

## ПЛАЗМОННЫЙ РЕЗОНАНС ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ДИМЕРЕ ИЗ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, СОЕДИНЕННЫХ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКОЙ

В. Э. Мрочко\*, И. А. Зур, М. В. Шуба

УДК 537.9

Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,  
Минск, Беларусь; e-mail: valeriy.mrochko@gmail.com

(Поступила 20 января 2023)

Численными методами решена задача рассеяния электромагнитного излучения дальнего инфракрасного диапазона на димере, состоящем из углеродной нанотрубки (УНТ), покрытой толстым слоем золота везде, кроме узкой центральной области. Нанотрубка в таком димере является низкопроводящим каналом, который замедляет перетекание зарядов между двумя частями высокопроводящего золотого покрытия. Благодаря этому в спектре сечения поглощения димера длиной 285 нм и поперечными размерами 20 нм на частоте 21 ТГц возникает плазмонный резонанс переноса заряда. Ширина резонанса определяется временем релаксации электронов в УНТ. Показано, что резонансная частота уменьшается, а сечение поглощения на резонансной частоте возрастает с увеличением поперечных и продольных размеров димера. Наличие контактного сопротивления между УНТ и слоем золота приводит к сдвигу резонансной частоты в низкочастотную область и уменьшению интенсивности пика поглощения. Возможность вариации проводимости УНТ посредством электростатического легирования позволяет использовать подобные димеры в качестве элементов для построения метаматериалов с управляемыми резонансными свойствами в дальнем инфракрасном диапазоне.

**Ключевые слова:** углеродная нанотрубка, димер, плазмонный резонанс, сечение поглощения, дальний инфракрасный диапазон.

The scattering problem for dimer consisting of a carbon nanotube (CNT) coated with a thick gold layer everywhere except for a narrow central region is solved in the far infrared range by numerical methods. A nanotube in such a dimer is a low-conductive channel that slows down the flow of charges between two parts of the highly conductive gold coating. Charge transfer plasmon resonance arises at a frequency of 21 THz in the spectrum of the absorption cross section of a dimer with a length of 285 nm and a transverse size of 20 nm. The resonance width is determined mostly by the electron relaxation time in CNTs. It has been shown that the resonant frequency decreases and the absorption cross section at the resonant frequency increases with an increase in the transverse and longitudinal dimensions of the dimer. The presence of a contact resistance between the CNT and the gold layer leads to a shift of the resonant frequency to the low-frequency region and a decrease in the intensity of the absorption peak. The possibility of varying the CNT conductivity by means of electrostatic doping makes it possible to use such dimers as building blocks for metamaterials with controlled resonant properties in the far infrared range.

**Keywords:** carbon nanotube, dimer, plasmon resonance, absorption cross section, far infrared range.

**Введение.** Локализованный плазмонный резонанс в металлических наночастицах (НЧ) возникает в видимом и ближнем инфракрасном (ИК) диапазонах частот [1]. Резонанс сопровождается значительной локализацией световой энергии вблизи НЧ, что ведет к увеличению ее сечения поглощения и сечения рассеяния, а также к эффекту усиления поля в ближней зоне. Частота продольного резонанса цилиндрической НЧ при неизменном диаметре существенно зависит от ее длины, поскольку чем длиннее НЧ, тем больше времени требуется для перетекания заряда между ее концами. Так, посред-

## CHARGE TRANSFER PLASMON RESONANCE IN A DIMER CONSISTING OF GOLD NANOPARTICLES CONNECTED WITH A CARBON NANOTUBE

V. E. Mrochko\*, I. A. Zur, M. V. Shuba (Institute for Nuclear Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: valeriy.mrochko@gmail.com)

ством увеличения длины НЧ можно сместить ее резонансную частоту из видимого диапазона в ближнюю ИК-область спектра. Для реализации локализованного плазмонного резонанса в дальнем ИК-диапазоне необходимо использовать НЧ длиной единицы и десятки микрометров.

Существует другая возможность увеличения времени перетекания заряда между концами НЧ — уменьшение площади поперечного сечения НЧ вблизи ее геометрического центра. В этом случае металлическая НЧ трансформируется в димер, в котором две высокопроводящие области соединены низкопроводящим каналом. Такая НЧ имеет два резонансных режима взаимодействия с падающим излучением [2, 3]: высокочастотный, когда две высокопроводящие части димера поляризуются в одном направлении и ток через низкопроводящий канал мал, и низкочастотный, называемый плазмонным резонансом переноса заряда, так как он сопровождается резким увеличением скорости переноса заряда между двумя высокопроводящими частями димера. Посредством вариации проводимости канала можно изменять резонансную частоту, а также осуществлять модуляцию рассеивающих или поглощающих свойств металлического димера [4, 5].

Плазмонный резонанс переноса заряда в димерах золота исследован в ряде экспериментальных работ (см., например, [2—4]). При продольных размерах НЧ 220 нм резонанс находился в области 200—300 ТГц [2]. В работе [5] в качестве проводящего канала использован лист графена, проводимость которого можно изменять посредством приложения к нему напряжения. Показано, что массив из таких димеров размером 10 мкм каждый можно использовать в качестве модулятора излучения на частоте 10 ТГц.

В настоящей работе в качестве низкопроводящего канала в димере золота впервые предлагается использовать однослойную углеродную нанотрубку (УНТ), которая представляет собой полую цилиндрическую нить диаметром 1—5 нм и длиной от десятков нанометров до нескольких сантиметров [6]. В зависимости от геометрии кристаллической структуры УНТ могут иметь металлический или полупроводниковый тип проводимости. Аксиальная поверхностная проводимость УНТ в дальнем ИК-диапазоне имеет высокую индуктивную составляющую, что обуславливает эффект сильного замедления собственной поверхностной волны в нанотрубке: фазовая скорость волны в 50 раз меньше скорости света в вакууме [7]. В связи с этим первый геометрический резонанс поверхностной волны в нанотрубке длиной 1 мкм появляется вблизи 3 ТГц [8]. Следует ожидать, что благодаря эффекту замедления димер, состоящий из НЧ золота, связанных одной или несколькими УНТ, при продольных размерах в сотни нанометров имеет резонанс переноса заряда в области 10—50 ТГц. Путем численного решения задачи рассеяния показано, как резонансная частота эффективного сечения поглощения димера зависит от его геометрических параметров.

**Численный эксперимент по рассеянию ИК-излучения димером металлических НЧ.** Пусть однослочная УНТ диаметром  $D_{CN}$  и длиной  $L$  ( $L \gg D_{CN}$ ) покрыта слоем золота с внешним диаметром  $D$  ( $D \gg D_{CN}$ ) везде, кроме центральной части длиной  $L_{CN}$  ( $L_{CN} \ll L$ ). Назовем такую гибридную НЧ димером (рис. 1). Пусть на димер падает плоская линейно поляризованная монохроматическая волна с частотой  $v$  и вектором напряженности электрического поля, направленным вдоль оси димера, причем последний является электрически малой частицей, т. е. выполняется неравенство  $\lambda \gg L$ ,  $\lambda$  — длина электромагнитной волны.

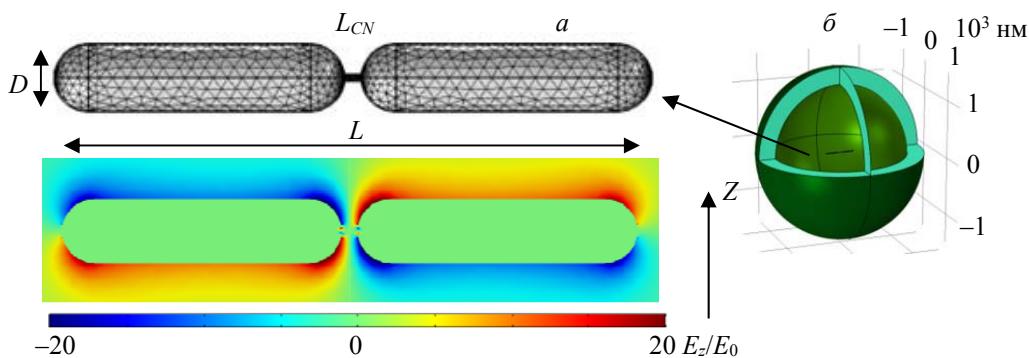


Рис. 1. Геометрия расчетной области (а) и пространственное распределение  $z$ -проекции нормированной (на напряженность падающего поля  $E_0$ ) напряженности рассеянного поля на резонансной частоте (б)

Математическая модель рассеяния электромагнитного излучения на димере основана на численном решении уравнений Максвелла с заданными граничными условиями для электромагнитных полей. Задача решалась методом конечных элементов в программном пакете COMSOL Multiphysics с использованием квадратичных базисных функций для расчета амплитуды электрического поля.

Расчетная область разделена на несколько подобластей (рис. 1): димер длиной  $L$ , на котором происходит рассеяние электромагнитной волны, окружающая димер шаровая область диаметром  $8L$ , шаровый слой толщиной  $0.8L$ , на котором инициализировано граничное условие Зоммерфельда для поглощающего слоя, что предотвращает отражение волн во внутреннюю часть расчетной области.

Как показано в [9], УНТ можно моделировать как НЧ с эффективной анизотропной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon(\omega)$ , отличной от единицы только в направлении оси УНТ. В наших расчетах величина  $\epsilon(\omega)$  полагается изотропной, так как вследствие малых поперечных размеров УНТ возбуждаемыми в ней поперечными токами можно пренебречь по сравнению с продольными. Таким образом, УНТ представляет собой однородный стержень с эффективной изотропной диэлектрической проницаемостью:

$$\epsilon_{CN}(\omega) = 1 - \frac{i\sigma_{3D}}{\omega\epsilon_0}, \quad (1)$$

где  $\omega = 2\pi\nu$ ,  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м;  $\sigma_{3D}$  — удельная электрическая проводимость, связанная с аксиальной поверхностью проводимостью УНТ  $\sigma_{2D}$  соотношением  $\sigma_{3D} = 4\sigma_{2D}/D_{CN}$ . Согласно [7]:

$$\sigma_{2D} = \frac{4ie^2v_F}{\pi^2\hbar D_{CN}(\omega + i/\tau)}, \quad (2)$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка;  $e$  — заряд электрона;  $\tau$  — время электронной релаксации;  $v_F \approx 10^6$  м/с — скорость электронов на уровне Ферми для УНТ. Во всех вычислениях  $\tau = 100$  фс и  $D_{CN} = 2$  нм.

Диэлектрическая проницаемость золота описывается выражением (1), где  $\sigma_{3D}$  соответствует проводимости золота  $\sigma_{Au}$  и удовлетворяет закону Друде с плазменной частотой  $1.38 \cdot 10^{16}$  с<sup>-1</sup> и частотой электронной релаксации  $10^{14}$  с<sup>-1</sup>. На рис. 2 представлены спектры действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости золота и эффективной диэлектрической проницаемости УНТ. В области 10—30 ТГц действительная часть диэлектрической проницаемости УНТ отрицательна, т. е. обусловлена индуктивными эффектами. Также выполняется соотношение  $-\text{Re}(\epsilon_{CN}) \ll \text{Im}(\epsilon_{CN})$ , что указывает на возможность распространения вдоль УНТ слабозатухающей поверхностной волны.

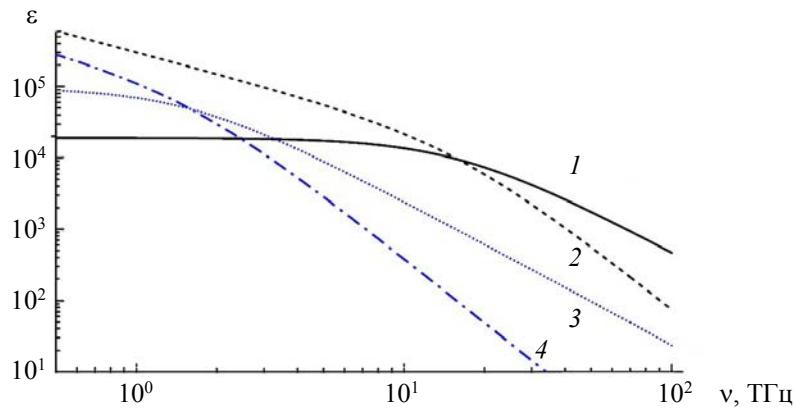


Рис. 2. Частотные зависимости взятых со знаком минус действительной (1, 3) и со знаком плюс мнимой (2, 4) частей диэлектрической проницаемости золота (1, 2) и УНТ (3, 4)

Для установления корреляции между геометрическими параметрами димера (диаметром  $D$ , длинами  $L_{CN}$  и  $L$ ) и эффективным сечением поглощения НЧ  $\Lambda$  проведены три серии расчетов (табл. 1). Результатом вычислений являются спектры эффективного сечения рассеяния димера в области его плазмонного резонанса переноса заряда. В расчетах серий 1—3 контактная проводимость между слоем золота и поверхностью УНТ полагалась бесконечно большой. В действительности эта проводимость конечна. В настоящее время отсутствуют теоретические прогнозы и экспериментальные измерения проводимости барьера слоя между золотом и УНТ в дальнем ИК-диапазоне. Для того что-

бы показать возможное влияние контактной проводимости, проводились дополнительные расчеты (серия 4), в которых между УНТ и слоем золота располагали буферный слой толщиной 2 нм с проводимостью  $\sigma_0$  меньше, чем у золота, в  $n$  раз.

**Т а б л и ц а 1. Серии проводимых вычислительных экспериментов**

Номер серии	Изменяющийся параметр	Постоянный параметр
1	Внешний диаметр золотого покрытия $D = 10, 20, 40$ нм	$L_{CN} = 5$ нм, $L = 285$ нм
3	Длина димера $L = 155, 285, 545$ нм	$D = 10$ нм, $L_{CN} = 5$ нм
2	Длина непокрытой части УНТ $L_{CN} = 5, 10, 20, 30, 40, 50$ нм	$D = 10$ нм, $L = 285$ нм
4	Проводимость буферного слоя $\sigma_0 = n\sigma_{Au}, n = 1, 0.01, 0.0025$	$L_{CN} = 5$ нм, $L = 175$ нм, $D = 20$ нм

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 3 показаны частотные зависимости сечения поглощения димера  $\Lambda$  при различных внешних диаметрах золотого покрытия  $D$  и длинах  $L$ ; длина  $L_{CN}$  участка УНТ, не покрытого золотом, полагалась неизменной. Как видно, в диапазоне 15—35 ТГц имеет место плазмонный резонанс переноса заряда. При  $L = 285$  нм,  $D = 30$  нм частота резонанса 18 ТГц. Если бы димер состоял из идеально проводящих компонент, то резонанс на данной частоте наблюдался бы при размере димера, приблизительно равном половине длины падающей волны, т. е. при  $L \approx \lambda/2 = 8.33$  мкм. Сравнивая эту длину с длиной рассматриваемого димера, можно заключить, что в нем реализуется уменьшение фазовой скорости собственной волны в 29 раз по сравнению с идеально проводящим димером. Ширина резонанса определяется временем релаксации в УНТ вследствие того, что ширина резонанса на полувысоте  $\Delta\omega \approx 1.2 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup> примерно равна частоте электронной релаксации  $1/\tau \approx 1 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup> в УНТ. Расчеты показывают, что подавляющая часть диссипации энергии происходит в УНТ.

Распределение проекции нормированной напряженности рассеянного поля на ось  $z$  вблизи димера на резонансной частоте показано на рис. 1, б. Видно, что заряд распределяется по всей поверхности золота, создавая поле, напряженность которого имеет максимумы в центральной части димера и вблизи его концов. Именно усиление поля в центральной части обеспечивает интенсивный перенос заряда через УНТ.

Резонансная частота димера уменьшается с ростом  $D$  и  $L$  (рис. 3, вставки), так как при этом увеличивается емкость золотой части димера и, как следствие, растет количество заряда, перетекающего через УНТ за один период колебаний. Отметим, что сдвиг резонанса в низкочастотную область сопровождается увеличением его интенсивности, что связано с увеличением дипольного момента НЧ.

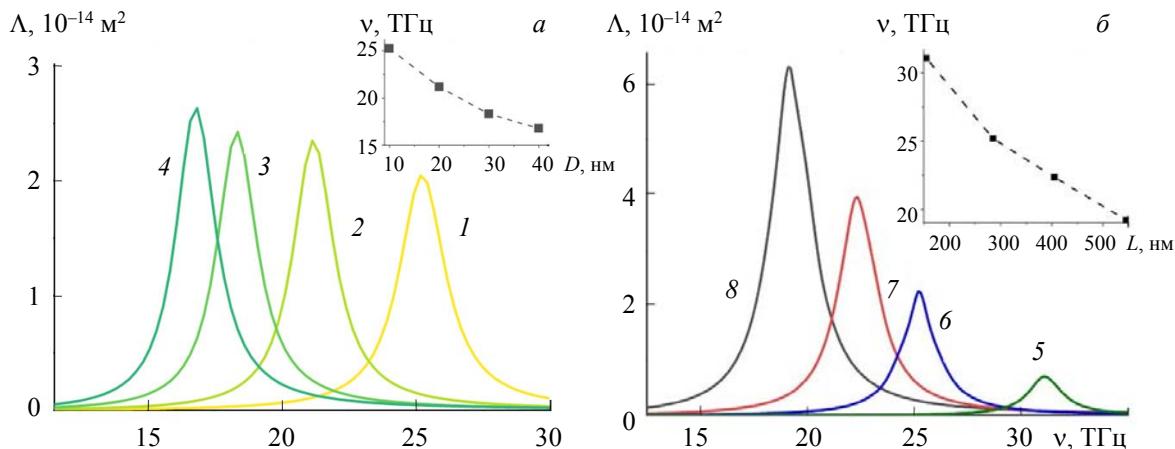


Рис. 3. Частотные зависимости сечения поглощения димера  $\Lambda$ :  $a$  — при внешних диаметрах золотого покрытия  $D = 10$  (1), 20 (2), 30 (3) и 40 нм (4),  $L = 285$  нм;  $\delta$  — при длинах димера  $L = 155$  (5), 285 (6), 405 (7) и 545 нм (8),  $D = 10$  нм;  $L_{CN} = 5$  нм; на вставках — зависимости резонансной частоты от  $D$  ( $a$ ) и  $L$  ( $\delta$ )

На рис. 4, *a* представлены частотные зависимости эффективного сечения поглощения димера А при различных длинах не покрытой золотом части УНТ  $L_{CN}$ . С ростом  $L_{CN}$  резонансная частота уменьшается (рис. 4, *б*). Это связано с тем, что для протекания заряда через УНТ требуется больше времени из-за роста индуктивной составляющей ее комплексного сопротивления. При этом сечение поглощения на резонансной частоте уменьшается с аналогичной зависимостью от  $L_{CN}$ , что и резонансная частота. Это объясняется тем, что аксиальное поле в центральной части димера ослабевает с ростом  $L_{CN}$ , что ведет к уменьшению тока через УНТ. Отметим, что зависимости  $v(L_{CN})$  и  $\Lambda(L_{CN})$  на рис. 4 схожи, т. е. основной вклад как в резонансную частоту, так и в сечение поглощения вносит участок УНТ, не покрытый золотом.

На рис. 5 приведены частотные зависимости сечения поглощения димера при различных проводимостях  $\sigma_0$  буферного слоя, расположенного между УНТ и слоем золота. Буферный слой моделирует конечную контактную проводимость между УНТ и золотом. Видно, что с уменьшением проводимости буферного слоя резонансная частота димера смещается в область меньших значений, уменьшается также сечение поглощения на резонансной частоте. Такое поведение объясняется тем, что

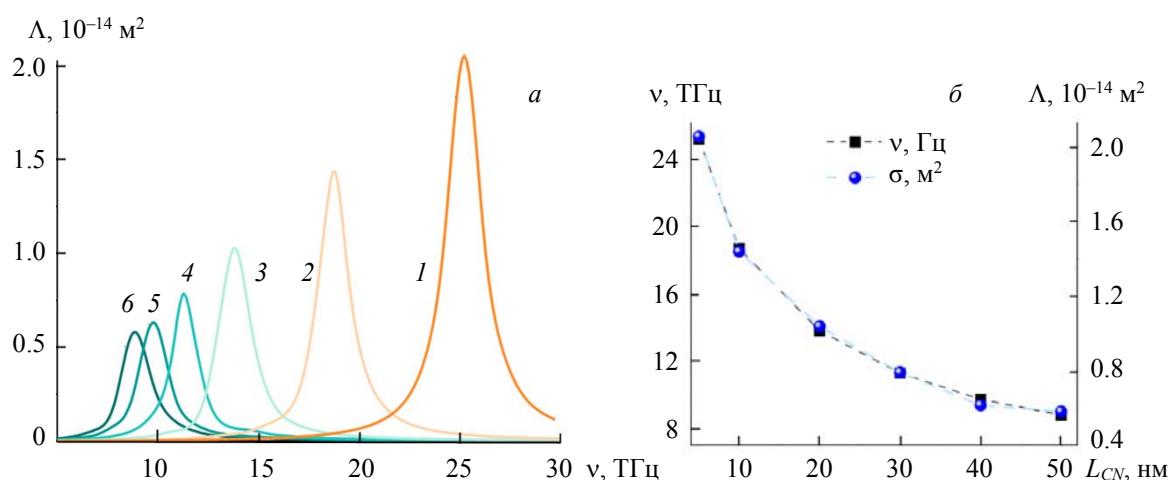


Рис. 4. Частотные зависимости сечения поглощения димера А при длинах не покрытой золотом части УНТ  $L_{CN} = 5$  (1), 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4) и 50 нм (5);  $D = 10$  нм;  $L = 285$  нм (*а*); зависимости резонансной частоты и сечения поглощения на резонансной частоте от длины  $L_{CN}$  (*б*)

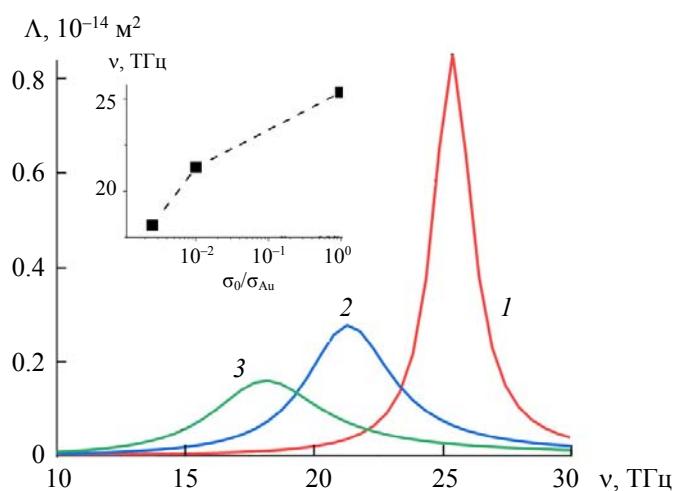


Рис. 5. Частотные зависимости сечения поглощения димера при различных проводимостях  $\sigma_0$  буферного слоя толщиной 2 нм, расположенного между УНТ и золотым покрытием  $\sigma_0 = n\sigma_{Au}$ ,  $n = 1$  (1), 0.01 (2) и 0.0025 (3);  $D = 20$  нм;  $L = 175$  нм;  $L_{CN} = 5$  нм; на вставке — зависимость резонансной частоты от нормированной проводимости буферного слоя

буферный слой так же, как и УНТ, препятствует перетеканию зарядов между концами димера и в нем происходит диссипация значительной части энергии. В пределе, когда проводимость буферного слоя бесконечно мала, происходит трансформация спектра: возникают геометрические резонансы, обусловленные формированием в УНТ стоячих волн, причем энергия этих волн локализована в буферном слое, а возбуждаются они в центральном зазоре, где отсутствует золотое покрытие.

Поскольку резонансная частота димера существенно зависит от проводимости центральной части УНТ, а проводимостью нанотрубки, если она полупроводниковая, можно управлять посредством электростатического легирования [10], рассматриваемый димер можно использовать в качестве элемента для построения метаматериала с управляемыми оптическими параметрами в дальнем ИК-диапазоне.

**Заключение.** Численными методами решена задача рассеяния электромагнитного излучения дальнего ИК-диапазона на димере, образованном углеродной нанотрубкой с нанесенным на нее толстым слоем золота везде, кроме узкой центральной области. Установлено, что для димера с характерными продольными 150—550 нм и поперечными 10—30 нм размерами имеет место плазмонный резонанс переноса заряда в диапазоне 5—35 ТГц. Показано, что резонансная частота уменьшается при увеличении продольных и поперечных размеров димера, а также длины центрального участка углеродной нанотрубки, не покрытого золотом.

Наличие контактного сопротивления между слоем золота и углеродной нанотрубкой уменьшает резонансную частоту, а также приводит к уменьшению пика поглощения за счет дополнительной диссипации энергии в приконтактном слое. Если углеродная нанотрубка полупроводниковая, то ее электропроводимость может изменяться под действием приложенного постоянного электрического поля. Посредством приложенного электрического поля можно управлять резонансным рассеянием рассматриваемого димера, многократно изменения на заданной частоте его сечение поглощения в дальнем ИК-диапазоне. Результаты демонстрируют возможность создания наночастиц с управляемыми характеристиками резонансного рассеяния в дальнем ИК-диапазоне, что может найти применение при разработке логических элементов и модуляторов дальнего ИК-диапазона.

Авторы благодарят доктора А. Башарина (Университет Восточной Финляндии) за предоставленную возможность проведения численных расчетов в программном пакете COMSOL Multiphysics в рамках проекта CHARTIST MSCA H2020.

- [1] T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. von Plessen, W. Spirk, J. Feldmann. Phys. Rev. Lett., **80** (1998) 4249—4252
- [2] F. Wen, Y. Zhang, S. Gottheim, N. S. King, Y. Zhang, P. Nordlander, N. J. Halas. ACS Nano, **9** (2015) 6428—6435
- [3] O. Pérez-González, N. Zabala, A. G. Borisov, N. J. Halas, P. Nordlander, J. Aizpurua. Nano Lett., **10** (2010) 3090—3096
- [4] A. Ahmadivand, B. Gerislioglu, R. Sinha, M. Karabiyik, N. Pala. Sci. Rep., **16** (2016) 64—70
- [5] A. Ahmadivand, B. Gerislioglu, Z. Ramezani. Nanoscale, **11** (2019) 8091—8095
- [6] П. Н. Дьячков. Электронные свойства и применение нанотрубок, Москва, БИНОМ, Лаборатория знаний (2012)
- [7] G. Y. Slepyan, S. A. Maksimenko, A. Lakhtakia, O. Yevtushenko, A. V. Gusakov. Phys. Rev. B, **60**, N 24 (1999) 17136—17149
- [8] G. Y. Slepyan, M. V. Shuba, S. A. Maksimenko, A. Lakhtakia. Phys. Rev. B, **73** (2006) 195416
- [9] G. Y. Slepyan, M. V. Shuba, S. A. Maksimenko, C. Thomsen, A. Lakhtakia. Phys. Rev. B, **81** (2010) 205423
- [10] J. U. Lee, P. P. Gipp, C. M. Heller. Appl. Phys. Lett., **85** (2004) 145—147