

PACS numbers: 36.40.Vz, 73.50.Pz, 78.20.Jq, 78.66.Bz, 78.67.Sc

КОМПОЗИТНІ НАНОСТРУКТУРИ З МЕТАЛЕВИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ

В.В. Куліш

НТУУ «КПІ», Фізико-Технічний Інститут, кафедра прикладної фізики,
Проспект Перемоги, 37, 03056, м. Київ, Україна
E-mail: kulish_volv@ukr.net

У роботі зроблено огляд сучасного стану теоретичних та експериментальних робіт, що досліджують властивості (переважно оптичні) композитних наноструктур з металевими елементами, а також суцільних малих металевих кластерів. У роботі описані як традиційні нанооболонки та металеві нанотрубки, так і більш складні наносистеми, отримані у останні роки – т.з. нанорис (еліпсоїдальні нанооболонки), нанояйця та наночаші (нанооболонки з неконцентричним ядром), а також багатошарові нанооболонки – т.з. наноматрьошки. Дано опис специфічних оптичних властивостей цих наносистем, описані існуючі підходи до вивчення цих властивостей. Також описані основні аспекти технічних застосувань композитних наноструктур з металевими елементами.

Ключові слова: МЕТАЛЕВІ НАНОСИСТЕМИ, ОПТИЧНА ПРОВІДНІСТЬ, ПЛАЗМОННИЙ РЕЗОНАНС, НАНООБОЛОНКИ, МЕТАЛЕВІ НАНОТРУБКИ, НАНОРИС, НАНОЯЙЦЯ, НАНОЧАШІ, БАГАТОШАРОВІ НАНООБОЛОНКИ.

*(Одержано 13.05.2011, у відредагованій формі – 31.10.2011,
опубліковано online – 05.11.2011)*

1. ВСТУП

Фізика наноструктур – об'єктів, що мають нанорозміри по одному, двох чи трьох вимірах – є новим перспективним напрямком фізики конденсованого стану. Як відомо, властивості наноструктур відрізняються від відповідних властивостей масивних тіл [1]. Це пов'язано кількома факторами – суттєвим внеском поверхневих явищ у властивості кластера (у наноструктурах частка поверхневих атомів є порівнянною з часткою об'ємних атомів), неможливість колективних збуджень з довжинами хвиль, що перевищують розмір кластера (що суттєво змінює його термодинамічні властивості) тощо. Зокрема, у таких об'єктах з'являється залежність матеріальних констант, наприклад провідності [2], від розміру та форми.

Серед наноструктур різного типу інтерес з точки зору застосування у техніці представляють, зокрема, металеві кластери, нанодропи та тонкі плівки [1, 3]. Малі металеві частинки вивчаються теоретично [4, 5] і експериментально [6, 7] досить давно [1, 3, 8, 9]. Останнім часом розроблюються все більш досконалі методи отримання малих металевих частинок та їх ансамблів [10-12].

Відомо, що відмінність властивостей малих частинок від властивостей масивних тіл з'являється, зокрема, коли один (принаймні один) з характерних розмірів системи зрівнюється з характерним параметром фізичного явища, що має розмірність довжини [1, 3]. Так, у металевих

наноструктурах таким параметром є довжина вільного пробігу електрона, а характерним розміром може бути, наприклад, характерний розмір металевого кластеру або товщина тонкої металевої плівки. Наприклад, у острівцевих плівках (тобто несучільних тонких плівках) при введенні в них енергії спостерігається електронна і фотонна емісія плівки [1, 3, 13-18], коли характерний розмір острівця стає порядком довжини вільного пробігу електрона. При цьому мова йде про відносно малі потужності, такі, при яких у масивному металі нічого подібного не спостерігається. Це пояснюється послабленням електрон-граткової взаємодії при розмірах металевого кластеру, менших за характерну довжину вільного пробігу електрону [17-25]. Для таких кластерів інтенсивність електрон-фононного енергообміну [25] на два порядки менша, ніж у масивних металах [26, 27]. Таким чином, гарячі електрони з'являються у кластері при введенні потужностей, достатніх для розігріву тільки електронної підсистеми [28], що дозволяє пояснити не тільки згадану вище фотонну та електронну емісію, але й інші аномальні властивості острівкових плівок, такі як люмінесценція, електронна емісія та нелінійність у вольтамперних характеристиках [29]. Нові закономірності (порівняно з масивними металевими об'єктами) спостерігаються також в поглинанні світла малими металевими частинками [30, 31] – взагалі, у їх оптичних властивостях [5] (зокрема, з'являється різка залежність поглинання від форми частинки і від поляризації електро-магнітної хвилі [2]). Відомо також [4], що у малих металевих частинках спостерігається інша картина плазмонного резонансу порівняно з масивними металами. Поглинання світла у малому металевому кластері залежить суттєво від поляризації електромагнітної хвилі, що падає на оболонку [2]; для масивних металів такі ефекти не спостерігаються. Окремо вивчається клас металевих наносистем, що мають нанорозміри тільки по двох напрямках – металеві нанодропи [32]; оптичні властивості таких систем досліджуються як експериментально (див., наприклад, [33]) так і теоретично (див., наприклад, [4, 34]).

З розвитком нанотехнологій дослідниками були отримані композитні наноструктури, тобто, неоднорідні нанооб'єкти. Композитні наночастинки – зокрема такі, до складу котрих входять металеві елементи – інтенсивно досліджуються як теоретично, так і експериментально. Якщо суцільні нанооб'єкти проявляють низку незвичайних властивостей, які обумовлюють їх технічне використання, то різноманітні конфігурації композитних нанооб'єктів проявляють ще більш унікальні властивості і забезпечують набагато більше можливостей для керування властивостями матеріалів, зроблених на їх основі.

Дана робота представляє огляд стану фізики композитних металевих наноструктур (тобто композитних наноструктур, до складу яких входять металеві елементи) на даний момент.

2. СУЦІЛЬНІ МЕТАЛЕВІ КЛАСТЕРИ

Суцільні металеві наносистеми досліджуються теоретично досить інтенсивно. Дослідження різних авторів вказують на те, що оптичні властивості малих металевих частинок (на відміну від масивних) у значній мірі визначаються їх формою [2, 35-37]. Так, потужність поглинання у малих металевих частинках однакового об'єму, але різної форми може відрізнятися на порядки [37]. Подібні закономірності

призводять до необхідності вивчення оптичних властивостей окремо для частинок різних форм – так, відомі роботи, присвячені оптичним властивостям суцільних металевих кластерів у формі кулі [38, 39], циліндру [4, 40], еліпсоїду [2] та паралелепіпеду [41], а також для тонких плоскопаралельних плівок. Теоретичному дослідженню оптичних властивостей металевих кластерів різної форми присвячена низка статей ([2, 4, 34, 38, 39] та інші) та кілька монографій (наприклад, [1, 3]). Ефекти, пов'язані зі впливом форми та розмірів металеві наночастинки на її оптичні властивості, досліджено, наприклад, у роботах [2, 42, 43].

При вивченні поглинання світла у металевих наносистемах слід розглядати окремо дві складові поглинання – електричну (пов'язану з електричним вектором електромагнітної хвилі) і магнітну (з магнітним вектором). Як показують теоретичні дослідження [2], в залежності від розмірів та форми частинки, а також частоти електромагнітної хвилі електричне поглинання може бути як набагато більшим, так і набагато меншим за магнітне. Для металевих наносистем досліджується як електричне, так і магнітне поглинання [2, 4, 40, 44, 45]. Оптичні властивості суцільних металевих частинок досліджуються теоретично з використанням як стандартної кінетичної теорії [2] (через розв'язок кінетичного рівняння Больцмана для електронів провідності у металі) – для наносистем у формі сфери [46, 47] та циліндру [48, 49] – так і квантово-мікроскопічного [4] підходу в залежності від температури та від співвідношення між характерними розмірами кластеру і довжиною вільного пробігу електрона.

Коли мова іде про ансамблі малих частинок, скажімо про острівкові плівки, то очевидно, що для опису оптичних властивостей таких систем необхідно врахувати взаємодію між окремими частинками. (Так, для острівкових металевих плівок в роботах [50, 51] враховано взаємний вплив острівців на величину локального поля за рахунок дипольної взаємодії.) Точні розрахунки ϵ , проте, складною задачею навіть для двох однакових металевих сфер [52, 53] і тим більше для системи таких сфер [54]. Для випадку ансамблів наночастинок кореляційні ефекти, взагалі, треба взяти до уваги. Але для ансамблю з досить низькою концентрацією наночастинок, які мають сферичну симетрію (сферичні металеві частинки, а також описані нижче наноболонки та наноматрьошки), або для розрідженого ансамблю несиметричних наночастинок близького розміру та орієнтації задача наближеного опису ансамблю не викликає труднощів, якщо відомі оптичні властивості однієї частинки. Отримання таких ансамблів у останні роки стало можливим навіть для наночастинок складної конфігурації. Крім того, для теоретичного дослідження оптичних властивостей довільного ансамблю необхідно спочатку дослідити ізольовану наночастинку. Ці фактори – а також той факт, що у останні роки стало можливе отримання та експериментальне дослідження ізольованих металевих наночастинок різних конфігурацій – роблять розрахунки оптичної провідності окремої наночастинки (яким і присвячено більшість теоретичних робіт) необхідними та виправданими. Дослідження оптичних властивостей ансамблю суцільних металевих наночастинок проведено, наприклад, у роботі [55] (відбиття інфрачервоного випромінювання від шару малих металевих частинок).

3. СИМЕТРИЧНІ КОМПОЗИТНІ МЕТАЛЕВІ НАНОСТРУКТУРИ

Результатом розвитку нанотехнологій став синтез та використання наноструктур різноманітних конфігурацій і, відповідно, з різноманітними властивостями. В останні роки синтезуються та використовуються також композитні наноструктури. До них відносяться, зокрема, малі композитні кластери з діелектричним ядром та тонкою металевою оболонкою, що мають нанорозміри по всіх трьох вимірах – так звані нанооболонки [56-60] (типові отримані у лабораторії нанооболонки близькі до симетричних, див. рис.1), та фулеренові нанотрубки, покриті тонким шаром металу [61, 62] – так звані металеві нанотрубки (див. рис. 2). Потрібно зауважити, що металевими нанотрубками також називають вуглецеві нанотрубки з металічними властивостями. У лабораторії були також отримані і досліджені порожні металеві нанооболонки [63, 64]. Перспективи для технічних застосувань подібних нанооб'єктів пов'язані переважно з можливістю регулювати їх властивості, зокрема оптичні властивості, більш гнучко, ніж для суцільних нанооб'єктів. Ця гнучкість пов'язана з можливістю змінювати характерні розміри металевої оболонки – внутрішній та зовнішній – незалежно. (Оптичні властивості таких систем визначає переважно металева оболонка, діелектричне ядро суттєвого внеску не дає.) Крім того, інтенсивність резонансного розсіяння у типових нанооболонках набагато вища, ніж у типових суцільних металевих наночастинках [65].

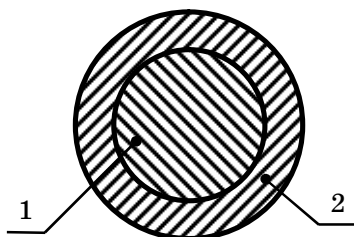


Рис. 1 – Нанооболонка у розрізі. Тут: 1 – діелектричне ядро, 2 – металева оболонка

Як відомо, металеві наночастинки та нанодропи використовуються у техніці переважно через їх унікальні контрольовані оптичні властивості. Так, вони ефективно поглинають світло на заданій довжині хвилі. Композитні металеві наноструктури дозволяють розширення робочого діапазону довжин хвиль порівняно з традиційними суцільними металевими наночастинками. Частота плазмонного резонансу у композитних металевих наноструктурах також може бути змінена в більш широких межах, ніж для відповідних суцільних наночастинок [58, 59]. Подібна гнучкість у регулюванні властивостей, зокрема оптичних властивостей, робить нанооболонки та металеві нанотрубки особливо перспективними для технічних застосувань.

Крім технологій отримання об'єктів з заданими оптичними властивостями, нанооболонки мають також багато інших застосувань у техніці. Так, чутливість їх властивостей до навколишнього середовища використовується у хімічних та біологічних сенсорах. На даний момент найбільш активно нанооболонки використовуються у медицині [60, 65]. Завдяки

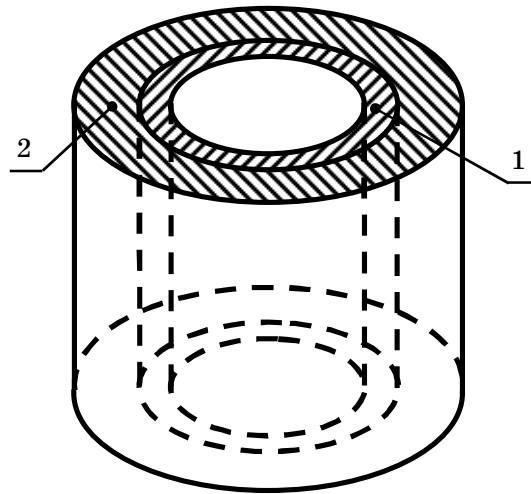


Рис. 2 – Металева нанотрубка. Тут: 1 – вуглецева нанотрубка, 2 – металева оболонка

можливості гнучкого регулювання частоти плазмонного резонансу особливо перспективними для медичних застосувань є наноболонки, плазмонний резонанс яких лежить у області прозорості біологічних тканин, від 700 до 1100 нм [60]. Таким чином, введення наноболонки у тканину або кров з наступною фіксацією їх положення за допомогою просвічування у цьому діапазоні дозволяє, наприклад, вивчати морфологію тканин [66]. Крім того, при використанні ліків у якості ядра наноболонки можливо руйнувати металеві оболонки лазерним імпульсом, довжина хвилі якого лежить у цьому ж діапазоні. Таким чином, потрібна для лікування концентрація створюється не у всьому організмі пацієнта, а тільки у потрібній області.

Перші наноболонки були отримані в середині 1990-х [67] та інтенсивно досліджувались, спочатку експериментально [56-59]. У перших наноболонках, отриманих у лабораторії, діелектричне ядро складалось з Au_2S , а оболонка – з золота [67]. Така наноболонка має суттєві обмеження на конфігурацію і, відповідно, на можливості регулювання положення плазмонного резонансу [60], але наступний отриманий клас наноболонки, з ядром з двоокису кремнію та оболонкою з золота [68], знімає велику частину цих обмежень [60]. Для такої наноболонки радіусом, наприклад, 60 нм при зміні товщини оболонки від 5 до 20 нм пік поглинання наноболонки зміщується від 1000 до 700 нм, відповідно [60]. Технологія отримання наноболонки описується, наприклад, у роботах [57, 60].

Як експериментальні [57], так і теоретичні [56, 58] дослідження композитних металевих наносистем концентруються передусім на вивченні плазмонного резонансу. Але у областях частот, далеких від плазмонного резонансу, внесок індивідуальних переходів у поглинання світла стає домінуючим, що робить необхідним дослідження одноелектронних складових для повного опису оптичних властивостей таких наноб'єктів. Обчислення одноелектронної компоненти електричного поглинання у квантовому формалізмі (як для композитних, так і для суцільних

металевих кластерів) спирається звичайно на один з двох еквівалентних виразів для компонент діагональної форми тензора провідності

$$\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix}$$

(так що координатні вісі співпадають з головними осями тензора) у декартовій системі координат (x_1, x_2, x_3) : запис через координатне представлення

$$\sigma_j = \frac{\pi e^2 \omega}{V_s} \sum_{(i,f)} \left| \langle i | x_j | f \rangle \right|^2 f(E_i)(1 - f(E_f)) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (1)$$

тут $j = 1, 2, 3$; V_s – об'єм металевої оболонки, ω – частота електромагнітної хвилі; індексом i позначено початковий, f – кінцевий стан електрона; E_i та E_f – енергія електрона у початковому та кінцевому станах, відповідно; $f(E)$ – електронна функція розподілу по енергіях, сумування проводиться по всіх початкових та кінцевих станах; та запис через імпульсне представлення

$$\sigma_j = \frac{\pi e^2}{m_e^2 \omega^3 V_s} \sum_{(i,f)} \left| \langle i | \frac{\partial V}{\partial x_j} | f \rangle \right|^2 f(E_i)(1 - f(E_f)) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (2)$$

тут $V(\vec{r})$ – потенційна енергія електрона у оболонці (див., наприклад, [4]). Роботи, що вивчають внесок індивідуальних переходів у поглинання світла, звичайно розглядають один з двох протилежних граничних випадків. Перший випадок відповідає ситуації, коли відстані між квантовими електронними рівнями дуже малі порівняно з енергією кванта світла і сума по дискретних рівнях замінюється інтегралом. Другий граничний випадок відповідає ситуації, коли відстань між енергетичними рівнями одного порядку з енергією кванта світла, так що в сумі по електронних станах враховуються тільки два-три рівні. Проте, електронних рівнів у типовій оболонці набагато більше. З іншого боку, квантовими ефектами, пов'язаними з дискретністю енергії електрона у оболонці, нехтувати не можна. Причина цього полягає в тому, що енергетичні рівні для тонкої оболонки стають квазіодновимірними, так що відстань між ними зростає. Ефекти осцилюючої залежності – як оптичних, так і електричних властивостей – від товщини, пов'язані з дискретністю електронного спектру, спостерігалась навіть для суцільного металевого нанодоту [33]. Для тонких оболонок, очевидно, такі ефекти є набагато сильнішими. Відомі теоретичні роботи, що досліджують одноелектронні оптичні властивості та описують такі ефекти квантування – для сферичних нанооболонок та циліндричних металевих нанотрубок [69], а також для нанооболонок у формі еліпсоїду обертання [70]. У цих роботах для врахування дискретності електронних рівнів при обчисленні суми по електронних станах замість заміни цієї суми інтегралом використовується точна математична формула сумування – формула Пуассона:

$$\sum_{n=1}^{\infty} g(n) = \int_0^{\infty} dn \left(g(n) + 2 \sum_{s=1}^{\infty} g(n) \cos(2\pi sn) \right), \quad (3)$$

тут g – довільна функція натурального аргументу n . Результуючі вирази для провідності, справді, є осцилюючими функціями частоти світла, що падає на оболонку, причому частота та амплітуда осциляцій залежить від товщини оболонки (при зменшенні останньої як частота, так і амплітуда осциляцій зростають).

Відомі також теоретичні роботи [44, 45], що вивчають магнітне поглинання у таких системах. При цьому використовується кінетичний підхід до опису взаємодії електронів провідності з електромагнітною хвилею. Звичайно у роботах, що вивчають магнітну компоненту поглинання у композитних наносистемах, знаходиться розв'язок кінетичного рівняння Больцмана для електронів провідності у металі оболонки, які знаходяться під дією вихрового електричного поля, що виникає при прикладенні змінного магнітного поля електромагнітної хвилі. Опис магнітної компоненти поглинання є необхідним для отримання повної картини оптичних властивостей подібних систем, оскільки, як згадано вище, магнітна компонента поглинання може бути одного порядку з електричною або навіть набагато більше за неї [2].

Як ми вже згадували раніше, при дослідженні композитних металевих наносистем увага приділяється перш за все явищу плазмонного резонансу та поведінці системи у області частот біля резонансних піків. Це пов'язано з тим, що більшість технічних використань таких систем спирається саме на явище плазмонного резонансу і на різку зміну оптичних властивостей у відповідній області частот. Інтенсивні дослідження поведінки як суцільних, так і композитних металевих наночастинок у околі плазмонного резонансу призвели до появи нової області досліджень – плазмоніки [65]. Плазмонний резонанс активно досліджувався як експериментально, так і теоретично у композитних металевих нанооб'єктах різної конфігурації. Так, плазмонний резонанс у нанооболонках сферичної форми досліджувався у роботах [56-59], у нанооболонках еліпсоїдальної форми – у роботі [71], у композитних наносистемах довільної форми – у роботі [72]. Положення плазмонного резонансу у нанооболонках можливо регулювати у широких межах (зокрема, вся видима та інфрачервона частини електромагнітного спектру), змінюючи відношення радіуса діелектричного ядра до зовнішнього радіуса нанооболонки. Залежність положення плазмонного резонансу у нанооболонках від відношення радіусів ядра та оболонки при фіксованому хімічному складі ядра та оболонки вивчається, зокрема, у роботі [58]. Для теоретичного опису плазмонного резонансу у нанооболонках та подібних їм наноконкомпозитах використовується теорія плазмонної гібридизації, що була розвинута, наприклад, у роботах [72, 73]. Згідно з цією теорією, плазмон, що виникає на зовнішній поверхні металевої оболонки (сферичний плазмон) та порожнинний плазмон, що виникає на внутрішній поверхні оболонки, взаємодіють між собою. Результатом цієї взаємодії – гібридизації – є поява двох плазмонних мод з іншими (відмінними від вихідних частот сферичного та порожнинного плазмонів) частотами – зв'язувального (bonding) та антизв'язувального (antibonding), які і визначають плазмонні властивості системи. При цьому у симетричній нанооболонці можуть

гібридизуватись тільки сферичний та порожнинний плазмони з однаковим мультипольним індексом. А оскільки для малої нанооболонки (характерний розмір якої є набагато меншим за довжину хвилі) можуть бути збуджені тільки дипольні плазмони [72], у спектрі нанооболонки, відповідно, спостерігається тільки два плазмонних резонанси (дипольний зв'язувальний та дипольний антизв'язувальний). При деяких умовах піки поглинання, пов'язані з цими двома плазмонами, є досить близькими та широкими для того, щоб можна було казати про один пік поглинання, пов'язаний з плазмонним резонансом (що спостерігається у багатьох роботах). Частоти двох результуючих плазмонів можуть бути регульовані у широких межах шляхом зміни зовнішнього та внутрішнього радіусу оболонки при фіксованому хімічному складі як оболонки, так і ядра.

Зауважимо, що сучасні технології дозволяють отримання і вивчення як ізольованої нанооболонки, так і ансамблю нанооболонки з близькими розмірами (як ядра, так і оболонки) та орієнтацією (для несиметричних нанооболонки). Це робить доцільним вивчення оптичних властивостей однієї нанооболонки, чому, переважно, і присвячені дослідження подібних наносистем.

4. НАНОЧАСТИНКИ З ПОРУШЕННЯМ СИМЕТРІЇ

До останнього часу дослідники обмежувались випадком симетричних композитних нанооб'єктів – сферичних нанооболонки, циліндричних нанотрубок тощо – з однією оболонкою. Проте, у нещодавніх роботах описуються та досліджуються нові класи композитних наносистем – нанооболонки та металеві нанотрубки, що мають меншу ступінь симетрії. До таких систем відносяться, зокрема, нанорис, нанояйця, наночаші та металеві нанотрубки з еліптичним перерізом. Синтезований у останньому десятиріччі нанорис [74] – це нанооболонка у формі суттєво витягнутого еліпсоїду обертання (відношення великої напівосі еліпсоїду до малої складає 4-7 для типових наночастинок такого типу), див. рис. 3. Нанорис поєднує властивості великої інтенсивності локальних полів, характерних для металевих нанодротів та нанотрубок, з можливістю гнучкого регулювання положення плазмонного резонансу, яка є властивою нанооболонкам. Унікальною властивістю нанорису є наявність двох плазмонних резонансів – поздовжнього та поперечного, тобто таких, що регулюються відповідно поздовжнім та поперечним розміром нанорису.

Нанояйце [75-77] – це нанооболонка з неконцентричним ядром, тобто з ядром, зміщеним відносно геометричного центру зовнішньої границі оболонки (див. рис. 4.). Картина плазмонного резонансу у нанояйці є набагато складнішою, ніж у звичайній симетричній нанооболонці. Так,

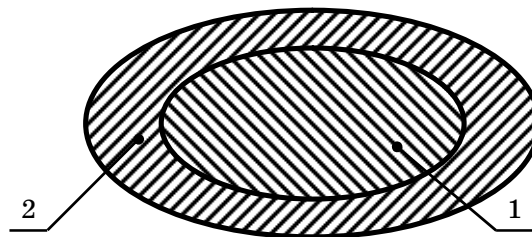


Рис. 3 – Нанорис у розрізі. Тут: 1 – діелектричне ядро, 2 – металева оболонка

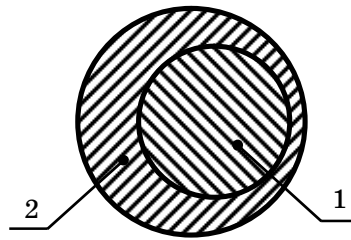


Рис. 4 – Нанояїце у розрізі. Тут: 1 – діелектричне ядро, 2 – металева оболонка

якщо для симетричної наноболонки гібридизація відбувається тільки між сферичним та порожнинним плазмонами з однаковим кутовим моментом (і, як результат, через обмеження дипольної границі у наноболонках можна спостерігати тільки два плаزمони), то при порушенні симетрії сферичний та порожнинний плаزمони усіх мультипольних індексів взаємодіють, утворюючи зв'язувальний та антизв'язувальний плаزمони. Така додаткова взаємодія призводить до сильнішої гібридизації, сильнішого зсуву положення енергії плазмону i , найбільш важливо, до появи багатьох плазмонів у межах дипольної границі [76].

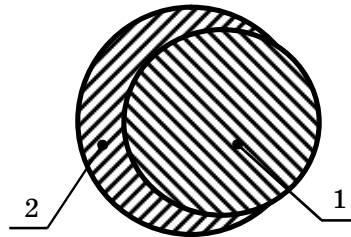


Рис. 5 – Наночаша у розрізі. Тут: 1 – діелектричне ядро, 2 – металева оболонка

Наночаші [77-80] подібні до нанояєць – вони являють собою також наноболонку з неконцентричним ядром. Проте, зміщення ядра у наночашах є більшим за товщину оболонки, так що ядро частково виходить за її межі. Таким чином, оболонка у таких наночастинках покриває ядро не повністю, утворюючи «чашу» (рис. 5). У оптичних властивостях наночаш спостерігається багато особливостей, властивих нанояєцям [77, 78]. Крім того, наночаші мають унікальну властивість, особливо перспективну для технічних застосувань – вони можуть бути застосовані як ефективні наноантени, переорієнтовуючи світло, що падає на них, у напрямку, який залежить від орієнтації наночаші. Ця властивість обумовлена можливістю створення у наночаші «магнетонного» плазмону (магнітоіндуктивний резонанс) з частотою, що лежить у оптичній області, та інтенсивністю, що є порівнянною з інтенсивністю звичайного, «електричного» плазмону [79].

5. БАГАТОШАРОВІ НАНОСТРУКТУРИ

Окрім звичайних симетричних наноболонки, що складаються з діелектричного ядра та однієї металевої оболонки, об'єктом дослідження у останні роки стали багат шарові наноболонки – так звані наноматрьошки

(nanomatyoshka). Багатошарова нанооболонка – це композитна наночастинка, що складається з ядра та двох або більше оболонок з інших речовин [81-83]. На даний момент досліджуються переважно наноматрьошки, що містять металеві та діелектричні шари, наприклад, зі структурою Au-SiO₂-Au [81]. Пік поглинання у багатошарових нанооболонках зсувається у область більших довжин хвиль порівняно зі звичайними нанооболонками. Це робить наноматрьошки перспективними для технічних застосувань, оскільки отримання традиційних нанооболонок з плазмонним резонансом на цих частотах викликає суттєві технічні труднощі. Відома також робота, присвячена дослідженню плазмонного резонансу у наноматрьошці з неконцентричним ядром, тобто у багатошаровому нанояйці [84].

6. ВИСНОВОК

Отже, ми розглянули сучасний стан фізики композитних наноструктур з металевими елементами, основні підходи до опису таких наносистем, а також основні аспекти їх технічних застосувань. Ми описали унікальні властивості таких наносистем, що відкривають широкі можливості для технічних застосувань. Як ми бачимо, створення все більш складних композитних наносистем відкриває все ширші перспективи для створення сенсорів, матеріалів з заданими властивостями тощо. Це робить фізику композитних наноструктур перспективною галуззю фізики наноб'єктів, а дослідження таких наноструктур актуальним. Фізика композитних наноструктур інтенсивно розвивається, і огляд сучасного стану цієї області, наведений у роботі, може бути корисним для дослідників.

Автор висловлює подяку д. ф.-м. н., чл.-кор. НАН України П.М. Томчуку та д. ф.-м. н. чл.-кор. АПН України Ю.І. Горобцю за увагу до роботи та корисні обговорення.

COMPOSITE NANOSTRUCTURES WITH METAL COMPONENTS

V.V. Kulish

NTUU «KPI», Physics-Technical Institute, Applied Physics Department,
37 Peremogy prosp., 03056, Kyiv, Ukraine
E-mail: kulish_volv@ukr.net

The paper provides an overview of the current state of theoretical and experimental investigations of the properties (mainly optical) of composite nanostructures that contain metal components, as well as of small solid metal clusters. The paper describes traditional metal nanoshells and nanotubes as well as more complex nanosystems obtained during recent years – nanorice (ellipsoidal nanoshells), nanoeeggs and nanocups (nanoshells with non-concentric core), and multi-layer nanoshells - so-called nanomatyoshkas. In the work, the description of the specific properties of these nanosystems and of the existing approaches to their investigation is given. The main aspects of the technical applications of the composite nanostructures with the metal components are described.

Keywords: METAL NANOSYSTEMS, OPTICAL CONDUCTIVITY, PLASMON RESONANCE, NANOSHELLS, METAL NANOTUBES, NANORICE, NANOEGGS, NANOCUPS, MULTILAYER NANOSHELLS.

КОМПОЗИТНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

В.В. Кулиш

НТУУ «КПИ», Физико-Технический Институт, кафедра прикладной физики,
проспект Победы, 37, 03056, г. Киев, Украина
E-mail: kulish_volv@ukr.net

В работе дан обзор современного состояния теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованию свойств (преимущественно оптических) композитных наноструктур с металлическими элементами, а также сплошных малых металлических кластеров. В работе описаны как традиционные наноболочки и металлические нанотрубки, так и более сложные наносистемы, полученные в последние годы – т.н. нанорис (эллипсоидальная наноболочка), нанояйца и наночаши (наноболочки с неконцентричным ядром), а также многослойные наноболочки – т.н. наноматрешки. Дано описание специфических оптических свойств этих наносистем, описаны существующие подходы к изучению этих свойств. Также описаны основные аспекты технических применений композитных наноструктур с металлическими элементами.

Ключевые слова: МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОСИСТЕМЫ, ОПТИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ, ПЛАЗМОННЫЙ РЕЗОНАНС, НАНОБОЛОЧКИ, МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОТРУБКИ, НАНОРИС, НАНОЯЙЦА, НАНОЧАШИ, МНОГОСЛОЙНЫЕ НАНОБОЛОЧКИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ю.И. Петров, *Физика малых частиц* (Москва: Наука: 1984).
2. П.М. Томчук, Б.П. Томчук, *ЖЭТФ* **112**, 661 (1997) (P.M. Tomchuk, B.P. Tomchuk, *J. Exp. Theor. Phys.* **85**, 360 (1997)).
3. П.Г. Борзяк, Ю.А. Кулюпин, *Электронные процессы в островковых металлических плёнках* (Киев: Наукова думка: 1980).
4. R. Ruppin, H. Yatom, *phys. stat. sol. B* **74**, 647 (1976).
5. U. Kreibitz, L. Genzel, *Surf. Sci.* **156**, 678 (1985).
6. T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. von Plessen, W. Spirkl, J. Feldmann, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4249 (1988).
7. T.V. Shahbazyan, I.E. Perakis, J.-Y. Bigot, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3120 (1998).
8. C.F. Bohren and D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York: Wiley: 1983).
9. H.C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles* (New York: Dover: 1981).
10. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. No7*, 801 (1994).
11. R.G. Freeman, K.C. Grabar, K.J. Allison, R.M. Bright, J.A. Davis, A.P. Guthrie, M.B. Hommer, M.A. Jackson, P.C. Smith, D.G. Walter, M.J. Natan, *Science* **267**, 1629 (1995).
12. R.P. Andres, J.D. Bielefeld, J.I. Henderson, D.B. Janes, V.R. Kolagunta, C.P. Kubiak, W.J. Mahoney, R.G. Osifchin, *Science* **273**, 1690 (1996).
13. R.D. Fedorovich, A.G. Naumovets and P.M. Tomchuk, *Phys. Rep.* **328**, 74 (2000).
14. А.А. Бендицкий, Л.В. Видута, В.И. Конев и др., *Поверхность: физ., хим., мех.* **10**, 48 (1988).
15. Л.И. Андреева, А.А. Бендицкий, Л.В. Видута и др., *ФТТ* **5**, 1519 (1984).
16. А.А. Бендицкий, Л.В. Видута, Ю.А. Кулюпин и др., *Изв. Акад. Наук СССР, Сер. Физ.* **50**, 1634 (1986).
17. R.D. Fedorovich, A.G. Naumovets, P.M. Tomchuk, *Prog. Surf. Sci.* **42**, 189 (1993).
18. E.D. Belotskii and P.M. Tomchuk, *Surf. Sci.* **239**, 143 (1990).

19. E.D. Belotskii, P.M. Tomchuk, *Int. J. Electron.* **69**, 169 (1990).
20. Е.Д. Белоцкий, С.П. Лукьянец, П.М. Томчук, *ЖЭТФ* **101**, 163 (1992) (E.D. Belotskii, S.N. Luk'yanets, P.M. Tomchuk, *J. Exp. Theor. Phys.* **101**, 163 (1992)).
21. S.A. Gorban', S.A. Nepijko, P.M. Tomchuk, *Int. J. Electron.* **70**, 485 (1990).
22. Е.Д. Белоцкий, П.М. Томчук, *УФЖ* **34**, 1050 (1989).
23. P.M. Tomchuk, *Int. J. Electron.* **73**, 949 (1992).
24. П.М. Томчук, *Поверхность: физ., хим., мех.* **5**, 59 (1989).
25. E.D. Belotskii, P.M. Tomchuk, *Int. J. Electron.* **69**, 173 (1990).
26. M.I. Kaganov, I.M. Lifshits and L.V. Tanatarov, *J. Exp. Theor. Phys.* **4**, 173 (1957).
27. M.I. Kaganov, I.M. Lifshits and L.V. Tanatarov, *J. Exp. Theor. Phys.* **31**, 232 (1956).
28. G.L. Eesley, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2140 (1983).
29. П.М. Томчук, *УФЖ* **24**, 182 (1979).
30. T. Yamaguchi, S. Yoshida, A. Kinbara, *J. Opt. Soc. Am.* **62**, 634 (1972).
31. H.G. Craighead, G.A. Niklasson, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 1134 (1984).
32. N. Agrait, J.G. Rodrigo, S. Vieira, *Phys. Rev. B* **47**, 12345 (1993).
33. N. Garcia, I.L. Costa-Kramer, *Europhysics News* **27** №3, 89 (1996).
34. П.М. Томчук, *УФЖ* **47**, 833 (2002) (P.M. Tomchuk, *Ukrainian Journal of Physics* **47**, 833 (2002)).
35. T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, *Science* **272**, 1924 (1996).
36. P.M. Tomchuk, *Int. J. Electron.* **76**, 903 (1994).
37. P.M. Tomchuk, *Surf. Sci.* **330**, 350 (1995).
38. A. Kawabata, R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 1765 (1966).
39. Э.А. Маныкин, П.П. Полуэктов, Ю.Г. Рубежный, *ЖЭТФ* **70**, 2118 (1976) (E.A. Manukin, P.P. Poluektov, Yu.G. Rubezhnyi, *J. Exp. Theor. Phys.* **70**, 2117 (1976)).
40. Э.В. Завитаев, А.А. Юшканов, Ю.И. Яламов, *ЖЭТФ* **124**, 1112 (2003) (E.V. Zavitaev, A.A. Yushkanov, Yu.I. Yalamov, *J. Exp. Theor. Phys.* **97**, 996 (2003)).
41. D.M. Wood, N.W. Ashcroft, *Phys. Rev. B* **25**, 6255 (1982).
42. J.W. Little, T.A. Calcott, T.L. Ferrell, E.T. Arakawa, *Phys. Rev. B* **29**, 1606 (1984).
43. T. Yamaguchi, S. Yoshida, A. Kinbara, *Thin Solid Films* **18**, 63 (1973).
44. Э.В. Завитаев, А.А. Юшканов, *Опт. спектр.* **97**, 131 (2004) (E.V. Zavitaev, A.A. Yushkanov, *Opt. Spectrosc.* **97**, 122 (2004)).
45. Э.В. Завитаев, А.А. Юшканов, *Письма в ЖТФ* **30**, 74 (2004) (E.V. Zavitaev, A.A. Yushkanov, Yu.I. Yalamov, *Tech. Phys. Lett.* **30**, 697 (2004)).
46. А.Г. Лесскис, В.Е. Пастернак, А.А. Юшканов, *ЖЭТФ* **83**, 310 (1982).
47. А.Г. Лесскис, А.А. Юшканов, Ю.И. Яламов, *Поверхность: физ., хим., мех.* **11**, 115 (1987).
48. Э.В. Завитаев, А.А. Юшканов, Ю.И. Яламов, *ЖТФ* **71**, 114 (2001) (E.V. Zavitaev, A.A. Yushkanov, Yu.I. Yalamov, *Tech. Phys.* **46**, 1460 (2001)).
49. Э.В. Завитаев, А.А. Юшканов, Ю.И. Яламов, *Опт. спектр.* **92**, 851 (2002) (E.V. Zavitaev, A.A. Yushkanov, Yu.I. Yalamov, *Opt. Spectrosc.* **92**, 784 (2002)).
50. C. Pecharrroman, J.E. Iglesias, *Phys. Rev. B* **49**, 7137 (1994).
51. A. Wokaun, I.G. Bergman, I.P. Heritage, A.M. Glass, P.F. Liao, D.H. Olson *Phys. Rev. B* **24**, 849 (1981).
52. A. Goyette, N. Navon, *Phys. Rev. B* **13**, 4320 (1976).
53. R. Ruppin, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 1446 (1989).
54. R. Rojas, F. Claro, *Phys. Rev. B* **44**, 3730 (1986).
55. А.Я. Бланк, А.Я. Шаршанов, *ФНТ* **21**, 336 (1995) (A.Ya. Blank, A.Ya. Sharshanov, *Low Temp. Phys.* **21**, 256 (1995)).
56. R.D. Averitt, D. Sarkar, N.J. Halas, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4217 (1997).
57. R.D. Averitt, S.I. Westcott, N.J. Halas, *Phys. Rev. B* **58**, 203 (1998).
58. J.C. Ye, K.J. Webb, R.P. Millane, T.J. Downar, *J. Opt. Soc. Am.* **16**, 1814 (1999).

59. R.D. Averitt, S.I. Westcott, N.J. Halas, *J. Opt. Soc. Am.* **16**, 1824 (1999).
60. L.R. Hirsch, A.M. Gobin, A.R. Lowery, F. Tam, R.A. Drezek, N.J. Halas, J.L. West, *Ann. Biomed. Eng.* **34**, 15 (2006).
61. Y. Zhang, H. Dai, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3015 (2000).
62. Y. Zhang, N.W. Franklin, R.J. Chen, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **35**, 331 (2000).
63. C. Graf, A.V. Blaaderen, *Langmuir* **18**, 524 (2002).
64. Y. Sun, Y. Xia, *Anal. Chem.* **74**, 5297 (2002).
65. Н.Г. Хлебцов, *Квантовая электроника* **38**, 504 (2008) (N.G. Khlebtsov, *Quantum Electron.* **38**, 504 (2008)).
66. J.B. Jackson, S.L. Westcott, L.R. Hirsch, J.L. West, N.J. Halas, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 257 (2003).
67. H.S. Zhou, I. Honma, H. Komiyama, *Phys. Rev. B* **50**, 12052 (1994).
68. S.J. Oldenburg, R.D. Averitt, S.L. Westcott, N.J. Halas, *Chem. Phys. Lett.* **28**, 243 (1998).
69. V.V. Kulish, P.M. Tomchuk, *Surf. Sci.* **602**, 1045 (2008).
70. V.V. Kulish, P.M. Tomchuk, *Ученые записки ТНУ, Серия «Физико-математические науки»* **23(62)**, 75 (2010).
71. D.V. Guzatov, A.A. Oraevsky, A.N. Oraevsky, *Quantum Electron.* **33**, 817 (2003).
72. E. Prodan, C. Radloff, N.J. Halas, P. Nordlander, *Science* **302**, 419 (2003).
73. E. Prodan, P. Nordlander, *J. Chem. Phys.* **120**, 5444 (2004).
74. H. Wang, D.W. Brandl, F. Le, P. Nordlander, N.J. Halas, *Nano Lett.* **6**, 827 (2006).
75. H. Wang, W. Yampeng, B. Lassiter, C.L. Nehl, J.H. Hafner, P. Nordlander, N.J. Halas *P. Natl. Acad. Sci. USA* **103**, 10856 (2006).
76. Y. Wu, P. Nordlander, *J. Chem. Phys.* **125**, 124708 (2006).
77. J.B. Lassiter, M.W. Knight, N.A. Mirin, N.J. Halas, *Nano Lett.* **9**, 4326 (2009).
78. M.W. Knight, N.J. Halas, *New J. Phys.* **10**, 105006 (2008).
79. N.A. Mirin, N.J. Halas, *Nano Lett.* **9**, 1255 (2009).
80. C. Charnay, A. Lee, Sh.Q. Man, C.E. Moran, C. Radloff, R.K. Bradley, N.J. Halas, *J. Phys. Chem. B* **107**, 7327 (2003).
81. Y. Hu, C.R. Fleming, R.A. Drezek, *Opt. Express* **16**, 19579 (2008).
82. H.Y. Chung, G.Y. Guo, H.-P. Chiang, D.P. Tsai, P.T. Leung, *Phys. Rev. B* **82**, 165440 (2010).
83. A. Moroz, *Chem. Phys.* **317**, 1 (2010).
84. Y. Hu, S.J. Noelck, R.A. Drezek, *ACS Nano* **4**, 1521 (2010).