

PACS numbers: 71.45.Gm, 73.20.Mf, 73.23.-b, 73.63.-b, 78.67.Bf

Модуляція частотної залежності електропровідності металевої наночастинки

М. І. Григорчук

*Інститут теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України,
вул. Метрологічна, 14б,
03143 Київ, Україна*

Запропоновано спосіб виявлення слабких осциляцій в частотній залежності електропровідності металевих наночастинок. Обчислення здійснено на основі методу кінетичних рівнянь, який дозволяє ефективно враховувати розсіювання електронів на внутрішній поверхні частинки. Досліджувалась частотна залежність відношення кінетичної $\sigma_{\text{kinet}}(\omega)$ і класичної $\sigma_{\text{clas}}(\omega)$ електропровідностей для сферичних металевих наночастинок довільних розмірів. Встановлено підсилення слабких осциляцій кінетичної електропровідності металевої наночастинки з частотою у співвідношенні $\sigma_{\text{kinet}}(\omega)/\sigma_{\text{clas}}(\omega)$. З'ясовано, що амплітуда осциляцій зростає зі зменшенням радіуса металевої наночастинки. Результат проілюстровано на прикладі наночастинки Ag.

Ключові слова: металеві наночастинки, осциляції електропровідності, розсіювання електронів.

The method for revealing of the weak oscillations in the frequency dependence of the electroconductivity of the metallic nanoparticles is proposed. The calculations are realized using the kinetic equations method which allows accounting effectively the electron scattering on the inner surface of the particle. The frequency dependence of the ratio of kinetic $\sigma_{\text{kinet}}(\omega)$ and classic $\sigma_{\text{clas}}(\omega)$ electroconductivities for spherical metal nanoparticles of an arbitrary sizes is investigated. The amplification of the weak oscillations of the kinetic

Corresponding author: Mykola Ivanovych Grygorchuk
E-mail: ngrigor@bitp.kiev.ua

*Bogolyubov Institute for Theoretical Physics, N.A.S. of Ukraine,
14-b Metrologichna Str., UA-03143 Kyiv, Ukraine*

Citation: N. I. Grigorchuk, Modulation of Frequency Dependence of a Metal Nanoparticle Electroconductivity, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 7: 929–937 (2020) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.42.07.0929](https://doi.org/10.15407/mfint.42.07.0929).

electroconductivity with frequency is established in metal nanoparticle for ratio of $\sigma_{\text{kinet}}(\omega)/\sigma_{\text{clas}}(\omega)$. It has the greater amplitude than smaller radius of metal nanoparticle is. The Ag nanoparticle is used as an example for illustration.

Key words: metal nanoparticles, oscillations of electroconductivity, electron scattering.

(Отримано 29 січня 2020 р.)

1. ВСТУП

Здобутки у технологіях та теоретичному описанні процесів, що відбуваються в низько-вимірних і обмежених структурах забезпечили в останні десятиріччя значний прогрес у дослідженні наноматеріалів. Оптична провідність є однією з найважливіших фізичних характеристик різних металевих наночастинок (МН). Вона пов'язана з рухом електронів всередині МН під впливом зовнішнього електромагнетного поля.

Електричні та оптичні властивості МН вивчають вже впродовж тривалого часу. Результати досліджень підсумовані в низці оглядів та монографій [1–4]. Останні публікації присвячено вивченню релаксаційних процесів плазмонних резонансів у МН, поміщених у різні середовища [5], нефотохімічній, лазерно-стимульованій нуклеації [6], демонстрації динамічного налаштування плазмонно-індукованої прозорості в наноструктурах на оптичних частотах [7] тощо.

Об'ємні метали мають характерну електропровідність, залежну від температури [8]. Ця залежність не є такою помітною, коли розміри металу зменшуються до нановеличин. Тоді у процесах розсіювання електронів більш істотну роль починає відігравати залежність не тільки від об'єму, але й від поверхні МН та, навіть, від її форми. Справді, на практиці виявляється, що потужність яка поглинається наночастинками однакового об'єму, але різної форми може відрізнятися на порядки [1, 3]. Це істотним чином впливає на величину перерізу поглинання компонент електромагнетного поля [9, 10] і дало поштовх до вивчення взаємодії електромагнетного випромінювання з наночастинками різної форми [11–13].

Практичне значення цих досліджень реалізовано у таких застосуваннях як сенсори [14, 15], підвищене поверхнєве рамановське розсіювання [16], концентрація поля для наноформувань з нанодротами [17], плазмонна нанолітографія [18], нанооптика [19] і т.д.

Раніше [20] ми розглядали осциляції напівширини плазмонної лінії в залежності від радіуса МН та показника заломлення середовища, в якому вона знаходиться.

У даній роботі, на прикладі обчислення електропровідності МН,

показано, як невелике збурення може модулювати частотну залежність провідності. Розглядається випадок, коли середня довжина вільного пробігу (СДВП) електрона є порівнянною з розмірами частинки. Тоді розсіювання електронів на внутрішній поверхні частинки набуває вагомого значення [9] і, таким чином, поверхня стає додатковим розсіювачем.

2. ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК

Розглядатимемо МН сфероїдальної форми з піввісями a, b, c вздовж x, y, z напрямків (головних осей сфероїда). Сплюснуті сфероїди відповідають значенню $a = b > c$, а витягнуті — $a > b = c$. Така форма МН зручна тим, що дозволяє моделювати різноманітні форми частинок (аж до тонких плівок і тонких дротів), змінюючи лише співвідношення півосей сфероїда. Так, беруть співвідношення a/c — для витягнутих частинок (з віссю обертання довкола довгої осі), чи c/a — для сплюснутих частинок (з віссю обертання довкола короткої осі). Коли частинка має несферичну форму, її електропровідність залежить від напрямку і стає тензорною величиною.

У роботі [21] проаналізовано вплив ступені сплюснутості чи витягнутості МН на її провідність для певної області характерних частот. Обчислення проводили для двох випадків: 1) коли розмір МН набагато перевищує СДВП електрона і 2) коли її розмір є набагато меншим, ніж СДВП електрона. У першому випадку електропровідність МН, розміщеної у середовищі з діелектричною проникністю ε_m обчислюють за класичною формулою [2–4]:

$$\sigma_{\text{class}} = \frac{\omega}{4\pi} \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_m}, \quad (1)$$

де

$$\varepsilon'' = \frac{\nu}{\omega} \frac{\omega_{pl}^2}{\nu^2 + \omega^2}, \quad (2)$$

ε'' — уявна частина діелектричної проникності МН, ν — частота зіткнень електронів з фононами, що визначається температурою МН, $\omega_{pl}^2 = 4\pi n e^2 / m$, m — маса електрона, n — концентрація МН.

У другому випадку електропровідність розраховують методом кінетичних рівнянь з граничною умовою дифузного відбиття електронів від внутрішньої поверхні МН [21]. Вона стає тензорною величиною, тобто для різних напрямків потоку електронів може бути різною.

Для сфероїдальної форми МН маємо дві провідності: вздовж (\parallel) і впоперек (\perp) осі обертання сфероїда:

$$\sigma_{\parallel} = \frac{9}{4} \frac{n e^2}{m} \operatorname{Re} \left[\frac{1}{v - i\omega} \int_0^{\pi/2} \Phi(\theta) \sin \theta \cos^2 \theta d\theta \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F}, \quad (3)$$

$$\sigma_{\perp} = \frac{9}{8} \frac{n e^2}{m} \operatorname{Re} \left[\frac{1}{v - i\omega} \int_0^{\pi/2} \Phi(\theta) \sin^3 \theta d\theta \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F}, \quad (4)$$

де

$$\Phi(\theta) = \frac{4}{3} - \frac{2}{q} + \frac{4}{q^3} - \frac{4}{q^2} \left(1 + \frac{1}{q} \right) e^{-q}, \quad (5)$$

$$q = \frac{2R}{v'} (v - i\omega), \quad (6)$$

$$v' = R v \sqrt{\left(\frac{\cos \theta}{R_{\parallel}} \right)^2 + \left(\frac{\sin \theta}{R_{\perp}} \right)^2}, \quad (7)$$

v — швидкість електрона всередині сферичної частинки, R — радіус цієї сфери, θ — кут між віссю обертання сфероїда і напрямком руху електрона. Зауважимо, що після деформації сфероїдальної МН до сферичної форми, об'єм сферичної МН повинен збігатися з об'ємом сфероїдальної МН.

Сфероїдальна МН має дві характерні частоти електронних осциляцій між стінками МН: перша — вздовж осі обертання сфероїда, і друга — впоперек цієї осі. У випадку ж сферичної МН частота осциляцій електрона між стінками частинки є єдиною

$$v_s = \frac{v_F}{2R}, \quad (8)$$

де R — радіус сфери. Електропровідність стає скалярною величиною, оскільки в (7) можна покласти $R_{\parallel} = R_{\perp} \equiv R$, тоді функції Φ та q в (5) і (6) перестають залежати від кута θ . Інтегрування за кутом θ виконуємо елементарно і для σ одержуємо вираз

$$\sigma_{sph} = \frac{3\omega_{pl}^2}{16\pi} \operatorname{Re} \left(\frac{\Phi(q)}{v - i\omega} \right) \quad (9)$$

з $q = 2R(v - i\omega) / v$, взятим при $v = v_F$.

Вирази для провідності МН (3), (4) справедливі також і у випадку, коли СДВП електрона є набагато менша за розміри МН у будь-якому із напрямків. Можна показати, що при цьому функція Φ стає числом, рівним $4/3$. Знову ж таки, проводимо інтегрування в (3), (4) і, таким чином, приходимо до результату (1).

Можна знайти асимптотичне значення електропровідності МН, яке випливає з (9) для характерних частотних інтервалів. Так, одержуємо:

$$\sigma \cong \frac{3 n e^2}{4 m} \begin{cases} \frac{R}{v_F}, & \omega \ll v_s, \\ \frac{v_F}{R \omega^2}, & \omega \gg v_s. \end{cases} \quad (10)$$

Взагалі кажучи, класичну асимптотику для електропровідності у випадку сферичної МН можна одержати із кінетичної (10) шляхом формальних заміन: $v_F/R \rightarrow 4v/3$, коли $\omega \gg v_s$ та $v_F/R \rightarrow 3v/4$ у випадку $\omega \ll v_s$.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Тепер порівняємо електропровідність (1), одержану в класичному наближенні з електропровідностями (3), (4), розрахованими за допомогою кінетичного методу.

На рисунку 1 представлено відповідні результати. Обчислення проводили для сферичної наночастинки Au з радіусом 50 Å за таких значень параметрів [22]: $n = 5,9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $v_F = 1,394 \cdot 10^8 \text{ см/с}$. При цьому частота зіткнень ν електронів з фононами в об'ємі Au оцінювалась для температури 0°C: $\nu = \nu_{0^\circ\text{C}} \cong 3,39 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ за форму-

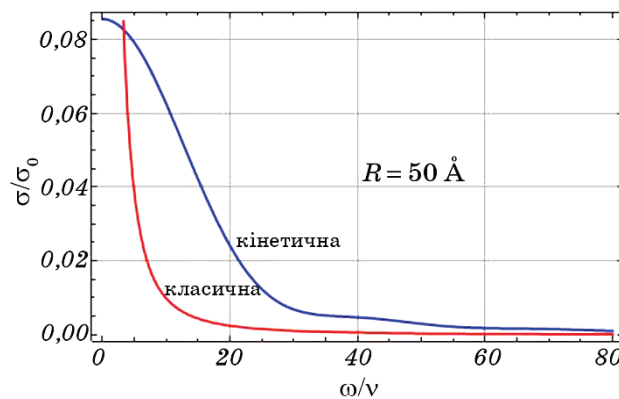


Рис. 1. Залежність від частоти електропровідності сферичної наночастинки Ag з радіусом 50 Å, обчисленої кінетичним методом та у класичному наближенні Друде.

Fig. 1. Frequency dependence of the electroconductivity of spherical Ag nanoparticle with the radius of 50 Å calculated by the kinetic method and in the classical Drude approach.

лою для електропровідності металу: $\sigma = 1/\rho \cong ne^2/(m\nu)$ з $\rho_{0^\circ\text{C}} = 2,04 \cdot 10^{-6}$ Ом·см [23]. Електропровідність нормували на її статичну величину

$$\sigma_0 = \frac{ne^2}{m\nu}, \quad (10)$$

а частоту — на частоту ν зіткнень електронів з ґратницею при 0°C .

Обидві залежності мають якісно подібний характер за винятком області низьких частот, де у випадку кінетичних обчислень провідність виходить на стає порогове значення (насичення) при $\omega/\nu \rightarrow 0$, тоді як у класичному випадку стає нескінченною. Для наночастинки Au в 50 \AA на низьких частотах $\sigma_{\text{kinet}} / \sigma_0 \cong 0,085$.

Відносно плавний характер частотних залежностей електропровідності в кінетичному і класичному випадках неочікувано змінюється, якщо взяти їх відношення.

На рисунку 2 подано частотну залежність відношення кінетичної до класичної електропровідності для сферичних МН двох різних радіусів. Криві побудовано з використанням виразів (1), (3), (4). Слабке биття на хвості в кінетичній залежності електропровідності $\sigma_{\text{kinet}}(\omega)$ підсилюється з частотою у відношенні $\sigma_{\text{kinet}}(\omega)/\sigma_{\text{clas}}(\omega)$ квадратичним спадом друдевської залежності $\sigma_{\text{clas}}(\omega)$ і, в результаті, ми одержуємо виразні осциляції відносної електропровідності, які мають тим більшу амплітуду, чим менший радіус МН. Зі збільшенням радіуса МН число осциляцій відносної електропровідності зна-

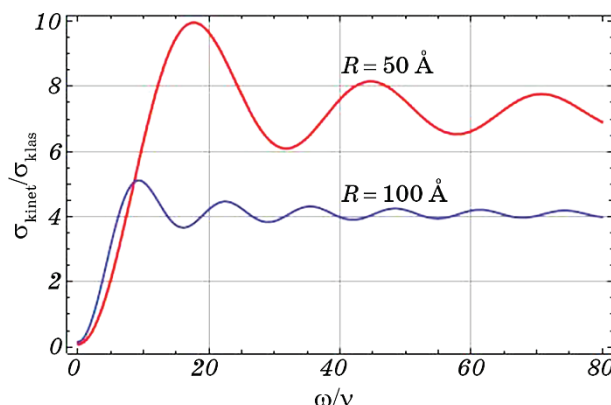


Рис. 2. Залежність від частоти відношення електропровідностей сферичних наночастинок Ag з радіусами 50 та 100 Å, обчислених кінетичним методом та у класичному наближенні Друде.

Fig. 2. Frequency dependence of the electroconductivities ratio of spherical Ag nanoparticles with the radii of 50 and 100 Å calculated with help of the kinetic method and in the classical Drude approach.

чно зростає. Так, при збільшенні радіуса МН удвічі на одну осциляцію електропровідності при меншому радіусі припадає більш як дві її осциляції при удвічі більшому радіусі. Амплітуда та період осциляцій $\sigma_{\text{kinet}}(\omega)/\sigma_{\text{clas}}(\omega)$ зростають для МН, розміщених у матриці з більшими діелектричними сталими і зникають на великих частотах. Частота ω на рис. 2, нормована на частоту ν , залежить від температури МН, тому частоти биття відношення $\sigma_{\text{kinet}}/\sigma_{\text{clas}}$ для різних температур будуть однаковими.

Криві осциляцій, одержані тут для електропровідності є характерними й для багатьох інших фізичних характеристик. Ситуація якісно подібна, наприклад, до поведінки ширини лінії поверхневого плазмонного резонансу [20] в середовищах зі зростаючим значенням діелектричної сталої, де вона осцилює довкола певної сталої величини. Амплітуда цих осциляцій також є тим більшою, чим менший розмір МН.

4. ВИСНОВКИ

Проведено обчислення електропровідності металевих наночастинок у рамках класичного та кінетичного підходу, який дозволяє врахувати роль поверхні частинки.

Показано, що відношення цих величин дозволяє підсилити слабкі осциляції електропровідності, які мають місце на хвості частотної залежності при обчисленні з використанням лише методу кінетичних рівнянь. Ці осциляції мають більшу амплітуду для наночастинок з меншими радіусами і зникають для частинок великих радіусів. Вони також зникають на високих частотах падаючого випромінювання. Період осциляцій є тим більшим, чим меншим є радіус частинки. Розміщення МН в середовищах зі зростаючими значеннями діелектричної сталої підсилює ці осциляції.

Одержані результати дають можливий спосіб виявлення результатів експериментальних вимірювань у випадках, коли мають справу зі слабо помітними осциляціями фізичних параметрів як в МН, так і в масивних металах.

ПОДЯКА

Робота частково підтримана Програмою фундаментальних досліджень Відділення фізики і астрономії НАН України (Проект № 0117U000240).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. T. Lue, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Valencia: Ameri-

- can Scientific Publishers: 2007), vol. X.
2. К. Борен, Д. Хафмен, *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (Москва: Мир: 1986).
3. U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer-Verlag: 1995).
4. H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles* (New York: Dover Publication: 2000).
5. T. Devkota, B. S. Brown, G. Beane, K. Yu, and G. V. Hartland, *J. Chem. Phys.*, **151**: 080901 (2019).
6. A. J. Alexander and P. J. Camp, *J. Chem. Phys.*, **150**: 040901 (2019).
7. J. Liu, I. Parakonstantinou, H. Hu, and X. Shao, *Optics Lett.*, **44**: 3829 (2019).
8. I. M. Lifshitz, M. Ya. Azbel, and M. I. Kaganov, *Electron Theory of Metals* (New York: Consultants Bureau: 1973).
9. N. I. Grigorchuk and P. M. Tomchuk, *Ukr. J. Phys.*, **51**: 921 (2006).
10. N. I. Grigorchuk and P. M. Tomchuk, *Low Temp. Phys.*, **31**: 411 (2005).
11. V. Amendola, R. Pilot, M. Frascioni, O. M. Marago, and M. A. Iati, *J. Phys.: Condens. Matter*, **29**: 203002 (2017).
12. E. A. Coronado and G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **119**: 3926 (2003).
13. D. M. Wood and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. B*, **25**: 6255 (1982).
14. K. A. Willets and R. P. Van Duyne, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58**: 267 (2007).
15. C.-D. Chen, S.-F. Cheng, L.-K. Chau, and C. R. C. Wang, *Biosens. Bioelectron.*, **22**: 926 (2007).
16. S. Nie and S. R. Emory, *Science*, **275**: 1102 (1997).
17. D. Li and Y. Xia, *Nat. Mater.*, **3**: 753 (2004).
18. W. Srituravanich, N. Fang, C. Sun, Q. Luo, and X. Zhang, *Nano Lett.*, **4**: 1085 (2004).
19. S. Lal, S. Link, and N. J. Halas, *Nature Photonics*, **1**: 641 (2007).
20. М. И. Григорчук, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 6: 717 (2016).
21. N. I. Grigorchuk, *Eur. Phys. Lett.*, **121**: 67003 (2018).
22. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела* (Москва: Наука: 1978).
23. G. W. Kaye and T. H. Laby, *Tables Physical and Chemical Constants* (London: Longmans, Green & Co.: 1959).

REFERENCES

1. J. T. Lue, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Valencia: American Scientific Publishers: 2007), vol. X.
2. C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Weinheim: Wiley: 2004).
3. U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer-Verlag: 1995).
4. H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles* (New York: Dover Publication: 2000).
5. T. Devkota, B. S. Brown, G. Beane, K. Yu, and G. V. Hartland, *J. Chem. Phys.*, **151**: 080901 (2019).
6. A. J. Alexander and P. J. Camp, *J. Chem. Phys.*, **150**: 040901 (2019).
7. J. Liu, I. Parakonstantinou, H. Hu, and X. Shao, *Optics Lett.*, **44**: 3829 (2019).
8. I. M. Lifshitz, M. Ya. Azbel, and M. I. Kaganov, *Electron Theory of Metals*

- (New York: Consultants Bureau: 1973).
9. N. I. Grigorchuk and P. M. Tomchuk, *Ukr. J. Phys.*, **51**: 921 (2006).
 10. N. I. Grigorchuk and P. M. Tomchuk, *Low Temp. Phys.*, **31**: 411 (2005).
 11. V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Marago, and M. A. Iati, *J. Phys.: Condens. Matter*, **29**: 203002 (2017).
 12. E. A. Coronado and G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **119**: 3926 (2003).
 13. D. M. Wood and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. B*, **25**: 6255 (1982).
 14. K. A. Willets and R. P. Van Duyne, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58**: 267 (2007).
 15. C.-D. Chen, S.-F. Cheng, L.-K. Chau, and C. R. C. Wang, *Biosens. Bioelectron.*, **22**: 926 (2007).
 16. S. Nie and S. R. Emory, *Science*, **275**: 1102 (1997).
 17. D. Li and Y. Xia, *Nat. Mater.*, **3**: 753 (2004).
 18. W. Srituravanich, N. Fang, C. Sun, Q. Luo, and X. Zhang, *Nano Lett.*, **4**: 1085 (2004).
 19. S. Lal, S. Link, and N. J. Halas, *Nature Photonics*, **1**: 641 (2007).
 20. N. I. Grygorchuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 6: 717 (2016) (in Ukrainian).
 21. N. I. Grigorchuk, *Eur. Phys. Lett.*, **121**: 67003 (2018).
 22. Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (New York: Wiley: 1974).
 23. G. W. Kaye and T. H. Laby, *Tables Physical and Chemical Constants* (London: Longmans, Green & Co.: 1959).