#### 11,02,01

# Красное смещение резонанса Ми-Фрёлиха и пиннинг электронов на границе сферической наночастицы меди, окруженной протонами

© И.Е. Истомин, С.Г. Ястребов ¶, Т.Н. Василевская

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия <sup>¶</sup> E-mail: yastrebov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 16 мая 2025 г. В окончательной редакции 1 июля 2025 г. Принята к публикации 2 июля 2025 г.

> Предложена модель, обосновывающая прикрепление протонов связей С-Н к поверхности медных наночастиц в нанокомпозите аморфного углерода, модифицированного медными нанокластерами (a-C:H:(Cu)). Показано, что нековалентное взаимодействие дипольного момента связи С-Н с индуцированными зарядами в наночастицах меди приводит к локализации электронов вблизи их поверхности (так называемому пиннингу электронов). Оно сопровождается частотными сдвигами инфракрасных полос поглощения связей С-Н и уменьшением электронной плотности в объеме наночастиц меди, что приводит к уменьшению плазменной частоты наночастицы и, как следствие, к сдвигу резонанса Ми-Фрёлиха в инфракрасную область спектра.

Ключевые слова: аморфный углерод, нековалентные взаимодействия, резонанс Ми-Фрёлиха, плазмоника.

DOI: 10.61011/FTT.2025.06.60952.132-25

#### 1. Введение

Нанокомпозитные материалы, включающие наноразмерные частицы металлов, привлекают пристальное внимание исследователей в последнее десятилетие, поскольку позволяют варьировать в широких пределах физикохимические и оптические свойства [1,2]. При этом немаловажную роль может играть взаимовлияние свойств наночастиц металла и матрицы, реализующееся в масштабах ближнего и среднего порядка проявляющееся в сдвиге резонанса Ми-Фрёлиха (МФ) в инфракрасную и ультрафиолетовую области спектра. Так, в работе [2] подобные сдвиги объяснялись диполь-дипольным взаимодействием между соседними наночастицами меди, образующими димеры. Однако роль химических составляющих матрицы на такие сдвиги не нашла до сих пор достаточного отражения в литературных данных. Так, например, аморфный углерод, который использовался в цитируемых работах для инкапсуляции наночастиц меди, может содержать водород, образующий С-Н связи. Так, при непосредственном контакте с металлом протон, принадлежащий С-Н связи может локализовать электроны вблизи поверхности наночастицы металла, приводя к обеднению электронами ее объем и смещению частоты резонанса в инфракрасную область спектра.

Это явление может оказаться важным, например при конструировании оптических фильтров на основе аморфного гидрогенизированного углерода, модифицированного медными нанокластерами a-C:H: (Cu).

В настоящей работе исследуется влияние С-Н связей, локализованных вблизи поверхности наночастиц меди на поведение резонанса МФ, называемого иногда локализованным поверхностным плазмонным резонансом. Для предсказания поведения частоты МФ резонанса в новых материалах, содержащих связи С-Н важно получить ответ на вопрос, могут ли нековалентные взаимодействия между дипольными моментами связей С-Н, входящих в матрицу нанокомпозита a-C:H:  $\langle Cu \rangle$ влиять на частотный сдвиг резонанса МФ. Кроме того, исследование возможности концентрации протонов вблизи поверхности наночастицы металла перспективно, поскольку предлагаемый модельный объект исследования может быть применен для решения задач прикладной бетавольтаики.

#### 2. Эксперимент

Слои а-С:Н: (Cu), модифицированного медью, наносились на поверхность подложки бромида калия и аморфного кварца с помощью совместного распыления графитовой и медной мишеней с использованием магнетрона постоянного тока в атмосфере аргонводородной плазмы. Технологические режимы подробно описаны в работе [2]. Медные пластины занимали 15% площади канавки эрозии графитовой мишени. Полученные пленки исследовались с использованием метода ИК-спектроскопии: использовался двулучевой прибор Specord 75 IR. Спектры пропускания и отражения измерялись с помощью спектрофотометра Hitachi U3410.

Как следует из рис. 1, наблюдаются полосы поглощения как в случае образца, содержащего медь, так и не содержащего ее. В области растяжения С-Н связей для случая, когда атомы углерода связаны с их окружением sp<sup>3</sup> типом гибридизации (пример интерпретации подобного спектра можно найти в работе [3]). Это позволяет констатировать, что водород входит в



**Рис. 1.** *а*) Разложение на сумму Лоренцевых контуров фрагмента спектра ИК-поглощения аморфного гидрогенизированного углерода в области поглощения колебаниями растяжения С-Н связей в случае, когда углерод связан sp<sup>3</sup> связями со скелетом аморфного углерода (образец без меди) *b*) Разложение на сумму Гауссовых контуров фрагмента спектра ИК-поглощения аморфного гидрогенизированного углерода, модифицированного наночастицами меди.

пленку в связанной с углеродом форме. Из разложения спектров на рис. 1 видно, что происходят изменения форм контуров, на которые раскладывается спектр и положения максимумов их частот. Так, в случае образца, не содержащего наночастицы меди сумма Лоренцевых осцилляторов, достаточно точно описывает спектр.

В случае образца а-С:Н: (Си) нам не удалось разложить спектр на сумму Лоренцианов, но применение набора Гауссианов оказалось удачным, как видно из рисунка. Анализ сравнения результатов рис. 1, а и рис. 1, b показывает, что основной вклад в инфракрасное (ИК) поглощение вносят три гауссовых контура в то время как в случае рис. 1, а необходимо учитывать семь лоренцевых контура. Т.е. инкапсуляция нанокластеров меди приводит к существенной модификации ИК спектра. Модификация спектра может проявляться из-за взаимодействия колебаний растяжения связи С-Н, находящихся вблизи наночастиц меди, с электронами этих наночастиц. Напомним, лоренцевыми контурами обычно описывают однородно уширенные спектральные полосы (резонансы), связанные с естественными параметрами гармонического осциллятора (в нашем случае колебания связи С-Н). Гауссовы контуры, напротив, описывают неоднородно уширенные резонансы. Этот тип уширения спектральных линий в нашем случае может быть обусловлен взаимодействием колебаний связей С-Н и осциллятора, наведенного в металле, и статистическим усреднением разных осцилляторов, взаимодействующих с наведенными диполями, например, находящимися на разных расстояниях от поверхности металлического кластера.

На рис. 2 кружками показан обработанный спектр поглощения слоем a-C:H: (Cu) в ближнем инфракрасном, ультрафиолетовом и видимом диапазонах спектра.



**Рис. 2.** Вклад нанокластеров меди в спектр поглощения а-С:Н: (Cu) показан открытыми кружками. Логарифмическинормальное гауссово разложение представлено красным и темно-зеленым контурами соответственно. Синяя кривая, соединяющая кружки, показывает сумму темно-зеленого и красного контуров. Стрелками отмечены положения максимумов.

Максимальное значение интенсивности полосы поглощения достигается при энергии 1.7 eV. Опытным путем показано, что спектр разбивается на сумму двух логарифмически-нормальных распределений с энергиями максимумов 1.6 и 1.8 eV для распределения, изображенного красным и темно-зеленым цветом, соответственно.

В случае резонанса МФ логарифмически-нормальную разновидность распределения можно связать с флуктуа-

циями размеров и диэлектрических свойств локального окружения наночастиц.

Выделенные полосы поглощения можно связать со сдвинутыми в ИК область спектра резонансами МФ, т. е. с плазменными колебаниями электронов, локализованными в сферических наночастицах меди. Расчет, выполненный в работе [2], дает значение для несдвинутого резонанса МФ значение порядка 2 eV. В последующем изложении будет представлена модель, объясняющая сдвиг.

# 3. Модель пиннинга электронов и ее обсуждение

Как отмечалось выше, медь значительно модифицирует спектр ИК-поглощения в области 2862-2990 cm<sup>-</sup> что видно из сравнения рис. 1, а и рис. 1, b. Имея в виду аморфный характер материала и недостаток структурных данных, представляется достаточно сложным восстановить геометрию взаиморасположения концевых связей С-Н по отношению к поверхности наночастицы. Однако можно отметить основные моменты, влияющие на возможность модификации спектров. Для этого обратимся к рис. 3, на котором представлена качественная модель взаимодействия некоторых колебаний С-Н связей с наночастицами в масштабе ближнего порядка. Колебание С-Н связей можно представить, как колебание диполей, которые локализуются вблизи поверхности наночастицы и наводят в ней диполи. Такие диполи представлены на рисунке для двух предельных случаев.

Если в первом случае ось диполя перпендикулярна поверхности наночастицы, то во втором она параллельна ей. В первом случае (рис. 3, a) суммарный дипольный момент пар диполей увеличивается, и соответствующие полосы поглощений становятся интенсивнее. А во втором случае дипольные моменты разнонаправлены, их суммарный момент равен нулю и, следовательно, интенсивности полос поглощения уменьшаются.

Взаимодействие дипольного момента С-Н связи с индуцированным диполем в наночастице меди (рис. 3, *a*) ведет к перераспределению заряда в ней. Положительно заряженный протон С-Н связи, находясь у поверхности наночастицы, притягивает свободные электроны меди к этой поверхности. Это становится причиной образования области с повышенной концентрацией электронов у поверхности и, соответственно, к обеднению электронами объема наночастицы, что приводит к снижению плазменной частоты и красному смещению резонанса МФ.

На рис. 4 приведена качественная модель неоднородного распределения заряда, вызванного присутствием протонов вблизи поверхности наночастицы меди. Область пространства, заполненная протонами связей С-Н, окрашена на рисунке красным цветом. В результате взаимодействия увеличивается концентрация электронов вблизи поверхности наночастицы эта область пространства, занятая локализованными электронами,



**Рис. 3.** Качественная схема взаимодействия диполей, находящихся вблизи поверхности медной наночастицы. В верхней полуплоскости голубым цветом показан диполь связи С-Н, в нижней оранжевым — диполь сил отражения). Для колебания растяжения с нормально ориентированным дипольными моментами (*a*), ИК-полоса в спектре ИК поглощения возгорается. Полосы для колебаний с параллельными дипольными моментами (*b*) гаснут, т.к. дипольные моменты компенсируют друг друга.



**Рис. 4.** Качественная модель перераспределения электронов внутри наночастицы меди, окруженной протонами (красная оболочка) при варианте связывания диполей, показанном на рис. 3, *а*. Насыщенным синим цветом показана область с повышенной концентрацией электронов, удерживаемых протонами возле поверхности. Светло-голубым цветом показана область обеднения электронами, расположенная внутри наночастицы.

закрашена темно-синим цветом. За ней следует область, обедненная электронами, которая закрашенная светло-синим цветом.

Устойчивость конфигурации зарядов, изображенных на рис. 4 зависит от температуры, т.к. достаточно высокая температура способна разрушить связь между диполями. Поэтому важно оценить энергию связи двух диполей, изображенных на рис. 3, *а*. Такая оценка энергии связи выполнена в работе [4], для случая протонов, взаимодействующих с массивной медью, и составляет для одной связи величину, превышающую 2 eV/bond для различных кристаллографических направлений. Это значение существенно больше энергии, соответствующей комнатной температуре. Т. е. конфигурация зарядов, схематично показанная на рис. 4 устойчива. Из сказанного следует, что рассмотренную модель можно использовать для оценки влияния пиннинга электронов протонами на частоту резонанса МФ, используя удельную концентрацию поверхностных протонов как параметр.

## Расчет концентрации свободных электронов в наночастице меди, окруженной протонами

Выше описана модель, качественно объясняющая эффект пиннинга электронов. Здесь мы количественно оценим это явление.

Для расчета распределения концентрации свободных электронов в наночастице меди  $n_e(r)$ , воспользуемся выражением из работы [5]:

$$n_e(r) = n_0 \left(1 - \frac{u(r)}{\varepsilon_f^0}\right)^{3/2},$$
 (1)

где  $\varepsilon_f^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_0)^{2/3}$ ,  $n_0$  — средняя плотность распределения электронов в массивной меди, m — масса электрона. Потенциальная энергия электрона:

$$u = -e\varphi, \tag{2}$$

где *е* — модуль заряда электрона, *φ* — потенциал. Для *φ* справедливо уравнение Пуассона:

$$\nabla^2 \varphi = -4\pi\rho, \qquad (3)$$

где  $\nabla$  — оператор набла, ho — плотность заряда.

В качестве модели рассмотрим равномерно распределенный закрепленный положительный заряд и неравномерно распределенный незакрепленный отрицательный заряд внутри сферы. На поверхности сферы равномерно распределен положительный заряд с концентрацией  $n_p$ . Внутри сферы

$$\rho = e(n_0 - n_e) = en_0 \left(1 - \left(1 + \frac{e\varphi(r)}{\varepsilon_f^0}\right)^{3/2}\right).$$

Уравнение (3) внутри частицы будет иметь вид:

$$\nabla^2 \varphi = -4\pi e n_0 \left( 1 - \left( 1 + \frac{e\varphi(r)}{\varepsilon_f^0} \right)^{3/2} \right). \tag{4}$$

Плотность распределения заряда вне сферы  $\rho = 0$ , тогда уравнение (3) примет вид:

$$\nabla^2 \varphi = 0. \tag{5}$$

Для поиска решения необходимо задать граничные условия: потенциал и его первая производная непрерывны на поверхности сферической наночастицы (*R* — ее радиус), поле внутри сферы должно быть ограничено, на бесконечности поле равно нулю:

$$\begin{cases} \varphi(R-0) = \varphi(R+0) \\ \frac{d\varphi}{dr} (R-0) - \frac{d\varphi}{dr} (R+0) = -4\pi e n_p \\ \frac{d\varphi}{dr} (0) = 0 \\ \frac{d\varphi}{dr} (\infty) = 0. \end{cases}$$
(6)

Решение уравнений (4), (5), (6) показано на рис. 5  $(\kappa = \frac{n_e}{n_0})$ .

# 5. Оценка влияния пиннинга на оптические свойства

Исходя из расчета распределения электронов внутри частицы (рис. 5) можно сделать вывод о том, что повышенная концентрация локализованных электронов наблюдается вблизи поверхности наночастицы и снижается до равновесного значения при значении радиуса, равном 0.75 nm от центра частицы, т. е. 0.25 от ее края.

Неоднородное распределение электронов создает трудности количественной оценки вклада локализованных электронов в суммарную диэлектрическую функцию. Поэтому мы ограничились оценкой этого вклада



**Рис. 5.** Распределение электронов в сферической наночастице меди. Диаметр D = 2 nm и поверхностная концентрация  $n_p = 6.8$  nm<sup>-2</sup>. Синяя пунктирная линия соответствует распределению электронов в кластере меди без его покрытия протонами. Красная кривая показывает нормированную зависимость концентрации электронов от расстояния от цента кластера (соответствующего нулю на рисунке) до его поверхности. Пересечение вертикальной синей кривой с красной показывает точку, концентрация электронов в которой равна таковой для массивной меди.

через изменение плазменной частоты за счет уменьшения общего числа электронов в кластере за счет связывания.

Далее, мы оцениваем поглощающую способность наночастицы, *C*<sub>ext</sub> [6]:

$$C_{ext} = 4\pi k \varepsilon_m^{1/2} Re(i\alpha) \tag{8}$$

Здесь  $\alpha$ , k и  $\varepsilon_m$  — поляризуемость наночастицы, волновое число и диэлектрическая проницаемость среды, в которой находится наночастица т.е. аморфный гидрогенизированный углерод  $\varepsilon_m \approx 4$  [2].

В случае однородной частицы ее поляризуемость имеет вид [6]:

$$\alpha = \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} R^3. \tag{9}$$

Здесь  $\varepsilon$  — комплексная диэлектрическая проницаемость меди, зависящая от частоты. В соответствии со ссылкой [6] зависимость  $\varepsilon$  от частоты электромагнитного излучения для массивной меди описывается следующим выражением:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_{p0}^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \tag{10}$$

Здесь  $\gamma$  — постоянная затухания, i — мнимая единица,  $\omega$  — частота электромагнитного излучения,  $\varepsilon_{\infty}$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Размерный конфайнмент, при переходе от массивного металла к сферической частице диаметра D приводит к замене в (10)  $\gamma$  на  $\gamma_{eff}$  [6]:

$$\gamma_{eff} = \gamma_{\infty} + \frac{2v_f}{D} \tag{11}$$

где  $v_{\rm F} = 1.56 \cdot 10^6 \, {\rm m/s}$  — скорость Ферми электронов для меди.

Очевидно, что условие для частоты МФ-резонанса  $(\omega_r)$  получается из приравнивания нулю действительной части знаменателя выражения (9):

$$\varepsilon_{Re} + 2\varepsilon_m = 0, \tag{12}$$

Здесь  $\varepsilon_{Re}$  и  $\varepsilon_m$  — действительная часть диэлектрической функции металлической наночастицы и матрицы, соответственно. Как отмечалось выше, в соответствии с выражением (11)  $\varepsilon_{Re}$  зависит от частоты, а равенство (12) достигается для резонанса МФ. Обозначим эту частоту как  $\omega_r$ . Объединяя выражения (9) и (12) имеем формулу, пригодную для расчета  $\omega_r$ :

$$\omega_r = \sqrt{\frac{\omega_{p0}^2}{\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m} \left(1 - \frac{6n_s}{n_e D}\right) - \gamma_{eff}^2} \qquad (13)$$

Приведем оценку частот резонанса, рассчитанных в соответствии с выражением (13) для разных размеров нанокластеров. Для этого расчета, мы использовали концентрацию свободных электронов меди  $n_0$ , рассчитанную исходя из плазменной частоты объемной меди



**Рис. 6.** Связь между размером медной наночастицы и резонансными частотами резонанса МФ, рассчитанная с помощью выражения (8). Темно-зелеными и красными прямыми показаны максимумы рисунка 2.

 $\omega_{p0} = 8.0 \,\mathrm{eV}$  [6],  $n_0 = 84.9 \,\mathrm{nm}^{-3}$ . Так выражение для квадрата плазменной частоты  $\omega_p^2$  в наночастице с модифицированной электронной плотностью имеет следующий вид:

$$\omega_p^2 = rac{4\pi ((n_0 - n_s S/V))e^2}{m_e} = \omega_{p0}^2 \left(1 - rac{n_s 3}{n_0 R}\right),$$
 $\omega_{p0} = \sqrt{rac{4\pi n_0 e^2}{m_e}}.$ 

Здесь R = D/2, S и V — радиус, площадь поверхности наночастицы сферической формы и ее объем, соответственно;  $n_p \approx n_s$  — поверхностные концентрации протонов и электронов.

Расчет по формуле (13) с параметрами, приведенными выше, представлен на рис. 6. Из рисунка видно, что резонансная частота 1.6 eV реализуется для наночастиц диаметром 1 nm, а резонансная частота 1.8 eV присуща частицам диаметром 2 nm.

Совместное существование популяций двух типов нанокластеров может быть обусловлено особенностями технологического процесса магнетронного распыления, использованного при росте нанокомпозита. Поскольку различные условия зародышеобразования и роста могут приводить к появлению дискретных распределений по размерам. Можно предположить, что в нашем случае, они способствуют преимущественному формированию двух фракций нанокластеров. Фракцию с размерами 2 nm мы наблюдали на электронно- микроскопических изображениях нанокомпозита в работе [2]. Однако, наночастицы с размером 1 nm не удалось различить, поскольку они могут маскироваться под нанообъекты размером ~ 2 nm, если лежат не в одной плоскости, что приводит к наложению их изображений друг на друга.

#### 6. Выводы

Протоны, присоединенные к углероду связью С-Н способны локализовать электроны нанокластеров меди вблизи поверхности, уменьшить плазменную частоту нанокластера меди, что приводит к сдвигу резонанса МФ в инфракрасную область спектра.

Наблюдаемые экспериментальные зависимости поглощения электромагнитного излучения в спектральной области, где проявляются резонансы Ми-Фрёлиха в нанокомпозите a-C:H: $\langle Cu \rangle$ , могут быть объяснены двумя типами нанокластеров меди, отличающимися диаметрами, 1 и 2 nm. Оба нанокластера окружены оболочками протонов связей C-H с поверхностной плотностью зарядов  $n_p = 6.8$  nm<sup>-2</sup>.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- S. Tamulevičius, Š. Mekinis, T. Tamulevičius, H.-G. Rubahn. Rep. Prog. Phys. 81, 024501 (2018) https://doi.org/10.1088/1361-6633/aa966f
- [2] I. Istomin, S. Yastrebov, M.R. Singh. Diam. Relat. Mater. 136, 109962 (2023) https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109962
- [3] A. Grill, V. Patel. Appl. Phys. Lett. 60, 2089 (1992) https://doi.org/10.1063/1.107098
- [4] K. Cao, A. Füchsel, A.W. Kleyn, L.B. Juurlink. Phys. Chem. 20, 22477 (2018) https://doi.org/10.1039/C8CP03386B
- [5] C. Kittel. Introduction to solid state physics (8th ed.), (Wiley, New York, 2005).
- [6] C.F. Bohren, D.R. Huffman. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. (Academic, New York: Wiley, 1981)
- [7] P.B. Johnson, R.W. Christy. Phys. Rev. B 6, 4370 (1972).

Редактор В.В. Емцев