

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.347

**ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ ПЛАЗМОННО-РЕЗОНАНСНЫХ КОЛЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ НА ИХ СПЕКТРЫ ЭКСТИНКЦИИ**

© 2010 г. С. В. Карпов\*,\*\*, И. Л. Исаев\*, В. С. Герасимов\*\*, А. С. Грачев\*\*

\*Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН, 660036 Красноярск, Россия

\*\*Сибирский федеральный университет, 660028 Красноярск, Россия

E-mail: karпов@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 14.07.2009 г.

В окончательной редакции 20.01.2009 г.

Исследовано влияние дефектов типа вакансий, дислокаций и междоузлий на спектры экстинкции коллоидных кристаллов, состоящих из плазмонно-резонансных наночастиц серебра. Обсуждается возможность экспресс-контроля с помощью спектров экстинкции как отдельных, так и комбинированных дефектов.

**ВВЕДЕНИЕ**

В работах [1–3] обсуждаются закономерности спонтанной кристаллизации коллоидных систем. Показано, что такая кристаллизация сопровождается появлением различного типа дефектов в формирующихся структурах, количество которых зависит от условий процесса. Определение этих условий позволяет предложить методы минимизации дефектности 3D-коллоидных кристаллов, получаемых в объеме зольей, а также при 2D-кристаллизации на поверхности диэлектрических подложек. Отработка технологий получения бездефектных коллоидных кристаллов большого размера на основе плазмонно-резонансных наночастиц открывает перспективы их использования в элементах нанофотоники [4].

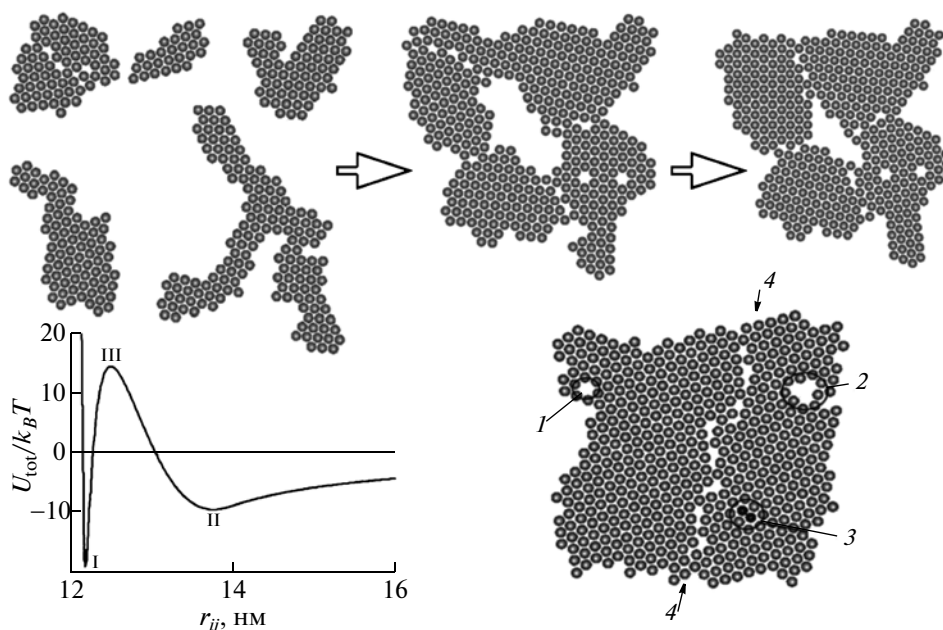
Появление дефектов при формировании периодической коллоидной структуры [1–3] наблюдается как при численном моделировании этого процесса (рис. 1), так и в реальных коллоидных кристаллах [4]. При коагуляции частиц возникают условия для образования агрегатов с разной степенью дефектности. К основным типам дефектов коллоидных кристаллов относятся: вакансии, междоузлия (объединение частиц в главном потенциальном минимуме с преодолением промежуточного барьера) и дислокации как проявление доменной (поликристаллической) структуры коллоидных кристаллов. Вакансии могут объединяться в вакансионные полости разного размера. Появление вакансий может быть связано с низкой подвижностью частиц в формирующемся коллоидном кристалле из-за повышенного межчастичного касательного трения [1–3]. К появлению междоузлий может приводить низкая высота промежуточного потенциального барьера, отделяющего вторичный потенциальный минимум от главного (рис. 1). Кластер-кластерная аг-

регация, реализующаяся при объединении отдельных монокристаллических фрагментов с произвольной ориентацией их кристаллографических осей, сопровождается появлением дислокаций вдоль границы контакта доменов с образованием в дальнейшем поликристаллической структуры (рис. 1). При минимальном отличии кристаллографических направлений в объединяющихся фрагментах и совпадении формы границ контакта происходит их объединение с образованием более крупного монокристалла (рис. 1).

Среди факторов, влияющих на появление дефектов, следует, в частности, отметить диссипативные силы в целом, включая вязкость дисперсионной среды, степень полидисперсности частиц, характеристики адсорбционного слоя частиц (с учетом их температурной зависимости), температуру дисперсионной среды и соответствующую ей амплитуду стохастической гидродинамической силы.

Анализ этих факторов в [1–3] выполняется на основе модернизированного метода броуновской динамики с использованием реалистичных моделей межчастичных взаимодействий и диссипативных сил. Такой подход позволяет получить кристаллическую структуру с конкретным типом дефектов и исследовать их влияние на спектры экстинкции. В свою очередь, спектральная идентификация дефектных кристаллов позволяет разрабатывать оптические методы экспресс-контроля качества коллоидных кристаллов. Отметим, что процесс 3D-кристаллизации принципиально не отличается от 2D-процесса, однако последний позволяет визуально контролировать образование дефектов и оптимизировать процесс синтеза кристаллов.

Подчеркнем, что спектры экстинкции реальных коллоидных кристаллов в полосе плазмонно-



**Рис. 1.** Разновидности образующихся дефектов при агрегации наночастиц и формировании периодической структуры на разных этапах этого процесса (на примере золя серебра): 1 – вакансия, 2 – вакансионная полость, 3 – междоузлие, 4 – дислокация. Характерный вид парной потенциальной кривой (I, II – главный и вторичный минимумы, III – промежуточный барьер). Вверху изображен процесс объединения отдельных монокристаллических фрагментов в один поликристаллический с формированием дислокационных границ.

го поглощения уширены совокупностью факторов, и идентифицировать экспериментально каждый из этих факторов отдельно не представляется возможным. В этой связи важным инструментом исследования становятся расчетные методы. К ним, в частности, относится метод связанных диполей, примененный в работе [5] для изучения свойств кристаллизующейся дисперсной системы (на примере золя серебра). Уменьшение в агрегате наночастиц межчастичных зазоров до 0.5 нм и менее заставляет прибегать к использованию метода связанных мультиполей [6], поскольку на столь малых расстояниях учет взаимодействия мультиполей высоких порядков, возбуждаемых в сферических металлических наночастицах падающей электромагнитной волной, существенно модифицирует спектр экстинкции агрегатов.

Цель настоящей работы состоит в выявлении методами связанных диполей [5] и мультиполей [6] факторов влияния на спектры экстинкции спонтанно кристаллизующейся дисперсной системы на примере золя серебра и изучении влияния на эти спектры различных дефектов коллоидных кристаллов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Рассмотрим влияние различных дефектов коллоидных 2D-кристаллов из наночастиц серебра

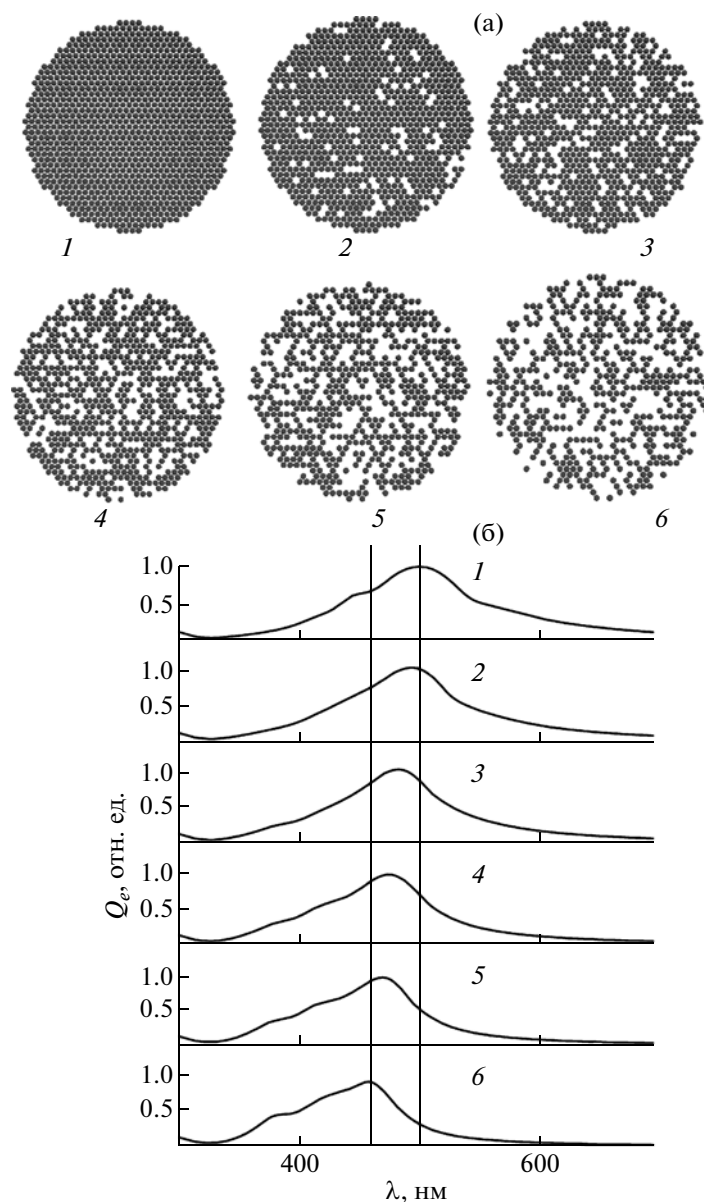
на их спектры экстинкции в полосе плазмонного поглощения.

### Влияние одиночных вакансий

Для расчетов влияния вакансий на спектры экстинкции идеальные 2D-периодические структуры с гексагональной упаковкой частиц Ag и межчастичными зазорами порядка 1 нм подвергались поэтапному случайному удалению частиц из исходной структуры (рис. 2а).

На рис. 2б приведены спектры экстинкции для разного числа вакансий (в условиях постепенного удаления частиц из исходного кристалла). Как видно из рисунка, при увеличении числа вакансий происходит сдвиг максимума контура экстинкции исходного кристалла в коротковолновый диапазон и одновременное уменьшение его амплитуды. При достижении некоторого критического числа вакансий нарушается связанность исходного агрегата. Структура постепенно вырождается в совокупность отдельных островков, при этом форма спектральной кривой приближается по виду к спектру ансамбля одиночных частиц. Расчеты спектров выполнялись методом связанных диполей, поскольку это приближение адекватно описывает поглощение кристалла при данных значениях межчастичных зазоров.

В основе другого варианта расчета влияния вакансий на спектры экстинкции коллоидных кри-



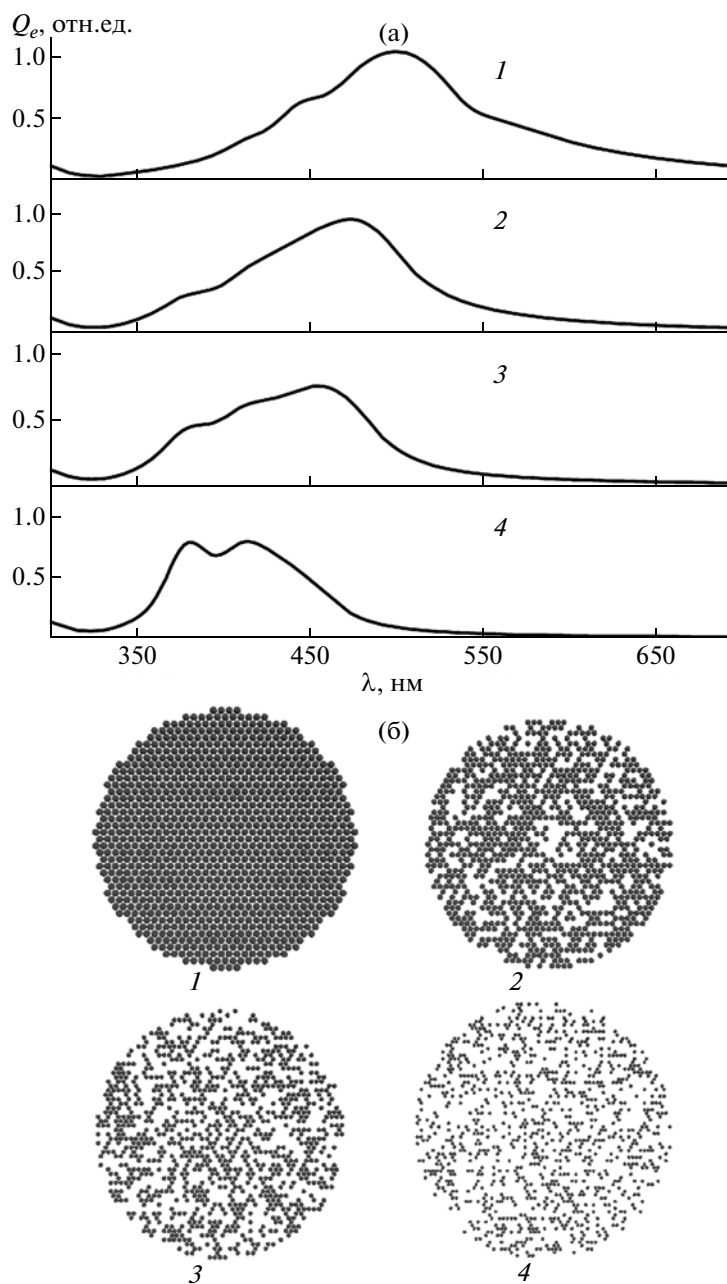
**Рис. 2.** а – вид 2D-кристаллов с количеством частиц, уменьшающимся за счет появления вакансий. б – спектры экстинкции (дипольное приближение), соответствующие 2D-кристаллам из наночастиц серебра с разным числом вакансий (при случайном удалении частиц из исходного кристалла): радиус частиц  $R_m = 6$  нм, исходное число частиц 1003, диэлектрическая проницаемость окружающей среды  $\epsilon_h = 1.78$ , межчастичный зазор  $h = 1$  нм, отношение числа вакансий к общему числу частиц равно 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6).

сталлов лежало условие сохранения числа частиц в кристалле при возрастании количества вакансий (рис. 3). Это позволяло устранить зависимость спектров от общего числа частиц. При этом способе генерации вакансий также наблюдается тенденция к трансформации спектрального контура в характерную для изолированных частиц зависимость. При одинаковой доле удаленных частиц смещение максимума полосы экстинкции в обоих случаях оказывается одинаковым при небольшом отличии формы контура (см. рис. 2б, кривая 6 и рис. 3а, кривая 3). Это отличие обу-

словлено некоторым возрастанием экстинкции в области локализации полосы одиночных частиц, появляющихся при удалении большого числа частиц из исходного кристалла.

#### *Влияние размера вакансионной полости*

Примеры вакансионных полостей с конфигурациями, близкими к реальным, представлены на рис. 1. Для определения влияния данного фактора в “чистом виде” выполнены расчеты спектров экстинкции идеального 2D-коллоидного кри-

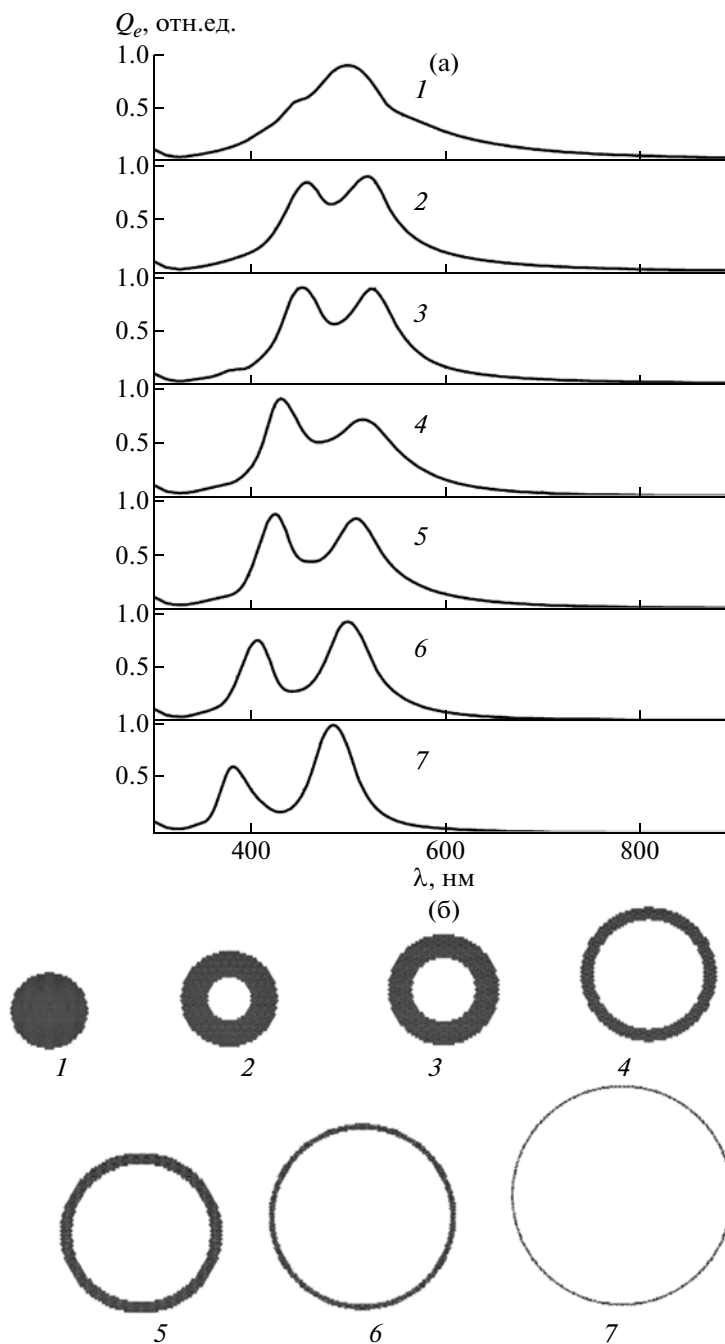


**Рис. 3.** а – спектры экстинкции 2D-кристаллов с разной долей вакансий (при случайном удалении частиц из исходного коллоидного кристалла и условии сохранения числа оставшихся частиц):  $R_m = 6$  нм,  $h = 1$  нм, исходное число частиц 1003,  $\epsilon_h = 1.78$ , отношение числа вакансий к общему числу частиц равно 0 (1), 0.33 (2), 0.54 (3), 0.74 (4). б – вид соответствующих структур 2D-кристаллов.

стала из наночастиц серебра в форме круглого диска с постепенно увеличивающейся центральной полостью при условии сохранения общего числа частиц. Результаты расчетов приведены на рис. 4. Как видно из представленной зависимости, увеличение полости сопровождается постепенным расщеплением спектральной полосы.

#### *Влияние междуузлий*

На рис. 5 приведены тенденции в изменении спектров экстинкции 2D-кристалла в процессе его насыщения междуузлиями. С возрастанием доли этого типа дефектов отмечается существенный длинноволновый сдвиг максимума из-за усиления электродинамического взаимодействия частиц. Штриховая кривая соответствует расчету



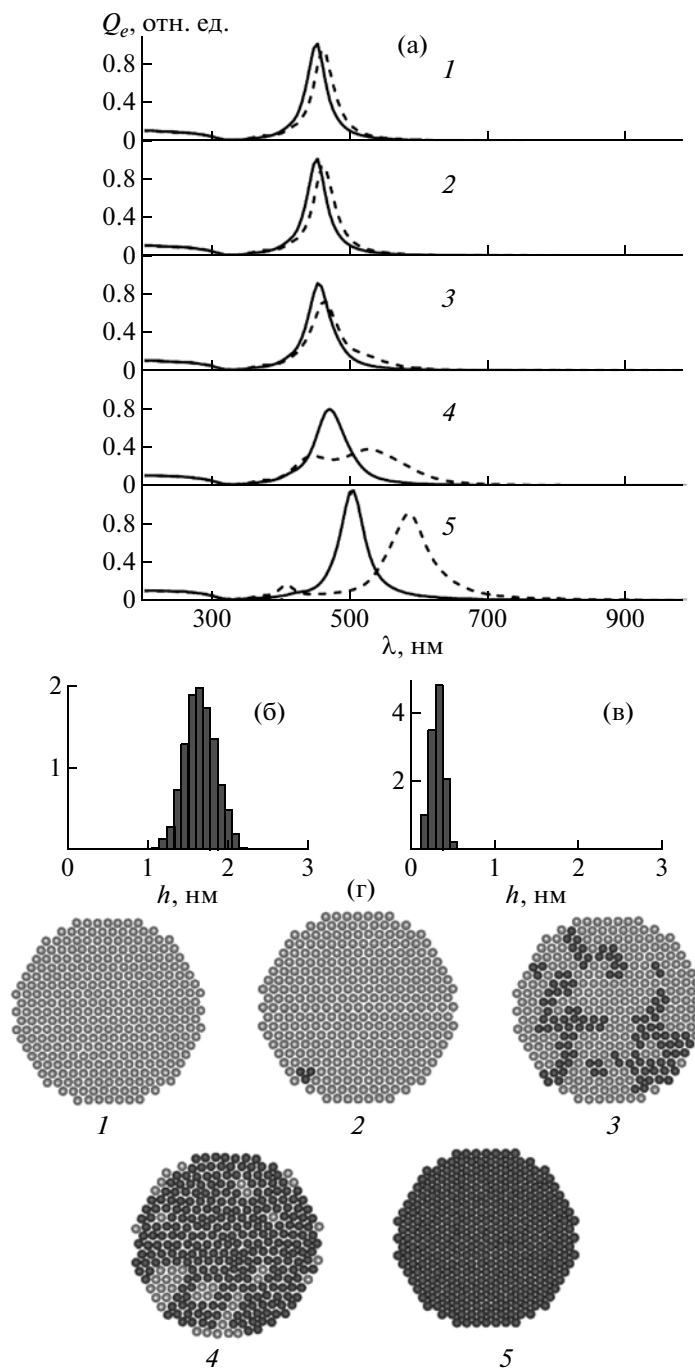
**Рис. 4.** Спектры экстинкции 2D-кристаллов Ag (а), соответствующих разному размеру вакансионной полости в кристалле (б) при сохранении общего числа частиц ( $R_m = 6$  нм,  $h = 1$  нм, число частиц  $1000 \pm 5$ ,  $\epsilon_h = 1.78$ ). Отношение радиусов (в нм) внешней границы кристалла и внутренней полости  $R_{out}/R_{in}$  составляет 214/0 (1), 240/113 (2), 262/150 (3), 372/300 (4), 425/373 (5), 642/373 (6), 1060/1030 (7).

по методу [6] с учетом 12 мультипольных моментов сферических частиц и вклада фракции частиц, коагулирующих в главном потенциальном минимуме. Расчеты спектров экстинкции регулярных структур из наночастиц серебра выполнены при величине межчастичного зазора ( $h$ ), соответствующей гистограммам (б) — начальное со-

стояние кристалла и (в) — конечное состояние (рис. 5).

#### *Влияние дислокаций*

Рисунок 6 показывает изменение спектров экстинкции 2D-кристалла при наличии и отсут-



**Рис. 5.** а – спектры экстинкции 2D-кристалла (радиус частиц Ag  $R_m = 6$  нм, исходное число частиц 313,  $\epsilon_h = 1.78$ ) в зависимости от доли междуузлий в кристалле: расчет в дипольном приближении (сплошные кривые), мультипольный расчет по методу [6] с учетом 12 мультипольных моментов сферических частиц (штриховые кривые); б – гистограмма распределения межчастичных зазоров в исходном кристалле (1 на рис. 5г); в – то же в состоянии, насыщенном междуузлиями (5 на рис. 5г), г – вид кристаллов с разной долей междуузлий: 0 (1), 0.001 (2), 0.35 (3), 0.87 (4), 1 (5). Темным изображены частицы, объединившиеся в главном минимуме; межчастичный зазор в междуузлиях составляет 0.3 нм.

ствии в нем дислокаций. В отсутствие дислокаций максимум спектральной полосы имеет наибольший длинноволновый сдвиг из-за усиления взаимодействия частиц, поскольку в бездефектном кристалле средние межчастичные расстоя-

ния меньше, чем при наличии данного типа дефектов. Такая тенденция соответствует зависимости положения максимума спектрального контура от числа частиц в кристалле (рис. 4 в работе [5]). Расслоение кристалла дислокационными границами

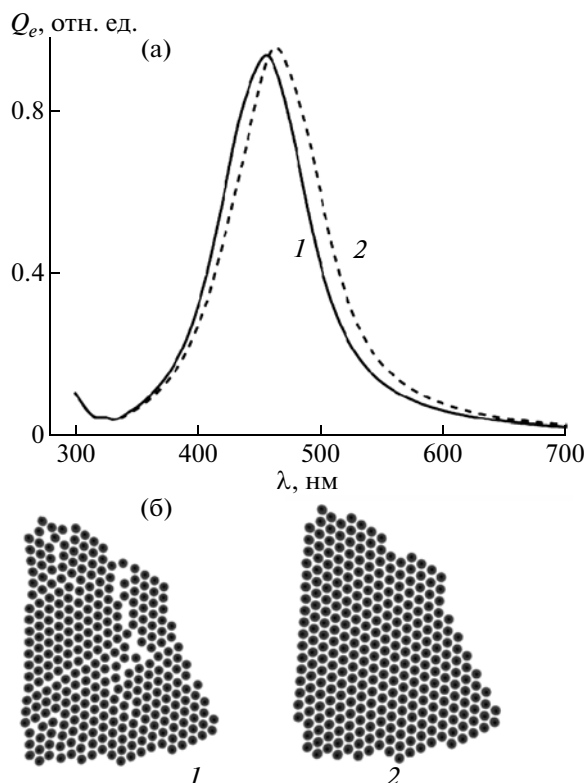


Рис. 6. а – спектры экстинкции 2D-кристалла Ag при наличии (1) и отсутствии (2) дислокаций ( $R_m = 6$  нм,  $h = 1$  нм, исходное число частиц 300,  $\epsilon_h = 1.9$ ), б – структура кристаллов, соответствующая спектральным зависимостям.

соответствует его фрагментации. Это означает, что чем меньше частиц в совокупности кристаллов (в отдельных доменах), тем меньшим оказывается длинноволновой сдвиг максимума спектрального контура. Из рисунка видно, что при появлении дислокаций наблюдается тенденция к

сдвигу полосы в коротковолновый диапазон – в сторону спектра экстинкции изолированных частиц.

Таким образом, представленные результаты могут быть положены в основу оптических экспресс-методов контроля за степенью дефектности получаемого коллоидного кристалла с заданным межчастичным зазором и размерами частиц, поскольку различные типы дефектов проявляют индивидуальные отличительные особенности в спектре экстинкции кристаллизующейся коллоидной системы.

Авторы благодарны В.А. Маркелю (Университет Пенсильвании) за возможность использования программных кодов, реализующих методы связанных диполей и связанных мультиполей.

Работа выполнена при поддержке грантов: Государственных контрактов № 02.740.11.0220 и № 02.740.11, № 27.1 Президиума РАН, № 9.1 ОФН РАН, № 5 СО РАН, НШ-6612.2006.3, РНП ВШ 2.1.1.1814.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпов С.В., Исаев И.Л., Гаврилюк А.П., Герасимов В.С., Грачев А.С. // Коллоидн. журн. 2009. Т. 71. № 3. С. 314–329.
2. Карпов С.В., Исаев И.Л., Гаврилюк А.П., Герасимов В.С., Грачев А.С. // Коллоидн. журн. 2009. Т. 71. № 3. С. 330–341.
3. Карпов С.В., Исаев И.Л., Шабанов В.Ф., Гаврилюк А.П., Герасимов В.С., Грачев А.С. // ДАН (физика). 2009. Т. 424. № 4. С. 469–473.
4. Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 2. С. 123–156.
5. Карпов С.В., Исаев И.Л., Герасимов В.С., Грачев А.С. // Опт. и спектр. 2010. Т. 108. № 6. С. 849–858.
6. Markel V.A., Pustovit V.N., Karpov S.V., Obuschenko A.V., Gerasimov V.S., Isaev I.L. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 054202.