

А.О. Коваль<sup>1,2</sup>

## Частотні зсуви поверхневих плазмонних резонансів при обчисленні коефіцієнту поглинання композиту на основі біметалічних 1D-систем

<sup>1</sup>Національний університет "Запорізька політехніка", Запоріжжя, Україна

<sup>2</sup>Науково-виробничий комплекс "Іскра", Запоріжжя, Україна, [andrei.koval@ukr.net](mailto:andrei.koval@ukr.net)

В роботі проаналізовано поглинання електромагнітного випромінювання композитом на основі біметалічних нанодротів. З використанням теорії Друде-Лоренца одержано співвідношення для частотних залежностей поляризованості, дійсної та уявної частин діелектричної функції шаруватих 1D-систем. Показано, що структура у вигляді металевого ядра, покритого шаром іншого металу, призводить до розщеплення та появи двох максимумів у частотній залежності коефіцієнту поглинання. Положення максимумів визначаються складом біметалічних нанодротів і об'ємним вмістом металів. Вплив розмірності систем оцінюється шляхом порівняння частотних залежностей коефіцієнту поглинання композиту на основі біметалічних нанодротів та наночастинок. Розрахунки проведені для нанодротів Ag@Au та Au@Ag, занурених у тефлон.

**Ключові слова:** біметалічний нанодріт, поверхневий плазмонний резонанс, поляризованість, діелектрична функція, коефіцієнт поглинання.

Подано до редакції 5.11.2022; прийнято до друку 15.05.2023.

### Вступ

Широке використання металевих 1D-систем обумовлено їх унікальними оптичними особливостями, пов'язаними з регулюванням поглинання електромагнітного випромінювання за допомогою зміни розміру, форми та матеріалу досліджуваних зразків [1]. Сучасні технології дозволяють експериментально отримувати і проводити вимірювання оптичних властивостей металевих нанодротів у різних спектральних діапазонах. Теоретичне дослідження згаданих наноструктур становить інтерес у зв'язку з можливістю пояснення положення та величини максимуму оптичного поглинання. Можливість регулювання енергетичних та оптичних характеристик 1D-структур є перспективною задачею з точки зору застосування останніх у вигляді швидкодіючих перемкачів при створенні систем передачі та обробки інформації, оптичних

фотодатчиків [2,3] та ін.

Останнім часом значну увагу привертають дослідження композитних матеріалів на основі двошарових наноструктур. Утворення оксидного шару на поверхні металевого дроту дає можливість більш ефективного регулювання положення поверхневого плазмонного резонансу (ППР) шляхом зміни як товщини оксидного шару, так і радіусу металевого ядра [4]. В свою чергу, нанесення металевого шару на діелектричне ядро призводить до появи двох частотних максимумів оптичного поглинання внаслідок гібридизації поверхневих плазмонів [5]. Інтуїтивно проста модель (яка легко поширюється на багат шарові структури) дозволяє пояснити виникнення двох резонансних максимумів внаслідок розщеплення плазмонного резонансу на низькоенергетичну симетричну та високоенергетичну антисиметричну моди, обумовлені взаємодією діелектричного ядра (порожнини) з внутрішньою стінкою металевої оболонки з одного боку та,

зв'язком зовнішньої стінки металевого шару з навколишнім діелектричним середовищем з іншого боку. Очевидно, що взаємодія плазмонів один з одним безпосередньо залежить від товщини металевої оболонки.

На відміну від вищевказаних різновидів двошарових структур біметалічні системи характеризуються широким спектральним діапазоном зсуву ППР внаслідок відмінності у розсіянні та поглинанні світла різними металевими фракціями. Зазвичай, у якості металів для біметалічних дріотів використовують Au та Ag з огляду простоти отримання та контрольованості параметрів таких структур. Експериментальне вирощування нанодріотів Ag@Au з регульованими оптичними властивостями представлено в роботах [6,7]. Теоретичне дослідження перерізу поглинання світлової хвилі 1D-систем Ag@Au та Au@Ag за допомогою квазістатичної теорії наведено в [8]. Поряд з Au та Ag широке застосування в якості фотокатализаторів знаходять благородні метали Pd та Pt. В [9] експериментально досліджувались оксидазоподібні властивості нанодріотів Pd@Pt. Хімічний синтез нанодріотів Pt@Ag та їх подальше використання в якості електрокатализаторів обговорюється в [10].

У зв'язку з широкими перспективами використання біметалічних 1D-систем у якості світлостабільних кольорових фільтрів, поляризаторів, оптичних датчиків [11], для біологічного маркування та поверхневого комбінаційного розсіювання [12], дослідження їх оптичних параметрів є актуальною задачею. Метою даної роботи є розрахунок коефіцієнту поглинання композиту на основі біметалічних нанодріотів та аналітичні оцінки зсуву максимумів плазмонних резонансів в залежності від складу та розмірів металевих фракцій ядра та оболонки.

## I. Основні співвідношення

Розглянемо композит, що складається з діелектричної матриці проникністю  $\epsilon_m$  і циліндричних біметалічних включень загальним радіусом  $R = R_c + R_{sh}$  (довжина дроту  $L$  передбачається набагато більшою за  $R$ ), де  $R_c$  – радіус металевого ядра, покритого шаром іншого металу величиною  $R_{sh}$ . Коефіцієнт поглинання композиту визначається співвідношенням [13]:

$$\eta(\omega) = \frac{\omega}{3c} \beta \epsilon_m^{3/2} \sum_j \frac{1}{P_j^2} \frac{Im \epsilon_{c-sh}}{\left(Re \epsilon_{c-sh} + \frac{1-P_j}{P_j} \epsilon_m\right)^2 + Im \epsilon_{c-sh}^2}, \quad (1)$$

де  $\omega$  – частота падаючої електромагнітної хвилі;  $c$  –

швидкість світла;  $\beta$  – об'ємний вміст циліндричних шаруватих систем;  $P_j$  – фактор деполаризації;  $j = x, y, z$ ;  $Re \epsilon_{c-sh}$  та  $Im \epsilon_{c-sh}$  – дійсна та уявна частини діелектричної функції системи ядро-оболонка.

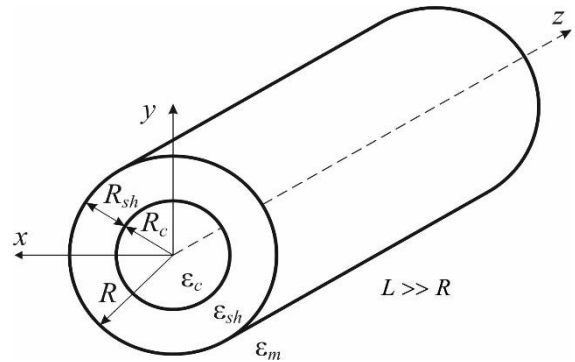


Рис.1. – Геометрія задачі.

Вважатимемо, що електромагнітна хвиля падає на циліндричний двошаровий нанодріт перпендикулярно до його вісі (рухом електронів вздовж вісі дроту нехтуємо), внаслідок чого хвильовий вектор лежить в площині  $xy$  і  $P_z = 0$ ,  $P_x = P_y = (1 - P_z)/2$ . Тоді

$$\eta_{1D}(\omega) = \frac{8\omega}{3c} \beta \epsilon_m^{3/2} \frac{Im \epsilon_{1D(c-sh)}}{(Re \epsilon_{1D(c-sh)} + \epsilon_m)^2 + Im \epsilon_{1D(c-sh)}^2} \quad (2)$$

Вираз для дипольної поляризованості циліндричної моносистеми має вигляд:

$$\tilde{\alpha}_{1D(c-sh)} = \frac{\epsilon_{1D(c-sh)} - \epsilon_m}{\epsilon_{1D(c-sh)} + \epsilon_m} \quad (3)$$

З іншого боку, поляризованість такої системи знаходять шляхом розв'язку рівняння Лапласа у циліндричній системі координат

$$\frac{\partial^2 \varphi_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi_i}{\partial r} = 0 \quad (i = 1, 2, 3)$$

з урахуванням граничних умов на межі поділу середовищ

$$\varphi_1|_{r=R_c} = \varphi_2|_{r=R_c}; \quad \varphi_2|_{r=R} = \varphi_3|_{r=R};$$

$$\epsilon_c \frac{\partial \varphi_1}{\partial r} \Big|_{r=R_c} = \epsilon_{sh} \frac{\partial \varphi_2}{\partial r} \Big|_{r=R_c}; \quad \epsilon_{sh} \frac{\partial \varphi_2}{\partial r} \Big|_{r=R} = \epsilon_m \frac{\partial \varphi_3}{\partial r} \Big|_{r=R},$$

де  $\epsilon_c$  і  $\epsilon_{sh}$  – діелектричні функції металевого ядра та оболонки відповідно:

$$\epsilon_c(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = \epsilon_c^\infty - \frac{\omega_{pl(c)}^2 \tau_{eff(c)}^2}{1 + \omega^2 \tau_{eff(c)}^2} + i \frac{\omega_{pl(c)}^2 \tau_{eff(c)}}{\omega(1 + \omega^2 \tau_{eff(c)}^2)},$$

$$\epsilon_{sh}(\omega) = \epsilon_3(\omega) + i\epsilon_4(\omega) = \epsilon_{sh}^\infty - \frac{\omega_{pl(sh)}^2 \tau_{eff(sh)}^2}{1 + \omega^2 \tau_{eff(sh)}^2} + i \frac{\omega_{pl(sh)}^2 \tau_{eff(sh)}}{\omega(1 + \omega^2 \tau_{eff(sh)}^2)},$$

$\varepsilon_{c,sh}^{\infty}$  – компонента, що відповідає за вклад іонного остову металів ядра і оболонки,  $i = \sqrt{-1}$ ,  $\omega_{pl(c, sh)}^2 = \frac{\bar{n}_{c,sh} e^2}{\varepsilon_0 m_{c,sh}^*}$  – об’ємна плазмова частота,  $\varepsilon_0$  – електрична стала,  $\bar{n}_{c,sh} = (4\pi r_{s(c,sh)}^3 / 3)^{-1}$  – концентрація електронів провідності,  $r_{s(c,sh)}$  – середня відстань між електронами провідності,  $m_{c,sh}^*$  – ефективна маса електрона,

$\tau_{eff}^{-1}(c,sh) = \tau_{bulk}^{-1}(c,sh) + \gamma_{1D}(c,sh)(\omega)$  – ефективний час релаксації,  $\tau_{bulk}(c,sh)$  – час релаксації в об’ємному металі,  $\gamma_{1D}(c,sh)$  – декремент згасання дипольних плазмових коливань циліндричного металевого ядра та оболонки відповідно.

Для металеві частинки у вигляді витягнутого еліпсоїда обертання (тобто, при  $0 \leq e_p \leq 1$ , де  $e_p$  – ексцентриситет сфероїда) параметр  $\gamma$  на основі кінетичного підходу розраховується як [14]

$$\gamma_{c,sh}(\omega) = \frac{v_{F(c,sh)}}{4R_{c,sh}} \left( \frac{\omega_{pl(c,sh)}}{\omega} \right)^2 \frac{3}{16e_p^3} \left( e_p (1 + 2e_p^2)(1 - e_p^2)^{1/2} - (1 - 4e_p^2) \arcsin e_p \right), \quad (4)$$

де  $v_{F(c,sh)}$  – швидкість Фермі. В граничному випадку, при  $e_p \rightarrow 1$ , вираз для декременту згасання дипольних плазмових коливань металевого нанодроту приймає вигляд:

$$\gamma_{1D(c,sh)}(\omega) = \frac{9\pi v_{F(c,sh)}}{128R_{c,sh}} \left( \frac{\omega_{pl(c,sh)}}{\omega} \right)^2. \quad (5)$$

Підставляючи розв’язки рівняння Лапласа в граничні умови для поляризованості отримуємо

$$\tilde{\alpha}_{1D(c-sh)} = \frac{(\varepsilon_c + \varepsilon_{sh})(\varepsilon_{sh} - \varepsilon_m) + \beta_c^2 (\varepsilon_c - \varepsilon_{sh})(\varepsilon_{sh} + \varepsilon_m)}{(\varepsilon_c + \varepsilon_{sh})(\varepsilon_{sh} + \varepsilon_m) + \beta_c^2 (\varepsilon_c - \varepsilon_{sh})(\varepsilon_{sh} - \varepsilon_m)} \quad (6)$$

де  $\beta_c = R_c/R = 1 - R_{sh}/R$  – об’ємний вміст матеріалу ядра. При  $\varepsilon_c = \varepsilon_{sh}$  вираз (6) переходить у співвідношення для дипольної поляризованості суцільного нанодроту.

Прирівнюючи (3) і (6) матимемо

$$\varepsilon_{1D(c-sh)} = \varepsilon_{sh} \frac{(\varepsilon_c + \varepsilon_{sh}) + \beta_c^2 (\varepsilon_c - \varepsilon_{sh})}{(\varepsilon_c + \varepsilon_{sh}) - \beta_c^2 (\varepsilon_c - \varepsilon_{sh})}. \quad (7)$$

Підставляючи функцію Друде та виділяючи дійсну та уявну частини остаточно отримуємо

$$Re \varepsilon_{1D(c-sh)} = \frac{\chi_{(-)}\chi_{(+)}\varepsilon_3(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2 + \varepsilon_4^2) + \chi_{(-)}^2(2\varepsilon_2\varepsilon_3\varepsilon_4 + \varepsilon_1(\varepsilon_3^2 - \varepsilon_4^2)) + \chi_{(+)}^2\varepsilon_1(\varepsilon_3^2 + \varepsilon_4^2)}{(\varepsilon_1\chi_{(-)} + \varepsilon_3\chi_{(+)})^2 + (\varepsilon_2\chi_{(-)} + \varepsilon_4\chi_{(+)})^2} \quad (8)$$

$$Im \varepsilon_{1D(c-sh)} = \frac{\chi_{(-)}\chi_{(+)}\varepsilon_4(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2 + \varepsilon_4^2) + \chi_{(-)}^2(2\varepsilon_1\varepsilon_3\varepsilon_4 - \varepsilon_2(\varepsilon_3^2 - \varepsilon_4^2)) + \chi_{(+)}^2\varepsilon_2(\varepsilon_3^2 + \varepsilon_4^2)}{(\varepsilon_1\chi_{(-)} + \varepsilon_3\chi_{(+)})^2 + (\varepsilon_2\chi_{(-)} + \varepsilon_4\chi_{(+)})^2}, \quad (9)$$

де  $\chi_{(\mp)} = 1 \mp \beta_c^2$ .

В граничному випадку, коли товщина шару  $R_{sh} \rightarrow 0$ , маємо  $Re \varepsilon_{1D(c-sh)} = \varepsilon_1$  та  $Im \varepsilon_{1D(c-sh)} = \varepsilon_2$ ; при  $R_{sh} \rightarrow R$  і  $\beta_c = 0$  отримуємо  $Re \varepsilon_{1D(c-sh)} = \varepsilon_3$  і  $Im \varepsilon_{1D(c-sh)} = \varepsilon_4$ .

## II. Результати розрахунків

Розрахунки коефіцієнту поглинання  $\eta_{1D}(\omega)$  проведені для біметалічних нанодротів зі структурою Ag@Au та Au@Ag, що знаходяться в тефлоні ( $\varepsilon_m = 2,3$ ). Параметри металів наведені в таблиці 1.

Простежимо розмірну залежність коефіцієнту поглинання композиту на основі 1D-систем. На рис.2 показані частотні залежності  $\eta_{1D}(\omega)$  розраховані за допомогою співвідношення (2) з урахуванням формул дійсної та уявної частин діелектричної функції (8)–(9) для біметалічного нанодроту Ag покритого шаром Au (Ag@Au). Для наочності введемо наступні позначення:  $\hbar\omega_{sp(-)}$ ,  $\hbar\omega_{sp(+)}$  – поверхневі плазмові частоти першого (низькочастотного) і другого

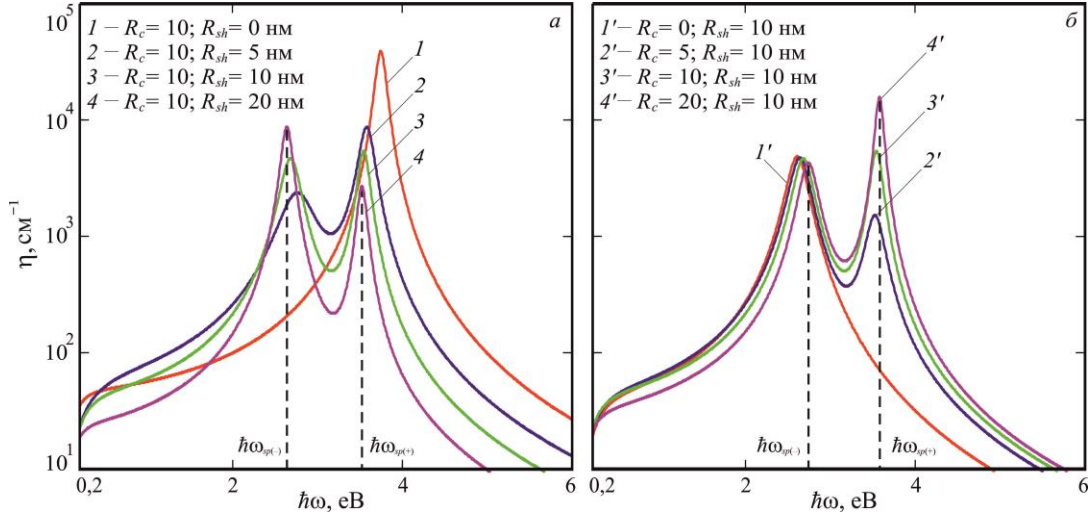
(високочастотного) резонансів. Рис. 2 демонструє наявність одного резонансного максимуму  $\hbar\omega_{sp(+)} \approx 3,6$  еВ (крива 1), що відповідає нанодроту Ag ( $R_{sh} = 0$  nm). Наявність металевого шару Au при постійному значенні радіусу  $R_c$  ядра Ag спричинює появу другого резонансного піку  $\hbar\omega_{sp(-)} \approx 2,8$  еВ. Збільшення  $R_{sh}$  (криві 2→4) призводить до незначного зсуву обох максимумів в сторону низьких частот. При цьому  $\hbar\omega_{sp(-)}$  зсувається дещо швидше на відміну від  $\hbar\omega_{sp(+)}$ , внаслідок чого відбувається "відштовхування" максимумів коефіцієнту поглинання. Очевидно, що при фіксації  $R_{sh}$  і збільшенні  $R_c$  (криві 1'→4') слід очікувати плавне зміщення резонансних піків в сторону високих частот.

Коефіцієнт поглинання композиту на основі 1D-систем Au@Ag наведений на рис.3. Результати розрахунків також демонструють наявність двох резонансних максимумів у частотному діапазоні, що розглядається. Однак збільшення величини  $R_{sh}$  оболонки Ag (криві 2→4), на відміну від структури Ag@Au, призводить до лінійного зсуву  $\hbar\omega_{sp(+)}$  в область менших частот, в той час як  $\hbar\omega_{sp(-)}$  рухається

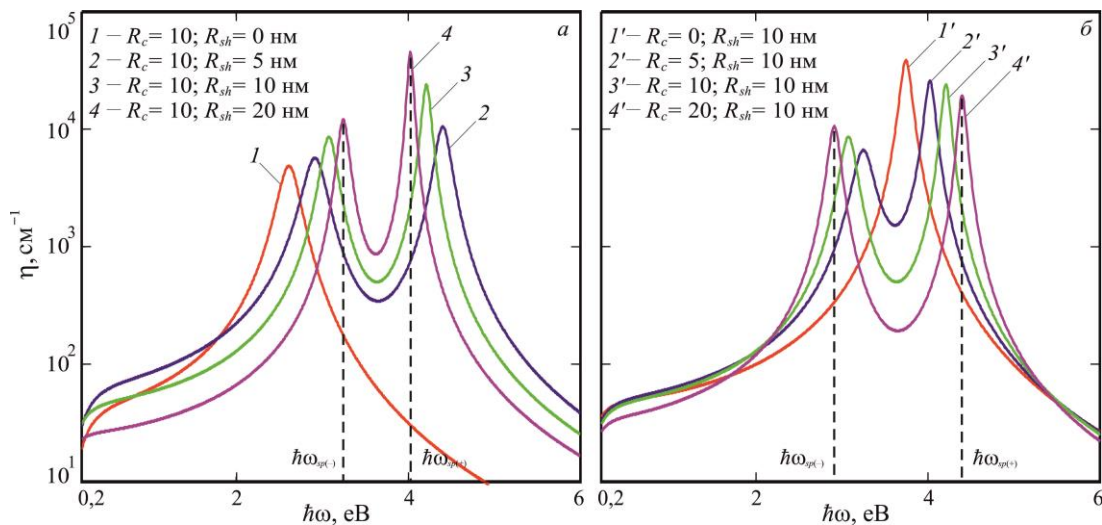
**Таблиця 1.**

Параметри металів ( $a_0$  – радіус Бора;  $m^*$  – ефективна маса електрона наведена для 3D-металу;  $m_e$  – маса електрона;  $\hbar = h/2\pi$  – зведена стала Планка)

Параметри	$r_s, a_0$ [15]	$m^*/m_e$ [16]	$\epsilon^\infty$ [17]	$\tau_{bulk}, 10^{-15}\text{c}$ [15]	$\hbar\omega_{pl}, \text{eV}$
Au	3,01	0,99	9,84	29	9,07
Ag	3,02	0,96	3,70	40	9,17



**Рис.2.** – Частотна залежність коефіцієнту поглинання композиту на основі біметалевих нанодроптів Ag@Au: *a* –  $R_c = 10$  нм;  $R_{sh} = 0; 5; 10; 20$  нм; *б* –  $R_c = 0; 5; 10; 20$  нм;  $R_{sh} = 10$  нм.



**Рис.3.** – Частотна залежність коефіцієнту поглинання композиту на основі біметалевих нанодроптів Au@Ag: *a* –  $R_c = 10$  нм;  $R_{sh} = 0; 5; 10; 20$  нм; *б* –  $R_c = 0; 5; 10; 20$  нм;  $R_{sh} = 10$  нм.

в сторону високих частот. Таким чином, відбувається "притягування" піків частотного поглинання один до одного. Значне збільшення товщини оболонки нівелює вплив ядра і призводить до поступового злиття максимумів в один, що відповідатиме частоті плазмонного резонансу монодроту Ag.

Збільшення  $R_c$  ядра Au (криві 1'→4') призводить до червоного зсуву  $\hbar\omega_{sp(-)}$ . В той же час  $\hbar\omega_{sp(+)}$  зазнає синього зсуву. Простежується "відштовхування" резонансних максимумів один від одного.

Порівнюючи рис.2(*a*) і 3(*a*) можна зробити висновок, що низькочастотний пік  $\hbar\omega_{sp(-)}$ , який зсувається від 2,76 до 2,62 еВ в нанодропті Ag@Au, має те саме походження, що й високочастотний максимум  $\hbar\omega_{sp(+)}$  у структурі Au@Ag, який зсувається від 4,3 до 4 еВ. Обидва максимуми є наслідком плазмонної

взаємодії зовнішньої стінки оболонки та діелектричної матриці  $\epsilon_m$ . У свою чергу  $\hbar\omega_{sp(+)}$  в нанодропті Ag@Au та  $\hbar\omega_{sp(-)}$  в Au@Ag також мають однакове походження, що є результатом індукції поверхневих зарядів внутрішньої стінки оболонки та ядра.

Відомо, що резонансні коливання вільних електронів, які слабо зв'язані з ґраткою катіонів, визначають частоту ППР. Як показано в [8], чим міцніший зв'язок електронів між собою, тим більша енергія ППР і вища частота. І навпаки, слабкий зв'язок електронів зменшує величину ППР і зсуває резонанс у бік низьких частот. Так, у структурі Ag@Au електрони Ag внаслідок "притягання" позитивних зарядів переходять в оболонку Au. Це призводить до зменшення зв'язку електронів та червоного зсуву

максимуму ( $\hbar\omega_{sp(+)}$  на рис.2(a)). Натомість синій зсув максимуму нанодроту Au@Ag ( $\hbar\omega_{sp(-)}$  на рис.3(a)) відбувається внаслідок відштовхування електронів ядра Au від негативних зарядів оболонки Ag.

Таким чином, характерною особливістю двошарового біметалічного нанодроту є частотний зсув резонансних максимумів внаслідок варіювання співвідношень величин радіусу ядра і товщини оболонки. Однак, для можливості оцінки положення ППР та їх частотних зсувів можна піти іншим шляхом. Для цього достатньо розглянути формулу (6). Відомо, що поляризованість 1D-системи дорівнюватиме нулю, якщо в (6) для чисельника виконується наступна умова:

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{sh}}{\varepsilon_m + \varepsilon_{sh}} = \beta_c^2 \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_{sh}}{\varepsilon_c + \varepsilon_{sh}}$$

$$4\omega_{sp}^4 - \omega_{sp}^2(4\omega_{pl(sh)}^2 + 2\omega_{pl(c)}^2) + \omega_{pl(sh)}^2(\omega_{pl(c)}^2(1 + \beta_c^2) + \omega_{pl(sh)}^2(1 - \beta_c^2)) = 0,$$

де введено заміну  $\omega = \omega_{sp}$ .

Тоді резонанс в (6) виникає при наступних частотах:

$$\omega_{sp(\mp)}^2 = \frac{1}{4} \left( 2\omega_{pl(sh)}^2 + \omega_{pl(c)}^2 \mp (4\omega_{pl(sh)}^2\beta_c^2(\omega_{pl(sh)}^2 - \omega_{pl(c)}^2) + \omega_{pl(c)}^4)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (10)$$

З (10) впливає наявність двох поверхневих плазмонних резонансів у біметалічній 1D-системі. При розгляді граничних випадків  $\beta_c = 0$  (відсутнє ядро) та  $\beta_c = 1$  (відсутня оболонка) отримуємо наступні результати:

$$\omega_{sp(-)}|_{\beta_c=0} = \frac{\omega_{pl(sh)}}{\sqrt{2}} \quad \text{та} \quad \omega_{sp(+)}|_{\beta_c=0} = \sqrt{\frac{\omega_{pl(sh)}^2 + \omega_{pl(c)}^2}{2}};$$

$$\omega_{sp(-)}|_{\beta_c=1} = \frac{\omega_{pl(c)}}{\sqrt{2}} \quad \text{та} \quad \omega_{sp(+)}|_{\beta_c=1} = \omega_{pl(c)}.$$

Знак "-" призводить до рівності частоти першого резонансу  $\omega_{sp(-)}$  частотам локалізованого поверхневого плазмону оболонки та ядра. Як наслідок, частотний діапазон для першого резонансу при  $0 \leq \beta_c \leq 1$  варіюється в межах  $\omega_{pl(c)}/\sqrt{2} \leq \omega_{sp(-)} \leq \omega_{pl(sp)}/\sqrt{2}$ . Що ж до останніх двох результатів, то вони свідчать про рівність частоти другого резонансу  $\omega_{sp(+)}$  значенню  $\sqrt{(\omega_{pl(sh)}^2 + \omega_{pl(c)}^2)/2}$  та об'ємній плазмовій частоті оболонки  $\omega_{pl(sh)}$ . Очевидно, що рішення  $\omega_{sp(+)}$  при  $\beta_c = 0$  і  $\beta_c = 1$ , вказуючи на відсутність поверхневого плазмону, не мають фізичного сенсу, оскільки є наслідком граничних умов, які застосовуються для

Рівність нулю поляризованості означатиме невидимість металевого ядра дроту разом із оболонкою. У разі прирівнювання знаменника (6) до нуля отримуємо умову виникнення плазмонного резонансу. Внаслідок великої кількості параметрів проведемо аналітичні розрахунки з урахуванням деяких наближень. Вважатимемо, що  $\omega\tau \gg 1$  і діелектрична проникність є дійсною величиною (при цьому  $\varepsilon_m = 1$ )

$$\varepsilon_{c,sh}(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_{pl(c,sh)}^2}{\omega^2}$$

Підставляючи останнє у знаменник (6) маємо

отримання співвідношення (6). Тому частотний діапазон другого резонансу лежить в області  $\omega_{pl(sh)} < \omega_{sp(+)} < \sqrt{(\omega_{pl(sh)}^2 + \omega_{pl(c)}^2)/2}$ .

Продовжимо подальші оціночні судження для біметалічної структури типу Ag@Au. Підставляючи значення  $\omega_{pl(c,sh)}$  (див. табл.1) отримуємо для  $\omega_{sp(-)}$  зсув в сторону низьких частот при  $\beta_c \rightarrow 0$  (збільшення  $R_{sh}$ ), в той час як  $\omega_{sp(+)}$  рухається в сторону високих частот. Простежується "відштовхування" максимумів один від одного. І навпаки, при  $\beta_c \rightarrow 1$  (збільшення  $R_c$ ) відбувається "притягування" резонансних піків. Однак, для Au@Ag при  $\beta_c \rightarrow 0$  максимуми зближуються, а при  $\beta_c \rightarrow 1$  віддаляються один від одного. Очевидно, що виконання умови  $\omega_{pl(c)} > \omega_{pl(sh)}$  при  $\beta_c \rightarrow 0$  призводить до "віддалення" максимумів;  $\omega_{pl(c)} < \omega_{pl(sh)}$  відповідає за їх "зближення". Можна стверджувати, що для визначення зсувів ППР в залежності від величини  $\beta_c$  достатньо розрахувати частоти об'ємних плазмонів  $\omega_{pl(c)}$  та  $\omega_{pl(sh)}$ , нехтуючи при цьому іншими константами ( $\tau_{bulk}$ ,  $\varepsilon_m$  та  $\varepsilon^{\infty}$ ).

Цікавим є порівняння результатів дослідження коефіцієнта поглинання тонких біметалічних ниток з аналогічними результатами для біметалічних сфер. Вихідним пунктом можна вважати формулу поляризованості для шаруватої 0D-системи [18]:

$$\tilde{\alpha}_{0D(c-sh)} = \frac{(\varepsilon_c + 2\varepsilon_{sh})(\varepsilon_{sh} - \varepsilon_m) + \beta_c^3(\varepsilon_c - \varepsilon_{sh})(2\varepsilon_{sh} + \varepsilon_m)}{(\varepsilon_c + 2\varepsilon_{sh})(\varepsilon_{sh} + 2\varepsilon_m) + 2\beta_c^3(\varepsilon_c - \varepsilon_{sh})(\varepsilon_{sh} - \varepsilon_m)} \quad (11)$$

Прирівнюючи (11) до

Частотні зсуви поверхневих плазмонних резонансів при обчисленні коефіцієнту поглинання композиту...

$$\tilde{\alpha}_{0D(c-sh)} = \frac{\varepsilon_{0D(c-sh)} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{0D(c-sh)} + 2\varepsilon_m}$$

отримуємо

$$\varepsilon_{0D(c-sh)} = \varepsilon_{sh} \frac{(\varepsilon_c + 2\varepsilon_{sh}) + 2\beta_c^3(\varepsilon_c - \varepsilon_{sh})}{(\varepsilon_c + 2\varepsilon_{sh}) - \beta_c^3(\varepsilon_c - \varepsilon_{sh})}. \quad (12)$$

Для випадку сферичної системи координат ( $P_x = P_y = P_z = 1/3$ ) коефіцієнт поглинання композиту набуває наступного вигляду

$$\eta_{0D}(\omega) = \frac{9\omega}{c} \beta \varepsilon_m^{3/2} \sum_j \frac{Im \varepsilon_{0D(c-sh)}}{(Re \varepsilon_{0D(c-sh)} + 2\varepsilon_m)^2 + Im \varepsilon_{0D(c-sh)}^2} \quad (13)$$

а дійсна  $Re \varepsilon_{0D(c-sh)}$  та уявна  $Im \varepsilon_{0D(c-sh)}$  частини діелектричної функції біметалічної наночастинки

$$Re \varepsilon_{0D(c-sh)} = \frac{\xi \zeta \varepsilon_3 (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2) + 2\xi^2 (2\varepsilon_2 \varepsilon_3 \varepsilon_4 + \varepsilon_1 (\varepsilon_3^2 - \varepsilon_4^2)) + \zeta (\varepsilon_3^2 + \varepsilon_4^2) (\varepsilon_1 \zeta + 2\varepsilon_3 \xi)}{(\varepsilon_1 \xi + \varepsilon_3 \zeta)^2 + (\varepsilon_2 \xi + \varepsilon_4 \zeta)^2}, \quad (14)$$

$$Im \varepsilon_{0D(c-sh)} = \frac{\xi \zeta \varepsilon_4 (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2) + 2\xi^2 (2\varepsilon_1 \varepsilon_3 \varepsilon_4 - \varepsilon_2 (\varepsilon_3^2 - \varepsilon_4^2)) + \zeta (\varepsilon_3^2 + \varepsilon_4^2) (\varepsilon_2 \zeta + 2\varepsilon_4 \xi)}{(\varepsilon_1 \xi + \varepsilon_3 \zeta)^2 + (\varepsilon_2 \xi + \varepsilon_4 \zeta)^2}, \quad (15)$$

де введені наступні позначення:  $\xi = 1 - \beta_c^3$ ,  $\zeta = 1 + 2\beta_c^3$  і  $\varsigma = 2 + \beta_c^3$ .

Для розрахунку декременту згасання дипольних плазмових резонансів сферичної наночастинки скористаємось виразом наведеним в [19]

$$\gamma_{0D(c,sh)}(\omega) = \frac{v_{c,sh}}{2} \left( \frac{\omega_{pl}}{\omega} \right)^2 \left( 1 - \frac{v_{c,sh}}{\omega} \sin \frac{\omega}{v_{c,sh}} + 2 \left( \frac{v_{c,sh}}{\omega} \right)^2 \left( 1 - \cos \frac{\omega}{v_{c,sh}} \right) \right), \quad (16)$$

де  $v_{c,sh} = v_{F(c,sh)}/2R_{c,sh}$  – частота осциляцій електрона від однієї потенційної стінки до протилежної. Відмітимо, що для випадку наночастинки у вакуумі при частотах  $\omega = \omega_{pl}/\sqrt{3}$  і  $v_{c,sh} \ll \omega$  отримуємо добре відомий результат  $\gamma_{0D(c,sh)}(\omega) = 3v_{F(c,sh)}/4R_{c,sh}$ .

Відмінності показників біметалічного циліндра і сфери (рис.4) пов'язані з розмірністю систем, що виражається у суттєвій відмінності виглядів реальної та уявної частин діелектричної функції. Дрібні низькочастотні "стохастичні" осциляції  $\eta_{0D}(\omega)$  є наслідком наявності дужки у виразі (16). Що стосується положення резонансних піків, то воно вичерпним чином пояснюється умовами ППР, які впливають із знаменників співвідношень (2) та (13):

$$Re \varepsilon_{1D(c-sh)} = -\varepsilon_m; \quad Re \varepsilon_{0D(c-sh)} = -2\varepsilon_m.$$

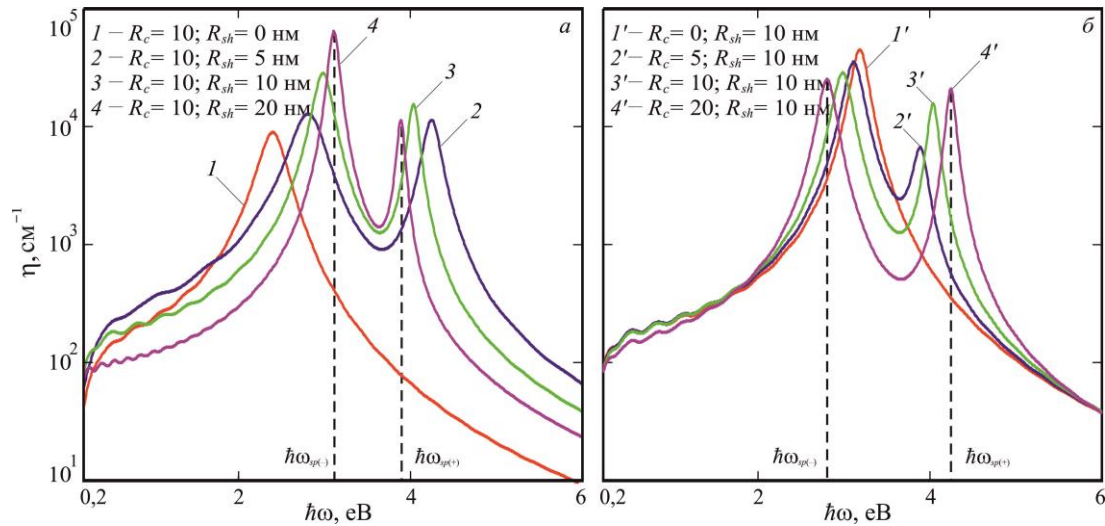
Слід зазначити, що максимум  $\hbar\omega_{sp(-)}$  на рис.4(a) і 3(a) (при  $R_{sh} \rightarrow \infty$ ) є результатом взаємодії внутрішньої стінки оболонки та ядра, тоді як  $\hbar\omega_{sp(+)}$  виникає внаслідок індукції поверхневих зарядів на межі поділу металевої оболонки та зовнішнього діелектричного середовища. Однак, при  $R_c \rightarrow \infty$

(рис.4(b) та 3(b)), подібних закономірностей не спостерігається. Справді, взаємодія між оболонкою та ядром визначається максимумами  $\hbar\omega_{sp(-)}$  для дроту та  $\hbar\omega_{sp(+)}$  для частинки. В свою чергу, за зв'язок зовнішньої стінки оболонки та  $\varepsilon_m$  відповідає  $\hbar\omega_{sp(+)}$  у випадку циліндра та  $\hbar\omega_{sp(-)}$  у випадку сфери. Зрозуміло, що наведені закономірності біметалічних систем є "умовними". Реальні оцінки положення максимуму ППР можна провести тільки для моносистем. У випадку двошарових структур оцінка переважання та впливу металевих фракцій оболонки та ядра є важким завданням у зв'язку з врахуванням великої кількості констант, що входять в формулу Друде, та їх подальшим "змішуванням" внаслідок підстановки останнього в вираз для поляризованості біметалічних систем.

Рис.4 демонструє "злиття" максимумів  $\eta_{0D}(\omega)$  зі збільшенням  $R_{sh}$ , в той час як збільшення  $R_c$  призводить до їх "відштовхування". Цілком очевидно, що наведений характер зсувів ППР 0D-систем подібний тому, котрий представлений на рис.3 для випадку 1D-систем. Знову ж таки, користуючись попередніми судженнями та прирівнюючи знаменник (11) до нуля отримуємо рівняння відносно плазмонних частот для біметалічної наночастинки

$$\omega_{sp(\mp)}^2 = \frac{1}{6} \left( 3\omega_{pl(sh)}^2 + \omega_{pl(c)}^2 \mp \left( 8\omega_{pl(sh)}^2 \beta_c^3 (\omega_{pl(sh)}^2 - \omega_{pl(c)}^2) + (\omega_{pl(sh)}^2 + \omega_{pl(c)}^2)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right), \quad (17)$$





**Рис.4.** – Частотна залежність коефіцієнту поглинання композиту на основі біметалевих наночастинок Au@Ag: а –  $R_c = 10$  нм;  $R_{sh} = 0; 5; 10; 20$  нм; б –  $R_c = 0; 5; 10; 20$  нм;  $R_{sh} = 10$  нм.

звідки умови плазмонних резонансів, що відповідають граничним випадкам, наступні:

$$\omega_{sp(-)} \Big|_{\beta_c=0} = \frac{\omega_{pl(sh)}}{\sqrt{3}}$$

та 
$$\omega_{sp(+)} \Big|_{\beta_c=0} = \sqrt{\frac{2\omega_{pl(sh)}^2 + \omega_{pl(c)}^2}{3}}$$

$$\omega_{sp(-)} \Big|_{\beta_c=1} = \frac{\omega_{pl(c)}}{\sqrt{3}} \quad \text{та} \quad \omega_{sp(+)} \Big|_{\beta_c=1} = \omega_{pl(sh)}$$

Підстановка значень об'ємних плазмових частот металів оболонки та ядра для випадку біметалічної наночастинок призводить до аналогічних висновків щодо зсувів ППР, які були отримані для випадку нанодоту. Очевидно, що для багатшарових систем слід очікувати подібні закономірності в положенні резонансних максимумів при розрахунку оптичних характеристик композиту.

## Висновки

На основі теорії Друде-Лоренца отримано співвідношення частотних залежностей для полярності, дійсної та уявної частин діелектричної функції біметалічних 1D-систем. З врахуванням отриманих виразів розраховано коефіцієнт поглинання електромагнітного випромінювання композиту на основі включень у вигляді біметалічних нанодотів. Показана наявність двох частотних максимумів коефіцієнту поглинання,

що є результатом взаємодії поверхневих зарядів внутрішньої стінки оболонки та ядра з одного боку, та зовнішньої стінки оболонки з діелектричною матрицею з іншого. Продемонстрована можливість керування оптичними характеристиками композиту шляхом зміни радіусу ядра та товщини оболонки.

Досліджено вплив елементного складу на оптичні характеристики 1D-систем. При збільшенні товщини оболонки для структури Ag@Au спостерігається "відштовхування" максимумів оптичного поглинання, в той час як для Au@Ag максимуми "зближуються". Отримане рівняння для частотного зсуву поверхневих плазмонних резонансів біметалічних нанодотів вказує на наявність двох граничних випадків, які визначають положення піків оптичного поглинання. Виконання умови  $\omega_{pl(c)} > \omega_{pl(sh)}$  призводить до "відштовхування" максимумів зі збільшенням товщини металевому шару. Водночас, коли  $\omega_{pl(c)} < \omega_{pl(sh)}$ , спостерігається "зближення" резонансних максимумів. Як наслідок, характер зсуву поверхневих плазмонних резонансів оцінюється шляхом порівняння значень величин об'ємних плазмових частот ядра та оболонки.

Аналогічні судження можна розповсюдити на системи інших розмірностей. Зокрема, для 0D-систем характерні розрахованих залежностей аналогічні тим, які були отримані для випадку біметалічних нанодотів.

**Коваль А.О.** – аспірант.

- [1] N.L. Dmitruk, S.Z. Malinich, *Surface Plasmon Resonances and Their Manifestation in the Optical Properties of Nanostructures of Noble Metals*, Ukrainian Journal of Physics, 9(1), 3 (2014); <https://ujp.bitp.kiev.ua/index.php/ujp/article/view/2019664>.
- [2] N. Lawrence, L. Dal Negro, *Light scattering, field localization and local density of states in co-axial plasmonic nanowires*, Opt. Exp. 18(15), 16120 (2010); <https://doi.org/10.1364/OE.18.016120>.
- [3] K. Mitamura, T. Imae, *Functionalization of Gold Nanorods Toward Their Applications*, Plasmonic 4(1), 23(2009); <https://doi.org/10.1007/s11468-008-9073-z>.

- [4] J. Zhu, S. Zhao, J.-W. Zhao, J.-J. Li, *Dielectric wall controlled resonance light scattering of coated long gold nanowire*, *Curr. Nanosci.* 7(3), 377 (2011); <https://doi.org/10.2174/157341311795542480>.
- [5] E. Prodan, C. Radloff, N.J. Halas, P. Nordlander, *A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures*, *Science* 302(5644), 419 (2003); <https://doi.org/10.1126/science.1089171>.
- [6] H. Fu, X. Yang, X. Jiang, A. Yu, *Bimetallic Ag–Au Nanowires: Synthesis, Growth Mechanism, and Catalytic Properties*, *Langmuir* 29(23), 7134 (2013); <https://doi.org/10.1021/la400753q>.
- [7] S. E. Hunyadia, C. J. Murphy, *Bimetallic silver–gold nanowires: fabrication and use in surface-enhanced Raman scattering*, *J. Mater. Chem.* 16 (40), 3929 (2006); <https://doi.org/10.1039/B607116C>.
- [8] J. Zhu, *Surface Plasmon Resonance from Bimetallic Interface in Au–Ag Core–Shell Structure Nanowires*, *Nanoscale Res. Lett.*, 4 (9), 977 (2009); <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9344-4>.
- [9] L. Jin, Y. Sun, L. Shi, C. Lia, Y. Shena, *PdPt Bimetallic Nanowires with Efficient Oxidase Mimic Activity for the Colorimetric Detection of Acid Phosphatase in Acidic Media*, *J. Mater. Chem. B* 7 (29), 4561 (2019); <https://doi.org/10.1039/C9TB00730J>.
- [10] X. Cao, N. Wang, Y. Han, C. Gao, Y. Xu, M. Li, Y. Shao, *PtAg bimetallic nanowires: Facile synthesis and their use as excellent electrocatalysts toward low-cost fuel cells*, *Nano Energy* 12, 105 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.12.020>.
- [11] Q. Fu, D.G. Zhang, M.F. Yi, X.X. Wang, Y.K. Chen, P. Wang, H. Ming, *Effect of shell thickness on a Au–Ag core–shell nanorods-based plasmonic nano-sensor*, *Journal of Optics* 14 (8), 085001 (2012); <https://doi.org/10.1088/2040-8978/14/8/085001>.
- [12] W. Eberhardt, *Clusters as new materials*, *Surface Science* 500 (1-3), 242 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01564-3](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01564-3).
- [13] K.Chatterjee, S.Basu, D.Chakravorty, *Plasmon resonance absorption in sulfide-coated gold nanorods*, *Journal of Materials Research*, 21 (1), 34 (2006); <https://doi.org/10.1557/jmr.2006.0032>.
- [14] P.M. Tomchuk, D.V. Butenko, *Dependences of Dipole Plasmon Resonance Damping Constants on the Shape of Metallic Nanoparticles*, *Ukrainian Journal of Physics*, 60 (10), 1042 (2015); <https://doi.org/10.15407/ujpe60.10.1042>.
- [15] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin. *Solid state physics* (Saunders College Publishing, 1976).
- [16] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Optical Constants of the Noble Metals*, *Physical Review B* 6 (12), 4370 (1972); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4370>.
- [17] I.I. Shaganov, T.S.Perova, K. Berwick, *The effect of the local field and dipole-dipole interactions on the absorption spectra of noble metals and the plasmon resonance of their nanoparticles*, *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications* 27, 24 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.photonics.2017.09.003>.
- [18] A.V. Korotun, A.A. Koval', I.N. Titov, *Optical Absorption of a Composite Based on Bilayer Metal–Dielectric Spherical Nanoparticles*, *J. Appl. Spectrosc.* 87 (2), 240 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10812-020-00991-7>.
- [19] N.I. Grigorichuk, P.M. Tomchuk, *Optical and transport properties of spheroidal metal nanoparticles with account for the surface effect*, *Phys. Rev. B* 84 (8), 085448 (2011); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.085448>.

A.O. Koval<sup>1,2</sup>

## Frequency shifts of surface plasmon resonances in calculating the absorption coefficient of a composite based on bimetallic 1d-systems

<sup>1</sup>Zaporizhzhia Polytechnic National University, Zaporizhzhia, Ukraine

<sup>2</sup>Scientific and Production Complex "Iskra", Zaporizhzhia, Ukraine, [andrei.koval@ukr.net](mailto:andrei.koval@ukr.net)

In this paper analyzes the electromagnetic radiation absorption by a composite based on bimetallic nanowires. Using the Drude-Lorentz theory it was obtained the relationship for the polarizability frequency dependences, as well as real and imaginary parts of the dielectric function of layered 1D-systems was obtained. It is shown that the structure in the form of a metal core covered with a layer of another metal leads to splitting and the appearance of two maxima in the frequency dependence of the absorption coefficient. The positions of the maxima are determined by the composition of bimetallic nanowires and the volume content of metals. The influence of the dimensionality of the systems has been established by comparing the frequency dependences of the composite absorption coefficient based on bimetallic nanowires and nanoparticles. Calculations were performed for Ag@Au and Au@Ag nanowires immersed in Teflon.

**Keywords:** bimetallic nanowire, surface plasmon resonance, polarizability, dielectric function, absorption coefficient.