

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет інформаційної безпеки та електронних комунікацій
(повне найменування факультету)

Кафедра інформаційної безпеки та наноелектроніки
(повне найменування кафедри)

Пояснювальна записка

до дипломного проекту (роботи)

магістр

(ступінь вищої освіти)

на тему Вплив збудження плазмонного резонансу на поверхні сферичних металевих наночастинок на їх фотокаталітичну активність

(назва теми)

Виконав(ла): студент(ка) ІІ курсу,
групи БК-313м
Спеціальності 176 Мікро- та
наносистемна техніка

(код і найменування спеціальності)

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

РОМАНОВ О.Ю.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

Керівник КОРОТУН А.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

«___» _____ 2024 року

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

РОМАНОВА Олександра Юрійовича

(ПРИЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

1. Тема проєкту (роботи) Вплив збудження плазмонного резонансу на поверхні сферичних металевих наночастинок на їх фотокаталітичну активність

The effect of excitation of plasmon resonance on the surface of spherical metal nanoparticles on their photocatalytic activity

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

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

затверджені наказом закладу вищої освіти від «05» грудня 2024 року №507

2. Строк подання студентом проєкту (роботи) 10.12.2024

3. Вихідні дані до проєкту (роботи) металеві частинки, параметри частинок і оточуючого середовища

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

Плазмохімічні властивості сферичних металевих наночастинок

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

Презентація доповіді (в MS PowerPoint), 10 слайдів.

6. Консультанти розділів проєкту (роботи)

| Розділ | ПРИЗВИЩЕ, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата | |
|---------------|---|----------------|---------------------------|
| | | завдання видав | прийняв виконане завдання |
| 1 – 2 | КОРОТУН А.В., завідувач кафедри ІБтаН | 02.09.2024 | 05.12.2024 |
| Нормоконтроль | КОРОЛЬКОВ Р. Ю., доцент кафедри ІБтаН | | 09.12.2024 |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

7. Дата видачі завдання «02» вересня 2024 року.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

| № з/п | Назва етапів дипломного проєкту (роботи) | Строк виконання етапів проєкту (роботи) | Примітка |
|-------|--|---|----------|
| 1. | Збір та аналіз інформації про вплив збудження плазмонного резонансу на каталітичну активність наночастинок | 02.09.24 – 16.09.24 | виконано |
| 2. | Систематизація літературних даних | 17.09.24 – 23.09.24 | виконано |
| 3. | Складання і затвердження наукового завдання | 24.09.24 – 29.09.24 | виконано |
| 4. | Формування та уточнення наукового завдання | 30.09.24 – 05.10.24 | виконано |
| 5. | Одержання частотних залежностей фотокаталітичної активності сферичних металевих наночастинок | 06.10.24 – 15.10.24 | виконано |
| 6. | Складання процедури розрахунку | 16.10.24 – 31.10.24 | виконано |
| 7. | Одержання чисельних розрахунків та їх аналіз | 01.11.24 – 13.11.24 | виконано |
| 8. | Оформлення графічної частини | 14.11.24 – 19.11.24 | виконано |
| 9. | Оформлення ПЗ | 20.11.24 – 30.11.24 | виконано |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

Студент(ка)

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

Керівник проєкту (роботи)

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

АНОТАЦІЯ

Пояснювальна записка до магістерської роботи: 61 с., 4 табл., 17 рис., 71 джерело.

АКТИВНІСТЬ, ДІЕЛЕКТРИЧНА ФУНКЦІЯ, ЕФЕКТИВНІСТЬ ПОГЛИНАННЯ, КОЕФІЦІЄНТ ПОГЛИНАННЯ, НАНОЧАСТИНКА-КАТАЛІЗАТОР, ПАРАМЕТР ФАУЛЕРА

Мета роботи: дослідження частотних залежностей характеристик плазмонних наночастинок-каталізаторів.

Об'єкт та предмет дослідження: об'єктом дослідження є металеві наночастинок-каталізатори; предметом дослідження є їх активності.

Методи дослідження: розрахунково-аналітичний.

Результати: результатом дослідження є аналітичні вирази для коефіцієнта поглинання та активності наночастинок-каталізаторів.

Рекомендації щодо впровадження: робота носить фундаментальний характер, проте деякі її результати можуть бути використані в такій прикладній галузі як плазмонний фотокаталіз.

Практична цінність: досліджено вплив розміру і матеріалу наночастинок на їх плазмохімічні характеристики.

ABSTRACT

Explanatory note to the master's thesis: 61 p., 4 table, 17 figure, 71 sources.

ACTIVITY, DIELECTRIC FUNCTION, ABSORPTION EFFICIENCY, ABSORPTION COEFFICIENT, NANOPARTICLE-CATALYST, FOWLER PARAMETER

The purpose of the work: study of frequency dependences of the characteristics of plasmonic catalyst nanoparticles.

Object and subject of research: the object of research is metal nanoparticles-catalysts; the subject of research is their activities.

Research methods: computational and analytical.

Results: the result of the study is analytical expressions for the absorption coefficient and activity of nanoparticle catalysts.

Recommendations for implementation: the work is fundamental in nature, but some of its results can be used in such an applied field as plasmonic photocatalysis..

Practical value: the influence of the size and material of nanoparticles on their plasma-chemical characteristics was investigated.

ЗМІСТ

| | С. |
|--|----|
| Вступ. | 7 |
| 1 Принципи плазмонного фотокаталізу. | 9 |
| 1.1 Механізм збудження плазмонного резонансу на поверхні сферичних металевих наночастинок. | 9 |
| 1.2 Молекулярні механізми перетворення енергії на поверхні металевих наночасток-каталізаторів. | 13 |
| 1.3 Утворення гарячих електронів та їх роль у прискоренні хімічних реакцій. | 17 |
| 1.3.1 Генерація гарячих електронів. | 17 |
| 1.3.2 Механізм збуджених гарячих електронів. | 21 |
| 1.3.3 Релаксація гарячих електронів. | 24 |
| 1.4 Ефективність перетворення падаючих фотонів на електрони. | 26 |
| 1.5 Фотокаталітичні реакції керовані поверхневими плазмонами та збудженням гарячих електронів. | 30 |
| 2 Моделювання плазмохімічних процесів в металевих наночастинок-каталізаторах. | 34 |
| 2.1 Основні співвідношення. | 34 |
| 2.2 Результати розрахунків та їх обговорення. | 39 |
| Висновки. | 53 |
| Перелік джерел посилання. | 54 |

ВСТУП

Взаємодія падаючого світла з вільними електронами, розподіленими по поверхні металу, яка призводить до колективних коливань вільних електронів, може збудити поверхневий плазмонний резонанс. Поверхневі плаزمони (ПП) можуть породжувати електричні поля, локалізовані в дуже малому модовому об'ємі, що призводить до підсилення падаючого світла ближній зоні. Резонансні частоти ПП можна регулювати, змінюючи форму та розмір металевих наноструктур. Таким чином, ПП забезпечують перспективний підхід до гнучкого маніпулювання світлом у субхвильовому масштабі. Існують різні метали, які зазвичай використовуються для плазмоніки, такі як Au, Ag, Cu, Al та інші. Серед усіх плазмонних металів Ag є оптимальним вибором через найвищий коефіцієнт якості у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах довжин хвиль, що пояснюється його найменшими втратами. Залежно від того, поширюються вони чи ні, ПП діляться на два типи: поверхневі плазмон-поляритони (ППП) і локалізовані поверхневі плазмонні резонанси (ППР). Застосування ПП було розширено на широке коло важливих областей, таких як наномедицина [1], плазмонна фотовольтаїка [2], оптична сенсорика [3], каталіз [4], поверхнево-підсилене комбінаційне розсіювання світла (SERS) [5], нелінійна оптика [6] та інші.

Як фотокаталізатори плазмонні наночастинки можуть ефективно використовувати сонячну енергію та керувати фотохімічними реакціями. Прийнято вважати, що плазмонне підсилення відбувається за трьома шляхами: гарячий носій (електронно-діркові пари), підсилення електромагнітного поля та фототермічний ефект. Оскільки більшість фотохімічних реакцій, що вивчаються у фотокаталізі, є окислювально-відновними реакціями, має бути присутнім перенесення заряду. Отже, гарячі носії мають відігравати головну роль у протіканні фотохімічних окисно-відновних реакцій.

Використання гарячих плазмонних носіїв для управління хімічними реакціями стало популярною темою в плазмонному фотокаталізі. Проте, повний опис основного механізму перенесення гарячого носія у фотохімічних процесах залишається важкодоступним, особливо для тих випадків, які пов'язані з гарячими дірками. Фотоелектрохімія дозволяє локалізувати гарячі дірки на фотоанодах та гарячі електрони на фотокатодах та, таким чином, пропонує підхід до роздільного дослідження динаміки діркового перенесення та динаміки перенесення електронів.

1 ПРИНЦИПИ ПЛАЗМОННОГО ФОТОКАТАЛІЗУ

1.1 Механізм збудження плазмонного резонансу на поверхні сферичних металевих наночастинок

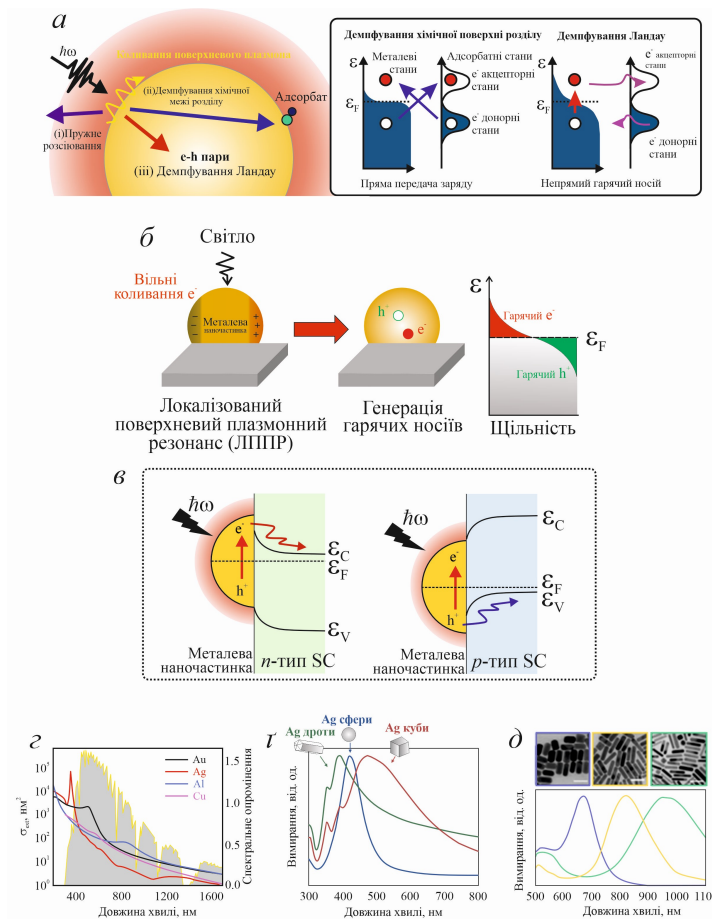
У взаємодіях між світлом і речовиною поверхневі плаزمони (ПП), що є когерентними коливаннями електронів на межі розділу метал-діелектрик, є важливим фактором посилення генерації гарячих носіїв [7]. У загальному випадку поверхневі плаزمони можуть зазнавати чотирьох релаксаційних процесів і розсіювати свою енергію (рис. 1.1, *a*): радіаційне розсіювання з тією ж енергією, що і падаюче світло (пружне розсіювання), при якому вихідна енергія фотона зберігається і світло перевипромінюється зі зміненим напрямком; при розпаді ПП поглинання фотонів збуджує носій, що збудився, який безпосередньо переходить в адсорбовані стани (демпфування на хімічній межі), поверхневе розсіювання і демпфування Ландау, при якому утворюються нетермалізовані електронно-діркові пари, і ці гарячі носії піддаються перерозподілу енергії шляхом внутрішнього електрон-електронного розсіювання. На правій врізці показано енергетичну діаграму прямого переходу заряду через демпфування хімічної межі розділу (ліворуч) та непрямого перенесення гарячого носія крізь межу розділу через загасання Ландау (праворуч) при поверхневому плазмовому розпаді. У цей момент не випромінюючі заряди можуть переходити в адсорбовані стани, де високоенергетичні гарячі електрони (або гарячі дірки) переносяться крізь межу поділу донорних станів (або акцепторних станів). Нарешті, для теплової рівноваги плазмон-індукована енергія розсіюється на фонах, що призводить до нагрівання ґратки в металі [8, 9]. Зокрема, металеві наночастинки ППР можуть ще збільшувати популяцію гарячих електронів, здійснюючи когерентні коливання вільних електронів, які резонують з певною довжиною хвилі, яка називається локалізованим поверхневим плазмонним резонансом (ППР) (рис. 1.1, *b*).

Енергія колективних коливань вільних електронів може передаватися носіям в основному стані, що призводить до утворення додаткових гарячих електронів, відомого як процес загасання Ландау [10]. Однак надшвидка термалізація гарячих електронів за рахунок розсіювання електронів на фонах відбувається всього за кілька пікосекунд і перешкоджає їх корисному застосуванню. У цьому відношенні перехід Шоттки метал-напівпровідник є репрезентативною стратегією для збирання гарячих носіїв до втрати їхньої енергії (рис. 1.1, в). У той же час, сильна взаємодія між світлом та поверхневими плазмонами також призводить до утримання падаючого світла на металевій поверхні, викликаючи посилення полів в околі металевих наночастинок, тому вони можуть відігравати роль світлової антени. Положення локалізованого поверхневого плазмонного резонансу металевих наночастинок можна варіювати, змінюючи їх склад, розмір, форму та діелектричне середовище, що означає, що можна націлюватися на бажану довжину хвилі (частоту). У 1908 г. Густав Мі розробив загальну теорію для передбачення оптичного відгуку сферичних металевих наночастинок, зважених у розчині шляхом розв'язання рівняння Максвелла [11]. Переріз екстинкції (C_{ext}) металевих наночастинок, який визначається як сума перерізів поглинання та розсіювання, можна подати у вигляді

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}, \quad (1.1)$$

де R – радіус наночастинок, ϵ_m – діелектрична проникність навколишнього середовища, λ – довжина хвилі падаючого світла, ϵ_1 та ϵ_2 – дійсна частина та уявна частина комплексної діелектричної функції металу відповідно. Припускаючи, що інші параметри (тобто розмір наночастинок, довжина хвилі збудження, оточуюче середовище) фіксовані, взаємодія наночастинок металів зі світлом значною мірою залежить від діелектричної функції

наночастинок металів. На рис. 1.1, *з* показано передбачені спектри перерізу екстинкції сферичних металевих наночастинок різних металів залежно від довжини хвилі на основі теорії Мі [12]. Враховуючи дійсну та уявну частини діелектричної функції металу, які корелюють з поглинанням та оптичним демпфуванням відповідно, для частинок Ag маємо найбільший переріз екстинкції на резонансній довжині хвилі, за ними йдуть наночастинки Au, Cu та Al у видимому спектрі світла. Що стосується залежності положення піку локалізованого поверхневого плазмонного резонансу від матеріалів, то поверхневий плазмонний резонанс виникає на довжині хвилі, де виконується умова Фреліха ($\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_m$), а переріз екстинкції досягає максимуму. Крім того, встановлено, що довжина резонансної хвилі чутлива до форми плазмонних металевих наночастинок, як показано на рис. 1.1, *г* [13]. Оскільки відновлююча сила поверхневого плазмону пов'язана з накопиченими зарядами на поверхні, зміна геометрії має наслідком зміну резонансу частоту, індукуювання уповільнення фази електричного поля або генерацію множинних поляризаційних мод [14]. Крім того, змінюючи розмір наночастинок, можна також маніпулювати резонансним плазмонним відгуком (рис. 1.1, *д*) шляхом зміни швидкості демпфування локалізованого поверхневого плазмонного резонансу при поверхневому або мультиполярному ефекті [15].



a – схема, що показує три механізми релаксації поверхневих плазмонів на плазмонному металі за допомогою пружного розсіювання, демпфування на хімічній межі розділу та демпфування Ландау; *б* – схематичне зображення генерації гарячого носія на металевій наночастинці за допомогою локалізованого поверхневого плазмонного резонансу; *в* – енергетичні діаграми метал- напівпровідникових перехідних структур Шоттки для вилучення гарячих електронів (ліворуч) та гарячих дірок (праворуч); *г* – розрахункові перерізи екстинкції металевих сферичних наночастинок (Au, Ag, Al та Cu) з довжиною хвилі 50 нм у повітрі (сірою областю позначений спектр сонячного випромінювання); *д* – нормалізовані спектри екстинкції для наночастинок Ag різної форми (нанодроту, сфери, куби); *д* – типові виміряні спектри екстинкції золотих наностержнів з різними співвідношеннями сторін.

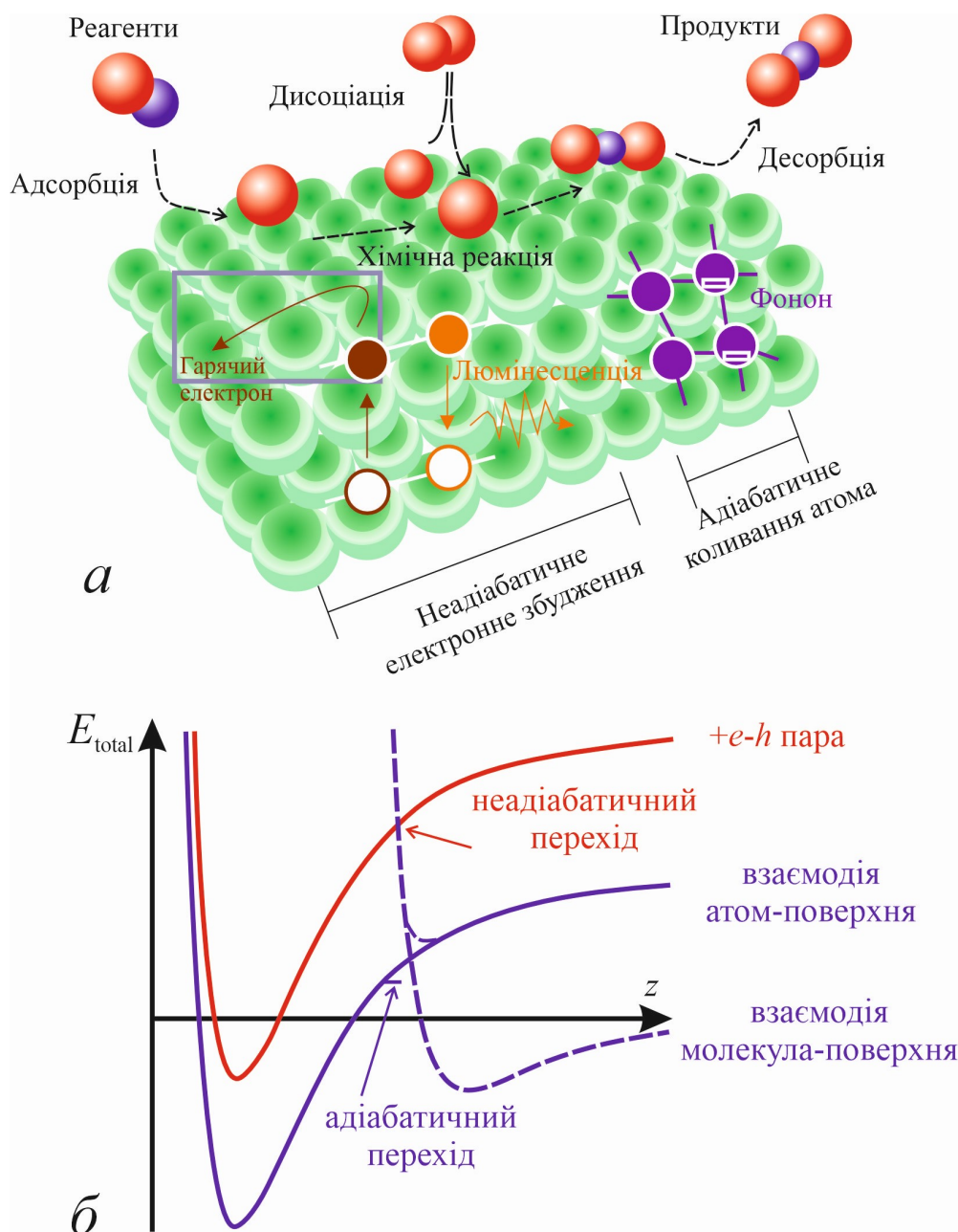
Рисунок 1.1 – Особливості збудження світлом плазмонних резонансів на поверхні металеві наночастинки

1.2 Молекулярні механізми перетворення енергії на поверхні металевих наночасток-каталізаторів

Фундаментальне розуміння молекулярних механізмів перетворення енергії та явищ дисипації на межах розділу тверде тіло / газ чи тверда рідина є важливою проблемою у дослідженнях гетерогенного каталізу [16]. У зв'язку з цим демонстрація перенесення електронів на межі розділу метал-оксид під час поверхневих хімічних реакцій має велике значення в хімії поверхні [17]. При поглинанні зовнішньої енергії на поверхні металу (при поглинанні фотонів), механічних взаємодіях або екзотермічних каталітичних реакціях дисипація енергії на межах розділу та поверхнях опосередкована збудженням елементарних процесів, включаючи адіабатичні атомні коливання та неадіабатичне електронне збудження [18]. З'ясування процесів перенесення молекулярної енергії на поверхні металевих каталізаторів є складним завданням, оскільки енергія розсіюється при неадіабатичному електронному збудженні (фемтосекунди) або адіабатичних коливаннях ґратки (пікосекунди). Різні механізми перетворення енергії на металевих поверхнях після поглинання цієї зовнішньої енергії включають неадіабатичні процеси (наприклад, збудження електронно-діркових пар, екзоемісію та хемілюмінесценцію) та фонони шляхом адіабатичної дисипації [19], як показано на рис. 1.2, *a*. Електронне збудження в екзотермічних каталітичних реакціях (наприклад, атомна та молекулярна адсорбція, дисоціативна хемосорбція і каталітичні реакції між різними хімічними речовинами) або поглинання фотонів на поверхні металів призводить до потоку енергійних електронів з енергією 1-3 еВ. Тут металева підкладка складається з двох поглиначів тепла: іонних ядер (ґратки) та навколишнього електронного газу [20]. Отже, коли хімічна енергія перетворюється на потік електронів у короткому (у фемтосекундах) масштабі часу до того, як атомні коливання адіабатично розсіють енергію (у пікосекундах), через значно меншу

теплоємність електронів передача енергії на поверхню металу породжує високоенергетичні електрони, що знаходяться у тепловій рівновазі з поверхневими атомами металу які називають "гарячими електронами" [21].

Таким чином, виявлення потоку гарячих електронів при молекулярних процесах та вивчення його ролі в каталітичних реакціях були основними проблемами в науці про поверхню. У низці досліджень було виявлено електронні збудження, що виникають при хімічних реакціях на металевих поверхнях, та вплив гарячих електронів на атомні процеси [22]. Розглянемо недавні дослідження щодо виявлення гарячих електронів у реальному часі та кореляції між гарячими електронами та реакційною здатністю або селективністю на поверхнях каталізаторів. Ця тема пов'язана з фундаментальними аспектами перетворення та дисипації енергії і може вплинути на області каталізу, фотокаталізу та перетворення у відновлюваних джерел енергії [23]. У квантовій теорії пряма передача енергії фононам називається адіабатичним процесом, для якого справедливе наближення Борна-Оппенгеймера. Це наближення засноване на тому факті, що електрони рухаються в набагато більш короткому масштабі часу, ніж ядра, через значну різницю в масі [24]; Тому електронними переходами, зумовленими рухом ядер, нехтують (тобто. передбачається, що електрони йдуть за рухом ядра безпосередньо) [25]. Коли цей класичний опис справедливий, тобто кінетична енергія газу, що падає, набагато більша енергії фононів, перенесення енергії фононам можна вважати непружним розсіюванням (або зіткненням) двох частинок: одна — атом або молекула газу, а інша — поверхневий атом. Однак існують експерименти, які переконливо доводять, що наближення Борна-Оппенгеймера порушується у випадках взаємодії газу з поверхнею, викликаючи різні неадіабатичні процеси [26]. Тут показані одновимірні криві потенційної енергії для адіабатичних та неадіабатичних процесів взаємодії молекули газу з металевою поверхнею (рис. 1.2, б).



a – схема основних механізмів перетворення та дисипації енергії при поверхневих хімічних реакціях, що включають процеси збудження неадіабатичних електронно-діркових пар, хемілюмінесценцію та фононні коливання;

б – одновимірні криві потенційної енергії, що становлять адіабатичний та неадіабатичний перехідний процес при дисоціативній адсорбції молекули реагенту на поверхні металу.

Рисунок 1.2 – До пояснення процесів перетворення та дисипації енергії

Такі криві потенційної енергії широко використовуються при дослідженні неадіабатичних явищ, що виникають в результаті реакцій перенесення заряду між газовими реагентами з електровід'ємностями, що сильно розрізняються [27]. Ці криві можуть бути використані для опису дисоціативної хемосорбції двоатомних молекул на металевих поверхнях [28]. Молекула газового реагенту наближається до поверхневого атома металу, так що молекулярна взаємодія представлена кривими потенційної енергії основного стану до та після перенесення енергії. Як показано на рис. 1.2, б, хімічна реакція може протікати адіабатично та неадіабатично. У наближенні Борна-Оппенгеймера дисоціативна адсорбція відбувається адіабатично, слідуючи кривим потенційної енергії (синя лінія); інакше кажучи, хімічний обмін енергією відбувається через фонони. З іншого боку, у неадіабатичному випадку перехід у новий стан відбувається на перетині кривих потенційної енергії з одним із збуджених станів після перенесення заряду та призводить до створення електронно-діркової пари (червона лінія). Релаксація однієї електронно-діркової пари відбувається у масштабі часу від фемтосекунди до пікосекунд, та її середній вільний пробіг становить близько десятків нанометрів [29, 30]. Через незайнятий рівень атомної спорідненості на поверхні металу подальша релаксація в основний стан може відбуватися шляхом випромінювання фотона (хемілюмінесценція) або екзоелектрона (збудженого електрона у вакуум) з високоекзотермічних поверхневих адсорбційних станів на лужних металах з різними газами (наприклад, Cl_2 , N_2O [31]. Крім того, для виявлення хімічно індукованих екзоелектронів або фотонів з поверхні металу кінетична енергія збудженого електрона повинна мати більшу енергію, ніж робота виходу металу, яка обмежена випадком адсорбції електронегативної молекули на металевій поверхні з низькою роботою [32]. Таким чином, для поверхневих хімічних процесів, з точки зору мікроскопічної моделі, переважають неадіабатичні процеси для систем, у яких молекули з високим спином електронів взаємодіють з металами з малою

ядерною масою, та молекул з негативними електронами, так що часова шкала перенесення заряду стає порівнянною з молекулярним рухом [33].

1.3 Утворення гарячих електронів та їх роль у прискоренні хімічних реакцій

ПП мають два результати для поверхневих або приповерхневих вільних електронів, що збуджуються в металі: радіаційний розпад із випромінюванням фотонів або безвипромінювальний розпад із збудженням гарячих електронів. У минулому безвипромінювальний розпад зазвичай вважався не вигідним, доки не було відкрито збудження гарячих електронів. Гарячі електрони можуть бути введені в зони провідності напівпровідника через бар'єр Шоттка, що використовується для різних застосувань [34]. У цьому розділі систематично описуються базові знання про плазмонні гарячі електрони з особливою увагою до принципу генерації, процесу релаксації, ймовірності інжекції та інших.

1.3.1 Генерація гарячих електронів

При абсолютному нулі температур електрони в металах підпорядковуються розподілу Фермі-Дірака (помаранчева суцільна лінія на рис. 1.3)

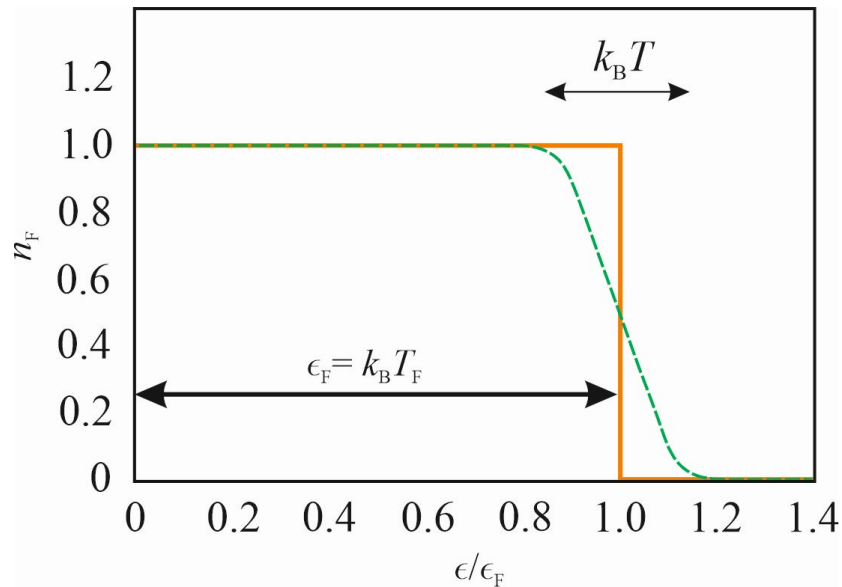


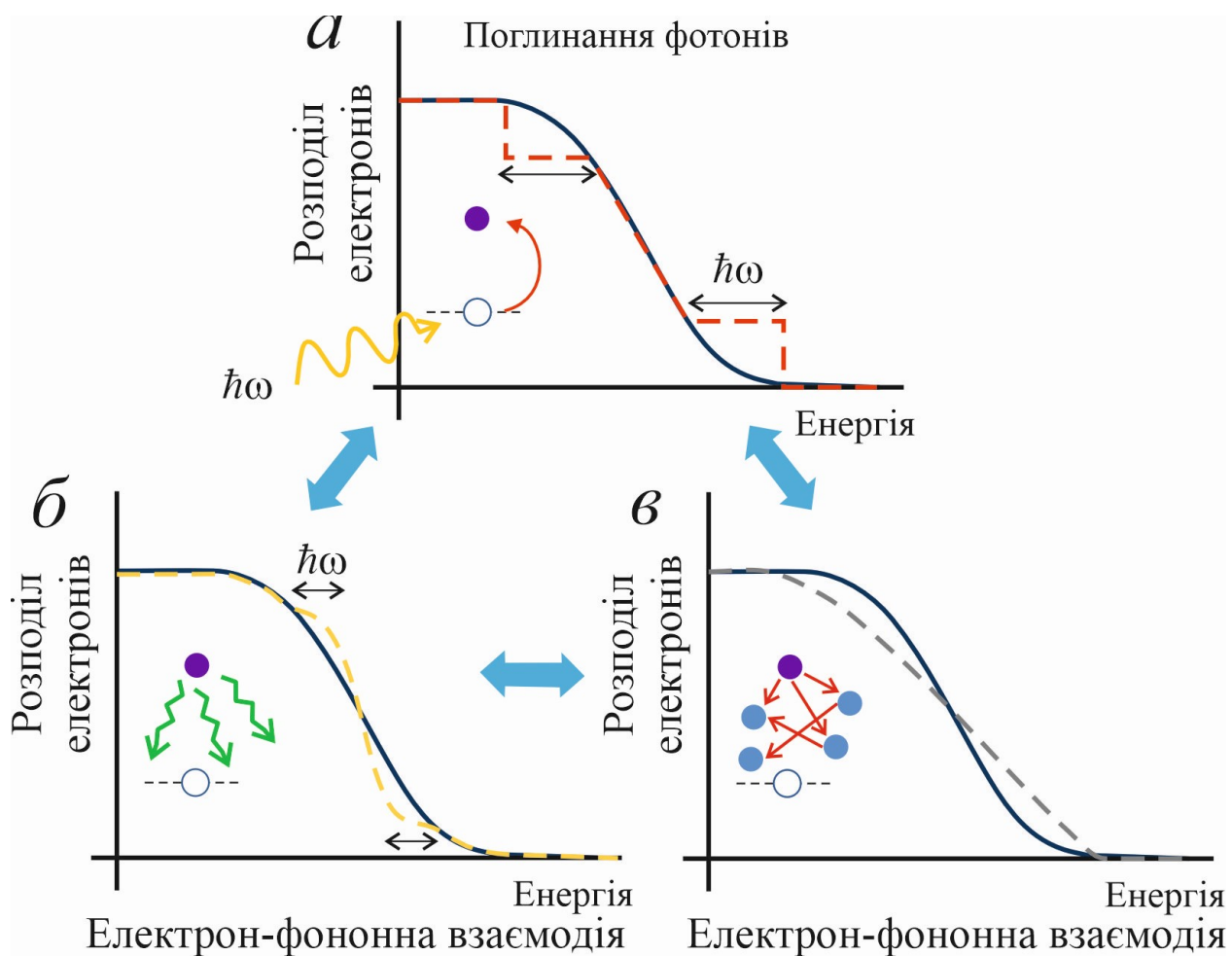
Рисунок 1.3 – Розподіл Фермі-Дірака при абсолютній нульовій температурі (помаранчева суцільна лінія), що показує сходинку на рівні Фермі. При $T > 0$ деякі електрони нижче E_F можуть бути термічно збуджені (зелена пунктирна

$$\text{крива) } f_e(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}}.$$

У 1887 г. Герц експериментально відкрив явище фотоефекту, яке було теоретично пояснено Ейнштейном в 1905 г. Відповідно до теорії фотоефекту Ейнштейна, світло складається з безлічі незалежних фотонів, енергія яких дискретна. Ця теорія показує, що світло може збудити електрон металевій підкладки тільки в тому випадку, якщо частота, а не інтенсивність, виходить за межі порогового значення, що визначається роботою виходу металевій підкладки. Коли енергія фотона менша за роботу виходу металу, електрон збуджується до вищого енергетичного рівня. Цей електрон визначається як гарячий електрон фотозбудження. Носії класифікуються як холодні або гарячі носії залежно від того, чи їх енергія набагато більша, ніж у електронів від теплового збудження при температурі навколишнього середовища [35]. Коли фотон з енергією E поглинається металом, рівноважний розподіл електронів при температурі T порушується, коли один електрон збуджується зі збільшенням енергії червона пунктирна лінія на рис. 1.4, а [36]. Тоді цей

гарячий електрон фотозбудження ініціює швидкі електрон-фононні рис. 1.4, б та електронн-електронні рис. 1.4, в зіткнення, внаслідок чого енергія від гарячого електрона передається до ґратки та інших холодних електронів, близьких до енергетичного рівня Фермі.

Як було сказано вище, поверхневі плаزمони і плазмон-поляритони (ПП і ППП) є колективними коливаннями поверхневих вільних електронів у металевих наноструктурах, що викликані падаючим світлом, які можуть ефективно посилювати локальне електричне поле. Тоді поверхневі плаزمони швидко розпадаються [37], як показано на рис. 1.5.



a – поглинати фотона з енергією $\hbar\omega$;

б – електрон-фононному розсіюванні;

в – електронно-електронному розсіюванні.

Рисунок 1.4 – Розподіл електронів при поглинанні фотону

Їх розпад має два результати: один – радіаційне перевипромінювання фотона, а інший – нерадіаційне загасання з утворенням електронно-діркових пар протягом 100 фс з передачею їх енергії електронам [38]. Ці електрони називаються «гарячими електронами». Оскільки енергія плазмона менша, ніж робота виходу металу, ці гарячі електрони не можуть піти у вакуум [35]. Нарешті, ці гарячі електрони будуть дуже швидко релаксувати, під час чого їх енергія зрештою повністю перетвориться на тепло [35, 37].

Необхідно зрозуміти, чи є різниця між генерацією гарячих електронів від поглинання фотону та плазмону. На рис. 1.5 показано енергетичний внесок одного фотона в діелектрику та одного плазмону в металі. Енергія одного фотона в діелектрику ділиться на енергію електричного поля, енергію магнітного поля та потенційну енергію зв'язаних носіїв.

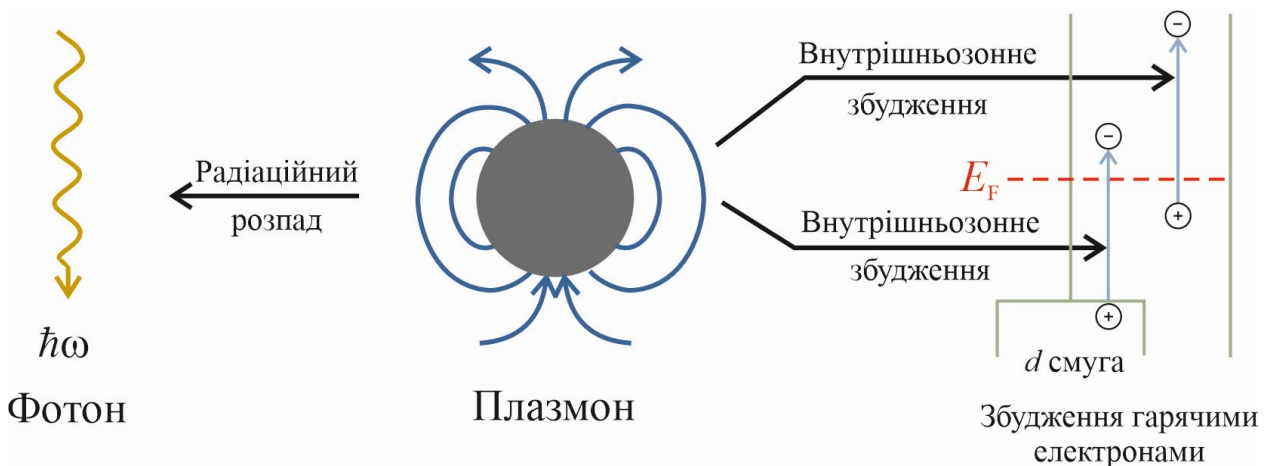
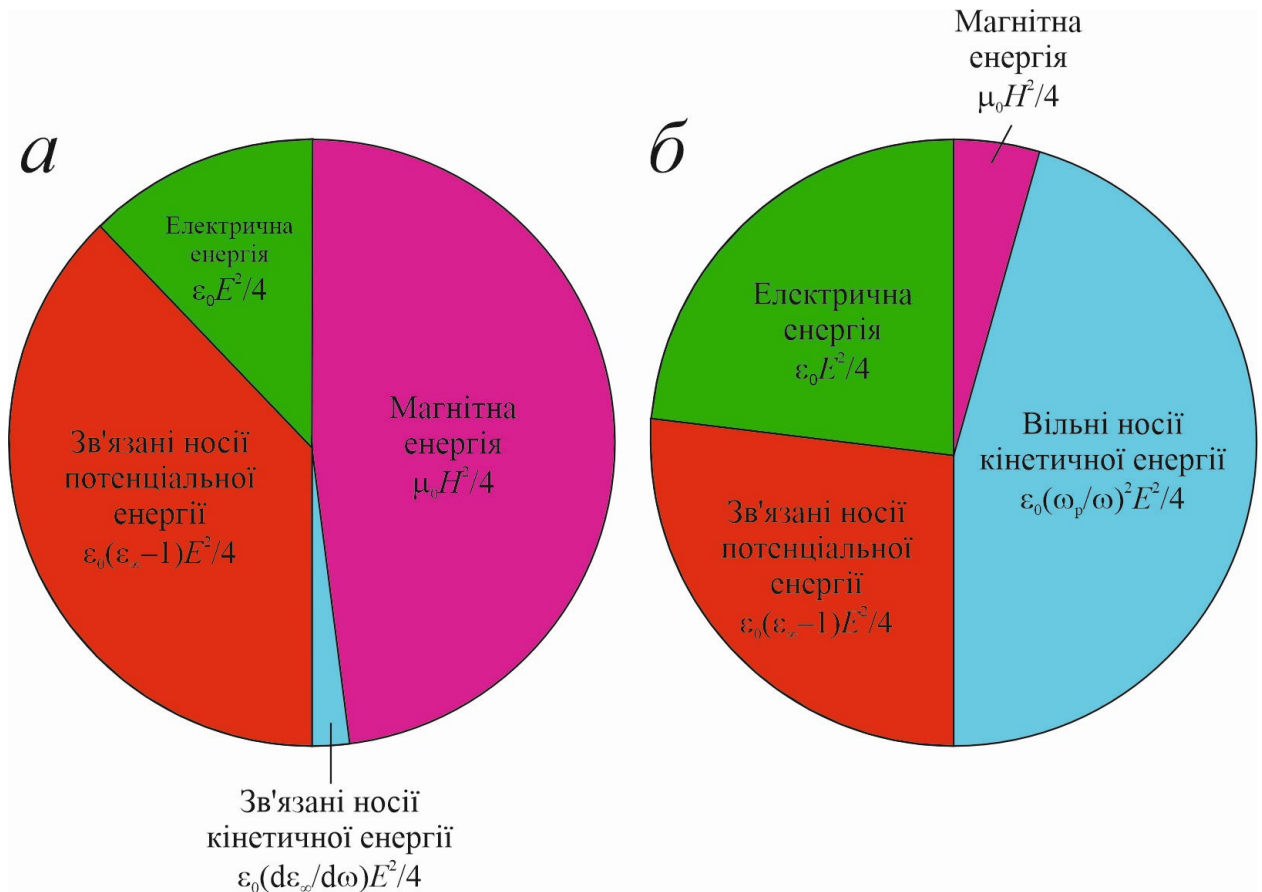


Рисунок 1.5 – Схема радіаційного та безвипромінювального розпаду плазмону

Енергія в основному складається з енергії електричного поля, потенційної енергії зв'язаних носіїв та кінетичної енергії колективного руху вільних носіїв. Електричне поле може взаємодіяти з однією електронно-дірковою парою в металі або діелектрику. Тому фізична природа поглинання фотону та плазмону ідентична.



а – фотонного поляритону в діелектрику;

б – плазмонного поляритону в металі.

Рисунок 1.6 – Розподіл енергетичного складу

1.3.2 Механізм збуджених гарячих електронів

Існує чотири основні канали збудження плазмонних гарячих електронів, як показано нижче [39]. Як показано на рис. 1.7, *а*, для прямого міжзонного збудження в сріблі та золоті їх ширина забороненої зони E_{ds} між рівнем Фермі, розташованим у s -зоні та d -оболонці, становить 3 еВ і 2 еВ відповідно [40]. Тому подолати ці бар'єри може лише ультрафіолетове збудження. Для дірок, залишених в оболонці d , вони можуть мати більшу потенційну енергію щодо рівня Фермі через їхню велику ефективну масу. Однак вони не мають доступу до поверхні металу через їх короткий середній

вільний пробіг, що пояснюється їх малою кінетичною енергією та балістичною швидкістю [39]. Тільки в тому випадку, якщо дірка першого покоління розпадеться на три частинки другого покоління (дві дірки та один електрон) у s -діапазоні, це може стати можливим. Через зменшення енергії при цьому розпаді ймовірність появи цих частинок другого покоління досить мала. Таким чином, прямий міжзонний перехід є малоімовірним для інжекторів гарячих носіїв. Другий шлях – це переходи за допомогою фононів (або за допомогою домішок), що включають поглинання між двома станами різних хвильових векторів в тому самому s -діапазоні, як показано на рис. 1.7, б.

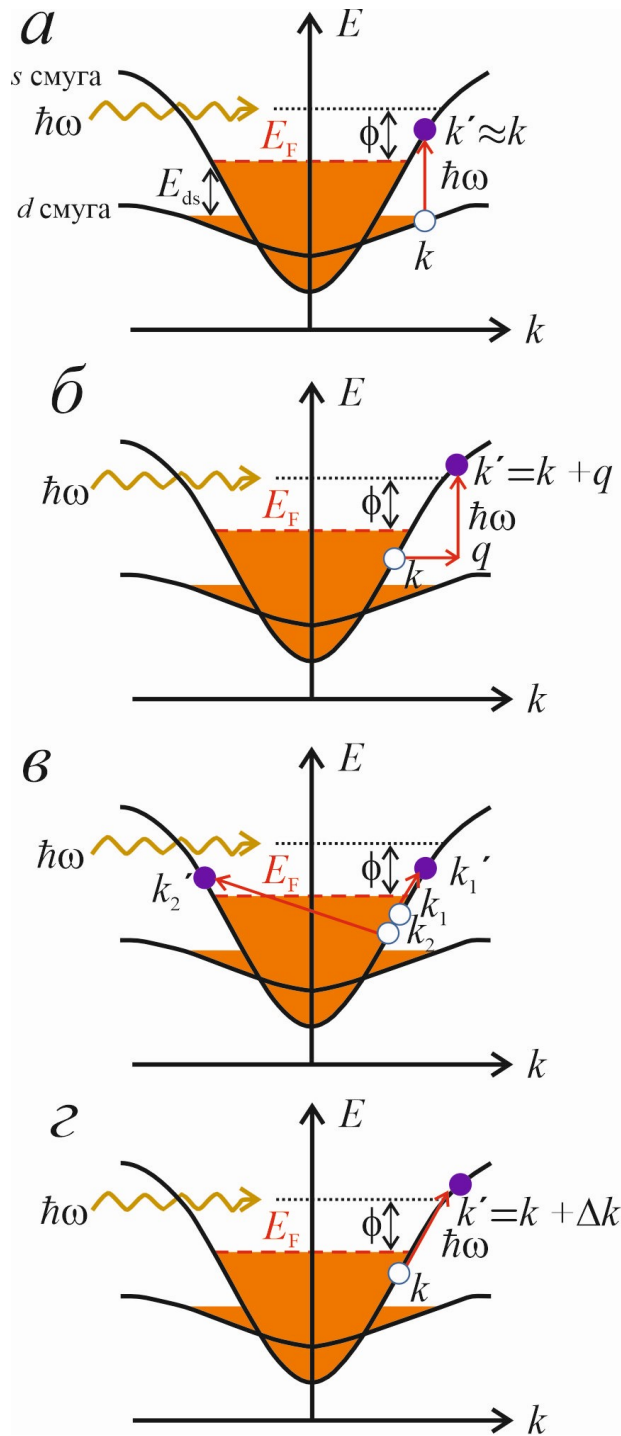
Через розбіжність хвильового вектора (імпульсу) між двома станами потрібна модифікація, викликана фононом або домішкою з хвильовим вектором k . По-перше, плазмон поглинається для генерації гарячого електрона та гарячої дірки. Енергія першого покоління $E_F < E < E_F^+$ для гарячих електронів та $E_F > E > E_F^-$ – для гарячих дірок. При цьому вся енергія плазмону майже повністю переноситься на гарячі носії, не дисипуючи її на перенесення поблизу рівня Фермі.

Третій підхід – це переходи за допомогою електрон-електронного розсіювання 1.7, в, при якому два гарячі електрони і дві гарячі дірки ділять енергію від розпаду плазмону [41]. На низьких частотах (e-e) розсіювання грає незначну роль електричному опорі, оскільки загальний імпульс зберігається [39]. Отже, енергія буде постійною без будь-яких втрат (e-e) при розсіянні. Однак для оптичної частоти енергія фотона досить висока для активації процесів Умклаппа, при яких один електрон може збуджуватися в сусідній зоні Бріллюена [42]. Швидкість плазмонного згасання за допомогою при розсіюванні визначається наступним чином $\gamma_{e-e} = F_U(\omega)\tau_{e-e}^{-1}(\omega)$, де

швидкість e-e розсіювання $\tau_{e-e}^{-1} \approx \frac{\pi}{24} \frac{E_F}{\hbar} \left(\frac{\hbar\omega}{E_F} \right)^2$ не залежить від температури і є

частиною процесів Умклаппа в загальному e-e розсіюванні, зазвичай близько

0,2-0,5 [43]. При енергії фотонів понад 2 еВ цей канал розпаду домінуватиме. Але для енергії фотона менших 1 еВ його ефектами можна знехтувати.



a – прямий міжзонний перехід;

б – фотон (або домішка) – допоміжний розпад;

в – електрон-електронне (e-e) розсіювання;

г – демпфування Ландау або загасання за допомогою поверхневого зіткнення.

Рисунок 1.7 – Чотири механізми безвипромінювального розпаду плазмону

Четвертий канал розпаду – це поверхневі переходи за допомогою зіткнень у класичній фізиці [44] або загасання Ландау у квантовій картині [45] (рис. 1.7, *з*). Класичне зіткнення електрона з поверхнею може спричинити перенесення енергії між електроном та ґраткою, як зіткнення електрона з фононом або дефектом. У цьому випадку частота поверхневих зіткнень [46] дорівнює $(\gamma_{\text{surf}} = A \frac{v_F}{d})$ а безрозмірна константа, яка залежить від конкретної форми наночастинки, а також параметрів металу та навколишньої діелектричної матриці, d – розмір наночастинки та v_F – швидкість Фермі близько $1,4 \cdot 10^8$ см/с для Au та Ag [47]. Для демпфування Ландау не потрібне дотримання правил збереження імпульсу, оскільки при зіткненні з поверхнею металу виникає віддача, що призводить до утворення фонону [48]. Гарячі електрони, що генеруються поверхневим зіткненням (демпуванням Ландау), існують лише в тонкому шарі. Наприклад, товщина золота при збудженні 700 нм всього на 3 нм менша, ніж середня довжина вільного пробігу 10-20 нм міжелектричних зіткнень. Таким чином, половина носіїв, що збуджуються демпуванням Ландау, може досягати поверхні металу, що пояснює демпування Ландау як домінуючий механізму інжекції гарячих електронів з металу.

1.3.3 Релаксація гарячих електронів

Весь процес релаксації з часовими рамками після збудження локалізованого ППР переважно ділиться на чотири етапи, показаних на рис. 1.8 [49]. Спочатку при $t=0$ с світло потрапляє на металеву наночастинку, збуджуючи локалізованого ППР (рис. 1.8, *а*). Локалізовані ППР можуть посилювати локальне електричне поле, сприяючи поглинання світла металом. Згодом, як показано на рисунку 1.8, *б*, плазмонний резонанс

повністю розпадатиметься з утворенням фотона або пари електрон-дірка протягом часу від 1 фс до 100 фс за рахунок безвипромінювального розпаду. Пригнічене радіаційне демпфування корисне для генерації гарячих електронів [50]. Ці гарячі електрони завжди утримуються в металевій наноструктурі, оскільки робота металу набагато більша, ніж енергія локалізованого ППР. Тоді після зіткнення електронів у масштабі часу від 100 фс до 1 пс між електронами на цій стадії буде реалізована теплова рівновага між гарячими електронами (рис. 1.8, в) з температурою електронів, яка перевищує температуру ґратки [51]. Цей процес перерозподіляє вихідну енергію гарячих електронів на інші електрони з нижчою енергією за допомогою розсіювання та формує статистику Фермі-Дірака при електронній температурі. Слід зазначити, що e-e розсіювання може відбуватися багато разів, оскільки щоразу передається лише невелика частина енергії. Більше того, однократний час розсіювання електрона на фонах має той самий порядок величини, що і однократний час міжелектронного розсіювання, а електрон-фононними зіткненнями можна знехтувати через малі втрати енергії [39]. Після цього потрібно 5–10 пікосекунд, щоб досягти рівноваги з ґраткою, оскільки розсіювання електронів на фонах має відбуватися багато разів [51]. Нарешті, як показано на рис. 1.8, з, ґрати та гарячі електрони охолонуть, коли всю енергію буде передано навколишньому середовищу час від 100 пс до 10 нс залежно від металу, розміру частинок та властивостей оточуючого середовища [35].

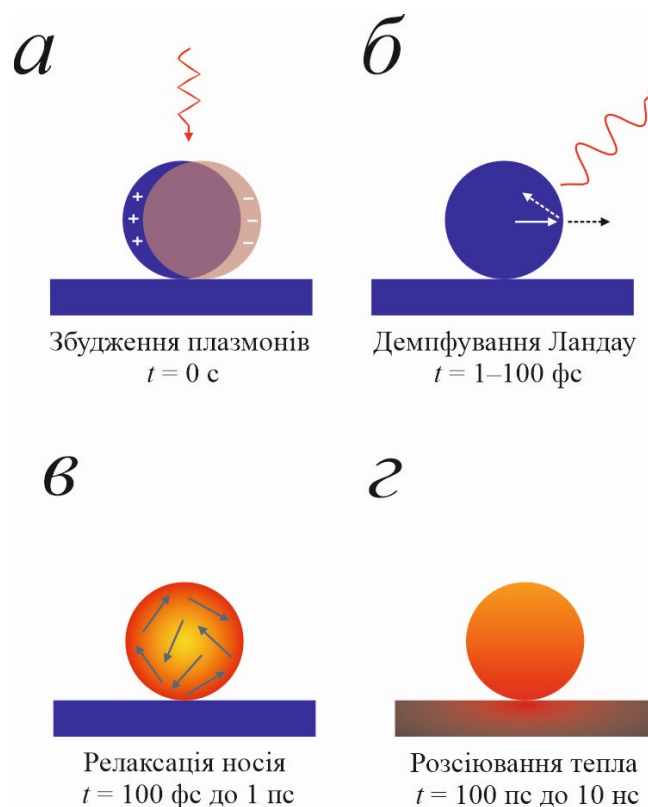


Рисунок 1.8 – Схема процесу релаксації гарячих плазмонних електронів всередині металевих наносфер

1.4 Ефективність перетворення падаючих фотонів на електрони

IPCE відображає активність фотоелектродів на заданих довжинах хвиль. Для фотоелектродів, що містять напівпровідники, внаслідок значного ємнісного струму під час вольтамперометрії фотострум не може точно відображати активність. Тому, розповсюдженим способом дослідження IPCE є використання фотоструму, що встановився при визначено потенціалі як індикатор точної активності реакції. Вимірювання IPCE також можуть використовувати різні показники, такі, наприклад, як реактивна активність. В плазмонному фотокаталізі в багатьох роботах повідомлялося, що результати IPCE вітворювали відповідні спектри ППР, які використовувалися для підтримки реакційних механізмів [52]. На металевих/напівпровідникових

фотоанодах результати IPCE були запропоновані відповідно до теорії Фаулера, адаптованої за спектрами ППР [53]

$$\text{IPCE} \approx C_F \frac{(\hbar\omega - \phi_B)}{\hbar\omega} S(\nu) \quad (2.2)$$

де C_F – коефіцієнт випромінювання Фаулера, $\hbar\omega$ – енергія збуджуючого світла, ϕ_B – висота бар'єру Шоттки, $S(\nu)$ – спектр поглинання ППР.

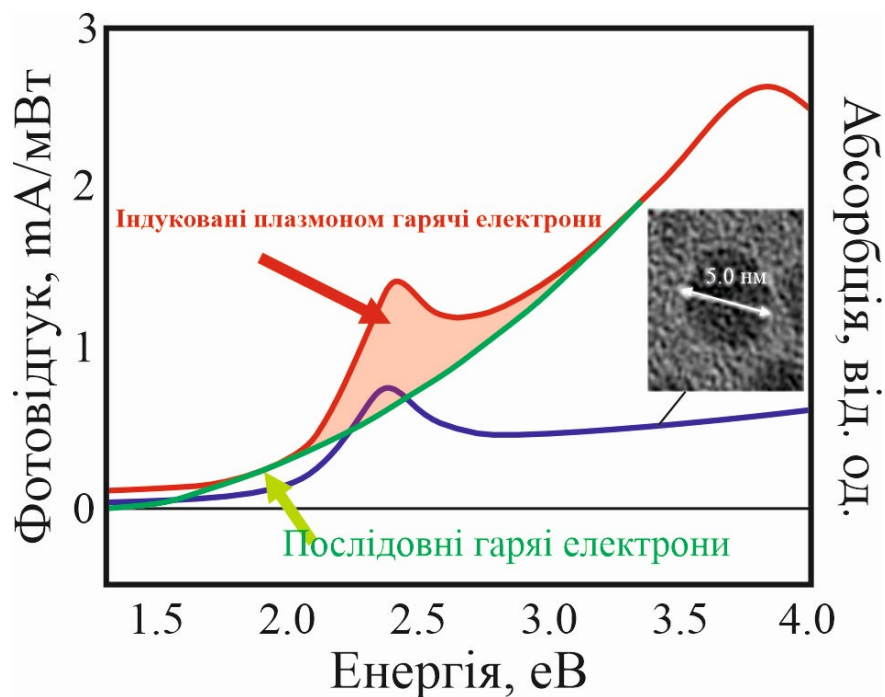


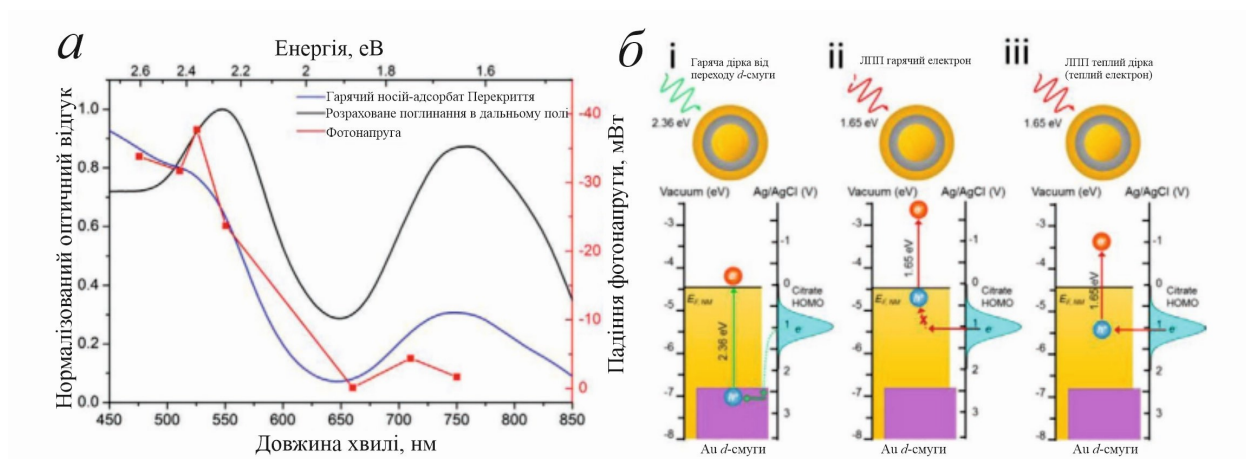
Рисунок 1.9 – IPCE на металевому/напівпровідниковому фотоаноді. Спектр поглинання фотоанода Au/ZnO (синій) та графіки залежності фотоструму від енергії опромінення (червоний)

Ця теорія вказує на те, що фотострум при вимірюванні IPCE пропорційний числу високоенергетичних гарячих електронів, які проходять через бар'єр Шоттки. На рис. 1.9 показаний типовий результат IPCE окислення води PEC на фотоаноді Au/ZnO і відтворене поглинання спектр каталізаторів. Крім піку IPCE, отриманого з "плазмон-індукованих гарячих електронів", також спостерігалася "базова лінія", яка безперервно

збільшувалася з енергією опромінення (рис. 1.9). Запишемо, що на плазмонних наночастинках Au все більша частина міжзонного переходу відбувалася на більш короткій довжині хвилі, що призводило до утворення дірок з більшою енергією і електронів з меншою енергією. Крім того, перенесення гарячих дірок має бути RDS для окислення води PEC на фотоанодах. Таким чином, гарячі дірки, що генеруються міжзонним переходом на більш короткій довжині хвилі, були ефективнішими в управлінні окисленням води, що призводило до перенесення більшої кількості електронів у напівпровідник, та до збільшення фотоструму в IPCE. Таким чином, ефективність поверхневих діркових реакцій домінувала у результатах IPCE на плазмонних фотоанодах.

Дірковий механізм був чітко підтверджений недавнім дослідженням IPCE окислення цитрату на фотоаноді з частинками Au [54]. Повідомлялося про слабку відповідність між фотоокислювальною активністю цитрату та спектром екстинкції електрода з наночастинками Au (рис. 1.10, *a*). Щоб врахувати цю тенденцію IPCE, дослідники розробили модель, одночасно розглядаючи просторове та енергетичне перекриття між поглинанням фотонів з наночастинками Au, розподілом енергії гарячого носія та рівнем цитрату НОМО (рис. 1.10, *б*) [54]. Вважалося, що гарячі дірки, що генеруються міжзонним збудженням, і теплі дірки, що генеруються внутрішньозонним збудженням, роблять свій внесок у високу і низьку реактивну активність, що спостерігається в короткохвильовій і довгохвильовій областях, відповідно (рис. 10, *б*). Збудження 2,36 eV призводило до утворення гарячої дірки в зоні Aud D за допомогою випромінювання, внаслідок чого електрони з НОМО цитрату отримували електрони (рис. 10, *б* (i)). Збудження 1,65 eV призвело до утворення гарячого електрона, але залишило холодну дірку поблизу рівня Фермі, зміщену з рівнем НОМО (рис. 10, *б* (ii)). Тепліша дірка, що утворилася при збудженні 1,65 eV, яка перекривалася з рівнем цитрату НОМО, що сприяло переносу дірки (рис. 10, *б* (iii)) [54].

На додаток до цієї загальної тенденції, по всьому спектру зберігалися піки IPCE, що збігаються з піками ППР, які були отримані зі значної кількості гарячих дірок, що генеруються в діапазоні піків ППР.



a – виміряна V_{ph} з електрода Au NP (червоні квадрати), що була побудована залежно від довжини хвилі збудження (розрахункове поглинання ансамблю Au у дальній зоні показано чорним кольором, а розраховане перекриття гарячого носія та адсорбату – синім кольором);

b – схеми, що зображують окислення цитрату з допомогою гарячої дірки.

Рисунок 1.10 – Результати IPCE на фотоаноді з наночастинками Au

На фотокатодах, де перенесення гарячих електронів переважало над перенесенням гарячих дірок, міжзонний перехід на короткій довжині хвилі не приводив до більш високого фотоструму через «холодні» електрони, що генеруються в цьому діапазоні. Навпаки, в області довжин хвиль, близьких до піків ППР, внутрішньозонний перехід від розпаду ППР генерував гарячі електрони, які були енергетично достатні для управління реакціями-мішенями, що призводило до того, що форма IPCE відтворювала спектр екстинкції ППР (рис. 1.11). Таким чином, IPCE показує кількість гарячих носіїв, що мають достатню енергію для управління реакціями наведення. Для фотоанодів переважають гарячі дірки, тоді як для фотокатодів домінують

гарячі електрони. У поєднанні зі спектрами поглинання вимірювання IPCE може бути використаним для дослідження енергетики гарячих носіїв.

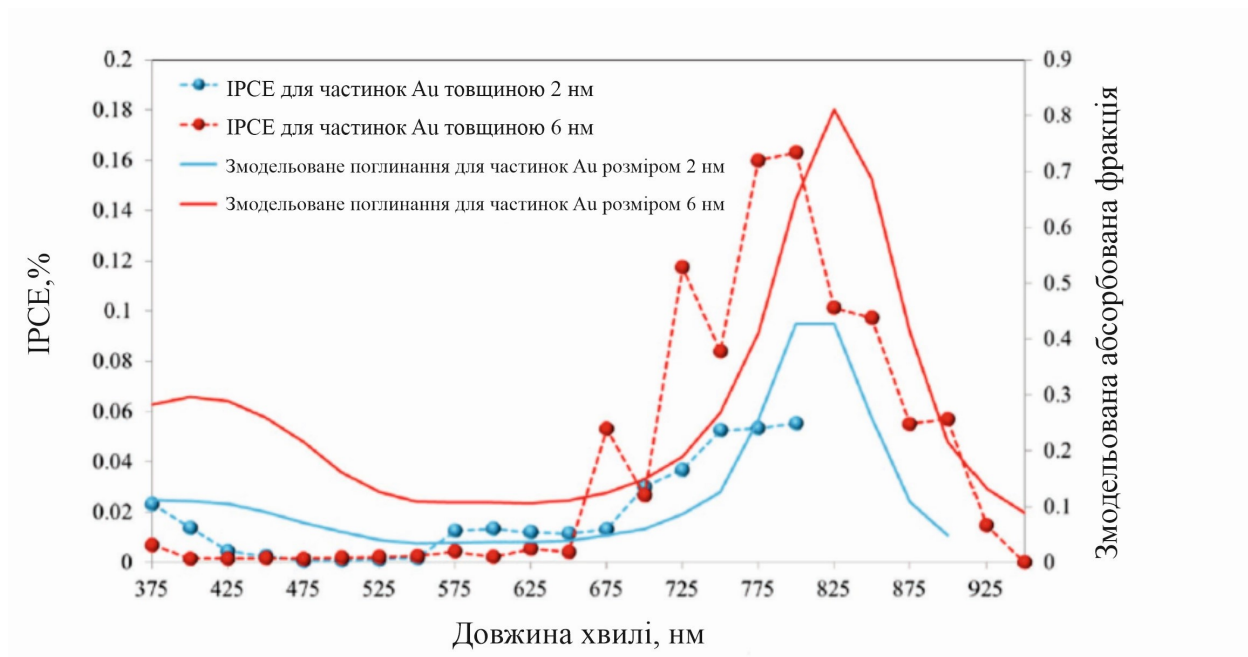


Рисунок 1.11 – Дослідження IPCE на металевому/напівпровідниковому фотокатоді. Порівняння вимірних IPCE (ліва вісь) та змодельованих спектрів поглинання (права вісь) для електродів Au товщиною 2 нм (синій) та 6 нм (червоний).

1.5 Фотокаталітичні реакції керовані поверхневими плазмонами та збудженням гарячих електронів

Останнім часом було проведено численні дослідження шляхетних металів (наприклад, Au, Ag, Al), які підтримують локалізований поверхневий плазмон для хімічної реакції у гетерогенному каталізі [55]. Каталізатори перехідних металів, що використовуються в промисловості, такі як Pd, Cu або Rh, вимагають високих температур та високого тиску, щоб відповідати умовам утворення продукту. Однак металеві НЧ, здатні до сильної взаємодії зі світлом, можуть забезпечити високий вихід продукту при низькому

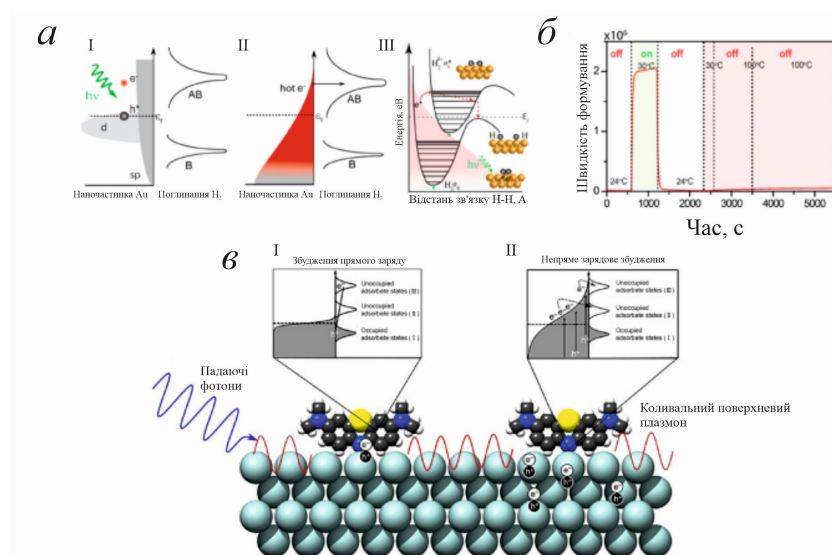
енергоспоживанні, сприяючи переважному хімічному перетворенню [56]. У зв'язку із цим активно вивчається селективність хімічних реакцій, що прискорюються ППР. Обговоримо механізм плазмонного фотокаталізу та зробимо акцент на останніх дослідженнях різних плазмонних гетероструктур та хімічних реакцій.

В теперішній час активно проводяться дослідження впливу локалізованого ППР на хімічні реакції. N. Halas та її колеги провели експерименти з обміну H/D з наночастинками Au на основі матриці TiO₂ та підтвердили, що швидкість утворення БГ у матриці наночастинки Au TiO₂ вища, ніж у матриці TiO₂ за рахунок зниження енергії активації реакції утворення БГ. Цей експеримент дозволив уявити механізм плазмонно-опосередкованої хімічної реакції (рис. 1.12, *a*). По-перше, високоенергетичні гарячі електрони збуджуються на поверхні плазмонної наночастки Au за допомогою збудження ППР (рис. 1.12, *a-I*). Гарячі електрони невдовзі термалізуються і задовольняють розподілу Фермі-Дірака. Гарячі електрони з достатньою енергією цього розподілу переходять на антизв'язувальну орбіталь адсорбованої молекули H₂ (рис. 1.12, *a-II*). Це призводить до утворення перехідного негативного іона (TNI), Hd₂, що рухається вздовж поверхні збудженої потенційної енергії і швидко переносить електрони назад на поверхню наночастинки Au. Нарешті, молекула H₂, що повертається в основний стан потенційної енергії із збільшеною довжиною зв'язку HeH, що накопичилася з енергії коливань, дисоціює (рис. 1.12, *a-III*). N. Halas та її колеги успішно підтвердили збільшення швидкості фотокаталітичною утворення HD на наночастинках Au, що підтримуються TiO₂; однак вони не виключили впливу гарячих електронів, які можуть долати бар'єр Шоттки Au/TiO₂, що призводить до додаткової дисоціації H₂ на TiO₂. Тому вони проводили дисоціацію H₂ за кімнатної температури, індуковану світлом на наночастинках Au, підтримуваних матрицею SiO₂, яка є інертним діелектричним носієм.

Виявлено, що швидкість утворення БГ Au/SiO₂ була на два порядки вищою, ніж у Au/TiO₂, що пояснює ефективність дисоціації відсутністю перенесення електронів крізь Au-TiO₂ бар'єр. Продемонстровано, що фотокаталітична дисоціація H₂ за кімнатної температури була значно посилена в ~150 разів, але тільки в ~3,7 раза було підтверджено збільшення швидкості утворення БГ у теплових умовах за температури до 100°C (рис. 1.12, б). У механізмі непрямого перенесення заряду, показаному на рис. 1.12, в-II, високоенергетичний носій заряду збуджується у фотозбудженому плазмонному металі. Ці носії заряду утворюють розподіл Фермі-Дірака, а високоенергетичні носії заряду переходять у незайняті адсорбовані стани, створюючи заряджені перехідні адсорбати. Оскільки перенесення високоенергетичних гарячих електронів відбувається поблизу рівня Фермі, хімічне перетворення переважно відбувається на орбіталі адсорбату, наближеній до рівня Фермі. Тому в непрямому механізмі ППР відіграє роль лише у збільшенні швидкості збудження заряду, а не в управлінні селективністю продукту, оскільки він не може керувати конкретним процесом перенесення енергії [57].

З іншого боку, при прямому перенесенні електронів, показаному на рис. 1.12, в-I, на відміну від непрямого перенесення електронів, високоенергетичні носії заряду вводяться безпосередньо в акцепторні стани адсорбату, не утворюючи розподілу Фермі-Дірака в металі, на межі розділу метал/адсорбат, а енергія, зібрана збудженням ППР, розсіюється за рахунок розсіювання заряду. Тому цей процес також називають демпфуванням на хімічній межі [58]. Порівнюючи інтенсивності розсіювання Стокса та антистоксового комбінаційного розсіювання виявлено, що при опроміненні світлом з довжиною хвилі 785 нм комплексу метиленового синього та Ag передача енергії значно збільшувалася в порівнянні з тим, коли опромінювалося світло з довжиною хвилі 532 нм. Показано, що коли енергетична щілина між LUMO метиленового синього та НОМО Ag резонує з Ag на довжині хвилі 785 нм, гарячі електрони переносяться безпосередньо.

Таким чином, пряме перенесення електронів може забезпечити додатковий шлях для селективної активації хімічної реакції [58]. Дослідження механізмів перенесення електронів можуть бути корисними при проектуванні плазмонних каталізаторів і можуть дати фундаментальне розуміння плазмонного каталізу.



a – дисоціація H_2 на плазмонній наночастинці Au. (I) Енергетичні гарячі носії генеруються на плазмонних наночастинках Au за допомогою збудження ППР. (II) Формування розподілу Фермі-Дірака за рахунок термалізації гарячих носіїв, і гарячі електрони перетворюються на антив'язуючий стан адсорбату H_2 . (III) Перехідний негативний іон H_2d^- рухається вздовж поверхні збудженої потенційної енергії і призводить до виникнення зв'язку H-N з коливальною енергією в основному стані, зрештою молекула H_2 дисоціює; *б* – швидкість утворення БГ на наночастинках Au. Порівняно зі швидкістю фотокаталітичного утворення ГД за кімнатної температури, вплив теплового нагріву (100°C) на реакцію незначний; *в* – механізм прямого та непрямого перенесення електронів у плазмон-індукованій хімічній реакції.

(I) Пряме збудження заряду плазмонного металу на незайняту орбіталь адсорбату. (II) Непряме збудження заряду у процесі термалізації.

Рисунок 1.12 – Механізм поверхневої плазмон-опосередкованої хімічної реакції та передачі енергії реагенту

2 МОДЕЛЮВАННЯ ПЛАЗМОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ У МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНКАХ-КАТАЛІЗАТОРАХ

2.1 Основні співвідношення

Будемо розглядати сферичні металеві наночастинки радіусом R , які використовуються в якості фотоелектродів (катодів і анодів) та каталізаторів. Ці частинки характеризуються такою величиною як активність (ефективність генерації гарячих електронів), що визначається виразом

$$\text{IPCE} = C_F \frac{(\hbar\omega - e\phi_B)^2}{\hbar\omega} Q_{\text{abs}}(\omega), \quad (2.1)$$

де C_F – параметр Фаулера; ϕ_B – величина бар'єра Шоттки, а ефективність поглинання

$$Q_{\text{abs}}(\omega) = \frac{1}{\pi R^2} \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_m} \text{Im} \alpha(\omega), \quad (2.2)$$

ω і c – частота і швидкість світлової хвилі.

У виразі (2.2) поляризованість сферичної металевої наночастинки

$$\alpha(\omega) = 3V \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}, \quad (2.3)$$

де $V = \frac{4}{3}\pi R^3$ – об'єм наночастинки; ϵ_m – діелектрична проникність оточуючого середовища, а діелектрична функція матеріалу наночастинки згідно з моделлю Друде дорівнює

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{eff}})}. \quad (2.4)$$

У формулі (2.4): ω_p – плазмова частота; ϵ^∞ – внесок міжзонних переходів у діелектричну функцію; γ_{eff} – ефективна швидкість релаксації.

У загальному випадку поверхневі плазмони можуть загасати через один із чотирьох каналів релаксації [59,60]:

- 1) радіаційне розсіювання з тією ж енергією, що і падаюче світло (пружне розсіювання), при якому вихідна енергія фотона зберігається і світло перевипромінюється в іншому напрямку;
- 2) розсіювання на хімічному інтерфейсі;
- 3) поверхневе розсіювання;
- 4) об'ємне розсіювання.

Відзначимо, що в металевих наночастинках збільшується популяція гарячих електронів за рахунок збудження локалізованого поверхневого плазмонного резонансу.

Енергія колективних коливань вільних електронів може передаватися носіям в основному стані, що призводить до утворення додаткових гарячих електронів [35]. Проте, термалізація гарячих електронів за рахунок електрон-електронного та електрон-фононного розсіювання відбувається всього за декілька пікосекунд і перешкоджає їх корисному застосуванню. У цьому відношенні перехід Шотткі метал-напівпровідник є репрезентативною стратегією для збирання гарячих носіїв до втрати їхньої енергії [61]. В той самий час, сильна взаємодія між світлом та поверхневими плазмонами також призводить до утримання падаючого світла поблизу металевої поверхні, викликаючи підсилення поля в ближній зоні металевих наночастинок, тому вони можуть відігравати роль світлової антени.

Ефективна швидкість релаксації визначається адитивними внесками об'ємного, поверхневого, радіаційного розсіювання та хімічного демпфування

$$\gamma_{\text{eff}} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s + \gamma_{\text{rad}} + \gamma_{\text{chem}}, \quad (2.5)$$

де $\gamma_{\text{bulk}} = \text{const}$ для конкретного металу, а вирази для швидкостей поверхневої релаксації та радіаційного загасання мають вигляд [62]

$$\gamma_s = \mathcal{S}(\omega, R) \frac{v_F}{R}, \quad (2.6)$$

$$\gamma_{\text{rad}} = \frac{2}{27} \sqrt{\frac{\epsilon^\infty + 2\epsilon_m}{\epsilon_m}} \left(\frac{\omega_p R}{c} \right)^3 \mathcal{S}(\omega, R) \frac{v_F}{R}. \quad (2.7)$$

У формулах (2.6) і (2.7) v_F – фермівська швидкість електронів, а ефективний параметр, що описує ступінь втрати когерентності при розсіянні електронів

$$\mathcal{S}(\omega, R) = \frac{3}{4} \frac{1}{\epsilon^\infty + 2\epsilon_m} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \left[1 - \frac{2v_s}{\omega} \sin \frac{\omega}{v_s} + 2 \left(\frac{v_s}{\omega} \right)^2 \left(1 - \cos \frac{2v_s}{\omega} \right) \right], \quad (2.8)$$

де $v_s = v_F/2R$ – частота індивідуальних осциляцій електронів.

Відзначимо, що у випадку, який розглядається, можна вважати $\gamma_{\text{chem}} = 0$, оскільки, на відміну від випадку частинок, вкритих шаром поверхнево-активної речовини [63, 64] локальні стани навколо адсорбованих атомів (молекул) не утворюються.

Параметр Фаулера визначається виразом [65]

$$C_F = \frac{\mathcal{A}(\omega)}{8\varepsilon_F}, \quad (2.9)$$

де ε_F – енергія Фермі; $\mathcal{A}(\omega)$ – коефіцієнт поглинання, який визначається співвідношенням $\mathcal{A} = 1 - \mathcal{R} - \mathcal{T}$. Оскільки коефіцієнт пропускання $\mathcal{T} \rightarrow 0$, то коефіцієнт поглинання

$$\mathcal{A} = 1 - \mathcal{R}, \quad (2.10)$$

де коефіцієнт відбивання

$$\mathcal{R} = \frac{(\bar{n} - 1)^2 + \kappa^2}{(\bar{n} + 1)^2 + \kappa^2}. \quad (2.11)$$

У формулі (2.11) \bar{n} – показник заломлення, κ – показник екстинкції. Отже,

$$\mathcal{A} = \frac{4\bar{n}}{(\bar{n} + 1)^2 + \kappa^2}. \quad (2.12)$$

Оскільки комплексний показник заломлення $\mathcal{N} = \bar{n} + i\kappa$ пов'язаний із діелектричною функцією $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ співвідношенням

$$\mathcal{N} = \sqrt{\epsilon}, \quad (2.13)$$

то можна записати

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{1}{2}(\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2})}, \quad \kappa^2 = \frac{\epsilon_2^2}{2(\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2})}, \quad (2.14)$$

де дійсна та уявна частини діелектричної функції

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_{\text{eff}}^2}, \quad \epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma_{\text{eff}}}{\omega(\omega^2 + \gamma_{\text{eff}}^2)}.$$

Комбінуючи вирази (2.12) і (2.14), одержимо

$$\mathcal{A} = \frac{4\sqrt{\frac{1}{2}(\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2})}}{\left(1 + \sqrt{\frac{1}{2}(\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2})}\right)^2 + \frac{\epsilon_2^2}{2(\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2})}}. \quad (2.15)$$

Оскільки

$$\text{Im} \alpha(\omega) = 3V \frac{\epsilon_2 \epsilon_m^{3/2}}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2},$$

то

$$Q_{\text{abs}} = \frac{3V}{\pi R^2} \frac{\omega}{c} \epsilon_m^{3/2} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2}.$$

Підставляючи всі визначені величини в (2.1), отримаємо остаточне співвідношення для активності

$$\text{IPCE}(\omega) = \frac{\mathcal{F}(\hbar\omega - e\varphi_B)^2 \mathcal{A}(\omega) \epsilon_2(\omega)}{(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2(\omega)}, \quad (2.16)$$

де коефіцієнт

$$\mathcal{S} = \frac{R}{2\hbar c \epsilon_F} \epsilon_m^{\frac{3}{2}}, \quad (2.17)$$

– стала величина для частинки визначеного радіусу, а також конкретних матеріалів наночастинки та оточуючого середовища.

Далі для чисельних розрахунків будуть використовуватися вирази (2.2), (2.9), (2.15) і (2.16) з урахуванням формул (2.3) – (2.8).

2.2 Результати розрахунків та їх обговорення

Розрахунки проводилися для сферичних наночастинок-каталізаторів різних металів із різними радіусами. Параметри металів, необхідні для розрахунків, наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Параметри металів

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

Частотні залежності дійсної й уявної частин діелектричної функції для наночастинок Ag різного радіусу наведено на рис. 2.2. Відзначимо, що $\text{Re}\epsilon(\omega)$ є знакозмінною функцією, тоді як $\text{Im}\epsilon(\omega) > 0$ у всьому досліджуваному спектральному інтервалі. Криві $\text{Re}(\text{Im})\epsilon(\omega)$ для частинок різного радіусу якісно подібні, а для випадків $R = 25 \text{ нм}$ і $R = 50 \text{ нм}$ близькі і

кількісно. Причиною близькості результатів розрахунків $\text{Re}\epsilon(\omega)$ та $\text{Im}\epsilon(\omega)$ для наночастинок із радіусами 25 і 50 нм є те, що для наночастинок такого радіусу ефективні швидкості релаксації практично співпадають. Так, у роботі [63] показано, що для сферичних наночастинок срібла в повітрі ($\epsilon_m = 1$) функція $\gamma(R)$ досягає мінімуму при $R_{\min} = 34,4$ нм. При $R < R_{\min}$ функція $\gamma(R)$ спадає, оскільки $\gamma_s(R)$ зменшується швидше, ніж зростає $\gamma_{\text{rad}}(R)$. В свою чергу, для частинок із $R > R_{\min}$ функція $\gamma_{\text{rad}}(R)$ зростає швидше, ніж спадає $\gamma_s(R)$. Тому і $\gamma_{\text{eff}}|_{R=25 \text{ нм}} \approx \gamma_{\text{eff}}|_{R=50 \text{ нм}}$.

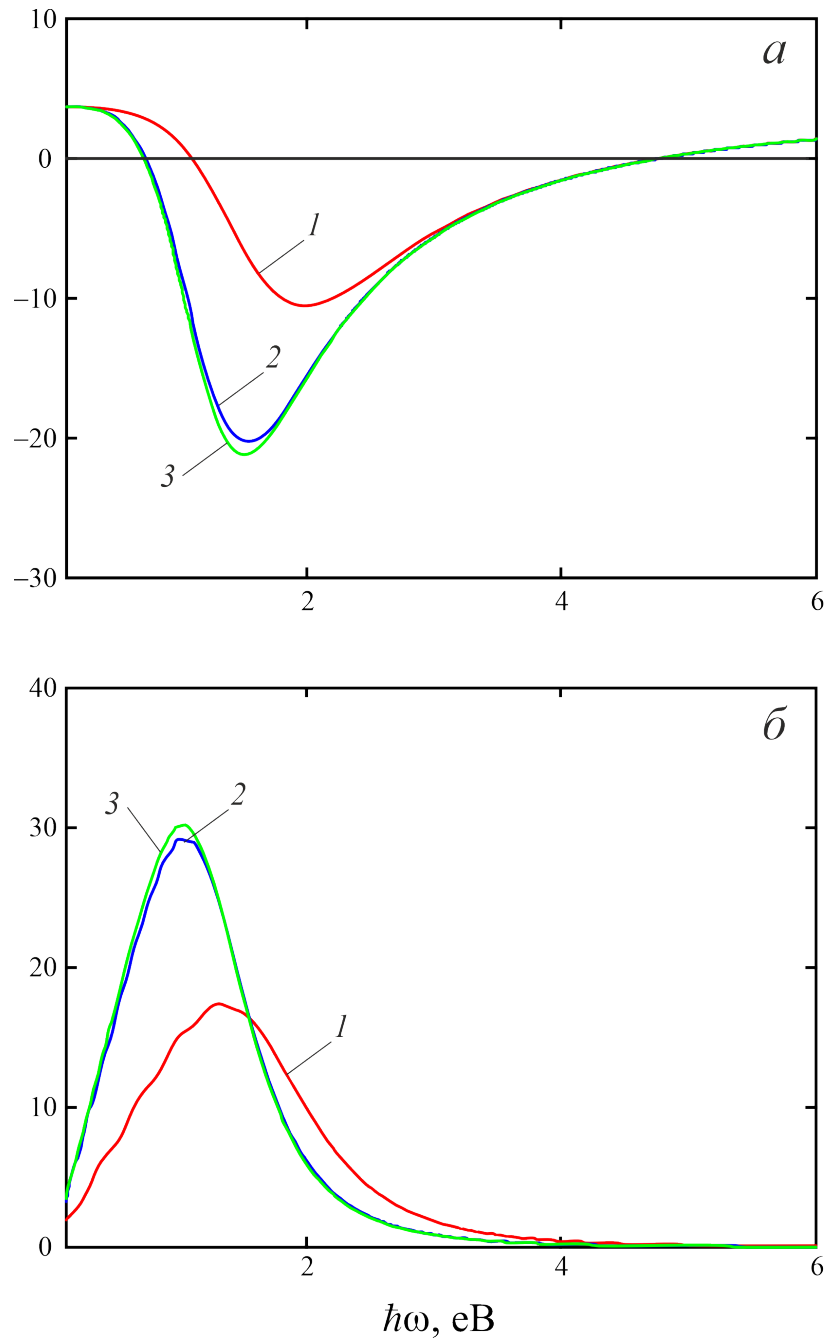
На рис. 2.3 наведено криві частотних залежностей коефіцієнта поглинання для наночастинок Ag різного радіусу. Потрібно відмітити, що як і у випадку $\text{Re}(\text{Im})\epsilon(\omega)$ результати розрахунків $\mathcal{A}(\omega)$ для частинок із $R = 25$ нм і $R = 50$ нм практично співпадають, тоді як для наночастинок різних металів криві $\mathcal{A}(\omega)$ якісно подібні, а кількісна різниця визначається такими характеристиками металів, як плазмова частота і внесок кристалічної ґратки в діелектричну функцію.

Оскільки досліджувані процеси відбуваються в частотному інтервалі $\gamma_{\text{eff}} \ll \omega \ll \omega_p$, в якому коефіцієнт відбивання згідно наближення Хагенса – Рубенса [66]

$$\mathcal{R} \cong 1 - \frac{2\gamma_{\text{eff}}}{\omega_p}, \quad (2.18)$$

то коефіцієнт поглинання

$$\mathcal{A} = \frac{2\gamma_{\text{eff}}}{\omega_p}, \quad (2.19)$$

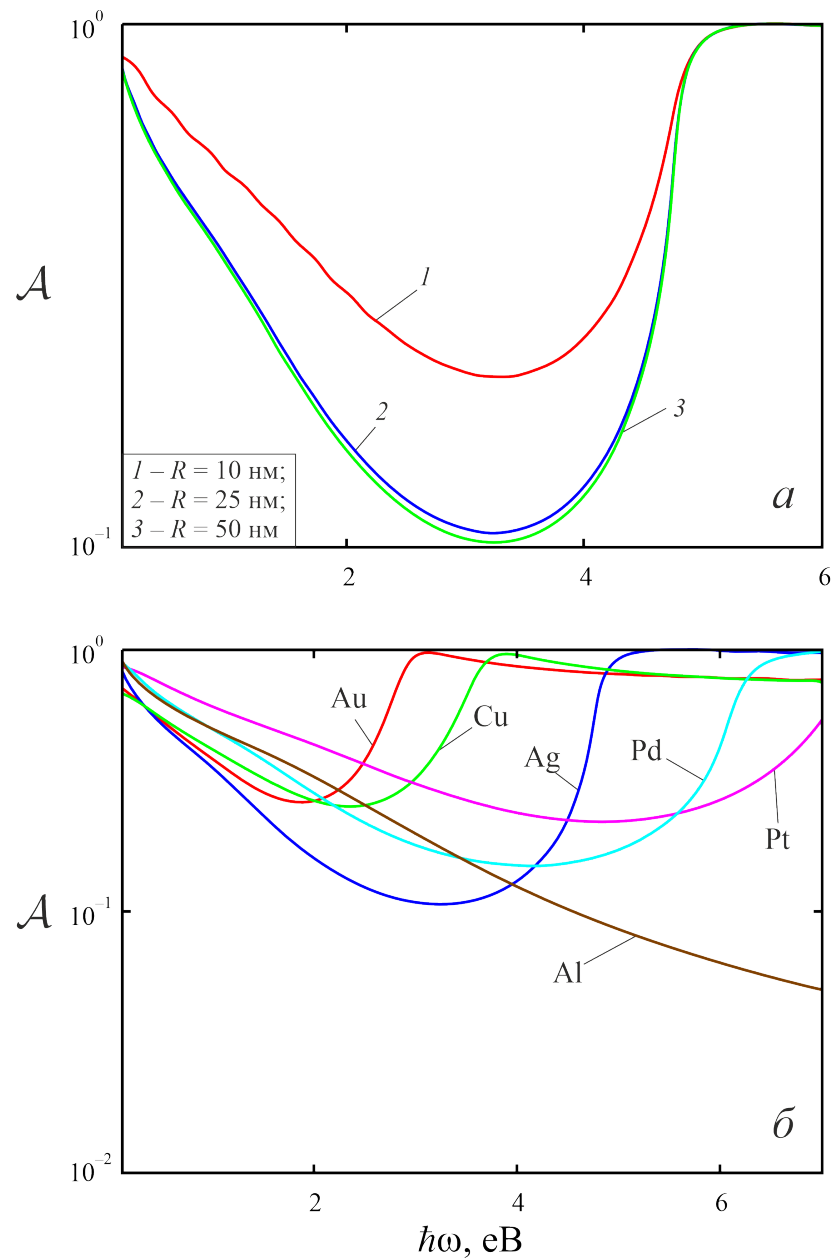


a – дійсна частина; *б* – уявна частина;
1 – $R = 10$ nm; *2* – $R = 25$ nm; *3* – $R = 50$ nm

Рисунок 2.2 – Частотні залежності діелектричної функції наночастинок Ag різного радіусу

а дійсна й уявна частини діелектричної функції

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}; \quad \epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma_{\text{eff}}}{\omega^3}. \quad (2.20)$$



a – наночастинки Ag різного радіусу;

б – наночастинки різних металів із радіусом $R = 25$ нм;

Рисунок 2.3 – Частотні залежності коефіцієнта поглинання металевих наночастинок за різних параметрів

Підставляючи співвідношення (2.19) і (2.20) у формулу (2.17), отримаємо наступний вираз для частотної залежності активності

$$\text{IPCE}(\omega) = \tilde{\mathcal{F}} \frac{(\hbar\omega - e\varphi_B)^2}{\left(\epsilon^\infty + 2\epsilon_m - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)^2 + \omega_p^4 \frac{\gamma_{\text{eff}}^2}{\omega^6}} \frac{\gamma_{\text{eff}}^2}{\omega^3}, \quad (2.21)$$

де $\tilde{\mathcal{F}} = 2\omega_p \mathcal{F}$.

У вказаному частотному інтервалі $\nu_s \ll \omega$, тому у виразі (2.8) для параметра втрати когерентності осцилюючими доданками можна знехтувати, а виразу для ефективної швидкості релаксації надати вигляду

$$\gamma_{\text{eff}} = \gamma_{\text{bulk}} + \frac{\mathcal{H}}{\omega^2}, \quad (2.22)$$

де

$$\mathcal{H} = \omega_p^2 \left\{ \frac{3}{4} \frac{1}{\epsilon^\infty + 2\epsilon_m} + \sqrt{\frac{\epsilon^\infty + 2\epsilon_m}{\epsilon_m}} \left(\frac{\omega_p R}{c} \right)^3 \right\} \frac{v_F}{R}. \quad (2.23)$$

Частотні залежності ефективності поглинання зображено на рис. 2.4. Максимуми $Q_{\text{abs}}(\omega)$ досягаються для частинок різного радіусу на близьких частотах (має місце слабкий червоний зсув частот), які є частотами поверхневого плазмонного резонансу, а амплітуда цього максимуму збільшується зі збільшенням радіусу наночастинки. Як і у випадку $\mathcal{A}(\omega)$ криві $Q_{\text{abs}}(\omega)$ для наночастинок різних металів також якісно подібні, а положення їх максимумів відповідає частотам поверхневого плазмонного резонансу, причому $\omega_{sp}^{\text{Au}} < \omega_{sp}^{\text{Cu}} < \omega_{sp}^{\text{Ag}} < \omega_{sp}^{\text{Pd}} < \omega_{sp}^{\text{Pt}} < \omega_{sp}^{\text{Al}}$.

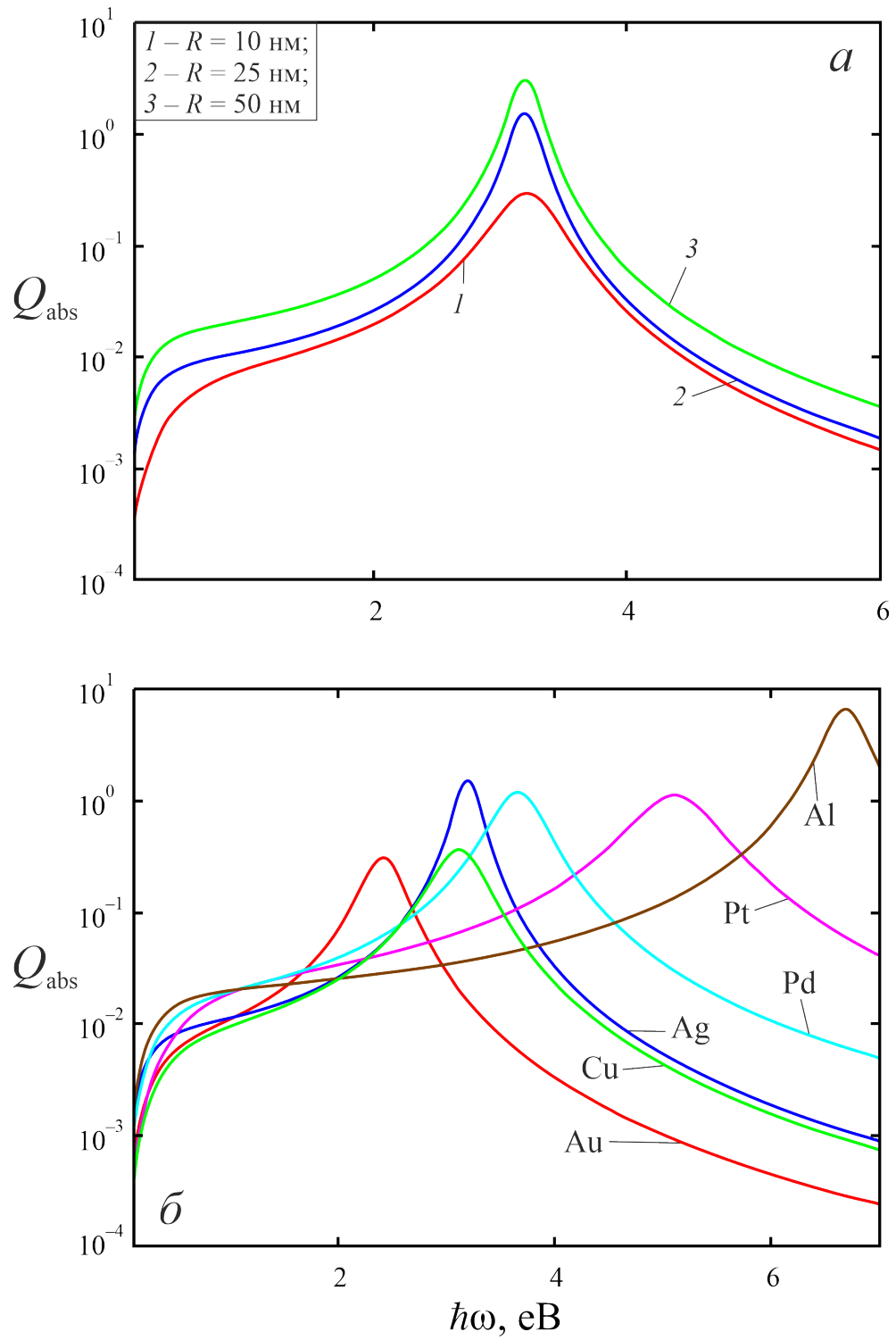


Рисунок 2.4 – Частотні залежності ефективності поглинання за тих же самих параметрів, що і на рис. 2.2.

Частотні залежності активностей показано на рис. 2.5. Ці залежності мають мінімум, що відповідає частоті $\omega_{\min} = e\phi_B/\hbar$ і максимум $\omega_{\max} = \omega_{sp}$, який відповідає умові $\epsilon_1(\omega_{sp}) = -2\epsilon_m$.

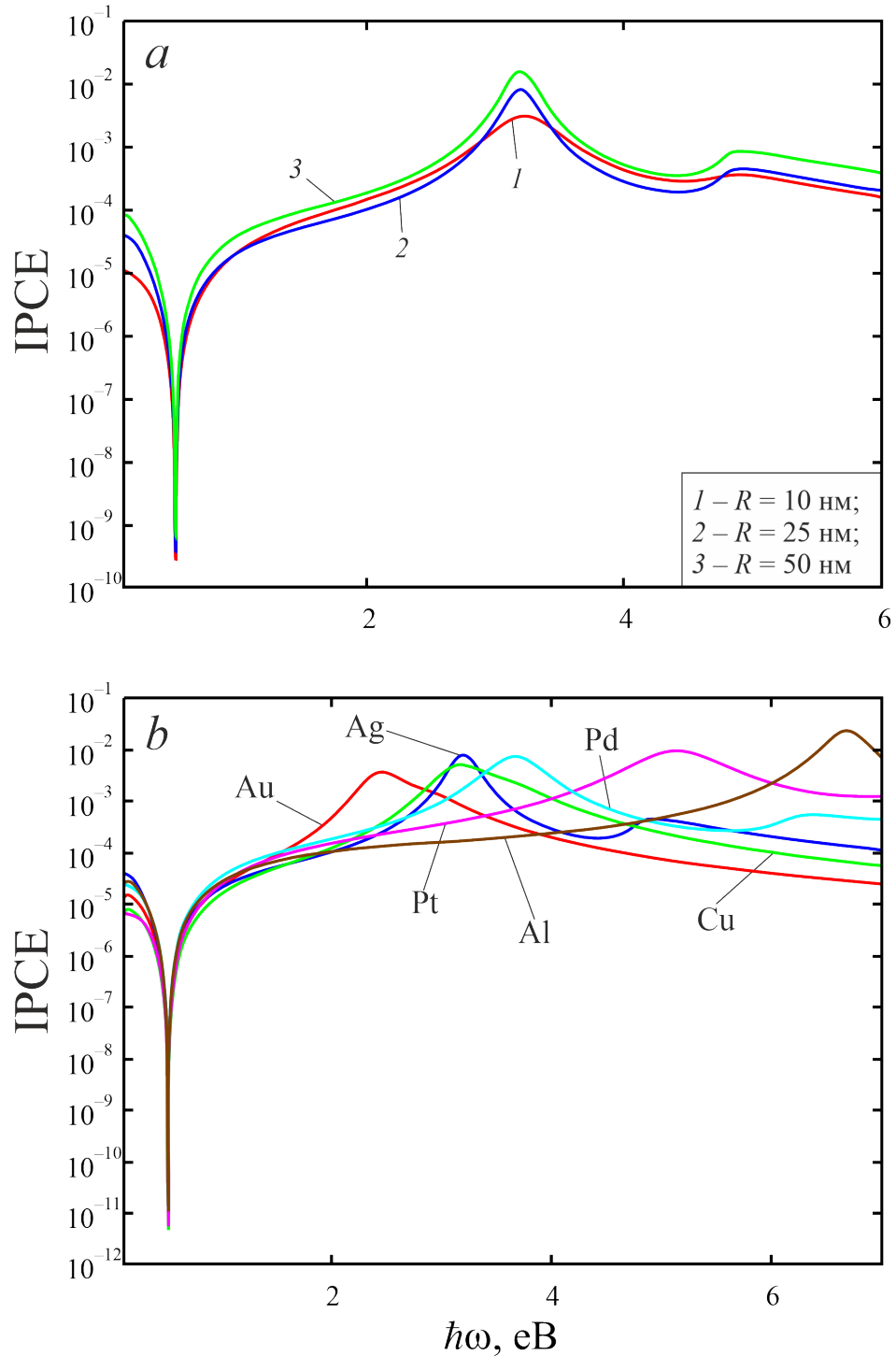


Рисунок 2.5 – Частотні залежності активності за тих же самих параметрів, що і на рис. 2.2.

Для підтвердження цього проведемо дослідження на екстремум виразу (2.21). З умови екстремуму

$$\frac{d}{d\omega} \text{IPCE}(\omega) = 0, \quad (2.24)$$

враховуючи що

$$\frac{d\epsilon_1}{d\omega} = \frac{2\omega_p^2}{\omega^4} \left(\omega + \gamma_{\text{eff}} \frac{d\gamma_{\text{eff}}}{d\omega} \right);$$

$$\frac{d\epsilon_2}{d\omega} = \omega_p^2 \left[\frac{1}{\omega^3} \frac{d\gamma_{\text{eff}}}{d\omega} - \frac{\gamma_{\text{eff}}}{\omega^4} - \frac{2\gamma_{\text{eff}} \left(\omega + \gamma_{\text{eff}} \frac{d\gamma_{\text{eff}}}{d\omega} \right)}{\omega^5} \right];$$

$$\frac{d\gamma_{\text{eff}}}{d\omega} = -\frac{2\mathcal{H}}{\omega^3},$$

матимемо алгебраїчне рівняння п'ятнадцятого степеню

$$\sum_{n=0}^{15} a_n \omega^n = 0, \quad (2.25)$$

де

$$a_0 = e\varphi_B \mathcal{H}^4 \omega_p^4, \quad a_1 = \hbar \mathcal{H}^4 \omega_p^4, \quad a_2 = 0, \quad a_3 = 8\hbar\gamma_{\text{bulk}} \mathcal{H}^3 \omega_p^4,$$

$$a_4 = -6e\varphi_B \gamma_{\text{bulk}}^2 \mathcal{H}^2 \omega_p^4, \quad a_5 = 18\hbar\gamma_{\text{bulk}}^2 \mathcal{H}^2 \omega_p^4, \quad a_6 = -e\varphi_B \mathcal{H} \omega_p^4 \left(\mathcal{H} + 8\gamma_{\text{bulk}}^3 \right),$$

$$\begin{aligned}
a_7 &= \hbar \mathcal{N} \omega_p^4 (3 \mathcal{N} + 16 \gamma_{\text{bulk}}^3), \\
a_8 &= -3e\varphi_B \omega_p^2 (2 \mathcal{N}^2 (\epsilon^\infty + 2\epsilon_m) + 2\gamma_{\text{bulk}} \mathcal{N} \omega_p^2 + \gamma_{\text{bulk}}^4 \omega_p^2), \\
a_9 &= \hbar \omega_p^2 (2 \mathcal{N}^2 (\epsilon^\infty + 2\epsilon_m) + 10\gamma_{\text{bulk}} \mathcal{N} \omega_p^2 + 5\gamma_{\text{bulk}}^4 \omega_p^2), \\
a_{10} &= e\varphi_B \left(7 \mathcal{N}^2 (\epsilon^\infty + 2\epsilon_m)^2 - 5\gamma_{\text{bulk}}^2 \omega_p^4 - 4\gamma_{\text{bulk}} \mathcal{N} \omega_p^2 (\epsilon^\infty + 2\epsilon_m) \right), \\
a_{11} &= \hbar \left(7\gamma_{\text{bulk}}^2 \omega_p^4 - 5 \mathcal{N}^2 (\epsilon^\infty + 2\epsilon_m)^2 - 4\gamma_{\text{bulk}} \mathcal{N} \omega_p^2 (\epsilon^\infty + 2\epsilon_m) \right), \\
a_{12} &= 2e\varphi_B \gamma_{\text{bulk}} \left(\gamma_{\text{bulk}} \omega_p^2 + 5 \mathcal{N} (\epsilon^\infty + 2\epsilon_m) \right), \\
a_{13} &= -6\hbar \gamma_{\text{bulk}} (\epsilon^\infty + 2\epsilon_m) \left(\gamma_{\text{bulk}} \omega_p^2 + \mathcal{N} (\epsilon^\infty + 2\epsilon_m) \right), \\
a_{14} &= 3e\varphi_B \gamma_{\text{bulk}}^2 (\epsilon^\infty + 2\epsilon_m)^2, \quad a_{15} = -\hbar \gamma_{\text{bulk}}^2 (\epsilon^\infty + 2\epsilon_m)^2.
\end{aligned} \tag{2.26}$$

Знаходимо за допомогою чисельних методів корені рівняння (2.25) для сферичних наночастинок-каталізаторів різних металів у інтервалі частот $0.01 \text{ eV} \leq \hbar\omega \leq 6.02 \text{ eV}$. Результати обчислень наведено в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Результати розрахунків ω_{extr}

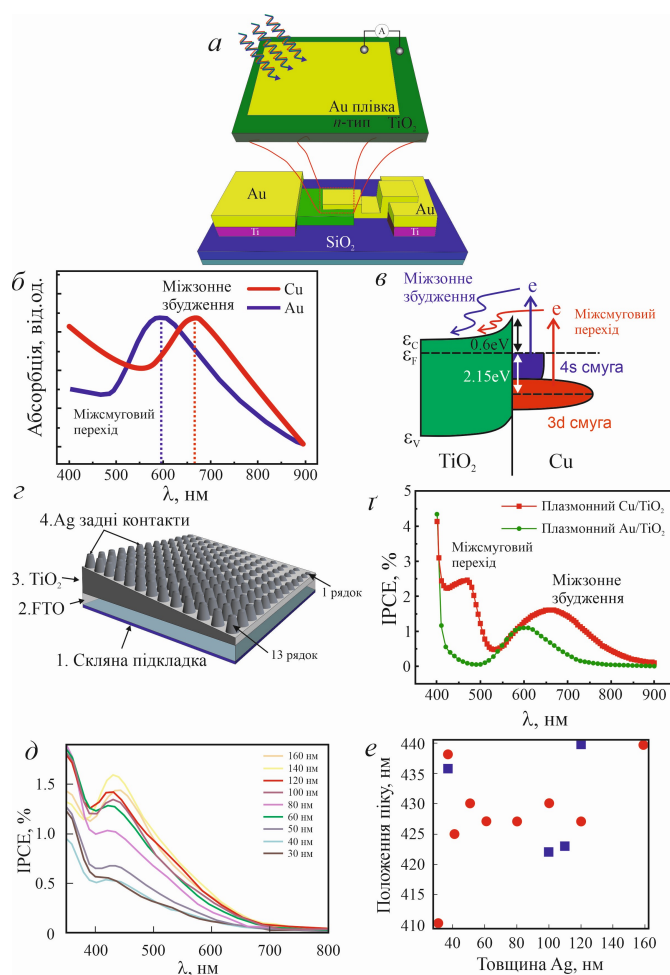
| Параметр | Ag | Au | Cu | Pt |
|---|--|--|---|--|
| $\hbar\omega_{sp}, \text{eV}$ | 3.181 | 2.327 | 3.089 | 5.070 |
| $\hbar\omega_{\min}^{(i)}, \text{eV}$ | 0.5 4.327 5.905 | 0.5 | 0.5 | 0.047 0.5 |
| $\text{IPCE}(\hbar\omega_{\min}^{(i)})$ | 0 $2.921 \cdot 10^{-4}$ $1.702 \cdot 10^{-4}$ | 0 | 0 | $9.434 \cdot 10^{-4}$ 0 |
| $\hbar\omega_{\max}^{(i)}, \text{eV}$ | 3.219 4.354 4.449 4.884 5.007 5.905 | 2.608 6.014 | 3.320 5.347 5.361 | 0.055 5.202 |
| $\text{IPCE}(\hbar\omega_{\max}^{(i)})$ | $3.122 \cdot 10^{-3}$ $2.889 \cdot 10^{-4}$ $2.813 \cdot 10^{-4}$ $3.625 \cdot 10^{-4}$ $3.485 \cdot 10^{-4}$ $1.702 \cdot 10^{-4}$ | $1.263 \cdot 10^{-3}$ $2.977 \cdot 10^{-5}$ | $1.700 \cdot 10^{-3}$ $1.243 \cdot 10^{-4}$ $1.228 \cdot 10^{-4}$ | $9.105 \cdot 10^{-6}$ $3.612 \cdot 10^{-3}$ |

Аналіз результатів вказаних розрахунків дозволяє зробити наступні висновки:

- кількість і розташування коренів рівняння (2.25) у досліджуваному інтервалі суттєво залежать від матеріалу наночастинок;
- інші корені або лежать за межами досліджуваного інтервалу або є попарно комплексно спряженими;
- один із коренів ω_{\max} є трохи більшим за класичну частоту плазмонів, що збуджуються на поверхні сферичної наночастинок відповідного металу;

– доцільним є використання в якості фотокаталізаторів наночастинок Au, максимум активності для яких знаходиться у видимій частині спектра, з огляду на те, що 42 % сонячної енергії припадає на вказаний діапазон частот.

Проведемо порівняння одержаних результатів із вже існуючими теоретичними й експериментальними результатами. Для цього розглянемо метал-напівпровідниковий діод Шотткі, який використовує створені плазмонним відгуком потоки гарячих електронів. На рис. 2.5, *a* і 2.5, *б* показано плазмонний нанодіод Шотткі Au / TiO₂ для детектування гарячих електронів [67] та енергетичну діаграму, яка ілюструє принцип екстракції гарячих електронів на плазмонній структурі Cu / TiO₂ [68]. Бар'єр Шотткі на межі поділу між плазмонним металом і TiO₂ дозволяє гарячим електронам переноситися в акцепторний шар TiO₂ ще до того, як вони будуть термалізовані. На рис. 2.5, *в* наведено порівняння ефективності перетворення на струм падаючих фотонів (IPCE) залежно від довжини хвилі, виміряної на плазмонних фотодіодах Cu / TiO₂ і Au / TiO₂. Існує чітка відмінність між піками IPCE(λ) для двох металів: 457 нм і 675 нм для Cu та 600 нм для Au. Така різниця пояснюється різницею значень резонансних довжин хвиль, що відповідають максимумам перерізів поглинання наночастинок Au і Cu (рис. 2.5, *г*).



a – репрезентативна схема плазмонного нанодіода Шотткі Au / TiO₂ для детектування потоку гарячих електронів; *б* – механізми екстракції гарячих електронів плазмонної структури Cu / TiO₂; *в* – ефективність перетворення падаючих фотонів на електрони (IPCE) в залежності від довжини хвилі виміряна на плазмонних нанодіодах Cu / TiO₂ та Au / TiO₂; *г* – спектри поглинання плазмонних наночастинок Cu та Au; *д* – ілюстрація бібліотеки, що включає 169 різних сонячних елементів на основі гарячих електронів Ag / TiO₂ з різним радіусом частинок Ag і товщиною TiO₂; *е* – результати вимірювань IPCE сонячних елементів Ag / TiO₂ з різним радіусом частинок Ag; *е* – положення піків ППР в залежності від радіусу частинок Ag для двох різних бібліотек, які ілюструють червоний зсув зі збільшенням радіусу частинок.

Рисунок 2.5 – Плазмонний нанодіод Шотткі: схема, пояснення утворення гарячих електронів, теоретичні та експериментальні результати [67-69].

Результати експерименту вказують на наявність двох максимумів $IPCE(\lambda)$ для наночастинок-каталізаторів Cu й одного максимуму для наночастинок Au. Автори роботи [68] пояснюють це тим, що неглибокий d -стан атомів Cu (2.15 eV) дозволяє створювати сприятливі бар'єрні висоти для збирання гарячих електронів, які генеруються як внутрішньозонним, так і міжзонним збудженням (рис. 2.6, б). Звісно, що запропонована в роботі математична модель є класичною, а тому не враховує атомну структуру наночастинок-каталізаторів, а тому крива $IPCE(\omega)$ на рис. 2.5, б для частинок Cu має один максимум. Зважаючи на вищенаведене, можна вважати, що зміна матеріалу наночастинок впливає на ймовірність інжекції гарячого носія за рахунок зміни довжини хвилі (частоти) поверхневого плазмонного резонансу і міжфазного енергетичного бар'єра. Особливості впливу матеріалів на залежності $IPCE(\lambda)$ були охарактеризовані шляхом порівняння ефективності інжекції гарячих електронів наночастинок сплаву Ag/Au, що знаходяться на плівці TiO_2 , з чистими аналогами Ag та Au, які використовуються в якості фотоелектрохімічних елементів [70]. Також треба відзначити, що зміна розміру або форми плазмонних наночастинок-каталізаторів може налаштувати потік гарячих електронів, що виникають внаслідок розпаду поверхневих плазмонів. На рис. 2.6, г показано частину бібліотеки кривих $IPCE(\lambda)$ зі 169 сонячних елементів Ag/ TiO_2 , що складаються з шарів TiO_2 різної товщини і наночастинок Ag різного радіусу [69]. Експериментальні результати визначення $IPCE(\lambda)$ вказують на те, що збільшення радіусу наночастинок Ag має наслідком червоне зміщення $\max\{IPCE(\lambda)\}$ у діапазоні 400 – 450 nm за однакової товщини шару TiO_2 (рис. 2.6, д). Додатковим підтвердженням ролі поверхневого плазмонного резонансу є той факт, що максимум $IPCE$ зсувається в бік більших довжин хвиль (менших частот) зі збільшенням радіусу наночастинок Ag (рис. 2.6, е). Вказаний факт корелює із малим червоним зсувом максимумів на кривих I –

З (рис. 2.5, *a*) зі збільшенням радіусу наночастинок Ag. Крім того, зміна форми наночастинки також впливає на електрон-стимульовану фотолюмінісценцію і фотокаталітичну активність металевих наночастинок, оскільки положення поверхневого плазмонного резонансу залежить від їх морфології [71].

ВИСНОВКИ

Одержано співвідношення для частотних залежностей коефіцієнта поглинання, параметра Фаулера та ефективності генерації гарячих електронів для сферичних металевих наночастинок-каталізаторів з урахуванням процесів релаксації в наночастинках.

Встановлено, що криві частотних залежностей дійсної й уявної частин діелектричної функції та коефіцієнта поглинання для срібних наночастинок-каталізаторів радіусами 25 і 50 нм практично співпадають. Цей факт пов'язаний із тим, що за цих значень розмірів ефективні швидкості релаксації практично співпадають за рахунок компенсації зменшення швидкості поверхневої релаксації збільшенням швидкості радіаційного загасання зі збільшенням радіусу наночастинок.

Проведено дослідження на екстремум частотної залежності ефективності генерації гарячих електронів при розпаді поверхневих плазмонів. Показано, що положення максимумів та їх кількість залежить від розміру і матеріалу наночастинок. При цьому максимуми для наночастинок Al, Cu, Pd і Pt знаходяться в ультрафіолетовій частині спектра, а максимуми з найбільшою амплітудою для золотих і срібних наночастинок – у видимій (оптичній). Тому доцільним є використання саме золотих і срібних частинок в якості фотокаталізаторів.

Встановлено якісну відповідність між чисельними результатами для ефективності генерації гарячих електронів, одержаними в рамках запропонованої моделі та експериментальними результатами, наведеними в періодичній літературі. Ця відповідність стосується як червоного зсуву максимумів IPSE зі збільшенням радіусів срібних частинок-каталізаторів, так і суттєвою залежності ймовірності інжекції гарячих електронів від матеріалу наночастинок.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Responsive Plasmonic Nanomaterials for Advanced Cancer Diagnostics / R. Lu та ін. *Frontiers in Chemistry*. 2021. Т. 9. URL: <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.652287>
2. An Optimal Au Grating Structure for Light Absorption in Amorphous Silicon Thin Film Solar Cell / T. Iqbal та ін. *Plasmonics*. 2018. Т. 14, № 1. С. 147–154. URL: <https://doi.org/10.1007/s11468-018-0787-2>
3. Shrivastav A. M., Cvelbar U., Abdulhalim I. A comprehensive review on plasmonic-based biosensors used in viral diagnostics. *Communications Biology*. 2021. Т. 4, № 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s42003-020-01615-8>
4. Ijaz M. Plasmonic hot electrons: Potential candidates for improved photocatalytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.251>
5. Xu H. Surface-enhanced Raman scattering beyond plasmonics. *Frontiers of Physics*. 2021. Т. 17, № 2. URL: <https://doi.org/10.1007/s11467-021-1112-7>
6. Surface plasmons interference nanogratings: wafer-scale laser direct structuring in seconds / J. Geng та ін. *Light: Science & Applications*. 2022. Т. 11, № 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41377-022-00883-9>
7. Hot-Hole versus Hot-Electron Transport at Cu/GaN Heterojunction Interfaces / G. Tagliabue та ін. *ACS Nano*. 2020. Т. 14, № 5. С. 5788–5797. URL: <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c00713>
8. Kale M. J., Christopher P. Plasmons at the interface. *Science*. 2015. Т. 349, № 6248. С. 587–588. URL: <https://doi.org/10.1126/science.aac8522>
9. Impact of chemical interface damping on surface plasmon dephasing / A. J. Therrien та ін. *Faraday Discussions*. 2019. Т. 214. С. 59–72. URL: <https://doi.org/10.1039/c8fd00151k>

10. Brongersma M. L., Halas N. J., Nordlander P. Plasmon-induced hot carrier science and technology. *Nature Nanotechnology*. 2015. T. 10, № 1. C. 25–34. URL: <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.311>
11. Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications / M. Rycenga та ін. *Chemical Reviews*. 2011. T. 111, № 6. C. 3669–3712. URL: <https://doi.org/10.1021/cr100275d>
12. Plasmon-Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting for Efficient Renewable Energy Storage / L. Mascaretti та ін. *Advanced Materials*. 2019. T. 31, № 31. C. 1805513. URL: <https://doi.org/10.1002/adma.201805513>
13. Linic S., Christopher P., Ingram D. B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nature Materials*. 2011. T. 10, № 12. C. 911–921. URL: <https://doi.org/10.1038/nmat3151>
14. Noguez C. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007. T. 111, № 10. C. 3806–3819. URL: <https://doi.org/10.1021/jp066539m>
15. Garcia M. A. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2011. T. 44, № 28. C. 283001. URL: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/28/283001>
16. Molecular catalysis science: Perspective on unifying the fields of catalysis / R. Ye та ін. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2016. T. 113, № 19. C. 5159–5166. URL: <https://doi.org/10.1073/pnas.1601766113>
17. Schneider W.-D., Heyde M., Freund H.-J. Charge Control in Model Catalysis: The Decisive Role of the Oxide-Nanoparticle Interface. *Chemistry - A European Journal*. 2017. T. 24, № 10. C. 2317–2327. URL: <https://doi.org/10.1002/chem.201703169>
18. Gergen B. Chemically Induced Electronic Excitations at Metal Surfaces. *Science*. 2001. T. 294, № 5551. C. 2521–2523. URL: <https://doi.org/10.1126/science.1066134>

19. Manson J. R. Chapter 3 Energy Transfer to Phonons in Atom and Molecule Collisions with Surfaces. *Dynamics*. 2008. C. 53–93. URL: [https://doi.org/10.1016/s1573-4331\(08\)00003-6](https://doi.org/10.1016/s1573-4331(08)00003-6)

20. Frischkorn C., Wolf M. Femtochemistry at Metal Surfaces: Nonadiabatic Reaction Dynamics. *Chemical Reviews*. 2006. T. 106, № 10. C. 4207–4233. URL: <https://doi.org/10.1021/cr050161r>

21. Kim S. M., Lee H., Park J. Y. Charge Transport in Metal–Oxide Interfaces: Genesis and Detection of Hot Electron Flow and Its Role in Heterogeneous Catalysis. *Catalysis Letters*. 2014. T. 145, № 1. C. 299–308. URL: <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1418-y>

22. Plasmon Resonant Enhancement of Carbon Monoxide Catalysis / W. H. Hung та ін. *Nano Letters*. 2010. T. 10, № 4. C. 1314–1318. URL: <https://doi.org/10.1021/nl9041214>

23. Current Trends of Surface Science and Catalysis / ред. J. Y. Park. New York, NY : Springer New York, 2014. URL: <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8742-5>

24. Born M., Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*. 1927. T. 389, № 20. C. 457–484. URL: <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>

25. Schneider B. I. Role of the Born-Oppenheimer approximation in the vibrational excitation of molecules by electrons. *Physical Review A*. 1976. T. 14, № 5. C. 1923–1925. URL: <https://doi.org/10.1103/physreva.14.1923>

26. Wodtke A. M., Tully J. C., Auerbach D. J. Electronically non-adiabatic interactions of molecules at metal surfaces: Can we trust the Born–Oppenheimer approximation for surface chemistry?. *International Reviews in Physical Chemistry*. 2004. T. 23, № 4. C. 513–539. URL: <https://doi.org/10.1080/01442350500037521>

27. Greber T. Charge-transfer induced particle emission in gas surface reactions. *Surface Science Reports*. 1997. T. 28, № 1-2. C. 1–64. URL: [https://doi.org/10.1016/s0167-5729\(97\)00005-8](https://doi.org/10.1016/s0167-5729(97)00005-8)

28. Wodtke A. M. Electronically non-adiabatic influences in surface chemistry and dynamics. *Chemical Society Reviews*. 2016. T. 45, № 13. C. 3641–3657. URL: <https://doi.org/10.1039/c6cs00078a>

29. Hot electron generation on metal catalysts under surface reaction: Principles, devices, and application / I. I. Nedrygailov та ін. *Chinese Chemical Letters*. 2018. T. 29, № 6. C. 727–733. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2018.01.036>

30. Strategies for Hot Electron-Mediated Catalytic Reactions: Catalytronics / J. Y. Park та ін. *Catalysis Letters*. 2017. T. 147, № 8. C. 1851–1860. URL: <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2092-7>

31. Nedrygailov I. I., Park J. Y. The nature of hot electrons generated by exothermic catalytic reactions. *Chemical Physics Letters*. 2016. T. 645. C. 5–14. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.12.024>

32. Detection of chemically induced hot charge carriers with ultrathin metal film Schottky contacts / H. Nienhaus та ін. *Surface Science*. 2002. T. 514, № 1-3. C. 172–181. URL: [https://doi.org/10.1016/s0039-6028\(02\)01625-4](https://doi.org/10.1016/s0039-6028(02)01625-4)

33. Hasselbrink E. Non-adiabaticity in surface chemical reactions. *Surface Science*. 2009. T. 603, № 10-12. C. 1564–1570. URL: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.12.037>

34. Ijaz M. Plasmonic hot electrons: Potential candidates for improved photocatalytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.251>

35. Brongersma M. L., Halas N. J., Nordlander P. Plasmon-induced hot carrier science and technology. *Nature Nanotechnology*. 2015. T. 10, № 1. C. 25–34. URL: <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.311>

36. Dubi Y., Sivan Y. “Hot” electrons in metallic nanostructures–non-thermal carriers or heating?. *Light: Science & Applications*. 2019. T. 8, № 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41377-019-0199-x>

37. Clavero C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices.

Nature Photonics. 2014. T. 8, № 2. C. 95–103. URL: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.238>

38. Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods / C. Sönnichsen та ін. *Physical Review Letters*. 2002. T. 88, № 7. URL: <https://doi.org/10.1103/physrevlett.88.077402>

39. Khurgin J. B. Fundamental limits of hot carrier injection from metal in nanoplasmonics. *Nanophotonics*. 2020. T. 9, № 2. C. 453–471. URL: <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0396>

40. Theoretical predictions for hot-carrier generation from surface plasmon decay / R. Sundararaman та ін. *Nature Communications*. 2014. T. 5, № 1. URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms6788>

41. Dujardin M.-M., Theye M.-L. Investigation of the optical properties of Ag by means of thin semi-transparent films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1971. T. 32, № 9. C. 2033–IN1. URL: [https://doi.org/10.1016/s0022-3697\(71\)80380-3](https://doi.org/10.1016/s0022-3697(71)80380-3)

42. Maznev A. A., Wright O. B. Demystifying umklapp vs normal scattering in lattice thermal conductivity. *American Journal of Physics*. 2014. T. 82, № 11. C. 1062–1066. URL: <https://doi.org/10.1119/1.4892612>

43. Parkins G. R., Lawrence W. E., Christy R. W. Intraband optical conductivity $\sigma(\omega, T)$ of Cu, Ag, and Au: Contribution from electron-electron scattering. *Physical Review B*. 1981. T. 23, № 12. C. 6408–6416. URL: <https://doi.org/10.1103/physrevb.23.6408>

44. Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1995. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09109-8>

45. Landau L. On the vibrations of the electronic plasma. *Yad. Fiz.* 1946. T. 10, № 1. C. 25–34.

46. Broadening of Plasmonic Resonance Due to Electron Collisions with Nanoparticle Boundary: a Quantum Mechanical Consideration / A. V. Uskov та ін.

Plasmonics. 2013. T. 9, № 1. C. 185–192. URL: <https://doi.org/10.1007/s11468-013-9611-1>

47. Khurgin J. B. Ultimate limit of field confinement by surface plasmon polaritons. *Faraday Discussions*. 2015. T. 178. C. 109–122. URL: <https://doi.org/10.1039/c4fd00193a>

48. Landau Damping and Limit to Field Confinement and Enhancement in Plasmonic Dimers / J. Khurgin та ін. *ACS Photonics*. 2017. T. 4, № 11. C. 2871–2880. URL: <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.7b00860>

49. Photochemistry on Metal Nanoparticles / K. Watanabe та ін. *Chemical Reviews*. 2006. T. 106, № 10. C. 4301–4320. URL: <https://doi.org/10.1021/cr050167g>

50. Direct optical excitation of dark plasmons for hot electron generation / N. S. Mueller та ін. *Faraday Discussions*. 2019. T. 214. C. 159–173. URL: <https://doi.org/10.1039/c8fd00149a>

51. Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in a gold nanoparticle system / H. Inouye та ін. *Physical Review B*. 1998. T. 57, № 18. C. 11334–11340. URL: <https://doi.org/10.1103/physrevb.57.11334>

52. Mapping Hot Electron Response of Individual Gold Nanocrystals on a TiO₂ Photoanode / H. Zhu та ін. *Nano Letters*. 2020. T. 20, № 4. C. 2423–2431. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b05125>

53. Hot Carrier Generation and Extraction of Plasmonic Alloy Nanoparticles / M. Valenti та ін. *ACS Photonics*. 2017. T. 4, № 5. C. 1146–1152. URL: <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.6b01048>

54. Hot Hole Photoelectrochemistry on Au@SiO₂@Au Nanoparticles / A. E. Schlather та ін. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2017. T. 8, № 9. C. 2060–2067. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b00563>

55. Plasmon-driven carbon–fluorine (C(sp³)-F) bond activation with mechanistic insights into hot-carrier-mediated pathways / H. Robotjazi та ін. *Nature Catalysis*. 2020. T. 3, № 7. C. 564–573. URL: <https://doi.org/10.1038/s41929-020-0466-5>

56. Quantifying hot carrier and thermal contributions in plasmonic photocatalysis / L. Zhou та ін. *Science*. 2018. Т. 362, № 6410. С. 69–72. URL: <https://doi.org/10.1126/science.aat6967>

57. Catalytic conversion of solar to chemical energy on plasmonic metal nanostructures / U. Aslam та ін. *Nature Catalysis*. 2018. Т. 1, № 9. С. 656–665. URL: <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0138-x>

58. Evidence and implications of direct charge excitation as the dominant mechanism in plasmon-mediated photocatalysis / C. Boerigter та ін. *Nature Communications*. 2016. Т. 7, № 1. URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms10545>

59. Kale M. J., Christopher P. Plasmons at the interface. *Science*. 2015. Т. 349, № 6248. С. 587–588. URL: <https://doi.org/10.1126/science.aac8522>

60. Impact of chemical interface damping on surface plasmon dephasing / A. J. Therrien та ін. *Faraday Discussions*. 2019. Т. 214. С. 59–72. URL: <https://doi.org/10.1039/c8fd00151k>

61. Plasmonic Hot Hole-Driven Water Splitting on Au Nanoprisms/P-Type GaN / K. Song та ін. *ACS Energy Letters*. 2021. С. 1333–1339. URL: <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c00366>

62. Korotun A. V., Moroz H. V., Korolkov R. Y. Q-factor of plasmonic resonances and field enhancement in the vicinity of spherical metallic nanoparticles. *Functional Materials*. 2024. Т. 31, № 1. URL: <https://doi.org/10.15407/fm31.01.119>

63. Smirnova N., Korotun A., Titov I. An influence of the adsorbed molecules layer on the localized surface plasmons in the spherical metallic nanoparticles. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2022. Т. 13, № 4. С. 476–488.

64. An optical absorption of the composite with the nanoparticles, which are covered by the surfactant layer / N. A. Smirnova та ін. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2023. Т. 24, № 1. С. 181–189. URL: <https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.181-189>

65. Weeks M. M., Pellegrini P. W. Characterization Of High Performance Silicide Schottky Photodiodes. *SPIE 1989 Technical Symposium on Aerospace Sensing*, м. Orlando, FL, United States / ред. F. M. Hoke. 1989. URL: <https://doi.org/10.1117/12.960676>

66. Ziman J. Principles of the theory of solids. Cambridge : Cambridge University Press, 1964. 360 с.

67. Surface Plasmon-Driven Hot Electron Flow Probed with Metal-Semiconductor Nanodiodes / Y. K. Lee та ін. *Nano Letters*. 2011. Т. 11, № 10. С. 4251–4255. URL: <https://doi.org/10.1021/nl2022459>

68. Lee C., Park Y., Park J. Y. Hot electrons generated by intraband and interband transition detected using a plasmonic Cu/TiO₂ nanodiode. *RSC Advances*. 2019. Т. 9, № 32. С. 18371–18376. URL: <https://doi.org/10.1039/c9ra02601k>

69. Hot Electron-Based Solid State TiO₂|Ag Solar Cells / H.-N. Barad та ін. *Advanced Materials Interfaces*. 2016. Т. 3, № 7. С. 1500789. URL: <https://doi.org/10.1002/admi.201500789>

70. Hot Carrier Generation and Extraction of Plasmonic Alloy Nanoparticles / M. Valenti та ін. *ACS Photonics*. 2017. Т. 4, № 5. С. 1146–1152. URL: <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b01048>

71. In Situ Observation of Single Au Triangular Nanoprism Etching to Various Shapes for Plasmonic Photocatalytic Hydrogen Generation / Z. Lou та ін. *ACS Nano*. 2016. Т. 11, № 1. С. 968–974. URL: <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b07581>