

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ГЕПТАМЕРА ИЗ СПЛАВА ЗОЛОТА И ПАЛЛАДИЯ

Н. И. Буслеев, С. И. Кудряшов, А. А. Ионин

В экспериментально полученных спектрах экстинкции частиц из сплава золота и палладия были обнаружены резонансы асимметричной формы. Для определения степени влияния химического состава частиц на форму резонансов было выполнено численное моделирование сечения экстинкции гептамера наночастиц в зависимости от соотношения элементов в сплаве.

Ключевые слова: плазмонные олигомеры, резонанс Фано, численное моделирование электродинамики.

В статье [1] описан способ получения массивов плазмонных наночастиц из напыленных пленок под действием лазерного излучения. В спектре пропускания таких массивов в видимом диапазоне были обнаружены резонансы асимметричной формы, которые свидетельствуют о взаимодействии близко расположенных частиц, приводящем к резонансу Фано [2]. Экспериментальные спектры экстинкции массивов наночастиц, полученных в разных режимах облучения пленки, приведены на рис. 1. Пленка облучалась излучением волоконного лазерного маркера HTF MARK 20 с длительностью импульсов 120 нс с F-theta объективом с фокусным расстоянием 63 мм. Лазерное сканирование пленки проводилось при скорости 20 м/с, рабочая область была равна 10 мм².

В первом режиме (оранжевая кривая, 2) сканирование проводилось в виде ряда линий с расстоянием между ними равным 0.1 мм при интенсивности лазера 10 МВт/см². Во втором режиме (зеленая кривая, 3) сканирование проводилось в виде крестообразного узора (комбинация вертикальных и горизонтальных линий) с расстоянием между параллельными линиями равным 0.5 мм и прежним значением интенсивности лазера. В последнем режиме (красная кривая, 4) использовался узор в виде квадратной спирали с расстоянием между линиями 0.25 мм и пониженной интенсивностью 2.5 МВт/см².

Эти спектры сравнивались с теоретически рассчитанными спектрами сечения экстинкции олигомера частиц аналогично [3].

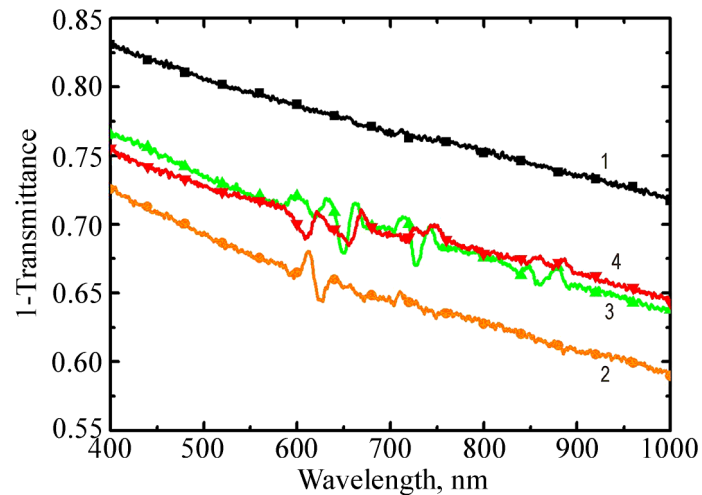


Рис. 1: Экспериментальные спектры экстинкции изначальной пленки из сплава Au-Pd (черная кривая, 1) и массивов частиц, полученных в разных режимах лазерного излучения (оранжевая (2), зеленая (3) и красная (4) кривые) [1].

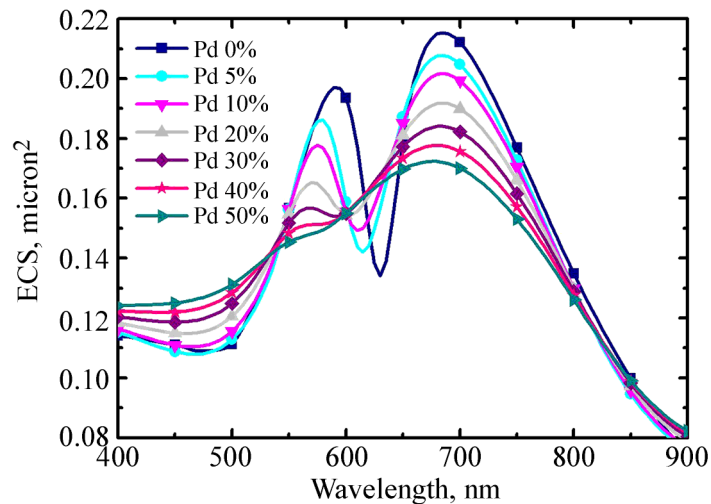


Рис. 2: Рассчитанные спектры сечения экстинкции гептамера при различных атомных отношениях элементов в сплаве.

Для расчета использовался метод конечных элементов (Finite element method, FEM). В качестве олигомера, обладающего резонансом Фано, был выбран гептамер. В модели

рассматривались наночастицы из сплавов Au-Pd различных соотношений, диаметр частиц был равен 100 нм, расстояние между частицами – 5 нм. Плоская электромагнитная волна с линейной поляризацией падала на гептамер, область вокруг гептамера обладала свойствами воздуха. В качестве граничных условий была выбрана граница расчетной области, поглощающая электромагнитное излучение без отражения (Perfectly matched layer, PML). Теоретически рассчитанные спектры сечения экстинкции гептамера при различных атомных отношениях элементов в сплаве представлены на рис. 2.

Сечение экстинкции $\sigma_{\text{экс}}$ определялось как сумма сечения рассеяния и сечения поглощения [4]:

$$\sigma_{\text{экс}} = \sigma_{\text{рас}} + \sigma_{\text{пог}}, \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{рас}} = \frac{W_{\text{рас}}}{S_{\text{пад}}}, \quad \sigma_{\text{пог}} = \frac{W_{\text{пог}}}{S_{\text{пад}}}, \quad (2)$$

где $W_{\text{рас}}$ – рассеянная мощность, $W_{\text{пог}}$ – мощность, поглощенная частицами гептамера, $S_{\text{пад}}$ – плотность потока энергии исходной падающей волны. Рассеянная мощность рассчитывалась с помощью интегрирования по поверхности границы сферической расчетной области, внутри которой располагался гептамер:

$$W_{\text{рас}} = \oint \oint_S S_{\text{рас}} \cdot \hat{n} \cdot dS = \frac{1}{2} \oint \oint_S \text{Re}[\vec{E}_{\text{рас}} \times \vec{H}_{\text{рас}}^*] \cdot \hat{n} \cdot dS, \quad (3)$$

где $S_{\text{рас}}$ – плотность потока энергии рассеянной электромагнитной волны, \hat{n} – вектор нормали к поверхности. Поглощенная мощность рассчитывалась с помощью интегрирования энергетических потерь в единицу времени в объеме частиц гептамера:

$$W_{\text{пог}} = \oint \oint \oint_V Q_{\text{п}} dV = \frac{1}{2} \oint \oint \oint_V \text{Re}[(\sigma \vec{E} + j\omega \vec{D}) \cdot \vec{E}^* + j\omega \vec{B} \cdot \vec{H}^*] dV, \quad (4)$$

где $Q_{\text{п}}$ – энергетические потери в единицу времени, которые выражаются как

$$Q_{\text{п}} = \frac{1}{2} \text{Re}[\vec{J}_{\text{пол}} \cdot \vec{E}^* + j\omega \vec{B} \cdot \vec{H}^*], \quad (5)$$

где $\vec{J}_{\text{пол}}$ – полный ток, являющийся суперпозицией тока проводимости и тока смещения

$$\vec{J}_{\text{пол}} = \sigma \vec{E} + j\omega \vec{D}. \quad (6)$$

Плотность потока энергии исходной падающей волны рассчитывалась как

$$S_{\text{пад}} = \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon/\mu} |\vec{E}_{\text{пад}}|^2 \hat{k}, \quad (7)$$

где $E_{\text{пад}}$ – амплитуда электрического поля исходной падающей волны, ε и μ – диэлектрическая и магнитная проницаемости воздуха, \hat{k} – направление распространения падающей волны. Значения действительной и мнимой частей показателя преломления сплава рассчитывались в зависимости от процентного соотношения элементов [5].

В то время как наиболее сильные резонансы наблюдаются для золотого гептамера, увеличение атомного отношения палладия приводит к их сильному затуханию. Дополнительно были теоретически рассчитаны спектры сечения экстинкции гептамера для случая полностью золотых частиц и частиц с золотым ядром и оболочкой из палладия толщиной 1, 5 и 10 нм (значение радиуса частиц при этом не изменялось) (рис. 3), а также частицы с палладиевым ядром и оболочкой из золота толщиной 1, 5, 10, 20, 30 и 40 нм (рис. 4). Увеличение толщины оболочки палладия также приводит к сильному затуханию резонансов. Напротив, по мере увеличения оболочки из золота, резонансы постепенно проявляются. Было предположено, что резонансы в экспериментальных спектрах вызваны преимущественно золотыми частицами с низким (< 20%) содержанием палладия, либо с тонкой (< 5 нм) оболочкой из палладия, либо с небольшим (< 20 нм) ядром из палладия (случай оболочки из золота толще 30 нм).

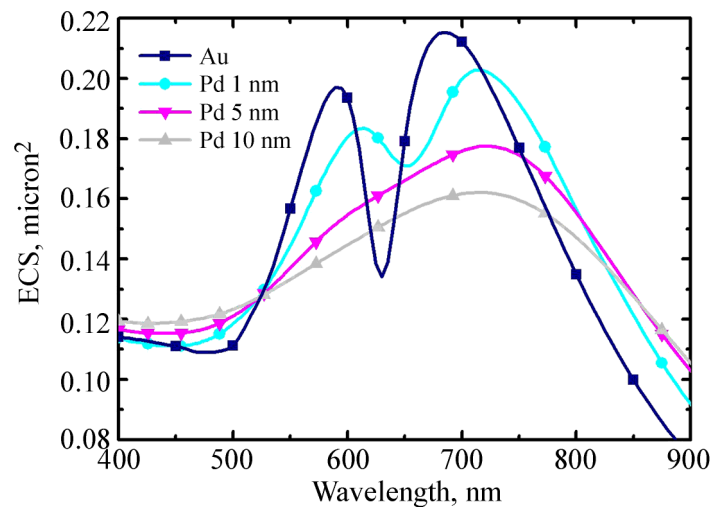


Рис. 3: Рассчитанные спектры сечения экстинкции гептамера для случая полностью золотых частиц и частиц с золотым ядром и оболочкой из палладия толщиной 1, 5 и 10 нм.

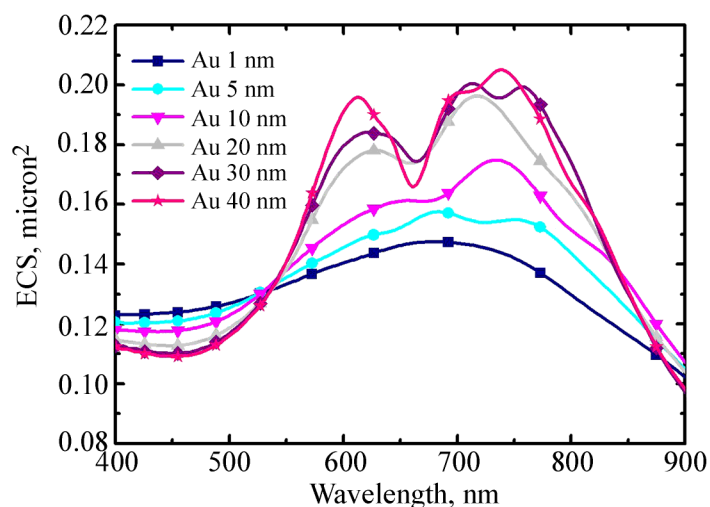


Рис. 4: Рассчитанные спектры сечения экстинкции гептамера для случая частиц с палладиевым ядром и оболочкой из золота толщиной 1, 5, 10, 20, 30 и 40 нм.

Таким образом, в нашей работе с помощью методов численного моделирования было исследовано влияние химического состава и слоистой структуры сплавных частиц олигомера на его электромагнитный отклик.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] N. I. Busleev, A. K. Ivanova, S. I. Kudryashov, et al., *Plasmonics* **14**, 2013 (2019). DOI: 10.1007/s11468-019-01000-0.
- [2] J. A. Fan, C. Wu, K. Bao, et al., *Science* **328**, 1135 (2010). DOI: 10.1126/science.1187949.
- [3] M. Hentschel, M. Saliba, R. Vogelgesang, et al., *Nano Lett.* **10**, 2721 (2010). DOI: 10.1021/nl101938p.
- [4] S. Yushanov, J. S. Crompton, K. C. Koppenhoefer, *Mie Scattering of Electromagnetic Waves. Proceedings of the COMSOL Conference 2013.* https://www.comsol.com/paper/download/181101/crompton_paper.pdf.
- [5] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic press, 1998); Vol. 3; ISBN 0-12-544423-0.

Поступила в редакцию 2 сентября 2020 г.

После доработки 24 января 2021 г.

Принята к публикации 25 января 2021 г.