерів і технічно може бути налаштована на будь-яке бажане значення.

На резонансний пік через міжчастинковий зв'язок також може впливати присутність сусідніх наночастинок. У роботі [43] було створено масиви пар частинок зі змінним проміжком між ними та продемонстровано, що міжчастинковий зв'язок дозволяє збуджувати резонансні моди вищого порядку. Крім того, сила взаємодії обернено пропорційна відстані між частинками. Вищі моди розпадаються лише без випромінювання, що веде до збільшення поглинання, яке виникає внаслідок дипольного зв'язку наночастинок [44].

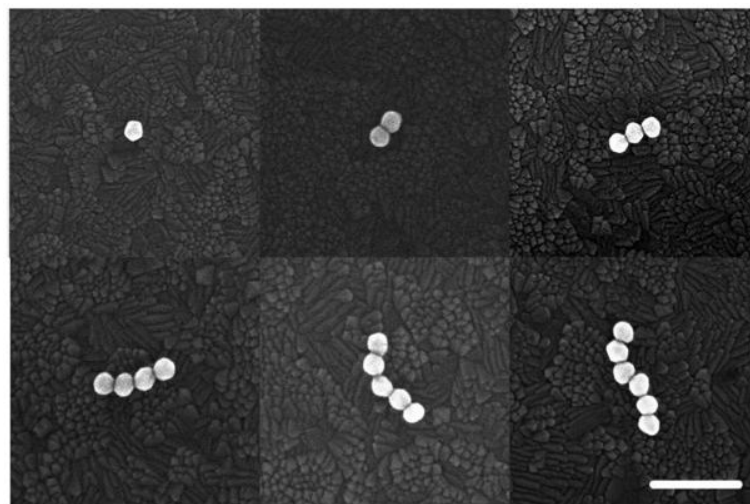


Рисунок 2.1 – Експериментальне SEM-зображення NPC на ІТО. Розмір частинок становить 64 нм. Масштабна шкала = 250 нм [27]

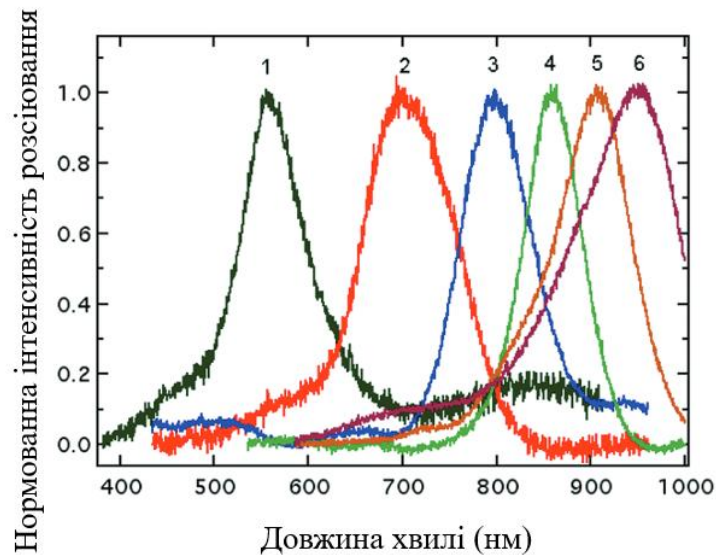


Рисунок 2.2 – Експериментальна характеристика нормалізованих спектрів NPC, позначених відповідно до довжини відповідного ланцюжка [27]

Крім того, зменшення проміжку між двома наночастинками супроводжується червоним зміщенням, як показано на рис. 2.3. Коли наночастинки перекриваються, також спостерігається подібна поведінка, показана на рис. 2.4, разом з появою другого піку, що пояснюється квадрупольним резонансом. Більше того, ширина лінії резонансного піку набагато більша для частинок, що перекриваються, що вказує на збільшення загасання електронних коливань.

Нарешті, для великих частинок розміром ~ 50 нм, мультипольні внески та поверхневі ефекти залежать від розміру частинки, що призводить до зростання ширини піку поглинання зі збільшенням відстані між частинкам [45]. Також було виявлено, що розмір наночастинки впливає на ефективний показник заломлення середовища на відстані, порівняній з її радіусом [46].

Розщеплення мод спостерігається для витягнутих кластерів, оскільки резонансна довжина хвилі колективного коливання вздовж більшої осі значно більша [47]. Навколо порогу перколяції формується особлива наноструктура, де ізольовані острівці оточені провідною сіткою. Утворення цієї структури пов'язане з аномальною смугою поглинання в ближньому інфрачервоному діапазоні. У роботі [48] було змодельовано такі структури, як кільце

діелектричного матеріалу в провідному середовищі, і виявили, що для дедалі більшого ядра резонансна частота зазнає «червоного» зміщення.

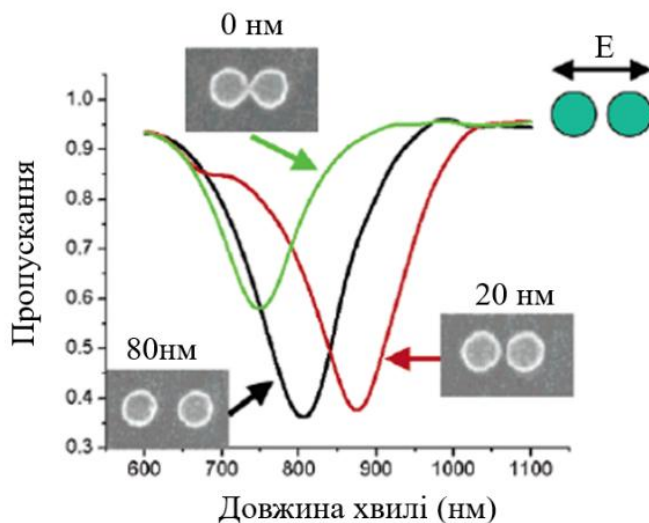


Рисунок 2.3 – Спектри періодичного масиву пар наночастинок розміром 800×400 нм. пропускання зі зменшенням міжчастинкового проміжку [43]

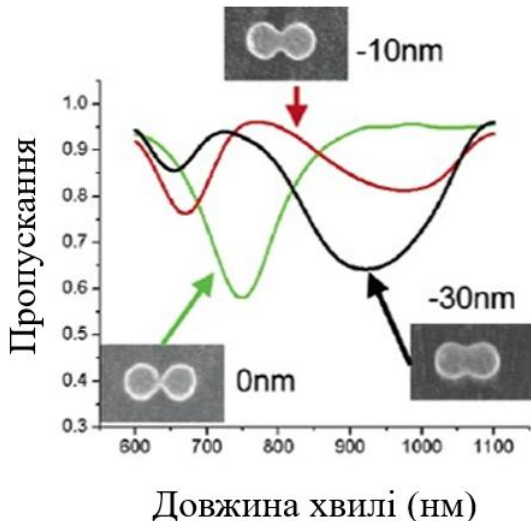


Рисунок 2.4 – Спектри періодичного масиву пар наночастинок розміром 800×400 нм, пропускання частинок дедалі більше перекриваються [43]

При перколяції має місце швидке збільшення відбивної здатності в ІЧ-діапазоні для плівки золота на кремнеземі [49]. Крім того, порівнювалися

експериментальні дані з моделлю Бруггемана ЕМА та виявлені суттєві відхилення відхилення на високих частотах і завищена провідність.

2.3 Загальні співвідношення

Будемо вивчати процес польової емісії електронів з металевих острівців, нанесених на діелектричну підкладку (рис. 2.5).

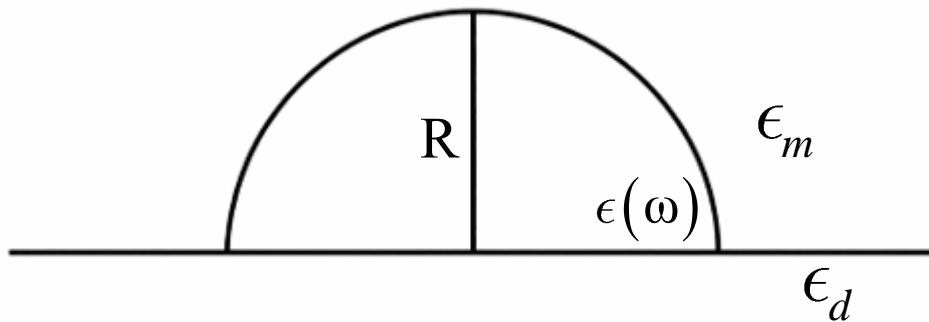


Рисунок 2.5 – Схематичне зображення напівсфери на підкладці

Рівняння, що описує струм (рівняння Фаулера–Нордгейма), має вигляд

$$j_0 = aE_0^2 \exp\left\{-\frac{b}{E_0}\right\}, \quad (2.1)$$

де a та b – постійні величини, які залежать від фундаментальних констант та геометричних параметрів металевого острівця, E_0 – напруженість зовнішнього електричного поля.

Коли світловий потік від джерела (зокрема, лазера) потрапляє на металевий нанорозмірний острівець, на його поверхні виникає плазмонний резонанс за рахунок близькості частоти фотона і частоти вільних коливань електронів провідності в острівці. Наслідком збудження поверхневого плазмонного резонансу є підсилення електричного поля в околі наноострівця. Таке підсилення зовнішнього поля, що знижує висоту потенціального бар'єру, а отже, збільшує ймовірність емісії електронів. В свою чергу збільшення потоку електронів веде до збільшення емісійного струму, який буде визначатися виразом

$$j = aE^2 \exp\left\{-\frac{b}{E}\right\}, \quad (2.2)$$

де до зовнішнього поля E_0 додається ближнє поле поверхневого плазмону.

Таким чином, з (2.1) та (2.2) будемо мати для відносного посилення струму

$$j = \frac{j}{j_0} \left(\frac{E}{E_0} \right) = \exp\left\{ \frac{b(E - E_0)}{EE_0} \right\}. \quad (2.3)$$

Будемо вважати, що нанорозмірний металевий острівець має форму півсфери, а ефективний сигнал перпендикулярний до цієї поверхні. У цьому випадку зручно ввести поперечне підсилення локального електричного поля

$$\mathcal{G}_\perp = \left| \frac{E}{E_0} \right|^2, \quad (2.4)$$

яке є наступною функцією частоти

$$\mathcal{G}_\perp(\omega) = \left| \frac{\epsilon_\perp(\omega)}{\mathcal{L}_\perp \epsilon_\perp(\omega) + (1 - \mathcal{L}_\perp) \epsilon_m} \right|. \quad (2.5)$$

У формулі (2.5) поперечна компонента діелектричного тензора матеріалу наноострівця в рамках моделі Друде визначається співвідношенням

$$\epsilon^{\perp}(\omega) = \epsilon^{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{eff}}^{\perp})}, \quad (2.6)$$

де ω_p – плазмова частота, ϵ^{∞} – внесок кристалічної ґратки в діелектричну проникність, $\gamma_{\text{eff}}^{\perp}$ – поперечна ефективна швидкість релаксації, яку буде визначено надалі, а поперечний фактор деполяризації

$$\mathcal{L}_{\perp} = \frac{1}{2}(1 - \mathcal{L}_{\parallel}). \quad (2.7)$$

За загальною формулою [36], поздовжній фактор деполяризації

$$\mathcal{L}_{\parallel} = \frac{1}{4\pi} \int_S \frac{[\mathbf{r}, \mathbf{n}]_z}{r^3} dS, \quad (2.8)$$

де \mathbf{n} – вектор нормалі до поверхні півкулі, \mathbf{r} – радіус-вектор, а інтегрування проводиться за напівсферичною поверхнею.

Інтеграл (2.8) обчислимо у сферичній системі координат

$$\mathcal{L}_{\parallel} = \frac{1}{4\pi} \int_S \frac{r}{r^3} \cdot r^2 \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta = \frac{1}{2}.$$

Оскільки для факторів деполяризації існує наступний зв'язок $2\mathcal{L}_{\perp} + \mathcal{L}_{\parallel} = 1$,

то в нашому випадку матимемо $\mathcal{L}_{\perp} = \frac{1}{4}$.

З урахуванням цього вираз (2.5) набуде вигляду

$$G_{\perp}(\omega) = 16 \left| \frac{\epsilon_{\perp}(\omega)}{\epsilon_{\perp}(\omega) + 3\epsilon_m} \right|^2. \quad (2.9)$$

Вводячи поперечне підсилення поля у вираз (2.3) будемо мати наступне співвідношення для відносного підсилення струму

$$j(\omega) = G_{\perp}(\omega) \exp \left\{ \frac{b(\sqrt{G_{\perp}(\omega)} - 1)}{E_0 \sqrt{G_{\perp}(\omega)}} \right\}. \quad (2.10)$$

Визначимо тепер постійну величину b в формулі (2.10). З квантово-механічних уявлень, згідно з [52]

$$b = \frac{8\pi\sqrt{2m}}{3he} \varphi_B^{3/2}, \quad (2.11)$$

де φ_B – потенціальний бар'єр Шоттки.

Підставляючи в (2.11) значення фундаментальних констант будемо мати

$$b = 6,836 \cdot 10^7 \varphi_B^{3/2}, \quad (2.12)$$

де значення φ_B беруться в еВ, а E_0 – в В/см.

2.2 Процеси релаксації

Перейдемо тепер до визначення поперечної ефективної швидкості релаксації. Будемо вважати, що в досліджуваній задачі за аналогією з випадками наночастинок інших форм [50] в ефективну швидкість релаксації, роблять

адитивні внески наступні механізми: об'єм та поверхнева релаксація загасання

Таким чином,

$$\gamma_{\text{eff}}^{\perp} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s^{\perp} + \gamma_{\text{rad}}^{\perp}, \quad (2.13)$$

де $\gamma_{\text{bulk}} = 1/\tau_{\text{bulk}} = \text{const}$, а швидкості поверхневої релаксації та радіаційного загасання визначаються виразами

$$\gamma_s^{\perp} = \frac{\mathcal{L}_{\perp} \text{Re} \sigma_{\perp}}{\epsilon_0 (\epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp} (1 - \epsilon_m))}, \quad (2.14)$$

$$\gamma_{\text{rad}}^{\perp} = \frac{V}{6\pi\epsilon_0} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 \frac{\mathcal{L}_{\perp} \text{Re} \sigma_{\perp}}{\sqrt{\epsilon_m \left(\epsilon^{\infty} + \frac{1 - \mathcal{L}_{\perp}}{\mathcal{L}_{\perp}} \epsilon_m \right)}}. \quad (2.15)$$

В формулах (2.14) і (2.15) c – швидкість світла, R – радіус півсфери, $V = \frac{2\pi}{3} R^3$ – об'єм напівсферичного острівця, ϵ_0 – електрична стала, σ_{\perp} – поперечна компонента провідності. Підставляючи вирази (2.14) і (2.15) у формулу (2.13), будемо мати

$$\gamma_{\text{eff}}^{\perp} = \gamma_{\text{bulk}} + \left\{ \frac{1}{\epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp} (1 + \epsilon_m)} + \frac{V}{6\pi} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 \frac{1}{\sqrt{\epsilon_m \left(\epsilon^{\infty} + \frac{1 + \mathcal{L}_{\perp}}{\mathcal{L}_{\perp}} \epsilon_m \right)}} \right\} \frac{\mathcal{L}_{\perp} \text{Re} \sigma_{\perp}}{\epsilon_0}, \quad (2.16)$$

де дійсна частина провідності визначається так само, як і для сферичної наночастинки [51].

$$\text{Re} \sigma_{\perp} = \text{Re} \sigma_{\text{sph}} = \frac{3\epsilon_0}{2} v_s \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \left\{ 1 - \frac{2v_s}{\omega} \sin \frac{\omega}{v_s} + \frac{2v_s^2}{\omega^2} \left(1 - \cos \frac{\omega}{v_s} \right) \right\}, \quad (2.17)$$

а $\nu_s = V_f / 2R$ – частота індивідуальних осциляцій електронів, V_f – швидкість Фермі.

Підставляючи значення \mathcal{L}_\perp і вираз (2.17) у формулу (2.16), для поперечної ефективної швидкості релаксації будемо остаточно мати

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{eff}}^\perp = \gamma_{\text{bulk}} + \frac{3}{8} \nu_s \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 & \left[\frac{4}{3\epsilon_m + 1} + \frac{V}{6\pi} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 \frac{1}{\sqrt{\epsilon_m (\epsilon^\infty + 3\epsilon_m)}} \right] \times \\ & \times \left[1 - \frac{2\nu_s}{\omega} \sin \frac{\omega}{\nu_s} + \frac{2\nu_s^2}{\omega^2} \left(1 - \cos \frac{\omega}{\nu_s} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.18)$$

2.3 Поперечне підсилення локального електричного поля

Одержимо явну частотну залежність для підсилення локального поля з виразу (2.9). Оскільки поперечна компонента діелектричного тензора

$$\epsilon_\perp = \epsilon'_\perp + i\epsilon''_\perp, \quad (2.19)$$

де

$$\epsilon'_\perp = \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_{\text{eff}}^\perp}; \quad \epsilon''_\perp = \frac{\omega_p^2 \gamma_{\text{eff}}^\perp}{\omega(\omega^2 + \gamma_{\text{eff}}^\perp)}, \quad (2.20)$$

то з формули (2.9) будемо мати

$$\mathcal{G}_\perp(\omega) = 16 \left| \frac{\epsilon'_\perp + i\epsilon''_\perp}{\epsilon'_\perp + 3\epsilon_m + i\epsilon''_\perp} \right|^2, \quad (2.21)$$

або обчислюючи квадрат модуля

$$\mathcal{G}_{\perp}(\omega) = 16 \frac{(\epsilon'_{\perp} + \epsilon''_{\perp} + 3\epsilon_m \epsilon'_{\perp})^2 + 9\epsilon_m^2 \epsilon''_{\perp}{}^2}{[(\epsilon'_{\perp} + 3\epsilon_m)^2 \epsilon''_{\perp}{}^2]}. \quad (2.22)$$

Якщо загасання в металічному острівці мале ($|\epsilon'_{\perp}| \gg \epsilon''_{\perp}$), то

$$\epsilon'_{\perp} = \epsilon_{\perp} = \epsilon^{\infty} - \frac{\omega_s^2}{\omega^2} \quad (2.23)$$

і підсилення локального електричного поля дорівнюватиме

$$\mathcal{G}_{\perp}(\omega) = \left(\frac{4\epsilon_{\perp}(\omega)}{\epsilon_{\perp}(\omega) + 3\epsilon_m} \right)^2. \quad (2.24)$$

2.4 Границі застосовності теорії

Важливою задачею є встановлення граничних ситуацій, коли викладена в попередніх трьох підрозділах теорія є застосовною.

Першим моментом є те, що, взагалі кажучи в загальному випадку закон Фаулера–Нордгейма, має вигляд

$$j = \frac{a}{t^2(y)} E^2 \exp\left\{-\frac{b}{E} \theta(y)\right\}, \quad (2.25)$$

де

$$a = \frac{e^3}{8\pi h \Phi_B}, \quad (2.26)$$

а $t(y)$ і $\theta(y)$ – спеціальні функції (функції Нордгейма), які враховують вплив на емісійний струм ступеня зменшення трикутного потенціального бар'єру за рахунок сил дзеркального зображення. Вказані функції представляють собою функції параметру

$$y = \frac{e\sqrt{eE}}{\Phi_B}, \quad (2.27)$$

який має наступний фізичний зміст – це відносне зменшення висоти бар'єра Шотткі. На практиці (в тому числі і в досліджуваному випадку) без помітних похибок можна вважати, що

$$t(y) = \theta(y) = 1 \quad (2.27)$$

і тому замість складного виразу (2.25) використовується значно простіша формула (2.2).

Другим важливим моментом є врахування форми наноострівця. Як зрозуміло з міркувань, викладених у п. 2.1, наноострівцям різної форми відповідають різні значення факторів деполяризації \mathcal{L}_\perp .

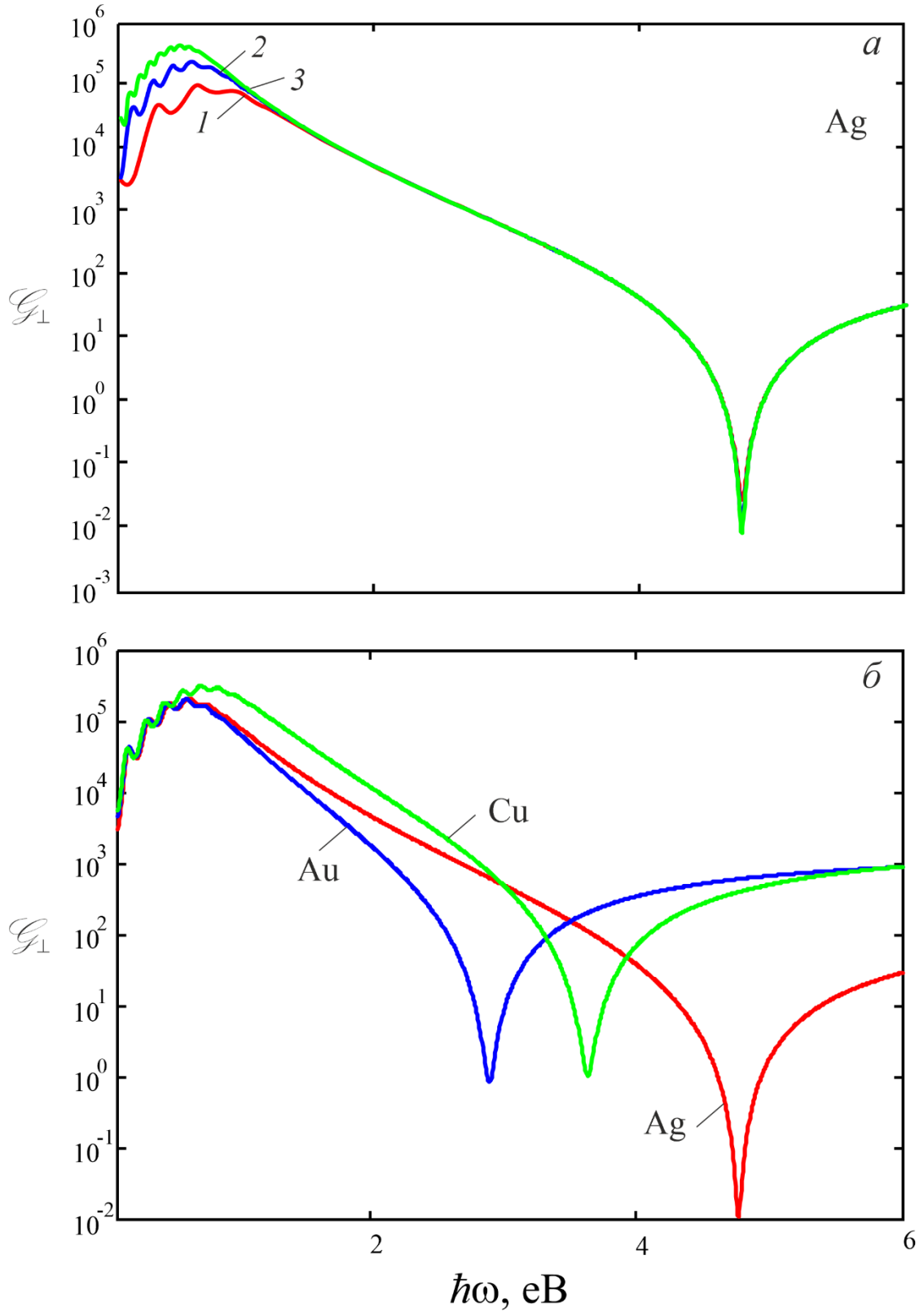
Надалі для проведення чисельних розрахунків будуть використовуватися формули (2.10), (2.22), (2.24) з урахуванням співвідношень (2.12), (2.18), (2.20) і (2.23).

2.4 Результати розрахунків та їх обговорення

Розрахунки підсилення локальних електричних полів та відносного підсилення струму емісії проводилися для острівців різних металів, які знаходяться в різних діелектриках. Параметри матеріалів, необхідних для розрахунків, наведено в табл. 2.1.

Частотні залежності підсилення електричних полів в полі острівців Ag різних розмірів та острівців однакового радіусу але різних металів показані на рис. 2.6. Результати розрахунків вказують на те, що вплив радіусу острівця на підсилення полів є помітним лише в ближній інфрачервоній області спектра де підсилення зростає при збільшенні радіуса острівця. Крім того, в інфрачервоній області як для острівців Ag різного радіусу, так і для острівців різних металів однакового радіусу на кривих $G_{\perp}(\omega)$ помітні дрібномасштабні осциляції. Наявність цих осциляцій пояснюється проявом класичних розмірних ефектів в цьому спектральному діапазоні. Стосовно поведінки $G_{\perp}(\omega)$ в оптичному діапазоні частот треба відмітити його зменшення на два порядки для острівців Ag різного радіусу і на два-чотири порядки для острівців однакового розміру і різних металів. Наявність різних мінімумів (провалів) $G_{\perp}(\omega)$ у фіолетовій смузі видимої області частот для острівців Au та у ближній ультрафіолетовій області в інших випадках пояснюється тим, що на відповідних частотах при $\gamma_{\text{eff}}^{\perp} \rightarrow 0$ $\omega_0 = \omega_p / \sqrt{\epsilon^{\infty}}$ дійсна частина діелектричної функції прямує до нуля.

Оскільки для різних металів ω_p і ϵ^{∞} суттєво відрізняються, то і частоти ω_0 для острівців різних металів також суттєво відрізняються. На рис. 2.7 проводиться порівняння підсилення локальних електричних полів за відсутності та при врахуванні ефектів релаксації. Треба зазначити що відповідні криві якісно відрізняються.



а – наноострівці Ag різного радіусу(1 – $R=10$ нм, 2 – $R=20$ нм, 3 – $R=30$ нм);

б – наноострівці з $R=20$ нм різних металів.

Рисунок 2.6 – Частотні залежності підсилення локальних електричних полів для наноострівців

Так, залежності $G_{\perp}(\omega)$ і $G_{\perp}(\epsilon_m)$ за відсутності загасання мають максимуми при $\omega_{\max} = \omega_p / \sqrt{\epsilon^{\infty} + 3\epsilon_m}$ і при невеликих ϵ_m , які відсутні у випадку, коли загасання враховується. Вказані факти свідчать про те, що яким би малим не було загасання, нехтувати ним не можна, оскільки в області частот $\omega \approx \omega_p / \sqrt{\epsilon^{\infty}}$ справедливим є $|\epsilon'| \approx \epsilon''$. Таким чином стає зрозумілим, що підсилення локальних електричних полів в околі напівсферичних металевих острівців не залежить від електрофізичних властивостей оточуючого діелектрика, а залежить тільки від розміру та матеріалу острівця.

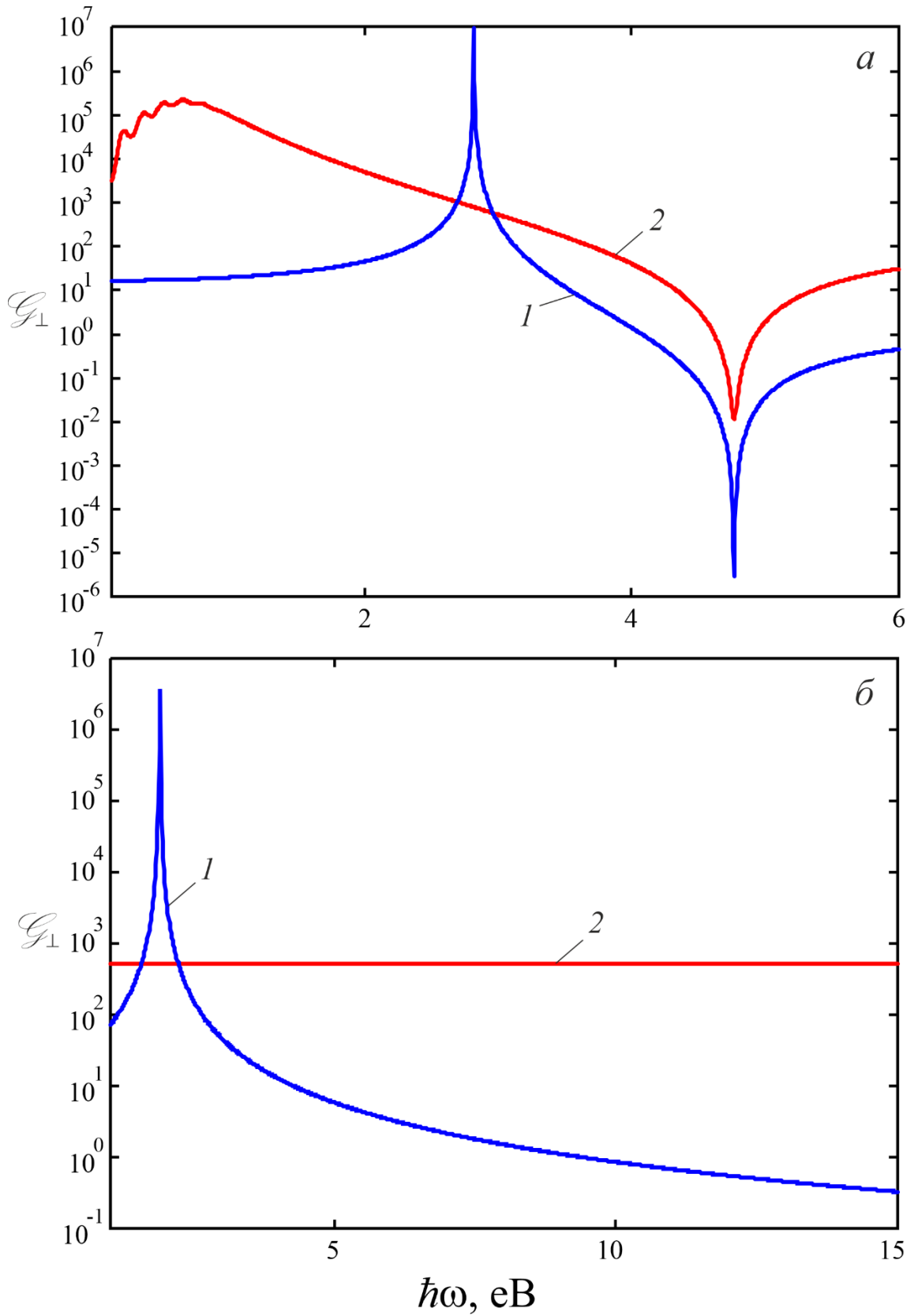
Результати (рис. 2.8 і 2.9) розрахунків відносного підсилення емісійного струму свідчать про якісну подібність кривих відповідним кривим підсилення електричних полів.

Цей графік впливає з того, що в інфрачервоній та видимій областях спектра $\sqrt{G_{\perp}} \gg 1$, а отже $\exp\left\{\frac{b}{E_0} \frac{\sqrt{G_{\perp}} - 1}{\sqrt{G_{\perp}}}\right\} \approx \text{const}$ і

$$\mathbf{j} \sim G_{\perp}. \quad (2.29)$$

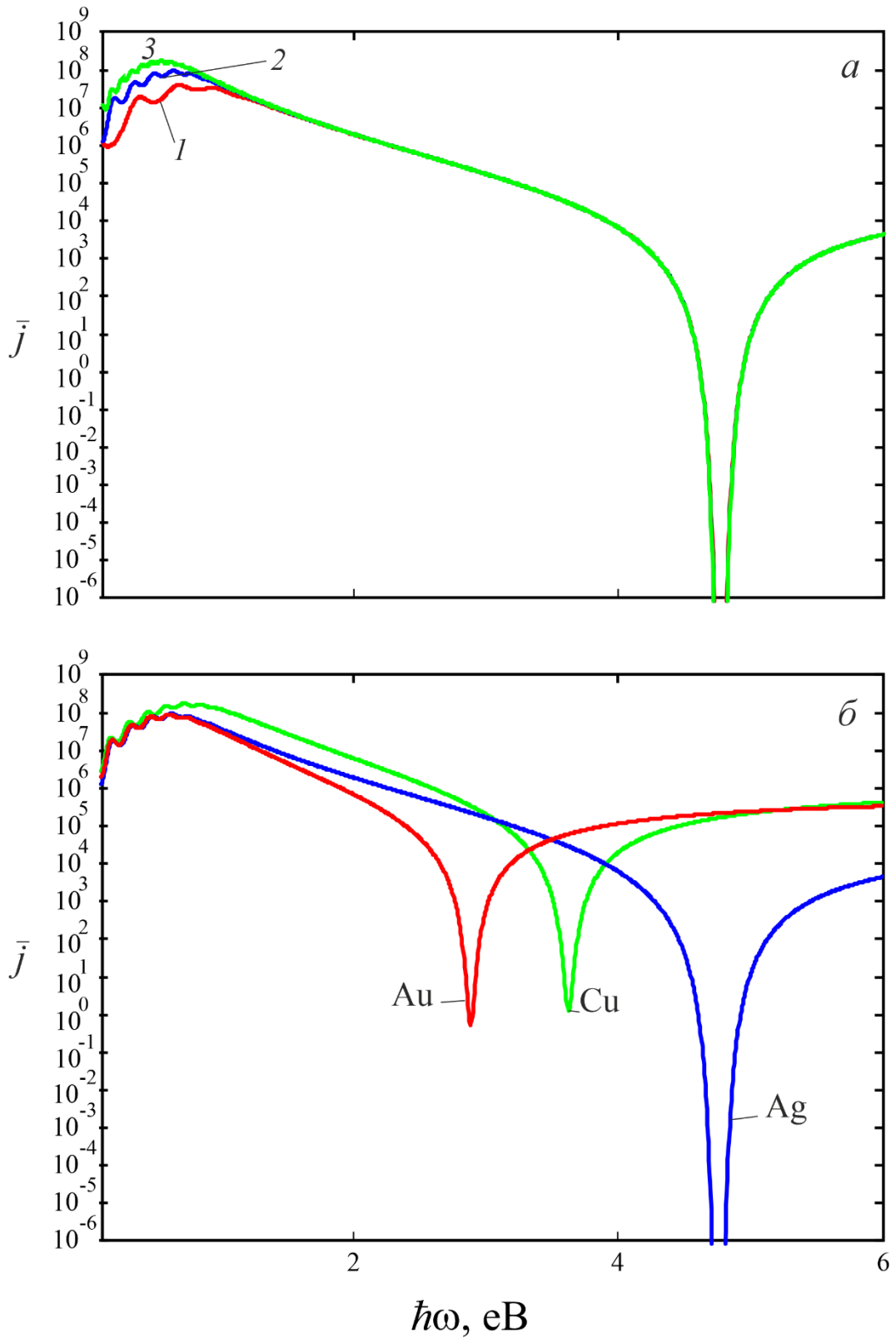
В свою чергу при $\omega \approx \omega_0$ маємо $\sqrt{G_{\perp}} \ll 1$, а отже експонента в рівнянні (2.10) буде вкрай малою і $\mathbf{j}(\omega)$ буде мати різкий мінімум.

Наприкінці обговорення потрібно зазначити, що на отримані результати також не впливають електрофізичні властивості діелектрика підкладки. Цей факт пов'язаний із тим, що плазмонні явища в напівсферичних металевих наноострівцях розглядаються в дипольному наближенні, в якому, згідно роботи [УФЖ-22], діелектрична проникність підкладки у відповідних співвідношеннях відсутня.



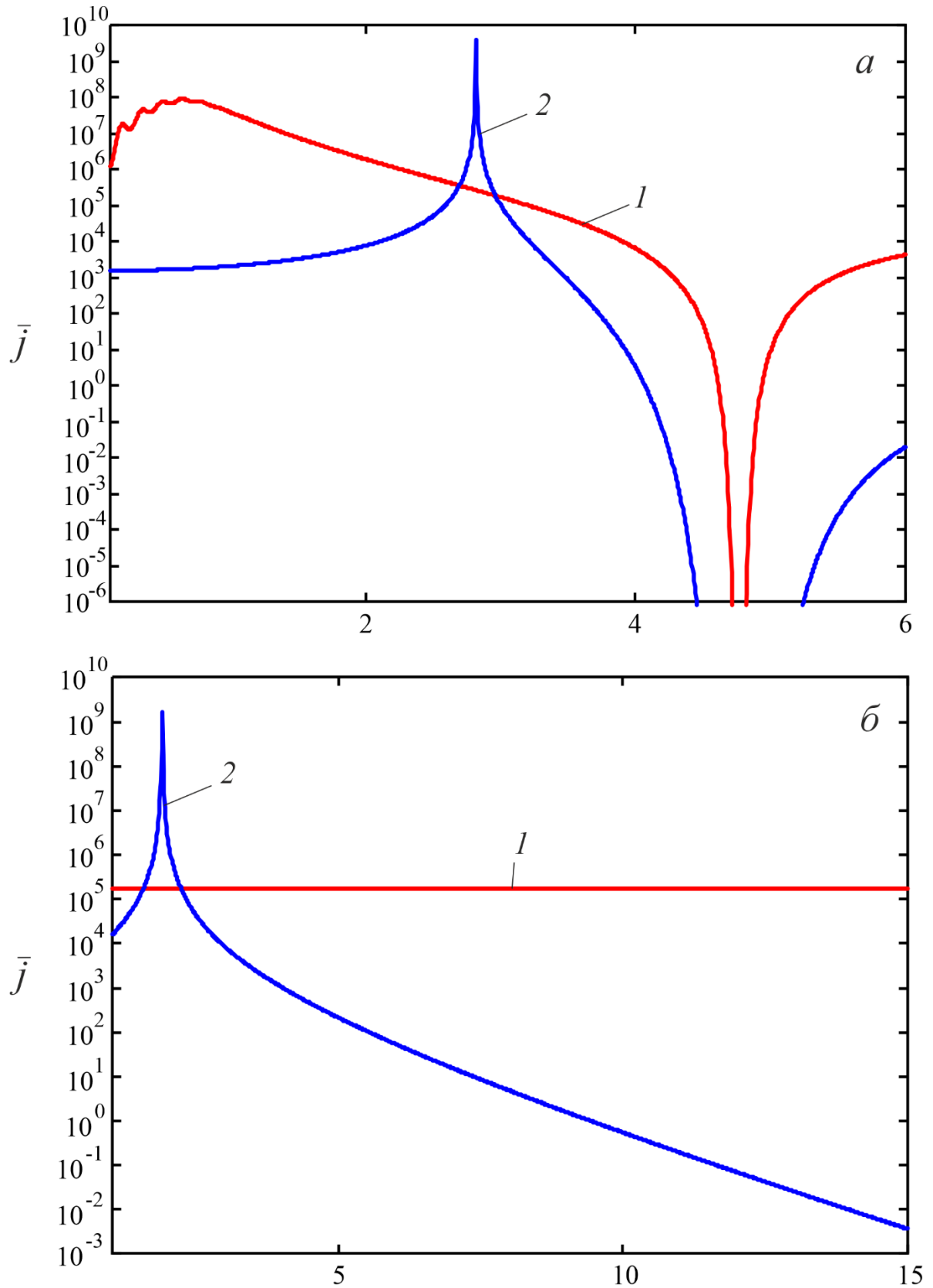
а – $G_{\perp}(\omega)$; б – $G_{\perp}(\epsilon)$.

Рисунок 2.7 – Порівняння за відсутності (криві 1) та за наявності (криві 2) загасання



а – наноострівці Ag різного радіусу(1 – R=10 нм, 2 – R=20 нм, 3 – R=30 нм); б – наноострівці з R=20нм різних металів.

Рисунок 2.8 – Частотні залежності відносного підсилення струму електричних полів для наноострівців



а – $G_{\perp}(\omega)$; б – $G_{\perp}(\epsilon)$.

Рисунок 2.9 – Порівняння за відсутності (криві 1) та за наявності (криві 2) відносного підсилення струму

ВИСНОВКИ

Одержано співвідношення для підсилення локальних електричних полів в околі металевих напівсферичних острівців та відносного підсилення емісійного струму за рахунок збудження дипольних плазмонних резонансів.

Встановлено, що ефективніше локальне електричне поле підсилюють острівці з більшим розміром, проте це має місце лише в інфрачервоному діапазоні спектра, а в інших частотних інтервалах підсилення не залежить від радіусу наноострівців. Інфрачервона область частот також відзначається наявністю дрібномасштабних осциляцій підсилення поля, причиною виникнення яких є прояв класичних розмірних ефектів.

Показано, що коли дійсна та уявна частини діелектричної функції матеріалу острівців є малими величинами одного порядку малості, підсилення полів досягає мінімуму, причому його глибина та спектральне положення визначаються оптичними параметрами матеріалу наноострівця.

Доведено, що при розробці уявлень про оптичні та емісійні явища в металевих напівсферичних острівцях процесами релаксації нехтувати неможна, оскільки це матиме наслідком одержання хибних результатів відносно поведінки підсилення полів та відносного підсилення струму емісії в різних частотних інтервалах.

Продемонстровано якісну подібність відповідних кривих частотних залежностей підсилення полів та відносного підсилення емісійного струму за рахунок плазмонних ефектів у різних частотних інтервалах.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Korgel B. A. Small-angle x-ray-scattering study of silver-nanocrystal disorder-order phase transitions / B. A. Korgel, D. Fitzmaurice // *Physical Review B*. – 1999. – V. 59. – id. 14191.
2. Lin X. M. Formation of Long-Range-Ordered Nanocrystal Superlattices on Silicon Nitride Substrates / X. M. Lin, H. M. Jaeger, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – V. 105. – P. 3353.
3. Murray C. B. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies / C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi // *Annual Review of Materials Science*. – 2000. – V. 30. – P. 545.
4. Terrill R. H. Monolayers in three dimensions: NMR, SAXS, thermal, and electron hopping studies of alkanethiol-stabilized gold clusters / R. H. Terrill, T. A. Postlethwaite, C. Chen, C. Poon, A. Terzis, A. Chen, J. E. Hutchison, M. R. Clark, G. Wignall, J. D. Londono, R. Superfine, M. Falvo Jr., E. T. Samulski, R. W. Murray // *Journal of the American Chemical Society*. – 1995. – V. 117. – P. 12537.
5. Andres R. P. Coulomb staircase at room temperature in a self-assembled molecular nanostructure / R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, R. G. Osifchin // *Science*. – 1996. – V. 273. – P. 1690.
6. Beecher P. Ordered two-dimensional arrays of gold nanoparticles by self-assembly / P. Beecher, A. J. Quinn, E. V. Shevchenko, H. Weller, G. Redmond // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – V. 108. – P. 9564.
7. Heath J. R. Electron transport in monolayer-protected metal nanoclusters / J. R. Heath, C. M. Knobler, D. V. Leff // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – V. 101. – P. 189.
8. Chen S. Size-dependent electrochemistry of gold nanoparticles / S. Chen // *Analytica Chimica Acta*. – 2003. – V. 496. – P. 29.

9. Bethell D. Electrochemical oxidation of thiol-stabilized gold nanoparticles / D. Bethell, M. Brust, D. J. Schiffrin, C. J. Kiely // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1996. – V. 409. – P. 137.

10. Brust M. Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a two-phase liquid–liquid system / M. Brust, D. Bethell, C. J. Kiely, D. J. Schiffrin // *Langmuir*. – 1998. – V. 14. – P. 5425.

11. Musick M. D. Gold nanoparticle-based fiber optic biosensors / M. D. Musick, C. D. Keating, L. A. Lyon, S. L. Botsko, D. J. Peña, W. D. Holliway, T. M. McEvoy, J. N. Richardson, M. J. Natan // *Chemistry of Materials*. – 2000. – V. 12. – P. 2869

12. Snow A. W. Thiol-functionalized gold nanoparticles and their self-assembly / A. W. Snow, M. G. Ancona, W. Kruppa, G. G. Jernigan, E. E. Foos, D. Park // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – V. 12. – P. 1222.

13. Zamborini F. P. Electrochemical size discrimination of gold nanoparticles attached to electrodes / F. P. Zamborini, J. F. Hicks, R. W. Murray // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – V. 122. – P. 4514.

14. Lin X. M. Formation of Long-Range-Ordered Nanocrystal Superlattices on Silicon Nitride Substrates / X. M. Lin H. M. Jaeger C. M. Sorensen K. J. Klabunde // *J. Phys. Chem. B*. – 2001. – V. 105. – No 17. – P. 3353–3357.

15. Heath J. R. Pressure/temperature phase diagrams and superlattices of organically functionalized metal nanocrystal monolayers: the influence of particle size, size distribution, and surface passivant / J. R. Heath, C. M. Knobler, D. V. Leff // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – V. 101. – P. 189–197.

16. Brust M. Self-assembled gold nanoparticle thin films with nonmetallic optical and electronic properties / M. Brust, D. Bethell, C. J. Kiely, D. J. Schiffrin // *Langmuir*. – 1998. – V. 14. – P. 5425–5429.

17. Musick M. D. Metal films prepared by stepwise assembly. 2. Construction and characterization of colloidal Au and Ag multilayers / M. D. Musick, C. D. Keating, L. A. Lyon, S. L. Botsko, D. J. Peña, W. D. Holliway, T. M. McEvoy, J. N. Richardson, M. J. Natan // *Chemistry of Materials*. – 2000. – V. 12. – P. 2869–2881.

18.Snow A. W. Thiol-functionalized gold nanoparticles and their self-assembly / A. W. Snow, M. G. Ancona, W. Kruppa, G. G. Jernigan, E. E. Foos, D. Park // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – V. 12. – P. 1222–1230.

19.Templeton A. C. Controlled and reversible formation of nanoparticle aggregates and films using Cu^{2+} -carboxylate chemistry / A. C. Templeton, F. P. Zamborini, W. P. Wuelfing, R. W. Murray // *Langmuir*. – 2000. – V. 16. – P. 6682–6688.

20.Almog I. F. The Lorentz Oscillator and its Applications : навч. посібник / I. F. Almog, M. S. Bradley, V. Bulovic. – 2011.

21.Mandal S. K. Effect of particle shape distribution on the surface plasmon resonance of Ag– SiO_2 nanocomposite thin films / S. K. Mandal, R. K. Roy, A. K. Pal // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2003. – V. 36. – P. 261.

22.Lamarre J.-M. Propriétés optiques linéaires et non-linéaires de nanocomposites métal-diélectrique anisotropes : дис. ... д-ра філософії / J.-M. Lamarre. – Montréal : Polytechnique Montréal, 2008.

23.Barrow S. J. Surface plasmon resonances in strongly coupled gold nanosphere chains from monomer to hexamer / S. J. Barrow, A. M. Funston, D. E. Gómez, T. J. Davis, P. Mulvaney // *Nano Letters*. – 2011. – V. 11. – P. 4180–4187.

24.De Sio L. Active plasmonic nanomaterials : монографія / L. De Sio. – Boca Raton : CRC Press, 2015.

25.Lüth H. Solid surfaces, interfaces and thin films : монографія / H. Lüth. – Berlin : Springer, 2001. – 624 p.

26.Marton J. P. Optical properties of aggregated metal systems. I. Theory / J. P. Marton, J. R. Lemon // *Physical Review B*. – 1971. – V. 4. – P. 271–280.

27.Maxwell-Garnett J. Colours in metal glasses and in metallic films / J. C. Maxwell-Garnett, J. Larmor // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A*. – 1904. – V. 203. – P. 385–420.

28.Bruggeman D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen / D. A. G. Bruggeman // *Annalen der Physik*. – 1935. – V. 416. – P. 636–664.

29. Xu G. Wavelength tuning of surface plasmon resonance using dielectric layers on silver island films / G. Xu, M. Tazawa, P. Jin, S. Nakao, K. Yoshimura // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 82. – P. 3811–3813.
30. Xu G. Surface plasmon resonance of sputtered Ag films: substrate and mass thickness dependence / G. Xu, M. Tazawa, P. Jin, S. Nakao // *Applied Physics A*. – 2005. – V. 80. – P. 1535–1540.
31. Vieaud J. Effective medium description of plasmonic couplings in disordered polymer and gold nanoparticle composites / J. Vieaud, O. Merchiers, M. Rajaoarivelo, M. Warenghem, Y. Borensztein, V. Ponsinet, A. Aradian // *Thin Solid Films*. – 2016. – V. 603. – P. 452–464.
32. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen / G. Mie // *Annalen der Physik*. – 1908. – V. 330. – P. 377–445.
33. Ritchie R. H. Plasma losses by fast electrons in thin films / R. H. Ritchie // *Physical Review*. – 1957. – V. 106. – P. 874.
34. Maier S. A. Plasmonics: fundamentals and applications : монографія / S. A. Maier. – Berlin : Springer, 2007. – 223 p.
35. Enoch S. Plasmonics: from basics to advanced topics : монографія / S. Enoch, N. Bonod. – Berlin : Springer, 2012. – 312 p.
36. Yaghjian A. D. Electric dyadic Green's functions in the source region / A. D. Yaghjian // *Proceedings of the IEEE*. – 1980. – V. 68. – P. 248.
37. Bohren C. F. Absorption and scattering of light by small particles / C. F. Bohren, D. R. Huffman // John Wiley & Sons. – 1998.
38. Roy R. K. Effect of interfacial alloying on the surface plasmon resonance of nanocrystalline Au–Ag multilayer thin films / R. K. Roy, S. K. Mandal, A. K. Pal // *The European Physical Journal B*. – 2003. – V. 33. – P. 109–114.
39. West P. R. Searching for better plasmonic materials / P. R. West, S. Ishii, G. V. Naik, N. K. Emani, V. M. Shalaev, A. Boltasseva // *Laser & Photonics Reviews*. – 2010. – V. 4. – P. 795–808.
40. Patsalas P. Optical properties and plasmonic performance of titanium nitride / P. Patsalas, N. Kalfagiannis, S. Kassavetis // *Materials*. – 2015. – V. 8. – P. 3128–3154.

- 41.Reinholdt A. Structural, compositional, optical and colorimetric characterization of tin nanoparticles / A. Reinholdt, R. Pecenka, A. Pinchuk, S. Runte, A. L. Stepanov, T. E. Weirich, U. Kreibig // *The European Physical Journal D.* – 2004. – V. 31. – P. 69–76.
- 42.Li Z. Touching gold nanoparticle chain based plasmonic antenna arrays and optical metamaterials / Z. Li, S. Butun, K. Aydin // *ACS Photonics.* – 2014. – V. 1. – P. 228–234.
- 43.Atay T. Strongly interacting plasmon nanoparticle pairs: from dipole–dipole interaction to conductively coupled regime / T. Atay, J.-H. Song, A. V. Nurmikko // *Nano Letters.* – 2004. – V. 4. – P. 1627–1631.
- 44.Sun G. Comparative study of field enhancement between isolated and coupled metal nanoparticles: an analytical approach / G. Sun, J. B. Khurgin // *Applied Physics Letters.* – 2010. – V. 97. – id. 263110.
- 45.Baida H. Quantitative determination of the size dependence of surface plasmon resonance damping in single Ag–SiO₂ nanoparticles / H. Baida, P. Billaud, M. Marhaba et al. // *Nano Letters.* – 2009. – V. 9. – P. 3463–3469.
- 46.McFarland A. D. Single silver nanoparticles as real-time optical sensors with zeptomole sensitivity / A. D. McFarland, R. P. Van Duyne // *Nano Letters.* – 2003. – V. 3. – P. 1057–1062.
- 47.Kreibig U. Optical properties of many-particle systems / U. Kreibig, M. Quinten, D. Schoenauer // *Physica Scripta.* – 1986. – T13. – P. 84–92.
- 48.Smith G. B. Metal-in-metal localized surface plasmon resonance / G. B. Smith, A. A. Earp // *Nanotechnology.* – 2009. – V. 21. – id. 015203.
- 49.Hövel M. Dielectric properties of ultrathin metal films around the percolation threshold / M. Hövel, B. Gompf, M. Dressel // *Physical Review B.* – 2010. – V. 81. – id. 035402.
- 50.Коротун А. В. Поляризованість металевої напівсфери на діелектричній підкладці / А. В. Коротун // *Український фізичний журнал.* – 2022. – Т. 67. – № 12. – С. 858–868.

51. Grigorchuk N. I. Optical and transport properties of spheroidal metal nanoparticles with account for the surface effect / N. I. Grigorchuk, P. M. Tomchuk // *Physical Review B*. – 2011. – V. 84. – id. 085448.

52. Fowler R. H. Electron emission in intense electric fields / R. H. Fowler, L. Nordheim // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*. – 1928. – V. 119. – P. 173–181.