Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 004.942; 535.016; 537.872.31

СХОДИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ НАНОСТРУКТУР ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДА КОНЕЧНЫХ ИНТЕГРАЛОВ

Е.П. Микитчук, К.В. Козадаев

Белорусский государственный университет

220045, Беларусь, Минск, ул. Курчатова, 5

m.helenay@yandex.by

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.460

Аннотация: Работа посвящена совершенствованию компьютерной модели двумерного монослоя наночастиц благородных металлов на подложке в воздухе. Исследована сходимость результатов моделирования оптических свойств поверхностных структур с помощью анализа электромагнитного поля в дальней зоне и пересчета S – параметров в рамках метода конечных интегралов. Оценивается состоятельность и остаточная относительная неопределенность (невязка), а также время моделирования.

Ключевые слова: *поверхностная наноструктура, монослой металлических наночастиц, метод конечных интегралов, поверхностный плазмонный резонанс.*

1. Введение

Поверхностные массивы металлических наночастиц (НЧ) на подложке обеспечивают высокую гибкость в управлении оптическими параметрами всей наноструктуры [1]. К важным применениям поверхностных наноструктур можно отнести: оптические биосенсоры на основе эффекта гигантского комбинационного рассеяния, которые детектируют сверхмалые количества вещества [2]; биохимические сенсоры, использующие спектроскопию поверхностного плазмонного резонанса (ППР) [3], антимикробные покрытия [4] и генераторы широкополосных ультразвуковых сигналов для целей неразрушающего контроля [5, 6].

Формирование экспериментальных образцов в процессе поиска оптимальной наноструктуры для практических применений является весьма затратным и продолжительным процессом. Значительно упростить процедуру подбора требуемых параметров наноструктуры позволяет компьютерное моделирование ее оптических свойств. Настоящая работа посвящена совершенствованию компьютерной модели двухмерного монослоя наночастиц благородных металлов на подложке в воздухе, реализованной на основе метода конечных интегралов. Для установления подхода к расчету спектральных характеристик, обеспечивающего наибольшую вычислительную эффективность, проводится сравнительное исследование сходимости результатов моделирования с помощью анализа электромагнитного поля в дальней зоне и путем пересчета S – параметров. Оценивается состоятельность и остаточная относительная неопределенность (невязка) моделирования, а также время моделирования.

2. Моделирование поверхностных структур

Моделирование поверхностных структур, состоящих из подложки с массивом монодисперсных металлических НЧ различной формы в воздухе выполнялось методом конечного интегрирования в рамках программного пакета CST Microwave Studio SE [1,7], в котором алгоритмы уточнения дискретизации позволяют достаточно точно решать уравнения Максвелла даже на криволинейных поверхностях.

Модельная элементарная ячейка состоит из двух соприкасающихся параллелепипедов, один из которых состоит из материала подложки, а второй содержит НЧ и окружающую среду. При этом НЧ располагаются на границе раздела параллелепипедов, основанием касаясь подложки. Полубесконечные (в направлении, перпендикулярном границе раздела) слои подложки и окружающей среды моделируются с применением поглощающих граничных условий, реализованных с помощью портов Флоке, которые представляют собой идеально согласованные слои. Протяженная плоская структура реализуется при помощи граничных условий элементарной ячейки, когда трансляция осуществляется в двух измерениях до бесконечности.

При расчетах в рамках метода конечных интегралов используется тетраэдрическая сетка пространственной дискретизации, которая является наиболее точной при граничных условиях элементарной ячейки. На рис. 1 показан трехмерный вид и сагиттальное сечение адаптивно построенной вычислительной тетраэдрической сетки для наноструктур с НЧ Ag различной формы: сферической (a_1, a_2), цилиндрической (b_1, b_2) и пирамидальной с 8-угольным основанием (c_1, c_2) на подложке (показатель преломления 1,46) в воздухе (показатель преломления 1). Дисперсия оптических констант серебра учитывается с помощью интерполяции спектральных данных [8], радиус основания моделируемых НЧ составлял 25 нм, высота НЧ 50 нм, аспектное отношение 1, степень заполнения поверхности подложки НЧ 46% [7]. Выбор именно таких значений для моделируемой структуры связан с типичными величинами параметров НЧ Ag , получаемых на практике [1]. Минимальное число ячеек сетки, приходящееся на наименьшую длину волны равно 35, наибольшая глубина разбиений ячейки на топологических участках с особенностями – 20. Отметим, что на рис 1 (группа с индексом 1) сетка, которая строилась в воздухе, не показана, чтобы не загромождать рисунок. Для геометрических форм с острыми ребрами обеспечивается полное заполнение тетраэдрами (рис. 1, группы b и c). Для геометрической формы НЧ с криволинейными поверхностями (рис. 1 a_1, a_2) не происходит значимого сгущения сетки из-за применения в используемом программном пакете функции «true

geometry adaptation». На рис. 1 (группа с индексом 2) видно, что тетраэдрическая сетка на контактах НЧ-окружающая среда и НЧ-подложка сгущается, что объясняется необходимостью большой точности дискретизации составляющих электромагнитного поля в местах контакта, а также местах пространственной неоднородности и скачков материальных постоянных.

Рис. 1. Адаптивно построенная вычислительная тетраэдрическая сетка для наноструктур с НЧ Ag различной формы: сферической (a_1, a_2), цилиндрической (b_1, b_2) и пирамидальной с 8-угольным основанием (c_1, c_2) на подложке в воздухе: группа рисунков с индексом 1 – трехмерный вид, 2 – сагиттальное сечение.

Для исследования электромагнитных свойств наноструктур, авторы использовали анализ результирующего электромагнитного поля в дальней зоне [1, 7] и расчет на основе матриц S -параметров. Если считать, что излучение падает на наноструктуру только в направлении из внешней среды в подложку, то коэффициенты экстинкции k и поглощения l рассчитываются на каждой длине волны с помощью соотношений:

$$k = S_{22} + (1 - S_{12} - S_{22}) = 1 - S_{12}, \quad (1)$$

$$l = 1 - S_{12} - S_{22}, \quad (2)$$

где S_{11} – коэффициент отражения от подложки в подложку, S_{12} – коэффициент пропускания от внешней среды в подложку, S_{21} – коэффициент пропускания от подложки в слой НЧ, S_{22} – коэффициент отражения от слоя НЧ во внешнюю среду.

Для компьютерной модели входными данными являются тип

материала, форма и размеры НЧ, степень заполнения поверхности подложки НЧ (рассчитывается как отношение площади проекции НЧ на подложку к площади основания ячейки), тип материала подложки и окружающей среды, параметры излучения (диапазон длин волн, мощность).

3. Результаты и оценка времени моделирования

Предыдущие расчеты характеристик электромагнитного поля, выполненные ранее авторами, показывают, что в толще подложки достаточно быстро формируется стационарное периодическое распределение электромагнитного поля [1, 7]. Поэтому при расчетах как с помощью анализа дальнего поля, так и с помощью матриц S –параметров нет необходимости моделировать подложку наноструктуры большой толщины.

На рис. 2 показаны результаты моделирования на основе анализа электромагнитного поля в дальней зоне (группы рис. 2 с индексами 1, 2) и матриц S –параметров (группа рис. 2 с индексом 3). Проводилось моделирование сферических НЧ Ag (группа рис. 2 а), а также цилиндрических (группа рис. 2 б) и пирамидальных НЧ Ag с 8–угольным основанием (группа рис. 2 с) на подложке в воздухе (параметры моделируемой наноструктуры совпадают с таковой на рис. 1). При анализе электромагнитного поля в дальней зоне рассчитывались отраженная мощность (power reflected) и поглощенная мощность (power accepted), при этом густота вычислительной сетки варьировалась от 15 до 40 линий на длину волны. Размеры вычислительной ячейки определяются соотношением минимальной длины волны излучения с заданным значением густоты вычислительной сетки. В программном пакете автоматически задаются опорные длины волн (из заданного диапазона) для которых рассчитываются оптические характеристики наноструктуры. Для каждого значения густоты расчетной сетки автоматически формируется новая, отличная от предыдущей, последовательность опорных длин волн, ни одно значение которой может не совпасть с реальным максимумом спектра поглощения. При этом наблюдается отклонение модельной пиковой длины волны от реальной, что хорошо просматривается на рис. 1 b_2 и c_2 в виде существенных начальных осцилляций графиков, уменьшающихся по мере увеличения густоты расчетной сетки. В конечном итоге это приводит к изменению формы расчетных спектров для одной и той же наноструктуры при различных значениях густоты расчетной сетки (рис. 1 b_1 и c_1).

Для того чтобы снизить влияние этого эффекта на результаты моделирования, необходимо увеличивать параметр густоты линий, что в

свою очередь приводит к существенному росту длительности процедуры расчета каждого из приведенных спектров поглощения: на компьютере с тактовой частотой центрального процессора 4 ГГц и с числом вычислительных потоков до 8 требуется до 20–30 часов.

Рис. 2. Результаты моделирования сферических (a_1, a_2, a_3), цилиндрических (b_1, b_2, b_3) и пирамидальных с 8– угольным основанием (c_1, c_2, c_3) НЧ Ag на подложке в воздухе: значение эффективности экстинкции на опорных длинах волн, величина которых выбирается автоматически для каждой густоты вычислительной сетки (a_1, b_1, c_1) на основе анализа электромагнитного поля в дальней зоне; зависимость длины волны пика ППР от густоты вычислительной сетки (a_2, b_2, c_2), рассчитанная на основе анализа электромагнитного поля в дальней зоне; эффективность экстинкции от длины волны, рассчитанная на основе матриц S – параметров (a_3, b_3, c_3).

Кроме этого, моделирование показало, что чем больше граней в фигуре, тем медленнее идут расчеты, что связано с плохой обусловленностью дискретных дифференциальных операторов на ребрах НЧ, а также со сложностью геометрической аппроксимации и

материального усреднения внутри ячеек НЧ при использовании метода идеальной аппроксимации границы.

Таким образом, применение анализа электромагнитного поля в дальней зоне не всегда эффективно, поскольку, во-первых, результат моделирования может сильно зависеть от параметров расчетной сетки, а во-вторых, зачастую возникает избыточная дискретизация исследуемой структуры. Однако, типичное время моделирования может быть снижено до величин порядка 20–30 минут при применении метода моделирования, основанного на пересчете матриц S -параметров, со следующими дополнениями: 1) отсутствие избыточной дискретизации; 2) адаптивный подбор вычислительной сетки.

4. Состоятельность и невязка моделирования

Рис. 3 а показывает спектральную зависимость коэффициента поглощения, а также число итераций, необходимое для состоятельного моделирования поверхностной наноструктуры со сферическими НЧ Au радиусом 20 нм при разной плотности заполнения подложки и показателем преломления подложки 1,46.

Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения и числа итераций, необходимого для состоятельного моделирования (а), и остаточной относительной неопределенности (невязки) моделирования (б) от длины волны для поверхностной наноструктуры со сферическими НЧ Au радиусом 20 нм и разной плотностью заполнения с показателем преломления подложки 1,46 в воздухе: 1 – 76 %, 2 – 65 %, 3 – 59 %.

Видно, что требуемое для этого число итераций увеличивается вблизи пика ППР и составляет не более 60 для всех длин волн, причем максимум количества итераций обусловлен тем, что исследуемая структура становится резонансной.

Способом исследования сходимости моделирования является анализ остаточной относительной неопределенности моделирования (невязки). В данном случае сравнивались значения относительной нормы между решениями последнего шага с предыдущим шагом. На рис. 3 б приведена

зависимость остаточной относительной неопределенности моделирования от длины волны. При заданной максимальной величине остаточной неопределенности 10^{-12} на всех исследуемых длинах волн эта величина оказывается в диапазоне $10^{-13} - 10^{-12}$, причем на длинах волн вблизи пика ППР, значение остаточной неопределенности значительно осциллирует, что также обусловлено резонансным характером распределения электромагнитного поля.

5. Заключение

При исследовании сходимости результатов моделирования поверхностной наноструктуры в виде двухмерного монослоя НЧ благородных металлов на подложке, проведенного методом конечных интегралов, установлено, что анализ электромагнитного поля в дальней зоне, будучи состоятельным и верифицированным, тем не менее, обладает сравнительно невысокой вычислительной эффективностью (по сравнению с анализом и пересчетом через S -параметры), за счет вынужденного расчета параметров в избыточных объемах моделируемой структуры и, зачастую, с избыточной дискретизацией. При пересчете матриц S -параметров типичное время моделирования может быть снижено более, чем на порядок.

Библиографический список:

1. **Микитчук, Е.П.** Взаимодействие между серебряными наночастицами в двухмерном массиве на стеклянной подложке / Е.П. Микитчук, К.В. Козадаев // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т. 83. – № 6. – С. 933-938
2. **Мамичев, Д.А.** Оптические сенсоры на основе поверхностного плазмонного резонанса для высокочувствительного биохимического анализа / Д. А. Мамичев, И.А. Кузнецов, Н.Е. Маслова и др. // Молекулярная медицина. – 2012. – № 6. – С. 19-27.
3. **Zhu, S.** Numerical design methods of nanostructure array for nanobiosensing / S. Zhu, W. Zhou, G.-H. Park, E. Li // Plasmonics. – 2009. – V. 5. – I. 3. – P. 267-271.
4. **Dair, B.J.** The effect of substrate material on silver nanoparticle antimicrobial efficacy / B.J. Dair, D.M. Saylor, T.E. Cargal et al. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2010. – V. 10. – № 12. – P. 8456-8462.
5. **Rivero, P.J.** Localized surface plasmon resonance for optical fiber-sensing applications/ P.J. Rivero, J. Goicoechea, F.J. Arregui // In book: Nanoplasmonics – Fundamentals and Applications. – Rijeka: Intech, 2017. – Chapter 17. – P. 399-429.
6. **Hou, Y.** Broadband all-optical ultrasound transducers / Y. Hou, J.-S. Kim, S. Ashkenazi et al. // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 91. – I. 7. – P. 073507-1-073507-3.
7. **Микитчук, Е.П.** Моделирование электромагнитных свойств серебряных наноструктур на подложке в атмосфере воздуха / Е.П. Микитчук, К.В. Козадаев // Журнал Белорусского государственного университета. Серия «Физика». – 2017. – № 1. – С. 100-107.
8. Handbook of optical constants of solids / ed. by E.D. Palik. – New York: Academic Press, 1985. – 3224 p.

References:

1. **Mikitchuk, E.P.** Vzaimodejstvie mezhdu serebryanymi nanochasticami v dvuhmernom massive na steklyannoj podlozhke / E.P. Mikitchuk, K.V. Kozadaev // Zhurnal prikladnoj spektroskopii. – 2016. – V. 83. – no. 6. – P. 933-938
2. **Mamichev, D.A.** Opticheskie sensory na osnove poverhnostnogo plazmonnogo rezonansa dlya vysokochuvstvitel'nogo biohimicheskogo analiza / D. A. Mamichev, I.A. Kuznecov, N.E. Maslova i dr. // Molekulyarnaya medicina. – 2012. – no. 6. – P. 19-27.
3. **Zhu, S.** Numerical design methods of nanostructure array for nanobiosensing / S. Zhu, W. Zhou, G.-H. Park, E. Li // Plasmonics. – 2009. – V. 5. – I. 3. – P. 267-271.
4. **Dair, B.J.** The effect of substrate material on silver nanoparticle antimicrobial efficacy / B.J. Dair, D.M. Saylor, T.E. Cargal et al. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2010. – V. 10. – № 12. – P. 8456-8462.
5. **Rivero, P.J.** Localized surface plasmon resonance for optical fiber-sensing applications/ P.J. Rivero, J. Goicoechea, F.J. Arregui // In book: Nanoplasmonics – Fundamentals and Applications. – Rijeka: Intech, 2017. – Chapter 17. – P. 399-429.
6. **Hou, Y.** Broadband all-optical ultrasound transducers / Y. Hou, J.-S. Kim, S. Ashkenazi et al. // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 91. – I. 7. – P. 073507-1-073507-3.
7. **Mikitchuk, E.P.** Modelirovanie elektromagnitnyh svojstv serebryanyh nanostruktur na podlozhke v atmosfere vozduha / E.P. Mikitchuk, K.V. Kozadaev // Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya «Fizika». – 2017. – no. 1. – P. 100-107.
8. Handbook of optical constants of solids / ed. by E.D. Palik. – New York: Academic Press, 1985. – 3224 p.

**CONVERGENCE FOR SIMULATION OF SURFACE NANOSTRUCTURE
OPTICAL PROPERTIES USING FINITE INTEGRAL TECHNIQUE**

E.P. Mikitchuk, K.V. Kozadaev
Belarusian State University

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.460

Abstract: Computer model of 2D – monolayer of noble metal nanoparticles on the solid substrate in the air surrounding is improved. Convergence for simulation of surface nanostructure optical properties using finite integral technique is studied by means of electromagnetic far-field analysis as well as re-calculation of scattering matrices obtained with finite integral technique. Both simulation residual and time is estimated for named approaches.

Keywords: *surface nanostructure, monolayer of metallic nanoparticles, finite integral technique, surface plasmon resonance.*

*Микитчук Елена Петровна – старший преподаватель кафедры интеллектуальных систем факультета радиофизики и компьютерных технологий Белорусского государственного университета
Козадаев Константин Владимирович – к.ф.-м.н., доцент, заведующий кафедрой интеллектуальных систем факультета радиофизики и компьютерных технологий Белорусского государственного университета*

*Alena P. Mikitchuk – Senior Lecturer of Intellectual Systems Chair, Radiophysics and Computer Technology Department, Belarusian State University
Konstantin V. Kozadaev – Ph. D., Docent, Head of Intellectual Systems Chair, Radiophysics and Computer Technology Department, Belarusian State University*