

Влияние электродинамических взаимодействий на спектральные свойства частично-упорядоченных нанокомпозитов Ag-CuPc и Ag-NiPc

А. Д. Замковец

*Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: a.zamkovets@dragon.bas-net.by*

Рассматриваются спектральные свойства изготовленных термическим испарением в вакууме плазмонных нанокомпозитов Ag-CuPc и Ag-NiPc, представляющих собой многослойные системы, в которых плотноупакованные монослои наночастиц Ag со средним размером ~ 5 нм разделены соответственно нанометровыми пленками CuPc и NiPc. Обсуждается влияние электродинамических взаимодействий в гибридных образцах различной топологии на спектральное положение полосы поверхностного плазмонного резонанса поглощения.

Ключевые слова: наночастицы серебра; поверхностный плазмонный резонанс; органические полупроводники; гибридные структуры.

Influence of electrodynamic interactions on the spectral properties of partially ordered Ag-CuPc and Ag-NiPc nanocomposites

A. D. Zamkovets

B. I. Stepanov Institute of Physics of NASB, Minsk, Belarus, e-mail: a.zamkovets@dragon.bas-net.by

We consider the spectral properties of Ag-CuPc and Ag-NiPc plasmonic multilayer nanocomposites produced by thermal evaporation in vacuum. Multilayer systems are stacks of close-packed Ag nanoparticles monolayers with an average size of ~ 5 nm separated by nanometer films of CuPc or NiPc. The influence of electrodynamic interactions in hybrid samples of different topologies on the spectral position of the surface plasmon absorption resonance band is discussed.

Keywords: silver nanoparticles; surface plasmon resonance; organic semiconductors; hybrid structures.

Введение

Наноконпозиты на основе металлических наночастиц, содержащихся в диэлектрической или полупроводниковой матрице, обладают рядом уникальных свойств и являются перспективными для новых оптоэлектронных элементов и технологий [1]. Металлические наночастицы при этом в большинстве случаев распределены в объеме матрицы хаотически, случайным образом. Формируя образцы с частично-упорядоченной структурой, можно существенно расширять возможности управления их оптическими свойствами за счет проявления коллективных эффектов. Простейшим типом частично-упорядоченной плазмонной структуры является плотноупакованный монослой наночастиц. Из-за малых расстояний между металлическими частицами в монослое возникают сильные электродинамические межчастичные взаимодействия. Вследствие таких взаимодействий полоса поверхностного плазмонного резонанса поглощения (ППРП) плотноупакованного монослоя формируется в более длинноволновой области относительно полосы локализованного плазмонного

резонанса, проявляющегося на отдельной частице аналогичного размера [2]. Спектральное положение максимума полосы ППРП плотноупакованного монослоя зависит также от величины показателя преломления матрицы, в которой он расположен.

Весьма перспективным вариантом осуществления частично-упорядоченных структур являются планарные системы, состоящие из чередующихся плотноупакованных монослоев металлических наночастиц и разделительных диэлектрических слоев [3]. Причем, разделительные слои могут иметь различную толщину – от сравнимой с размерами наночастиц монослоя до сравнимой с длиной волны видимого диапазона. Если для систем с субволновыми толщинами диэлектрических (прозрачных) разделительных слоев значительное влияние на формирование полосы ППРП оказывает межслойная интерференция, то в многослойных системах с тонкими разделительными слоями увеличение числа монослоев плазмонных наночастиц приводит к аддитивному увеличению оптической плотности в максимуме полосы ППРП [2, 4].

Для гибридных систем, в которых плотноупакованные монослои плазмонных наночастиц граничат с нанометровыми органическими пленками, спектральные свойства к настоящему времени изучены недостаточно. Вместе с тем, матрицы из органических материалов, имеющие полосы поглощения в видимом диапазоне, привлекают внимание экспериментаторов вследствие их более высокой функциональности по сравнению с прозрачными матрицами. Ранее на примерах наноконкомпозитов Ag-CuPc и Ag-NiPc было показано, что присутствие плазмонных наночастиц приводит к значительному увеличению оптической плотности в области полос электронного поглощения органической пленки за счет проявления эффектов ближнего поля [5, 6]. В настоящей работе рассматривается влияние условий проявления электродинамических взаимодействий в слоистых образцах Ag-CuPc и Ag-NiPc различной топологии на спектральное положение максимума полосы ППРП.

1. Методы исследования

Экспериментальные образцы изготавливались последовательным термическим испарением в вакууме материалов на стеклянные или кварцевые подложки. Давление остаточных газов составляло 2×10^{-3} Па. Температуры подложек были комнатными. Контроль толщин осаждаемых слоев осуществлялся кварцевым датчиком. Спектральные характеристики экспериментальных образцов записывались на спектрофотометре “Cary 500”.

2. Полученные результаты и их обсуждение

Органические материалы CuPc и NiPc представляют значительный интерес для практических применений, поскольку отличаются достаточно высокой термической стабильностью и устойчивостью к воздействию химических веществ. На рис. 1 приведены спектры оптической плотности изготовленных наноконкомпозитов Ag-CuPc (кривая 1) и $(\text{Ag-CuPc})^2\text{Ag}$ (кривая 2). Для данных гибридных систем в спектральной области $\sim 480\text{--}520$ нм проявляется полоса ППРП, а на длинах волн $\sim 580\text{--}720$ нм – полоса электронного поглощения CuPc. Наблюдается заметное (порядка 20 нм) коротковолновое смещение максимума оптической плотности в области полосы

ППРП системы $(\text{Ag-CuPc})^2\text{Ag}$ относительно соответствующего максимума системы Ag-CuPc . Подобная ситуация имеет место и в нанокompозитах Ag-NiPc , спектры оптической плотности которых приведены на рис. 2. Если для композита Ag-NiPc (кривая 1) максимум полосы ППРП располагается на длине волны $\lambda \approx 465$ нм, то для композита $(\text{Ag-NiPc})^2$ он смещается в коротковолновую область до $\lambda \approx 450$ нм (кривая 2), оставаясь на этой же длине волны и при дальнейшем увеличении числа слоев (кривая 3).

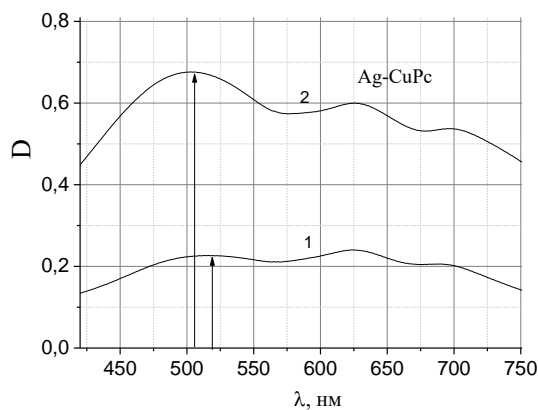


Рис. 1. Спектры оптической плотности гибридных нанокompозитов Ag-CuPc (1) и $(\text{Ag-CuPc})^2\text{Ag}$ (2). Ag : $d \sim 5$ нм, параметр перекрытия $\eta \sim 0.5$. CuPc : $l \sim 15$ нм

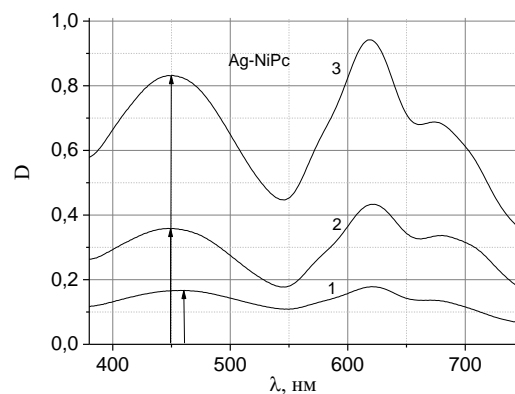


Рис. 2. Спектры оптической плотности гибридных нанокompозитов Ag-NiPc (1), $(\text{Ag-NiPc})^2$ (2) и $(\text{Ag-NiPc})^4\text{Ag}$ (3). Ag : $d \sim 5$ нм, $\eta \sim 0.5$. NiPc : $l \sim 15$ нм

Одной из причин такого смещения может являться некоторое изменение условий проявления плазмонного резонанса для расположенного на подложке и последующего монослоев Ag в данных композитах из-за высокой чувствительности полосы ППРП к диэлектрическим характеристикам окружающей среды [7]. Коротковолновое смещение полосы ППРП может быть связано также с изменением степени проявления латеральных электродинамических взаимодействий между плазмонными наночастицами при изменении топологии нанокompозита. Так, взаимодействия будут максимальными в плотноупакованном монослое наночастиц, расположенном на подложке, когда все наночастицы находятся в одной плоскости. В последующих монослоях может появиться небольшая градиентность из-за возможного выхода некоторой части плазмонных наночастиц из плоскости монослоя. Это связано с наличием промежутков между наночастицами в монослое и малой толщиной разделительных слоев, недостаточной для выравнивания их поверхности. В этом случае латеральные электродинамические взаимодействия между наночастицами Ag будут несколько ослаблены, что может привести к сдвигу максимума полосы ППРП в коротковолновую область спектра. Можно предположить, что такого рода особенности проявляются в представленных на рис. 1 и 2 системах $(\text{Ag-CuPc})^n\text{Ag}$ и $(\text{Ag-NiPc})^n\text{Ag}$.

На спектральное положение максимума полосы ППРП гибридных нанокompозитов Ag-CuPc и Ag-NiPc могут оказывать влияние и некоторые другие факторы. В частности, для плотноупакованных металлофуллереновых структур установлен

коротковолновый сдвиг максимума полосы ППРП, связанный с ослаблением латеральных электродинамических взаимодействий между плазмонными наночастицами из-за поглощения в матрице [8]. В нашем случае плазмонные монослои также являются плотноупакованными. По мере удаления от подложки несколько изменяются условия их контактирования с поглощающей матрицей, что может влиять на спектральное положение максимума полосы ППРП.

Можно ожидать, что все рассмотренные факторы оказывают влияние на спектральное положение максимума полосы ППРП, а степень их проявления будет зависеть от размеров наночастиц и толщин разделительных слоев в композите.

Заключение

Показано, что спектральное положение максимума полосы поверхностного плазмонного резонанса поглощения изготовленных термическим испарением в вакууме нанокомпозитов Ag-CuPc и Ag-NiPc, в которых плотноупакованные монослои наночастиц Ag разделены соответственно нанометровыми пленками фталоцианинов меди и никеля, зависит от топологии образца. Такая зависимость может быть объяснена изменением условий проявления электродинамических взаимодействий между металлическими наночастицами при увеличении числа слоев в исследованных нанокомпозитах.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке ФФИ РБ (проект Ф23В-007).

Библиографические ссылки

1. *Помогайло А. Д.* Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд // М.: Химия, 2000.
2. *Zamkovets A. D.* Optical properties of thin-film metal-dielectric nanocomposites/ A. D. Zamkovets, S. M. Kachan, A. N. Ponyavina // *Physics and Chemistry of Solid State*. 2003. Vol. 4, № 4. P. 628–632.
3. *Ponyavina A. N, Kachan S. M.* Spectral characteristics of confined photonic and plasmonic nanostructures // *Proc. SPIE*. 2002. Vol. 470. P. 588–593.
4. Оптические спектры металл-диэлектрических нанокомпозитов со слоистой субволновой структурой // А. Д. Замковец [и др.] // *Журн. прикладн. спектроск.* 2003. Т. 70, № 4. С. 526–530.
5. *Замковец А. Д., Понявина А. Н.* Влияние эффектов ближнего поля на спектральные свойства слоистых нанокомпозитов серебро-фталоцианин меди // *Журн. прикладн. спектроск.* 2012. Т. 79, № 6. С. 907–912.
6. *Замковец А. Д.* Плазмонный резонанс в планарных слоистых наноструктурах серебро-фталоцианин никеля / А. Д. Замковец, А. Н. Понявина, Л. В. Баран // *Известия НАНБ. Серия физико-математическая*. 2016. № 4. С. 98–105.
7. *Vohren C., Huffman D.* Absorption and Scattering of Light by Small Particles. New York: Wiley, 1983.
8. Концентрационная зависимость полосы плазмонного поверхностного резонанса поглощения наноструктур золота в углеродсодержащих матрицах / Р. А. Дынич [и др.] // *Известия НАНБ. Серия физ.-мат. наук*. 2019. № 2. С. 332–342.