

УДК 537.2+544.77.03+535.8

## МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ОПТИЧЕСКИХ НАНОВОЛНОВОДОВ ИЗ ЦЕПОЧЕК СФЕРИЧЕСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКИ

© 2013 г. С. В. Карпов\*, \*\*, И. Л. Рассказов\*, \*\*

\*Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН

660036 Красноярск, Академгородок, 60/38

\*\*Сибирский федеральный университет

660028 Красноярск, проспект Свободный, 79

Поступила в редакцию 29.06.2012 г.

Для получения упорядоченных структур из близкорасположенных плазмонно-резонансных наночастиц предложен электростатический метод функционализации подложек, обеспечивающий избирательное осаждение на них наночастиц из объема коллоидной системы. Метод основан на размещении с обратной стороны подложки металлического наношаблона требуемой конфигурации, на который подается электрический потенциал. Разработана математическая модель, позволяющая определить соответствие условиям реального эксперимента тех параметров системы, которые обеспечивают осаждение металлических наночастиц в одномерные упорядоченные структуры на подложку из объема золя в неоднородном электрическом поле, создаваемом наношаблоном. С помощью модели броуновской динамики исследована зависимость степени дефектности синтезируемых цепочек от физико-химических и электрических параметров системы, определяющая пригодность такого типа структур для передачи оптического возбуждения на частоте поверхностного плазмона частиц. Приведены примеры расчетов спектральных и трансмиссионных свойств нановолноводов данного типа.

DOI: 10.7868/S0023291213030099

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Периодические цепочки, состоящие из сферических металлических наночастиц, могут использоваться в качестве оптических волноводов для последовательной передачи вдоль цепочки энергии плазмонного возбуждения от частицы к частице [1]. Возбуждая плазмон на одной крайней частице, можно получить сигнал возбуждения на противоположной стороне цепочки с помощью ближнепольного оптического зонда. Возбуждение поверхностного плазмона может быть пространственно ограничено размером одной частицы — в масштабах много меньших длины волны электромагнитного излучения, что позволяет манипулировать световой энергией на субволновом масштабе [2, 3], миниатюризировать оптические элементы [4] и достигать когерентного временного контроля на сверхкоротких временах [5, 6]. Эффект распространения поверхностного плазмона в упорядоченных одномерных структурах наночастиц привлекает значительное внимание в последние годы из-за возможности его многочисленных применений в наноплазмонике [7–11] и в спектроскопии [12–14], а также при разработке

функциональных элементов для нового поколения вычислительных устройств, в которых роль электрического тока играет модулированное оптическое излучение.

Разработка методов и технологий получения одномерных (1D) и двумерных (2D) сверхрешеток на основе металлических плазмонно-резонансных наночастиц является одной из важных и перспективных прикладных задач. В настоящее время получение таких устройств возможно главным образом при размещении совокупности периодически расположенных наночастиц как структурных элементов на твердых диэлектрических подложках. Исследование свойств агрегатов наночастиц с различной конфигурацией с учетом влияния подложки представляет интерес с позиций их практического использования [15].

Подобные периодические структуры из наночастиц цилиндрической формы, каждый размером порядка 100 нм, могут быть получены методом нанолитографии [16], блоксополимерной литографии [17]. Однако один из наиболее перспективных способов получения упорядоченных структур, не требующих локального физического

воздействия, основан на способности наночастиц к самоорганизации в процессе случайных броуновских столкновений в дисперсных системах с жидкой дисперсионной средой. В такой системе структурная самоорганизация может достигаться на технологической подложке, непосредственно контактирующей с коллоидом. При этом частицы дисперсной фазы должны адсорбироваться в заданной ограниченной области подложки с образованием требуемой 1D- или 2D-конфигурации частиц. Важно подчеркнуть, что волновод должен состоять из монодисперсных наночастиц сферической формы, поскольку любая другая форма частиц приводит к значительному однородному уширению или расщеплению полосы плазмонного поглощения отдельной частицы. Избирательная адсорбция наночастиц на подложке может обеспечиваться ее функционализацией [18], которая может быть осуществлена разными методами.

В настоящей работе нами в качестве перспективного для постановки реального эксперимента предложен электростатический способ функционализации диэлектрической подложки. Способ основан на использовании металлических нанощаблонов, расположенных с обратной стороны подложки, на которые подается электрический потенциал.

Целью работы являлось определение условий, при которых наблюдается избирательное осаждение металлических сферических наночастиц в упорядоченные структуры на диэлектрическую подложку, снабженную нанощаблоном, а также исследование дефектности синтезируемых в таких условиях 1D цепочечных структур и выяснение способов ее минимизации.

Полученные данные позволяют смоделировать реальный эксперимент.

## 2. МОДЕЛЬ

Для моделирования мы использовали метод броуновской динамики [19]. Метод позволяет воспроизвести естественные условия структурообразования с использованием реалистичных потенциалов межчастичного взаимодействия в произвольных дисперсных системах. Расчет движения частиц проводился в ячейке, в которой в начальный момент времени случайным образом равномерно распределяются  $N$  частиц. Сторона ячейки в среднем на 2–3 порядка может превышать размер частицы. Стенки ячейки являются зеркально отражающими. На каждом шаге итера-

ции для каждой частицы решаются следующие уравнения движения

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \\ m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \mathbf{F}_f + \mathbf{F}_c + \mathbf{F}_p + \mathbf{F}_d \end{cases}, \quad (1)$$

где  $\mathbf{r}_i$  – координата частицы,  $\mathbf{v}_i$  – ее скорость, а  $m_i$  – масса,  $\mathbf{F}_i$  – равнодействующая потенциальных сил, действующих на  $i$ -тую частицу (ван-дер-Ваальсово и упругое взаимодействие, а также сила тяжести),  $\mathbf{F}_c$  – стохастическая гидродинамическая сила,  $\mathbf{F}_f$  – сила вязкого трения,  $\mathbf{F}_p$  – сила взаимодействия с нанощаблоном,  $\mathbf{F}_d$  – сила диполь-дипольного взаимодействия между частицами. Для решения уравнений движения в данной работе используется метод “предиктор-корректор” Нордсика–Гири пятого порядка.

Одним из доминирующих факторов, определяющих положение частиц в регулярной структуре, являются дисперсионные силы притяжения ван-дер-Ваальса. Для их описания воспользуемся приближением теории Гамакера и де Бура [20], согласно которой потенциальная энергия взаимодействия двух сферических частиц радиусом  $a_i$  и  $a_j$  из одинакового материала описывается следующим выражением

$$U_v = -\frac{A}{6} \left( \frac{2a_i a_j}{h^2 + 2a_i h + 2a_j h} + \frac{2a_i a_j}{h^2 + 2a_i h + 2a_j h + 4a_i a_j} + \ln \frac{h^2 + 2a_i h + 2a_j h}{h^2 + 2a_i h + 2a_j h + 4a_i a_j} \right), \quad (2)$$

где  $h = r_{ij} - (a_i + a_j)$  – межчастичный зазор, равный сумме толщин адсорбционных слоев (деформированных в области контакта),  $r_{ij}$  – расстояние между центрами частиц,  $A = 1.60 \times 10^{-19}$  Дж – эффективная постоянная Гамакера для взаимодействия двух серебряных наночастиц в воде (см. ссылки в [19]).

Осуществив предельный переход ( $a_i \rightarrow \infty$ ), то есть представив подложку в виде сферы бесконечного радиуса, получим выражение, описывающее взаимодействие ван-дер-Ваальса для частицы с диэлектрической подложкой:

$$U_v = -\frac{A^* a_j}{6 h} \left[ 1 + \frac{h}{2a_j + h} + \frac{h}{a_j} \ln \frac{h}{2a_j + h} \right], \quad (3)$$

где  $h$  – зазор между частицей и подложкой, здесь  $A^* = 0.24 \times 10^{-19}$  Дж – эффективная постоянная Гамакера для взаимодействия серебряной наночастицы с кварцевой подложкой [21].

Для предотвращения быстрого объединения частиц в агрегаты в коллоидах еще до начала образования частиц дисперсной фазы в межчастич-

ную среду вводится (применительно к гидрозолям) водорастворимый полимер. В этом случае каждая образующаяся частица оказывается окруженной адсорбционным слоем, толщина которого  $h_i$  может составлять 1–3 нм. При столкновениях частиц этот слой ослабляет ван-дер-ваальсово взаимодействие и препятствует спонтанной коагуляции частиц. В настоящей работе используется новый подход к описанию упругих взаимодействий наночастиц [19], основанный на решении задачи о деформации двух шаров, известной как контактная задача Герца [22].

Энергия упругого взаимодействия двух контактирующих сферических частиц радиуса  $a_i$ ,  $a_j$  с деформирующимися в области контакта адсорбционными слоями может быть описана выражением

$$U_e = \frac{4}{15}(h_i + h_j - h)^{5/2} \times \left[ \frac{(a_i + h_i)(a_j + h_j)}{(a_i + h_i) + (a_j + h_j)} \right]^{1/2} \left( \frac{E_e}{1 - \sigma_e^2} \right), \quad (4)$$

где  $h_i$ ,  $h_j$  – толщины недеформированных адсорбционных слоев  $i$ -той и  $j$ -той частиц,  $h$  – межчастичный зазор с учетом деформации адсорбционных слоев;  $E_e$  – эффективный модуль упругости полимерных адсорбционных слоев (принимается равным для обеих частиц),  $\sigma_e$  – коэффициент Пуассона (характерные значения  $\sigma_e = 0.15$ ).

Энергия упругого взаимодействия сферы радиусом  $a_j$  и подложки (при  $a_i \rightarrow \infty$ ) может быть описана следующим выражением

$$U_e = \frac{4}{15}(h_i + h_j - h)^{5/2} (h_j + a_j)^{1/2} \left( \frac{E_e}{1 - \sigma_e^2} \right). \quad (5)$$

Учет диссипативных сил принципиально важен при спонтанном упорядочении дисперсных систем. Более того, если диссипативные силы в системе отсутствуют, сама коагуляция частиц становится невозможной из-за упругого (квазиупругого) отражения друг от друга. Сила вязкого трения, являющаяся основным фактором диссипации кинетической энергии, для сферических частиц радиуса  $a_i$  определяется формулой Стокса

$$\mathbf{F}_f = 6\pi\eta(a_i + h_i)\mathbf{v}, \quad (6)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость среды,  $\mathbf{v}$  – скорость движения частицы.

Взаимодействие частиц с окружающей средой, плотность которой флуктуирует, приводит к случайному изменению траектории их движения, что должно компенсировать действие силы трения и сохранять подвижность частиц дисперсной фазы. Для реализации броуновского движения полагаем, что случайная сила  $\mathbf{F}_c(t)$  имеет гауссово распределение и является  $\delta$ -коррелированным случайным процессом [19]. В течение временного шага  $\Delta t$  ча-

стица постоянно подвергается действию случайной, в нашем случае гидродинамической силы. Перед каждым шагом интегрирования величина проекций случайной силы  $\mathbf{F}_{c,i}$  ( $i = x, y, z$ ) на оси координат выбирается из гауссова распределения с нулевым средним значением и отклонением

$$\langle \mathbf{F}_{c,i}^2 \rangle = \frac{12\pi\eta a_i k_B T}{\Delta t}. \quad (7)$$

Важную роль в спонтанном упорядочении коллоидов могут играть силы касательного трения, возникающие при поперечном относительном смещении частиц в цепочке (и их скольжении по поверхности друг друга) [19]. Такие смещения возникают, в частности, при деформации агрегата при его взаимодействии с подложкой или при перемещении частиц в процессе упорядочения агрегата. Направление силы касательного трения противоположно проекции вектора скорости относительного движения частиц на плоскость соприкосновения их адсорбционных слоев. Величина силы трения  $\mathbf{F}_f$  определяется произведением эффективного коэффициента трения  $\mu$  на величину силы упругого взаимодействия  $\mathbf{F}_e$ :

$$\mathbf{F}_f = \mu \mathbf{F}_e. \quad (8)$$

В упрощенном виде оно может быть введено как аналог сухого трения (хотя в буквальном смысле оно таковым не является). При этом коэффициент трения является эффективным параметром, характеризующим степень взаимодействия адсорбционных слоев соприкасающихся частиц.

Для расчета силы взаимодействия тонкой заряженной металлической нити (расположенной с обратной стороны подложки) с металлической наночастицей сферической формы воспользуемся методом электрических изображений [23]. Для этого разобьем нить на элементарные заряды:

$$q_j = f(x_j)\Lambda dl, \quad (9)$$

где  $\Lambda$  – линейная плотность заряда на нити,  $dl$  – длина ее элемента (принимается на порядок меньшей радиуса частицы),  $f(x)$  – функция продольного распределения заряда,  $x_j$  – координата элементарного заряда на нити (в нашем случае нить расположена вдоль оси  $X$ ). Функция  $f(x)$  представляется полиномом 6-той степени и вводится для того, чтобы наночастицы располагались в цепочке эквидистантно, а не концентрировались у центра нити. На практике данный подход реализуется, например, путем использования подложки (или шаблона) переменной толщины. Для определенности будем считать, что на нити находится отрицательный заряд. Следует учесть, что элементарный заряд на нити взаимодействует не только с тем электрическим изображением, которое он индуцирует на сферической частице, но и с другими изображениями, наводимыми

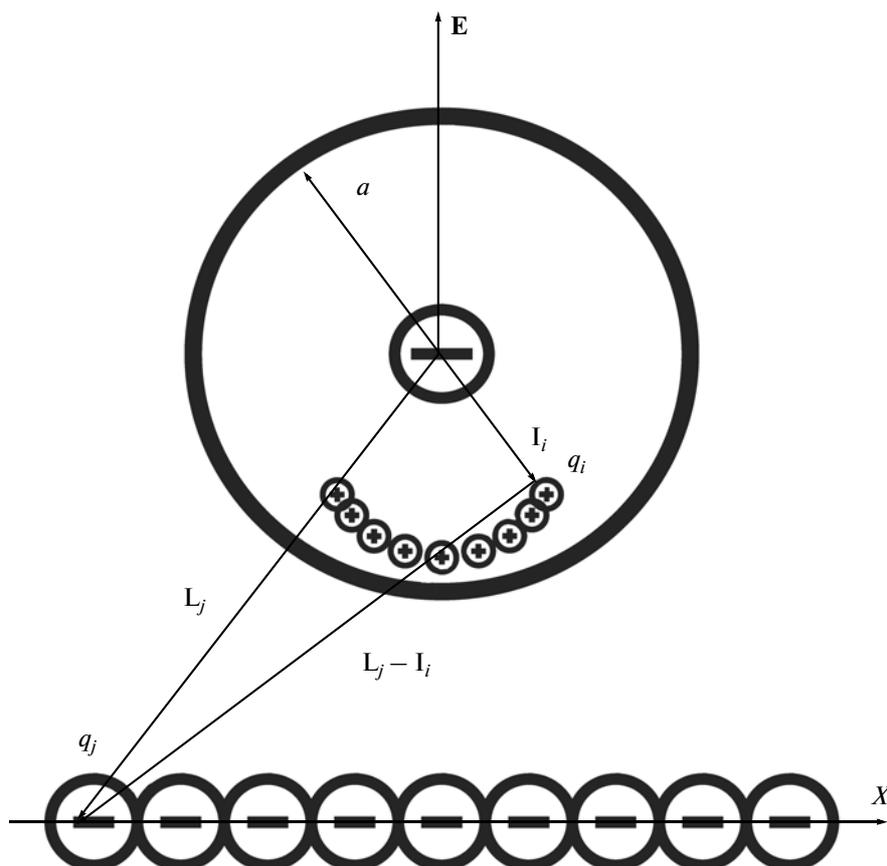


Рис. 1. Схема распределения наведенных зарядов изображения в металлической сферической частице.

остальными элементарными зарядами (рис. 1) [23]. Суммарная сила электростатического взаимодействия с шаблоном в этом случае описывается выражением

$$\mathbf{F}_p = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{L}_j - \mathbf{I}_i|^2}, \quad (10)$$

где  $n$  – число элементарных зарядов на нити,  $|\mathbf{L}_j|$  – расстояние от центра сферы до элементарного заряда на нити,  $|\mathbf{I}_i| = a^2/|\mathbf{L}_j|$  – расстояние от центра сферы до наведенного заряда,  $q_i = -aq_j/|\mathbf{L}_j|$  – заряд, наводимый на частице,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость окружающей среды,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная.

В целом металлическая частица является электронейтральной, поэтому при взаимодействии с заряженной нитью в ней происходит перераспределение зарядов. Заряды, наводимые на сферической частице, располагаются на дуге (рис. 1), а компенсирующий положительный заряд будет находиться в ее центре частицы. Для упрощения расчета взаимодействия системы диполей с заря-

дами элементов нити такую систему диполей можно заменить одним эквивалентным дипольным моментом.

Пусть нить создает в области расположения частицы неоднородное поле с напряженностью  $\mathbf{E}$ . Заменяем все элементы нити одним зарядом, который создает в области частицы ту же напряженность. Для дипольного момента сферы имеем выражение  $\mathbf{d} = 4\pi\epsilon\epsilon_0 a^3 \mathbf{E}$ , а энергия диполь-дипольного взаимодействия  $i$ -той и  $j$ -той частиц описывается известным выражением [23]

$$U_d = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{(\mathbf{d}_i \mathbf{d}_j) - 3(\mathbf{d}_i \mathbf{n})(\mathbf{d}_j \mathbf{n})}{r_{ij}^3}, \quad (11)$$

где  $\mathbf{n} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$  – единичный направляющий вектор между центрами взаимодействующих диполей.

Учет данных взаимодействий является достаточным для описания процесса самоорганизации наночастиц на электростатически функционализированной подложке.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1. Исследование дефектности синтезируемых структур

Для самоорганизации наночастиц в периодическую структуру в коллоидной системе необходимо создать соответствующие физико-химические условия. Прежде всего оптимально подобранными должны быть следующие характеристики: а) тип материала частиц и функция их распределения по размерам, б) свойства адсорбционного слоя частиц (толщина и тип полимера), в) свойства межчастичной среды (температура, вязкость, концентрация ионов, количество растворенного полимера).

Дискретный подход к оценке силы электростатического взаимодействия частиц с функционализированной подложкой показал, что при определенной толщине полимерного адсорбционного слоя частиц и величине линейной плотности заряда происходит формирование узкой, достаточно упорядоченной дорожки из наночастиц (рис. 2а). Основные параметры системы были выбраны следующим образом: радиусы частиц  $a = 8$  нм, толщина адсорбционного слоя  $h = 2$  нм, линейная плотность заряда на электроде  $\Lambda = 3 \times 10^{-9}$  Кл/м, толщина подложки  $H = 30$  нм.

Для описания степени дефектности однодорожечной цепочки вводится параметр, определяемый, по аналогии с предложенным в работе [25] подходом, выражением

$$d = 1 - \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{k \cos^2 \phi_j}{2}, \quad 0 \leq d \leq 1, \quad (12)$$

где  $N$  – число частиц, которые входят в формирующуюся над шаблоном цепочку и располагаются от нее на расстоянии ( $r_{ij}$ ) не больше суммы радиусов соседних частиц (включая толщину их адсорбционных слоев),  $k = 1$  для контактирующих частиц (учитывая контакт через адсорбционные слои) и  $k = 0$ , если частицы не касаются друг друга адсорбционными слоями,  $\phi_j$  – угол между положительным направлением оси  $X$ , вдоль которой расположен наншаблон, и радиус вектором  $\mathbf{r}_{ij}$ , соединяющим  $i$ -тую и  $j$ -тую частицы (рис. 3а). Степень дефектности равна нулю для упорядоченной цепочки с эквидистантным расположением частиц (без учета вклада краевых частиц) при условии расположения центров частиц строго вдоль оси  $X$ .

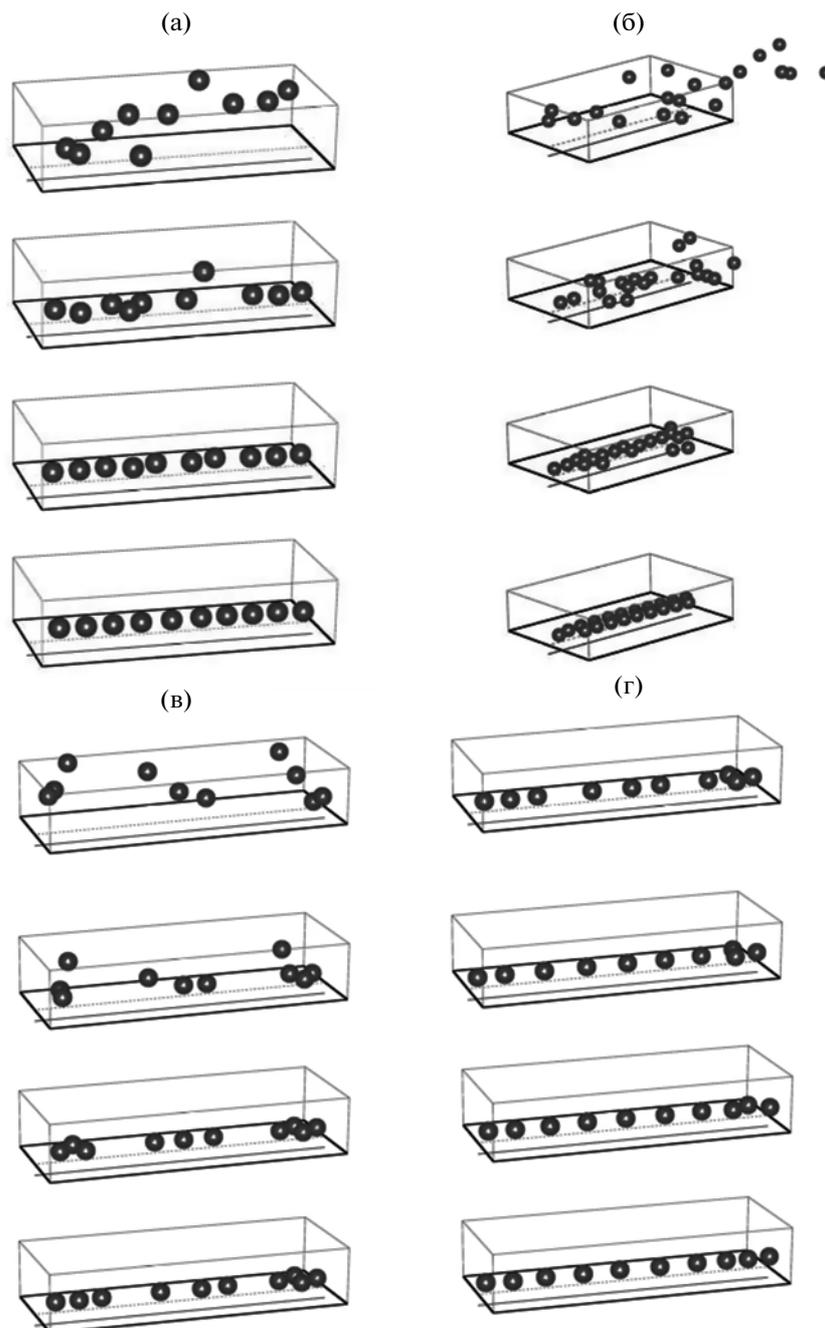
Получены зависимости степени дефектности цепочки от толщины подложки (рис. 4), линейной плотности заряда на электроде (рис. 5), радиуса частиц (рис. 6) и толщины их адсорбционного слоя (рис. 7). Показано, что цепочки с большим размером частиц упорядочиваются более эффективно. Обнаружено, что кинетика упорядочения

слабо зависит от толщины адсорбционного слоя, однако при повышении линейной плотности заряда и уменьшении толщины подложки степень дефектности уменьшается. При этом существует вероятность формирования дефектных структур (см. рис. 2в). На рис. 3а представлены характерные типы дефектов, образующиеся в процессе осаждения частиц на подложку. Следует отметить, что в описанных условиях степень дефектности формирующейся однодорожечной цепочки не равна нулю, так как центры частиц из-за хаотического теплового движения не располагаются на одной прямой, а ложатся на слабовыраженную зигзагообразную линию (рис. 3б). Таким образом, синтезируемые цепочки являются не одномерными, а двумерными структурами.

Для уменьшения степени дефектности синтезируемых цепочек проанализировано несколько методов. Во-первых, процесс осаждения частиц осуществляется в конвективном потоке, направленном вдоль шаблона, при движении объема гидрозоля относительно подложки со скоростью около 0.1 м/с. Это способствует удалению из цепочки лишних частиц. Однако в этом случае наиболее устойчивой и достаточно упорядоченной структурой, формирующейся на подложке, является уже двумерная двухцепочечная (или даже многоцепочечная) полоска наночастиц, один из примеров которой приведен на рис. 2б. Такие типы цепочек требуют дополнительного исследования их трансмиссионных и дисперсионных свойств и их сравнения с аналогичными свойствами идеальной одиночной цепочки.

Во-вторых, для снижения дефектности цепочки был проанализирован метод заряжения частиц ультрафиолетовым излучением под действием электронного фотоэффекта (рис. 2г). В этих условиях появление дополнительного электростатического отталкивания положительно заряженных частиц способствует увеличению их подвижности в процессе избирательного осаждения на подложку, разрушению дефектов и упорядочению цепочки в целом. Кроме того, зарядение частиц способствует и увеличению силы их притяжения к шаблону с отрицательным потенциалом. В среднем величина заряда на частицах составляет величину порядка  $1.6 \times 10^{-18}$  Кл. Однако такой метод устранения дефектов приводит и к увеличению межчастичного зазора (что, в свою очередь, влияет на оптические и трансмиссионные свойства цепочки).

В-третьих, проанализирована возможность воздействия на цепочку механических колебаний с частотой 20 МГц, возбуждаемых в кварцевой подложке за счет пьезоэлектрического эффекта. В таких условиях направленная перпендикулярно подложке переменная сила способствует периодическому кратковременному отрыву частиц от

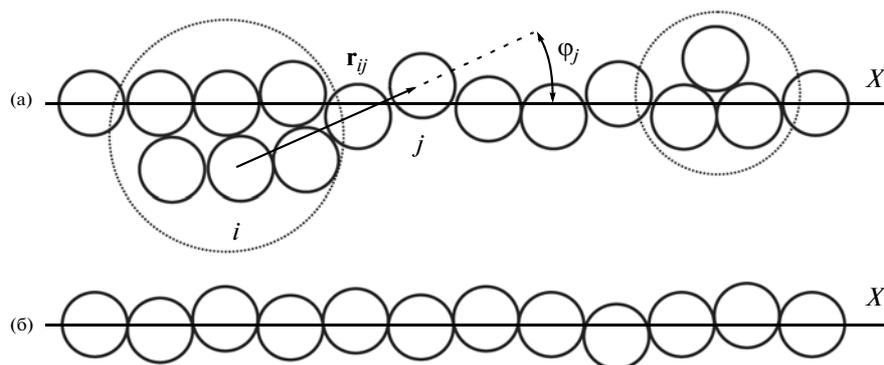


**Рис. 2.** Этапы формирования цепочечной структуры на электростатически функционализированной диэлектрической подложке и возможные методы уменьшения дефектности: формирование идеальной цепочки (а), формирование многодорожечной цепочки в конвективном потоке (б), формирование дефектной структуры (в), уменьшение степени дефектности путем заряжения наночастиц ультрафиолетовым излучением (г). Пунктирной линией изображена проекция нити на внешнюю плоскость подложки.

подложки и в дальнейшем — к более упорядоченному их расположению над шаблоном за счет действия случайной силы.

Кроме того, комбинируя этот способ воздействия на частицы с созданием конвективного потока жидкости, направленного перпендикулярно

шаблону в плоскости подложки, можно устранять дефекты цепочки в случае избыточного числа частиц, осаждающихся вблизи наншаблона. Отрыв от подложки слабо связанных с ней частиц (за пределами шаблона) позволяет с помощью конвективного потока удалять лишние частицы,



**Рис. 3.** (а) – Характерные типы дефектов в цепочке и определение степени ее дефектности; (б) – зигзагообразная структура, формирующаяся вследствие хаотического теплового движения частиц.

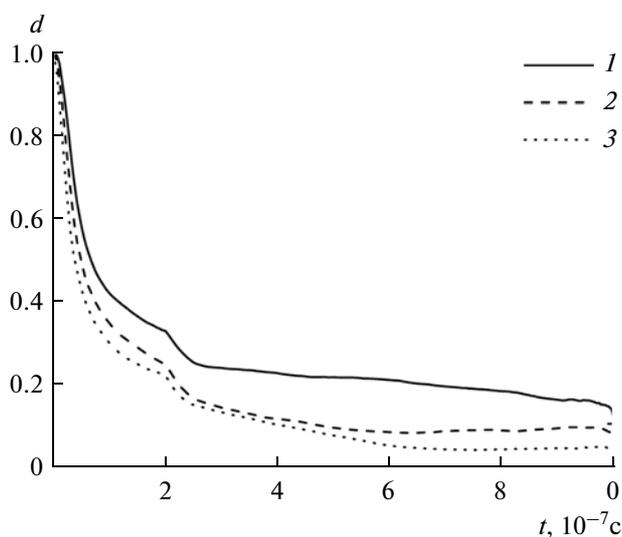
создающие дефекты. В таких условиях наблюдается уменьшение степени дефектности синтезируемой цепочки (рис. 8). На рис. 8 этап 3 соответствует постепенному удалению за пределы подложки лишних частиц из области, расположенной непосредственно над шаблоном. Сильные осцилляции дефектности в этой области обусловлены случайным характером равнодействующей сил и случайными деформациями формирующейся подложки. Заключительный этап 4 описывает процесс формирования цепочки от момента удаления из нее лишних частиц до момента ее стабилизации.

Помимо этого, нами показана возможность использования различных конфигураций нано-

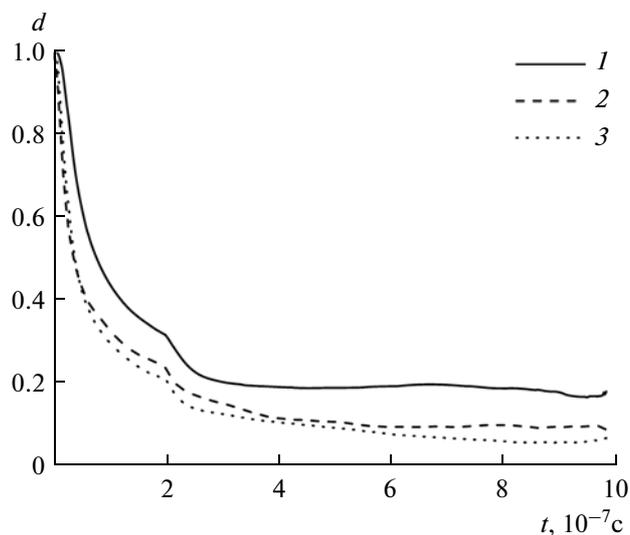
шаблонов для получения вышеописанным методом более сложных группировок наночастиц, в частности, дугообразных цепочек и цепочек в виде уголков (рис. 9).

### 3.2. Спектральные и трансмиссионные свойства одномерных цепочечных структур из наночастиц серебра

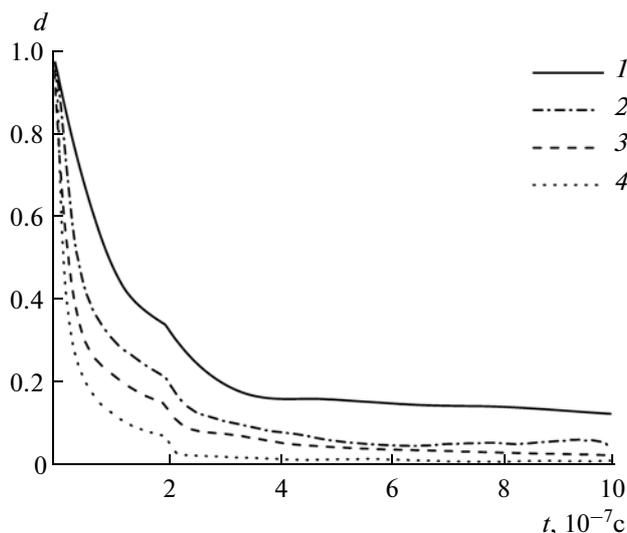
В качестве примера использования периодических одномерных структур для передачи модулированного оптического излучения в задачах нанофотоники ниже представлены результаты расчетов оптических свойств квазипериодической одномерной структуры из сферических нано-



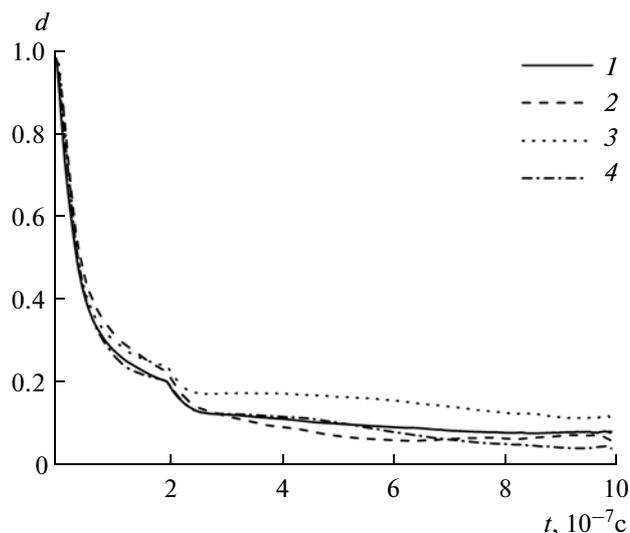
**Рис. 4.** Зависимости степени дефектности цепочки частиц от времени в процессе ее формирования при разных значениях толщины подложки: 1 – 40, 2 – 30, 3 – 20 нм. Остальные параметры приведены в тексте статьи.



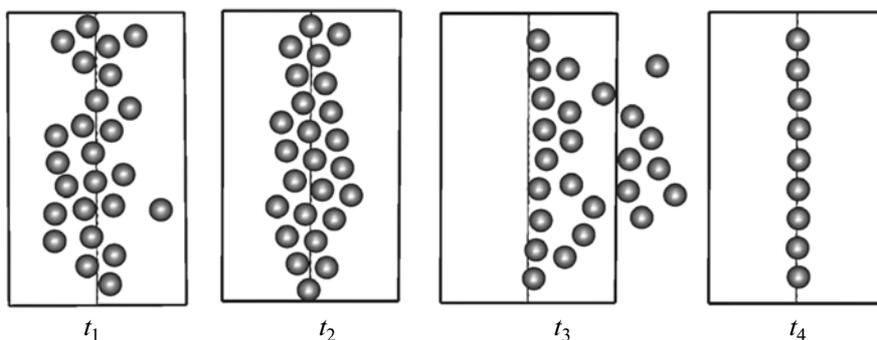
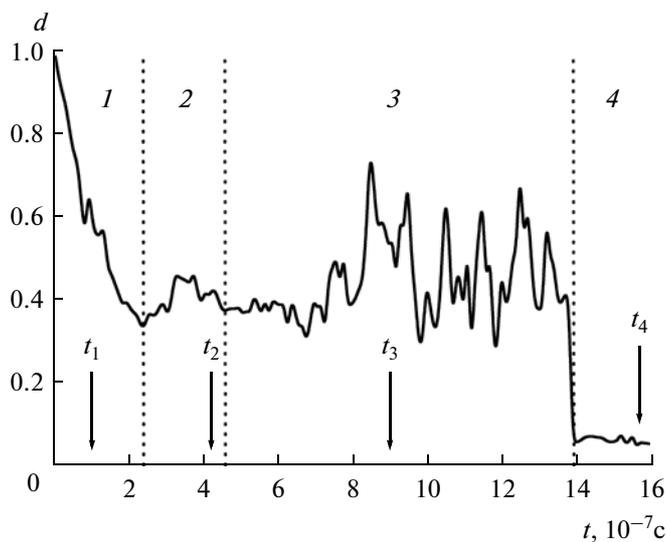
**Рис. 5.** Зависимости степени дефектности цепочки частиц от времени в процессе ее формирования при разных значениях линейной плотности заряда на нанощаблоне: 1 –  $2 \times 10^{-9}$ , 2 –  $3 \times 10^{-9}$ , 3 –  $4 \times 10^{-9}$  Кл/м. Остальные параметры приведены в тексте статьи.



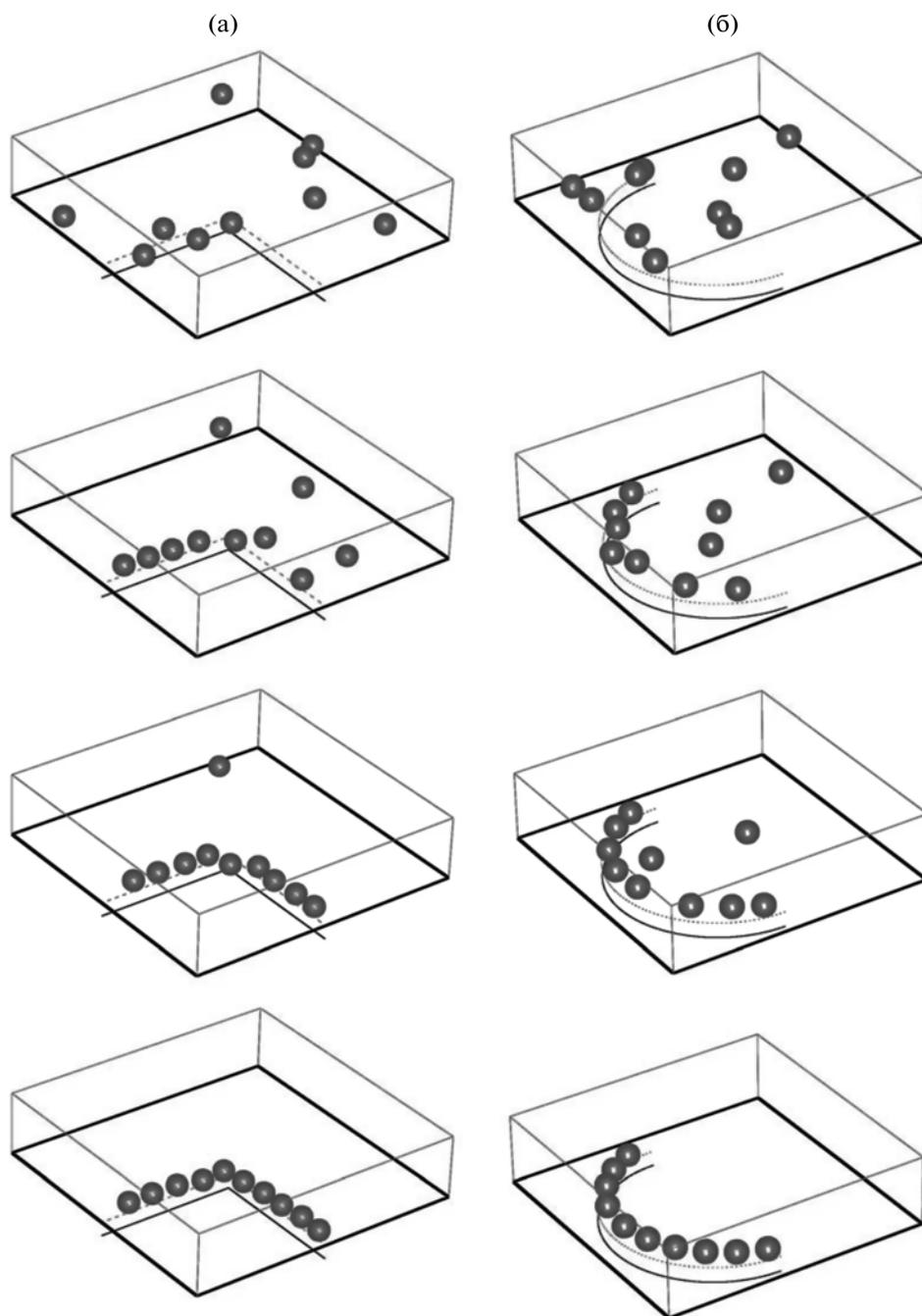
**Рис. 6.** Зависимости степени дефектности цепочки частиц от времени при разных значениях радиуса частиц: 1 – 4, 2 – 6, 3 – 8, 4 – 10 нм. Остальные параметры приведены в тексте статьи.



**Рис. 7.** Зависимости степени дефектности цепочки частиц от времени при разных значениях толщины адсорбционного слоя: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 3, 4 – 4 нм. Остальные параметры приведены в тексте статьи.



**Рис. 8.** Зависимость степени дефектности цепочки частиц от времени в процессе ее формирования на различных этапах (1–4): 1 – осаждение частиц на подложку, 2 – формирование устойчивой дефектной структуры на подложке, 3 – устранение дефектов под действием механических колебаний подложки в вертикальном направлении и конвективного потока, направленного перпендикулярно шаблону в плоскости подложки, 4 – формирование устойчивой однодорожечной цепочки с низкой степенью дефектности. Параметры системы: исходное число частиц  $N_0 = 25$ ; конечное число частиц в однодорожечной цепочке  $N_1 = 9$ ; скорость конвективного потока  $v = 0.25$  м/с; частота механических колебаний подложки  $\nu = 20$  МГц, среднее значение силы, с которой механические колебания подложки действуют на частицы  $F_s = 10^{-11}$  Н. Остальные параметры приведены в тексте статьи.

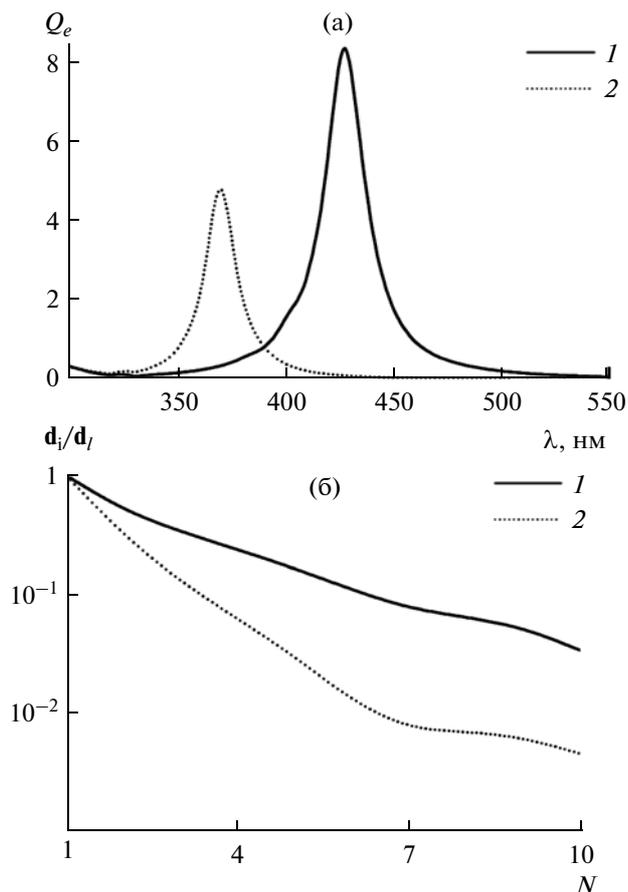


**Рис. 9.** Этапы формирования цепочечных структур различной конфигурации на электростатически функционализированной подложке: (а) – цепочка в виде уголка, (б) – дугообразная цепочка.

стиц серебра [26]. На рис. 10а приведены спектры плазмонного поглощения (экстинкции) квазипериодической цепочечной структуры, состоящей из 10 наночастиц серебра сферической формы при различной поляризации возбуждающего излучения. Фактор экстинкции  $Q_e(\lambda)$  был определен в работе [27]. Эти же спектры близки к спектрам пропускания через волновод оптического возбуждения. Как видно из рис. 10а, полоса про-

пускания обнаруживает сильную зависимость от поляризации возбуждающего излучения, а также от величины межчастичного расстояния.

Трансмиссионные свойства этой же цепочечной структуры характеризует рис. 10б, где они определены параметром  $\mathbf{d}_i/\mathbf{d}_1$ , являющимся отношением дипольного момента  $\mathbf{d}_i$  на данной  $i$ -той частице к дипольному моменту  $\mathbf{d}_1$ , наводимому на крайней частице цепочки. Здесь представлена за-



**Рис. 10.** (а) – Спектры плазмонного поглощения (экстинкции) квазипериодической цепочечной структуры, состоящей из наночастиц серебра сферической формы; (б) – зависимость параметра  $d_i/d_1$  от положения (номера) частиц в цепочке. Направление поляризации возбуждающего излучения: 1 – параллельно цепочке; 2 – ортогонально плоскости цепочки (радиус частиц  $a = 8$  нм, межцентровое расстояние 20 нм).

висимость параметра  $d_i/d_1$  от положения (номера) частиц в цепочке. Методы расчета трансмиссионных свойств в рамках дипольного приближения более подробно представлены в работах [28–30].

Полученная зависимость является сильно затухающей и также чувствительной к поляризации возбуждающего излучения и величине межчастичного расстояния. Однако в случае коротких цепочек степень затухания сигнала является приемлемой для их практического использования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что получение периодических одномерных структур металлических наночастиц на диэлектрических подложках возможно методом электростатической функционализации подложки с использованием наншаблонов различ-

ных конфигураций. При этом значения электрических параметров, необходимых для получения таких структур, являются достижимыми в экспериментальных условиях. На основе синтезируемых цепочек плазмонно-резонансных частиц и двумерных периодических структур могут быть созданы разнообразные спектрально-селективные элементы нанофотоники для управления оптическим излучением на наномасштабах. Настоящая работа отвечает на вопрос, каковы возможные типы дефектов, возникающие в цепочках при их синтезе предложенным методом. Учет фактора дефектности в расчетах трансмиссионных, спектральных и дисперсионных свойств позволит определить границы применимости неидеальных цепочек из плазмонно-резонансных частиц сферической формы в качестве оптических волноводов нанометрового сечения.

Результаты детальных исследований спектральных, трансмиссионных и дисперсионных свойств нановолноводов этого типа будут представлены в отдельном сообщении.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов Президиума РАН № 24.29 и № 24.31, ОФН РАН № III.9.5, СО РАН № 43, СО РАН – СФУ № 101, Министерства образования и науки РФ, соглашение № 14.В37.21.0457.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maier S.A., Kik P.G., Atwater H.A., Meltzer S., Harel E., Koel B.E., Requicha A.G. // Nat. Mater. 2003. V. 2. P. 229.
2. Sarychev A.K., Shalaev V.M. // Phys. Rep. 2000. V. 335. P. 275.
3. Stockman M.I. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 137404.
4. Engheta N., Salandrino A., Alu A. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 095504.
5. Podolskiy V.A., Sarychev A.K., Shalaev V.M. // Las. Phys. 2002. V. 12. P. 292.
6. Stockman M.I., Bergman D.J., Kobayashi T. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 054202.
7. Gilani T.H., Dushkina N., Freeman W.L., Numan M.Z., Talwar D.N., Pulsifer D.P. // Opt. Eng. 2010. V. 49. P. 120503.
8. Faryad M., Polo J.A., Lakhtakia A. // J. Nanophoton. 2010. V. 4. P. 043505.
9. Burin A.L., Cao H., Schatz G.C., Ratner M.A. // J. Opt. Soc. Am. B. 2004. V. 21. P. 121.
10. Quidant R., Girard C., Weeber J.-C., Dereux A. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 085407.
11. Simovski C.R., Viitanen A.J., Tretyakov S.A. // Phys. Rev. E. 2005. V. 72. P. 066606.
12. Markel V.A. // J. Mod. Opt. 1993. V. 40. P. 2281.
13. Zou S., Janel N., Schatz G.C. // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 10871.
14. Zou S., Schatz G.C. // Nanotechn. 2006. V. 17. P. 2813.

15. *Harnack O., Ford W., Yasuda A., Wesels J.* // *Nano Lett.* 2002. V. 2. P. 919.
16. *Croizier K., Togan E., Simsek E., Yang T.* // *Opt. Exp.* 2007. V. 15. P. 17482.
17. *Терехин В.В., Дементьева О.В., Рудой В.М.* // *Успехи химии.* 2011. Т. 80. С. 477.
18. *Ролдугин В.И.* // *Успехи химии.* 2004. Т. 73. С. 123.
19. *Карпов С.В., Исаев И.Л., Гаврилюк А.П., Грачев А.С., Герасимов В.С.* // *Коллоид. журн.* 2009. Т. 71. С. 314.
20. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* *Коллоидная химия.* М.: Изд-во МГУ, 1982.
21. *Карпов С.В., Ершов А.Е.* // *Коллоид. журн.* 2011. Т. 73. С. 788.
22. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* *Теория упругости.* М.: Наука, 1987.
23. *Сивухин Д.В.* *Общий курс физики. Т. 3. Электричество.* М.: Физматлит, 1996.
24. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* *Теория поля.* М.: Наука, 1987.
25. *Карпов С.В., Исаев И.Л., Гаврилюк А.П., Грачев А.С., Герасимов В.С.* // *Коллоид. журн.* 2009. Т. 71. С. 330.
26. *Maier S.A., Kik P.G., Atwater H.A., Meltzer S., Harel E., Koel B.E., Requicha A.G.* // *Nat. Mater.* 2003. V. 2. P. 229.
27. *Markel V.A., Shalaev V.M., Stechel E.B., Kim W., Armstrong R.L.* // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 53. P. 2425.
28. *Markel V.A., Sarychev A.K.* // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. P. 085426.
29. *Weber W.H., Ford G.W.* // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. P. 125429.
30. *Ruting F.* // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. P. 115447.