

# Спектральные свойства гибридных планарных плазмонных наноструктур Ag-R6G

А. Д. Замковец<sup>1</sup>, А. Н. Понявина<sup>1</sup>, Е. А. Барбарчик<sup>1</sup>, Л. В. Баран<sup>2</sup>, С. А. Тихомиров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск;*

*e-mail: a.zamkovets@dragon.bas-net.by*

<sup>2</sup>*Белорусский государственный университет, Минск*

С использованием метода осаждения из растворов, получены гибридные планарные плазмонные структуры Ag-R6G, содержащие пленки родамина 6G, граничащие с наноструктурированными слоями серебра. Плазмонные слои образованы наночастицами со средним размером 50 нм. Поверхностная плотность Ag изменяется в диапазоне  $\sim (1-4) \times 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>, толщины пленок R6G составляют порядка 50–100 нм. Показано, что для всех гибридных систем достигается увеличение эффективного поглощения в области полосы электронного поглощения органической компоненты, связанное с влиянием усиления локального поля вблизи поверхности плазмонных наночастиц. Установлено, что относительное увеличение эффективного поглощения органической пленки в гибридной системе зависит от толщины пленки и снижается при параметрах перекрытия плазмонного нанослоя  $\eta > 1$ .

**Ключевые слова:** поверхностный плазмонный резонанс, органическая пленка, полоса электронного поглощения

## Введение

Гибридные наноматериалы, представляющие собой комбинацию органической и неорганической компоненты, обладают свойствами, которые отсутствуют у отдельных компонентов, входящих в состав гибрида. Так, металло-диэлектрические (гибридные) наноструктуры демонстрируют важное с точки зрения практического применения плазмонных наноматериалов уменьшение тепловых потерь, оптический магнитный резонансный отклик, сильные нелинейно-оптические свойства [1]. Эффекты ближнего поля в гибридных плазмонных наноструктурах приводят к плазмон-зависимой модификации стационарных и нестационарных спектров в области полос поглощения органической компоненты [2]. Авторами [2, 3] установлено, что наличие наночастиц серебра в гибридных наноструктурах Ag-CuPc значительно усиливает эффективное поглощение тонкой пленки CuPc в области спектра  $\lambda \sim 600-800$  нм, где расположены длинноволновые полосы электронного поглощения данного органического полупроводника. Такой результат является полезным для применений в фотовольтаике, однако важно расширить спектральную область излучения, используемого в активных элементах солнечных батарей, для повышения их КПД.

В настоящей работе рассматриваются спектральные свойства планарных плазмонных наноструктур Ag-R6G, в которых плотноупакованные слои наночастиц серебра граничат с поверхностью тонких пленок родамина 6G (R6G). Полосы электронного поглощения данного органического материала расположены в более коротковолновой области ( $\lambda \sim 500-600$  нм) относительно полос поглощения CuPc.

## Методика эксперимента

Плотнупакованные нанослои серебра формировались из коллоидных растворов Ag с размерами частиц порядка 50 нм. Пленки R6G также изготавливались химическим методом из водных растворов данного вещества. Спектры оптической плотности записывались на спектрофотометре "Cary 500". Структура пленок исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа "Solver P47 - PRO".

## Обсуждение полученных результатов

Изучалось влияние состава и микроструктурных характеристик гибридных наноструктур на спектры их оптической плотности в области полосы поверхностного плазмонного резонанса поглощения (ППРП) наночастиц серебра и полосы электронного поглощения (ПЭП) органической компоненты при варьировании поверхностной плотности металла (ППМ) в нанослоях Ag и толщины R6G. Для сформированных на стеклянных подложках нанослоев Ag1-Ag3 ППМ изменялась в пределах  $\sim (1-4) \times 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>. Наблюдался длинноволновый концентрационный сдвиг максимума полосы ППРП, связанный с электромагнитными взаимодействиями между частицами, расположенными на небольших расстояниях друг от друга. Из приведенного на рис. 1, а микроснимка рельефа поверхности нанослоя Ag1 видно, что в рассматриваемой системе выполняется условие плотной упаковки частиц. Плазмонный слой образован в основном наночастицами округлой формы со средним размером 50 нм.

На рис. 1, б приведены спектры оптической плотности гибридной структуры Ag1-R6G1 и ее компонентов с такими же значениями конструктивных параметров. Пленка R6G1 (кривая 1) характеризуется наличием ПЭП в области спектра  $\lambda \sim 480-580$  нм, а нанослой Ag1 – полосой ППРП с максимумом на длине волны  $\lambda \sim 470$  нм. Для гибридной системы Ag1-R6G1 на длинах волн  $\lambda \sim 435$  нм и  $\lambda \sim 570$  нм расположены соответственно максимумы полосы ППРП нанослоя серебра и ПЭП пленки R6G1.

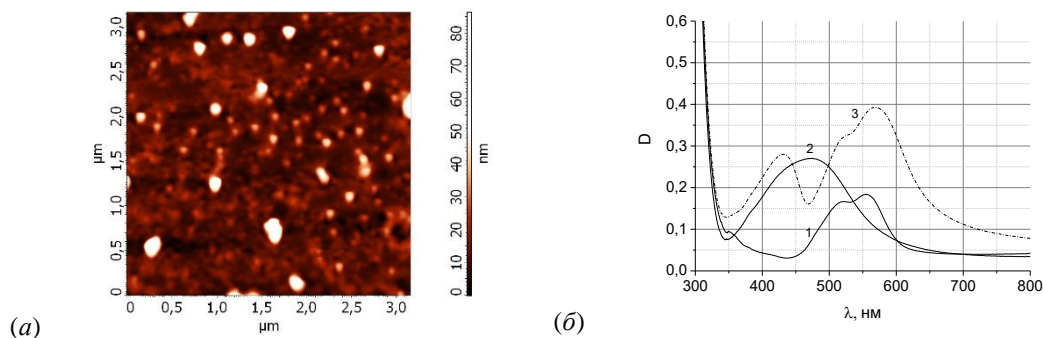


Рис. 1. – (а) АСМ-изображение поверхности нанослоя Ag1;  
(б) Оптическая плотность пленки R6G1 (1), нанослоя Ag1 (2) и двухслойной системы Ag1-R6G1 (3). Ag1:  $d_{\text{ср}} \sim 50$  нм, ППМ  $\sim 1 \times 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>. R6G1:  $l \sim 50$  нм.

Присутствие наночастиц серебра в металлоорганической системе Ag1-R6G1 приводит к значительному увеличению оптической плотности в спектральном диапазоне  $\lambda \sim 550-650$  нм, т.е. в области ПЭП органической пленки. Такое увеличение оптической плотности в гибридной системе может быть вызвано влиянием усиления локального поля вблизи поверхности плазмонных наночастиц. Для образцов, спектры которых приведены на рис. 2, толщина R6G сохранялась постоянной (R6G1), а интенсивность полосы ППРП нанослоев Ag (Ag1, Ag2, Ag3) варьировалась за счет изменения ППМ. Эффект оценивался путем сравнения оптической плотности чистой пленки R6G1 с величиной  $\Delta D = (D_{\text{Ag-R6G1}} - D_{\text{Ag}})$ .

Как видно из рис. 2, возрастание интенсивности полосы ППРП для образца 2 по сравнению с образцом 1 приводит к увеличению  $\Delta D$  в области ПЭП пленки R6G1, однако при дальнейшем повышении интенсивности полосы ППРП (образец 3) величина  $\Delta D$  остается практически такой же, как и для образца 2. Относительная же величина  $\Delta D/D_{\text{max}}$  (где  $D_{\text{max}}$  – максимум  $D$  полосы ППРП) при этом снижается. Следует отметить, что нанослой Ag3 в образце 3 характеризуется параметром перекрытия  $\eta > 1$ , т.е. в нем формируется второй слой наночастиц Ag. По-видимому, на увеличение поглощения органической пленки в гибридной структуре влияют в основном ближние поля того слоя плазмонных частиц, который непосредственно граничит с органической пленкой.

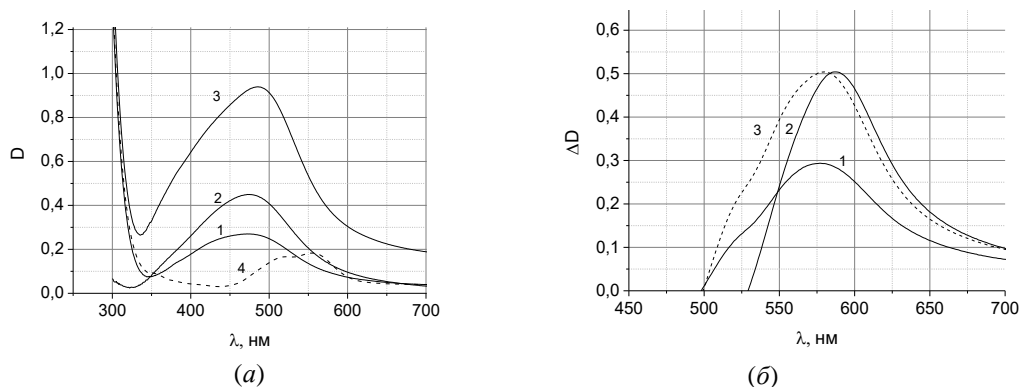


Рис. 2. – Оптическая плотность нанослоев Ag1 (1), Ag2 (2), Ag3 (3) и пленки R6G1 (4) (а). Разностные спектры оптической плотности  $\Delta D=(D_{Ag1-R6G1}-D_{Ag1})$  (1),  $\Delta D=(D_{Ag2-R6G1}-D_{Ag2})$  (2),  $\Delta D=(D_{Ag3-R6G1}-D_{Ag3})$  (3) для систем Ag- R6G1 (б).

Анализ спектральных характеристик гибридных систем Ag2-R6G1 и Ag2-R6G2 с одинаковыми конструктивными параметрами плазмонных нанослоев (Ag2), но с различными толщинами пленок R6G (~ 50 и 100 нм) показывает, что в обоих случаях достигается увеличение эффективного поглощения органической компоненты в области ее ПЭП. Однако, увеличение толщины пленки R6G приводит к снижению относительного увеличения эффективного поглощения  $\Delta D/D_{R6G}$  ( $D_{R6G}$  - максимальное значение  $D$  пленки), т. е. ( $\Delta D/D_{R6G2} < \Delta D/D_{R6G1}$ ). Можно предположить, что это связано с ближнеполевым характером эффекта, который проявляется в органической пленке на расстояниях порядка размеров плазмонных наночастиц и, следовательно, ослабевает при значительном увеличении толщины органической пленки.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант № Ф20ЕА-006).

### Литература

1. Лепешов С. И., Краснок А. Е., Белов П. А., Мирошниченко А. Е. Гибридная нанофотоника. УФН. 2018. Т. 188, № 11. С. 1137.
2. Буганов О.В., Замковец А.Д., Понявина А.Н., Тихомиров С.А. Плазмон-зависимая модификация спектрально-кинетических свойств тонких пленок фталоцианина меди. ЖПС. 2014. Т. 81, № 1. С. 101–106.
3. Замковец А.Д., Понявина А.Н. Влияние эффектов ближнего поля на спектральные свойства слоистых нанокомпозитов серебро-фталоцианин меди. ЖПС. 2012. Т. 79, № 6. С. 907–912.

## Spectral properties of hybrid planar plasmon nanostructures Ag-R6G

A.D. Zamkovets<sup>1</sup>, A.N. Ponyavina<sup>1</sup>, K.A. Barbarchyk<sup>1</sup>, L. V. Baran<sup>2</sup>, S.A. Tikhomirov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*B.I. Stepanov Institute of Physics of NAS of Belarus, Minsk; e-mail: a.zamkovets@dragon.bas-net.by*

<sup>2</sup>*Belarusian State University, Minsk*

Using the method of precipitation from solutions, hybrid planar plasmon structures Ag-R6G containing rhodamine 6G films in contact with nanostructured silver layers were obtained. The plasma layers are formed by nanoparticles with an average size of 50 nm. The surface density of Ag varies in the range of  $\sim (1-4) \times 10^{-5}$  g/cm<sup>2</sup>, the thicknesses of R6G films are about 50–100 nm. It is shown that for all hybrid systems, an increase in the effective absorption in the region of the electronic absorption band of the organic component is achieved, due to the influence of the local field gain near the surface of plasmon nanoparticles. It is established that the relative increase in the effective absorption of an organic film in a hybrid system depends on the thickness of the film and decreases with the overlap parameters of the plasmon nanolayer  $\eta > 1$ .

**Keywords:** surface plasmon resonance, organic film, electron absorption band