

УДК 535.343

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ПЛАЗМОННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Р. А. ДЫНИЧ¹⁾, А. Д. ЗАМКОВЕЦ¹⁾, А. Н. ПОНЯВИНА¹⁾

¹⁾Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси,
пр. Независимости, 68-2, 220072, г. Минск, Беларусь

С использованием теории Ми проанализированы особенности распределения локального поля вблизи наночастиц Ag при отсутствии поглощения в матрице и его наличии. Показано, что наличие поглощения приводит к изменению картины распределения «горячих пятен» у поверхности плазмонной частицы. Изучено влияние ближнеполевых эффектов на спектральные свойства планарных гибридных наноструктур, в которых нанометровые пленки органических материалов, таких как родамин 6G (R6G), фталоцианин никеля (NiPc), фталоцианин меди (CuPc), контактируют с плотноупакованными монослоями (островковыми структурами) наночастиц серебра. Обнаружено возрастание эффективного поглощения органических пленок при размещении их вблизи поверхности островковых металлических наноструктур. Установлено, что чувствительность эффективного поглощения тонкой пленки органического полупроводника к наличию наночастиц Ag в исследованных наноконкомпозитах возрастает в ряду R6G – NiPc – CuPc. Присутствие плазмонных наночастиц наиболее значительно усиливает эффективное поглощение органической пленки в длинноволновом относительно полосы поверхностного плазмонного резонанса спектральном диапазоне (550–800 нм). Эффект зависит от топологии композита и достигает наибольших значений при сопоставимости толщин органической пленки с размерами плазмонных наночастиц.

Ключевые слова: органический полупроводник; полоса поглощения; металлические наночастицы; поверхностный плазмонный резонанс поглощения; локальное поле.

Благодарность. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф16В2-003).

Образец цитирования:

Дынич Р. А., Замковец А. Д., Понявина А. Н. Оптические свойства гибридных плазмонных наноконкомпозитов // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2018. № 2. С. 25–34.

For citation:

Dynich R. A., Zamkovets A. D., Ponyavina A. N. Optical properties of hybrid plasmonic nanocomposites. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2018. No. 2. P. 25–34 (in Russ.).

Авторы:

Роман Анатольевич Дынич – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник лаборатории физики инфракрасных лучей.

Анатолий Дмитриевич Замковец – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник лаборатории физики инфракрасных лучей.

Алина Николаевна Понявина – доктор физико-математических наук, доцент; главный научный сотрудник лаборатории физики инфракрасных лучей.

Authors:

Roman A. Dynich, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the laboratory of physics of infrared rays. dynich@solo.by

Anatoly D. Zamkovets, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the laboratory of physics of infrared rays. a.zamkovets@dragon.bas-net.by

Alina N. Ponyavina, doctor of science (physics and mathematics), docent; chief researcher at the laboratory of physics of infrared rays.

a.ponyavina@ifanbel.bas-net.by

OPTICAL PROPERTIES OF HYBRID PLASMONIC NANOCOMPOSITS

R. A. DYNICH^a, A. D. ZAMKOVETS^a, A. N. PONYAVINA^a

^a*B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,
68-2 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220072, Belarus*

Corresponding author: A. D. Zamkovets (a.zamkovets@dragon.bas-net.by)

With the use of the Mie theory, the features of the local field distribution near Ag nanoparticles in transparent and absorptive media are analyzed. It is shown that the presence of absorption leads to changes in a picture of the «hot spots» distribution near the plasmon nanoparticle surface. The near-field effects on the spectral properties of planar hybrid nanostructures, where nanometer films of organic materials such as rhodamine 6G (R6G), nickel phthalocyanine (NiPc) or copper phthalocyanine (CuPc) contact with close-packed monolayers (island structures) of silver nanoparticles, are investigated. It has been found that effective absorption of organic films increases when located near the surface of island metallic nanostructures. It has been established that sensitivity of effective absorption of organic semiconductor thin films to the presence of Ag nanoparticles in the nanocomposites under study grows in line with the series R6G – NiPc – CuPc. The most considerable enhancement of effective absorption of organic films due to the presence of plasmonic nanoparticles is realized in the longer wavelength range with respect to band of the surface plasmon resonance (550–800 nm). The effect is dependent on the composite topology, being maximal when the organic film thickness is comparable with sizes of plasmonic nanoparticles.

Key words: organic semiconductor; absorption band; metal nanoparticle; surface plasmonic resonance of absorption; local field.

Acknowledgements. This work was partial financially supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. Ф16В2-003).

Введение

Органические полупроводники привлекают повышенное внимание исследователей. Это обусловлено относительно невысокой стоимостью, а также существенным упрощением технологических процессов по сравнению с традиционными кристаллическими материалами. На основе органических полупроводников разрабатываются эффективные устройства и приборы для применений в оптике и квантовой электронике, биологии и медицине [1].

В настоящее время также активно исследуется возможность применения в функциональных оптических элементах и гибридных материалах, содержащих в своем составе как неорганические, так и органические компоненты, металлических плазмонных наночастиц. Значительные перспективы при этом связывают с быстрым и регулируемым оптическим откликом таких частиц на световые воздействия, а также с их способностью существенно усиливать электромагнитные поля вблизи своей поверхности. Сравнительный анализ оптических свойств наноструктурированных благородных металлов показывает, что наиболее высокие коэффициенты усиления могут быть достигнуты для наноструктур серебра [2], для которых полосы поверхностного плазмонного резонансного поглощения (ППРП) достаточно хорошо отделены спектрально от полос межзонного поглощения и значения мнимой части диэлектрической проницаемости в области частот плазмонного резонанса невелики.

До настоящего времени основное внимание исследователей было сосредоточено на изучении особенностей усиления локального поля в прозрачных средах, в которых полностью отсутствует поглощение излучения. Установлено, что в этом случае величины коэффициентов усиления локального поля для наночастиц серебра существенно зависят от их размеров и оптических характеристик окружающей матрицы [3].

В настоящей работе анализируются особенности распределения локального поля для наночастиц Ag при отсутствии и наличии поглощения в матрице, а также оценивается влияние плазмонных наночастиц на оптические свойства экспериментально изготовленных гибридных наноконкомпозитов Ag – R6G, Ag – CuPc и Ag – NiPc, состоящих из плотноупакованных монослоев серебра (островковых пленок) и контактирующих с ними тонких слоев органического полупроводника.

Методика расчетов

Для определения внутренних полей и полей вблизи поверхности сферической наночастицы применялась теория Ми. Основой метода служит разложение падающего, рассеянного частицей и внутреннего

полей по векторным сферическим гармоникам и последующее численное решение системы алгебраических уравнений для определения коэффициентов этого разложения [2; 4; 5].

Фактор эффективности рассеяния в ближней зоне Q_{NF} , который описывает эффект усиления поля вблизи металлической наночастицы, характеризует увеличение интенсивности поля по поверхности сферы радиусом R при введении наночастицы в центр этой сферы. При расчете Q_{NF} использовалось приведенное в [6] выражение и применялась компьютерная программа, разработанная для случая, когда окружающая частицу среда является поглощающей.

Использованные при расчетах оптические постоянные серебра взяты из [7]. Размерная зависимость оптических постоянных металлических наночастиц учитывалась в рамках модели ограничения длины свободного пробега электронов [8].

Усиление ближнего поля наночастицами серебра в поглощающих матрицах

Как уже отмечалось, одним из важнейших свойств плазмонных наночастиц является их уникальная способность существенно усиливать локальное поле вблизи своей поверхности. В работе [2] проведено детальное исследование топологии распределения ближнего поля для наночастиц серебра с различными размерами, а также изучена зависимость достигаемых значений коэффициентов усиления локального поля от размеров наночастиц и свойств окружающей матрицы. При этом рассматривались прозрачные матрицы, в которых полностью отсутствует поглощение излучения. Для таких систем фактор эффективности рассеяния в ближней зоне может более чем в 10 раз превышать значение фактора эффективности рассеяния в дальней зоне. При небольших размерах наночастицы (радиус $a = 5$ нм) локальное поле симметрично как внутри, так и вне частицы для всех основных плоскостей сечений (перпендикулярных направлению распространения и вектору поляризации падающего излучения). «Горячие пятна» при этом также сосредоточены преимущественно на поверхности частицы, с удалением от которой поле быстро ослабевает.

Наличие поглощения в матрице приводит к уменьшению значений фактора Q_{NF} и еще более быстрому ослаблению поля при удалении от поверхности наночастицы. Следует отметить также, что топология распределения ближнего поля может значительно изменяться, когда рассматриваются сечения частиц на разных длинах волн относительно полосы плазмонного резонанса. В первую очередь это происходит за счет дисперсии оптических постоянных плазмонной частицы и матрицы. В этом случае симметрия распределения локального поля вне частицы в поглощающей матрице может нарушаться и для малых частиц. Это видно из рис. 1, где представлены центральные сечения для серебряной сферы радиусом $a = 5$ нм во фталоцианине меди на длинах волн 450 нм (*a*) и 650 нм (*b*). Значения комплексного показателя преломления фталоцианина меди на этих длинах волн составляют: $m = 1,757 - 0,026i$ и $m = 2,2 - 0,625i$ соответственно. Отметим, что изменение цвета от черного к белому означает увеличение коэффициента усиления поля. Падающее излучение поляризовано перпендикулярно плоскости рис. 1. Из рис. 1 видно, что если для $\lambda = 450$ нм локальное поле симметрично в рассматриваемом сечении, то на длине волны $\lambda = 650$ нм симметрия картины распределения локального поля нарушается. Симметрия локального поля также нарушается для крупных частиц Ag ($a = 75$ нм), для моделирования оптических свойств которых необходимо использовать набор диполей. В этом случае, как и для прозрачных матриц, наблюдается смещение областей усиления локального поля в направлении распространения падающего излучения.

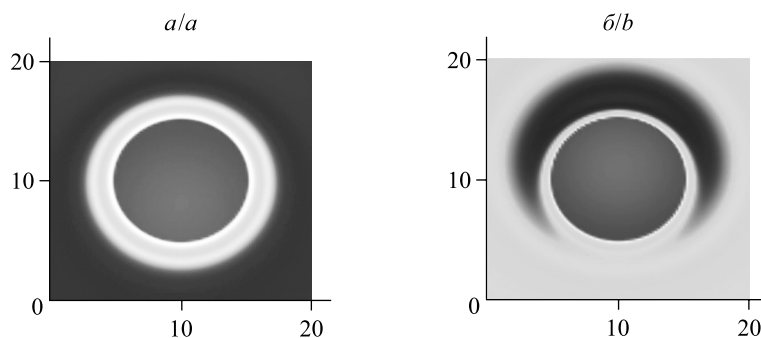


Рис. 1. Топология распределения локального поля для центрального сечения серебряной сферы радиусом 5 нм во фталоцианине меди.
Длина волны: 450 нм (*a*), 650 нм (*b*)

Fig. 1. The local field distribution for the central cross-section of a silver sphere with a radius of 5 nm in copper phthalocyanine.
Wavelength: 450 nm (*a*), 650 nm (*b*)

На рис. 2 приведены зависимости фактора эффективности рассеяния в ближней зоне Q_{NF} для серебряной наночастицы радиусом $a = 2,5$ нм, расположенной во фталоцианине никеля, от расстояния R от ее поверхности для различных длин волн: 500; 600 и 700 нм. Видно, что на всех длинах волн наибольшие значения Q_{NF} достигаются для областей, непосредственно примыкающих к поверхности наночастицы. С увеличением расстояния от поверхности наночастицы эффективность ее влияния ослабевает и стремится к нулю уже при $R/a = 2-3$. Максимальные значения Q_{NF} наблюдаются в области плазмонного резонанса на длине волны $\lambda = 500$ нм.

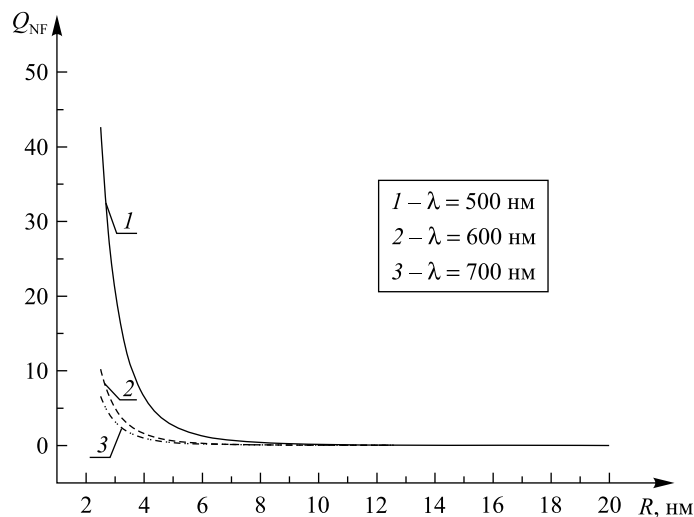


Рис. 2. Зависимость фактора эффективности рассеяния в ближней зоне Q_{NF} для серебряной наночастицы радиусом $a = 2,5$ нм, расположенной во фталоцианине никеля, от расстояния R от ее поверхности на различных длинах волн

Fig. 2. The scattering efficiency in the near-field zone Q_{NF} for a silver nanoparticle, with a radius of 2.5 nm, in nickel phthalocyanine as a function of the distance from its surface R at different wavelengths

Методика эксперимента

Экспериментальные образцы изготавливались на вакуумной установке ВУ-1А (Беларусь) последовательным термическим испарением материалов матрицы (органического полупроводника) и серебра на стеклянные и кварцевые подложки. Давление остаточных газов составляло $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ Па. Температуры подложек были комнатными. Толщина осаждаемых слоев контролировалась кварцевым датчиком. Оптические спектры записывались на спектрофотометре Cary 500 (США).

Плотноупакованные монослои наночастиц серебра

Спектральное положение максимума полосы ППРП зависит от размеров плазмонных наночастиц и сдвигается в длинноволновую область при увеличении их диаметра d . Однако длинноволновый сдвиг полосы ППРП может наблюдаться и для одинаковых по размеру плазмонных частиц при переходе от их редкой упаковки в монослой к плотной. Такой переход сопровождается появлением значительных коллективных электродинамических взаимодействий между близко расположенными наночастицами, усиливающихся при увеличении их поверхностной концентрации c_s . В условиях эксперимента монослои характеризуются средним размером частиц d_{cp} , а повышение c_s достигается ростом поверхностной плотности массы (ППМ) серебра. Уже на первой стадии самоорганизации монослоев увеличение концентрации островков приводит к формированию плотноупакованных ансамблей наночастиц. Появляется ближняя упорядоченность в расположении наночастиц, сопровождаемая повышением локальной неоднородности ближнего поля и формированием нового дифракционного масштаба в монослое. Этот дифракционный масштаб соразмерен с длиной пространственной коррелированности частично упорядоченных наночастиц и обусловлен многократным переоблучением частично когерентными электромагнитными волнами [9]. Совокупность наночастиц, эффективно взаимодействующих в области корреляции, проявляет себя подобно частице более крупного размера, для которой характерна более низкая частота полосы ППРП [2].

Оптические свойства гибридных наноконпозитов. Наноконпозиты Ag – R6G

Органический краситель R6G известен как активный материал лазерных сред. Он также перспективен для применений в голографии [10] и может оказаться полезным при разработке новых функциональных материалов и сенсоров. Как известно из исследований растворов данного красителя, наиболее сильная полоса поглощения R6G имеет максимум в области ~ 530 нм, однако ее точное спектральное положение зависит от конкретного растворителя, поскольку из-за эффектов сольватации происходит изменение энергии электронного состояния [11]. Несмотря на достаточно сложную структуру молекул родамина 6G, тонкие пленки данного материала и композитных гибридных образцов на его основе могут быть получены термическим испарением в вакууме.

Спектр оптической плотности пленки родамина 6G толщиной порядка 15 нм на кварцевой подложке приведен на рис. 3, а (кривая 1). Из рис. 3 видно, что в видимом диапазоне имеется интенсивная полоса поглощения с максимумом на длине волны $\lambda = 558$ нм. Ее полуширина составляет около 80 нм. В УФ-области спектра пленка R6G также имеет полосы поглощения, максимум наиболее интенсивной из которых расположен на длине волны $\lambda \sim 240$ нм, менее интенсивной – на $\lambda \sim 300$ нм и самой слабой – на $\lambda \sim 350$ нм. На рис. 3, а, кривая 2 соответствует плотноупакованному монослою серебра с ППМ $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ г/см². В области спектра $\lambda \sim 400$ –550 нм для этого слоя наблюдается полоса ППРП с максимумом на длине волны $\lambda = 480$ нм. Проведенные микроскопические исследования показали, что средний размер частиц в монослое Ag составляет ~ 5 нм, а поверхностная концентрация соответствует параметру перекрытия $\eta \sim 0,40$ –0,45.

На рис. 3, а, кривая 3 является спектральной характеристикой двухслойной системы R6G – Ag. Для этой системы в спектральном диапазоне $\lambda \sim 450$ –550 нм проявляется полоса ППРП, а на длинах волн $\lambda \sim 500$ –620 нм наблюдается электронная полоса поглощения R6G. Видно, что в присутствии наночастиц серебра достигается значительное увеличение оптической плотности пленки родамина 6G в спектральном диапазоне $\lambda \sim 500$ –600 нм, т. е. в области длинноволновой полосы поглощения органического полупроводника. Такое увеличение D связано с эффективным увеличением поглощения пленкой R6G из-за усиления локального поля вблизи поверхности плазмонных наночастиц.

Для того чтобы получить более наглядное представление о влиянии плазмонных наночастиц на поглощение R6G в рассматриваемом композите, была проведена обработка его спектра, заключающаяся в вычитании из него поглощения монослоя Ag. Разностный спектр оптической плотности ($D_{R6G-Ag} - D_{Ag}$) для системы R6G – Ag в спектральном диапазоне $\lambda > 450$ нм приведен на рис. 3, б (кривая 1). Кривая 2 на рис. 3, б, является спектральной характеристикой пленки R6G. Сравнивая кривые 1 и 2 на рис. 3, б, следует отметить, что увеличение эффективного поглощения пленки R6G за счет присутствия плазмонных наночастиц в системе R6G – Ag невелико – менее 10 % в области максимума полосы поглощения. Частично это может быть связано с эффектом поглощающей матрицы. Наличие поглощения в нанослое R6G, на котором размещены наночастицы серебра, может способствовать ослаблению полосы ППРП подобно тому, как это происходит в поглощающих матрицах (см. рис. 4, а, и 4, б).

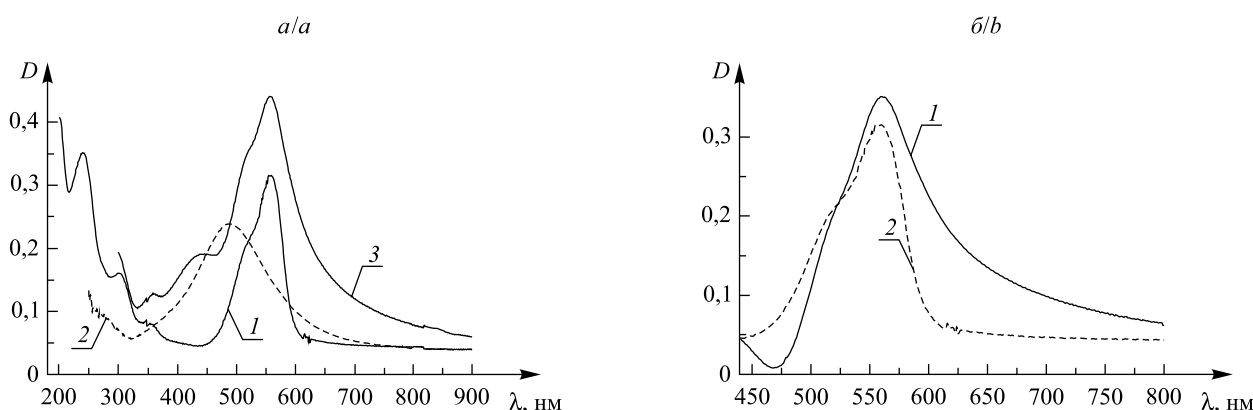


Рис. 3. Оптическая плотность: а – пленки R6G (1), монослоя Ag (2) и двухслойной системы Ag – R6G (3) на кварцевых подложках; R6G – $l \sim 15$ нм; Ag – $d_{cp} \sim 5$ нм; $\eta \sim 0,4$ –0,45; б – разностный спектр оптической плотности ($D_{R6G-Ag} - D_{Ag}$) для системы R6G – Ag (1) и оптическая плотность чистой пленки R6G такой же толщины (2). R6G – $l \sim 15$ нм; Ag – $d_{cp} \sim 5$ нм; $\eta \sim 0,4$ –0,45

Fig. 3. Optical density: а – of the R6G film (1), the Ag monolayer (2) and the two-layered Ag – R6G system (3) on quartz substrates; R6G – $l \sim 15$ nm; Ag – $d_m \sim 5$ nm; $\eta \sim 0.4$ –0.45; б – differential spectrum of the optical density ($D_{R6G-Ag} - D_{Ag}$) for the R6G – Ag system (1) and optical density of the clean R6G film of the same thickness (2). R6G – $l \sim 15$ nm; Ag – $d_m \sim 5$ nm; $\eta \sim 0.4$ –0.45

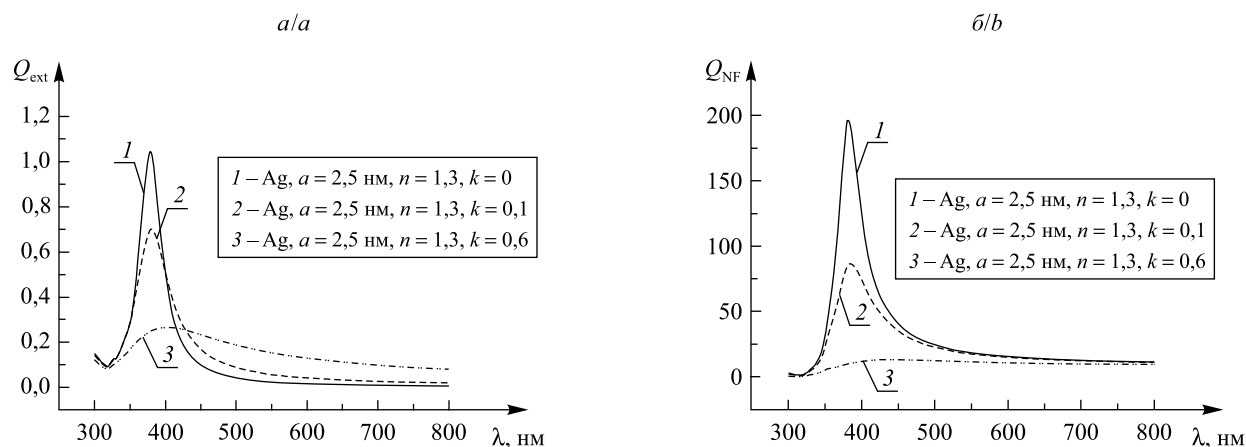


Рис. 4. Рассчитанные с использованием теории Ми факторы эффективности ослабления (а) и рассеяния в ближней зоне (б) для наносферы серебра ($a = 2,5$ нм) в матрице с $n = 1,3$ без поглощения (1) и с поглощением (2, 3)

Fig. 4. The extinction (a) and scattering efficiencies in the near-field zone (b) for a silver nanosphere ($a = 2.5$ nm) in the $n = 1.3$ matrix without absorption (1) and with absorption (2, 3)

Наноконпозиты Ag – NiPc

Одно из центральных мест среди органических полупроводников занимают фталоцианины [12], характеризующиеся наличием делокализованных электронных состояний в цепях сопряжения, а также обладающие достаточно высокой устойчивостью к повышенным температурам и агрессивным средам. Эти свойства обуславливают их практическое применение. Фталоцианины представляют интерес для создания светоизлучающих устройств [13], фотовольтаических ячеек [14]. Они обладают высокой чувствительностью к газам и могут использоваться как активные элементы сенсорных устройств [15].

Спектр оптической плотности пленки NiPc толщиной ~ 10 нм приведен на рис. 5, а (кривая 1). Данная пленка имеет полосы поглощения в УФ-диапазоне и на длинах волн 600–700 нм, связанные с электронными переходами (полосы Soret и Q соответственно [16]). На рис. 5, а, кривая 2 является спектральной характеристикой нанослоя серебра с ППМ $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ г/см², а кривая 3 соответствует спектру

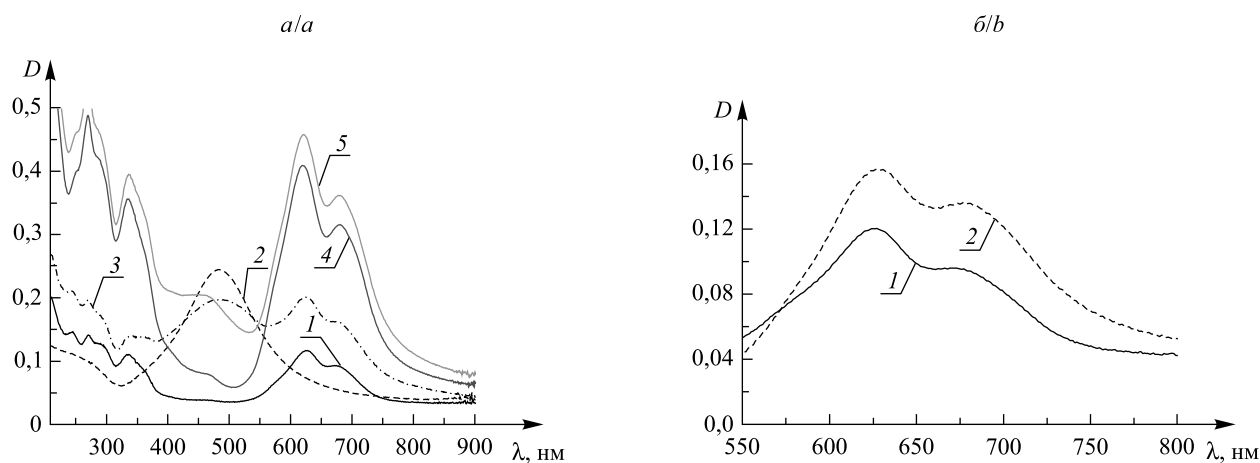


Рис. 5. Оптическая плотность: а – пленки NiPc (1, 4), нанослоя Ag (2) и двухслойной наноструктуры NiPc – Ag (3, 5) на кварцевых подложках; NiPc – $l \sim 10$ нм (1, 3) и $l \sim 30$ нм (4, 5); Ag – ППМ $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ г/см²; $\eta \sim 0,4-0,45$; б – пленки NiPc толщиной ~ 10 нм (1) и разностный спектр ($D_{\text{NiPc-Ag}} - D_{\text{Ag}}$) такой же по толщине пленки NiPc, расположенной в наноструктуре NiPc – Ag (2)

Fig. 5. Optical density: a – of the NiPc film (1, 4), the Ag nanolayer (2) and the two-layered NiPc – Ag nanostructure (3, 5) on quartz substrates; NiPc – $l \sim 10$ nm (1, 3) and $l \sim 30$ nm (4, 5); Ag – MSD $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ g/cm²; $\eta \sim 0.4-0.45$; b – optical density of the NiPc film of the thickness ~ 10 nm (1) and the differential spectrum ($D_{\text{NiPc-Ag}} - D_{\text{Ag}}$) of the NiPc film of the same thickness situated into the NiPc – Ag nanostructure (2)

оптической плотности двухслойной системы NiPc – Ag. Присутствие наночастиц серебра в композите приводит к существенному увеличению оптической плотности пленки фталоцианина никеля в спектральном диапазоне $\lambda > 550$ нм [17], т. е. в области длинноволновых полос поглощения органического полупроводника. Разностный спектр оптической плотности ($D_{\text{NiPc-Ag}} - D_{\text{Ag}}$) для системы NiPc – Ag в спектральном диапазоне $\lambda > 550$ нм приведен на рис. 5, б (кривая 1). На рис. 5, б, кривая 2 является спектральной характеристикой пленки NiPc толщиной 10 нм. Сравнивая кривые 1 и 2, можно видеть, что для пленки NiPc, расположенной в наноструктуре NiPc – Ag, наличие наночастиц Ag приводит к увеличению оптической плотности на длине волны $\lambda = 625$ нм более чем на 30 %.

На рис. 5, а, кривые 4 и 5 соответствуют спектрам оптической плотности пленки NiPc толщиной ~30 нм и двухслойной системы NiPc – Ag, где такая же по толщине пленка NiPc граничит с монослоем наночастиц Ag. Увеличение толщины приводит к возрастанию интенсивности полос поглощения органического полупроводника в ультрафиолетовом и видимом диапазонах. Однако относительный эффект усиления эффективного поглощения пленки NiPc в области 550–700 нм в присутствии плазмонных наночастиц существенно ниже по сравнению с более тонкой пленкой NiPc. Это связано с тем, что в пленке NiPc большей толщины лишь малая часть органического полупроводника попадает в зону усиления локального поля вблизи поверхности плазмонных наночастиц [18].

Нанокompозиты Ag – CuPc

Из рассматриваемых нами органических материалов фталоцианин меди привлекает наибольшее внимание исследователей и находит применение в нанофотонике, оптоэлектронике, фотовольтаике [12; 19–21]. Как и NiPc, данный органический полупроводник характеризуется наличием интенсивных полос электронного поглощения в красной области видимого диапазона.

На рис. 6, а, приведены спектры оптической плотности пленки CuPc толщиной ~25 нм (кривая 1) и двухслойной системы $\text{Ag}^* - \text{CuPc}$, представляющей собой островковую пленку серебра Ag^* с ППМ $\sim 8,7 \cdot 10^{-6}$ г/см² (кривая 2), закрытую слоем фталоцианина меди такой же толщины (~25 нм), на стеклянных подложках. Средний размер частиц в монослое Ag^* составляет порядка 15 нм, а их поверхностная концентрация соответствует параметру перекрытия $\eta \sim 0,65$. Из рис. 6, а, видно, что оптическая плотность композита $\text{Ag}^* - \text{CuPc}$ (кривая 3) в спектральном диапазоне $\lambda \sim 600-700$ нм ненамного превышает оптическую плотность монослоя Ag^* , а максимум полосы ППРП для монослоя Ag^* попадает в область максимального поглощения CuPc. Это приводит к существенному ослаблению полосы ППРП, что маскирует эффект усиления поглощения органического полупроводника. В результате оптическая плотность в разностном спектре ($D_{\text{Ag}^* - \text{CuPc}} - D_{\text{Ag}^*}$) композита $\text{Ag}^* - \text{CuPc}$ и монослоя Ag^* меньше, чем у чистой пленки CuPc (см. рис. 6, б).

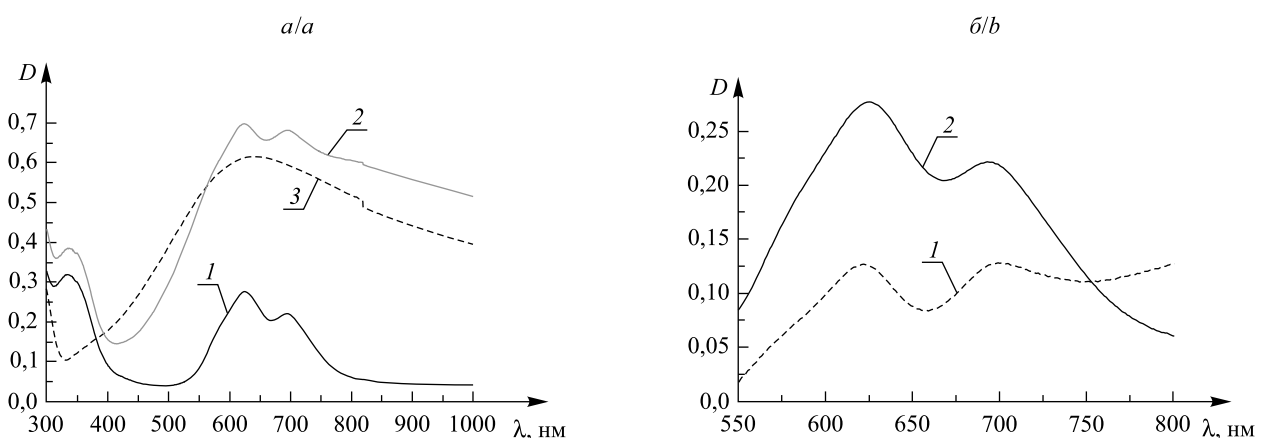


Рис. 6. Оптическая плотность: а – пленки CuPc (1), композита $\text{Ag}^* - \text{CuPc}$ (2) и монослоя Ag^* (3); CuPc – $l \sim 25$ нм; Ag^* – ППМ $\sim 8,3 \cdot 10^{-6}$ г/см²; $d_{\text{cp}} \sim 15$ нм; $\eta \sim 0,65$;
б – разностный спектр ($D_{\text{Ag}^* - \text{CuPc}} - D_{\text{Ag}^*}$) композита $\text{Ag}^* - \text{CuPc}$ и монослоя Ag^* (1) и оптическая плотность пленки CuPc толщиной ~25 нм (2); Ag^* – ППМ $\sim 8,3 \cdot 10^{-6}$ г/см²; $d_{\text{cp}} \sim 15$ нм; $\eta \sim 0,65$

Fig. 6. Optical density: а – of the CuPc film (1), the $\text{Ag}^* - \text{CuPc}$ composite (2) and the Ag^* monolayer (3); CuPc – $l \sim 25$ nm; Ag^* – MSD $\sim 8.3 \cdot 10^{-6}$ g/cm²; $d_m \sim 15$ nm; $\eta \sim 0.65$;
б – differential spectrum ($D_{\text{Ag}^* - \text{CuPc}} - D_{\text{Ag}^*}$) of the $\text{Ag}^* - \text{CuPc}$ composite and the Ag^* monolayer (1), as well as the optical density of the CuPc film of the thickness ~25 nm (2); Ag^* – MSD $\sim 8.3 \cdot 10^{-6}$ g/cm²; $d_m \sim 15$ nm; $\eta \sim 0.65$

На рис. 7, а (кривая 1), представлен спектр оптической плотности пленки CuPc толщиной ~ 7 нм. На рис. 7, а, кривая 2 соответствует композиту, содержащему такую же по толщине пленку CuPc, контактирующую с монослоем наночастиц Ag со средним размером частиц $d_{cp} \sim 5$ нм и $\eta \sim 0,4-0,45$. На рис. 7, а, кривая 3 является спектральной характеристикой пленки CuPc толщиной ~ 7 нм, обрамленной с обеих сторон монослоями Ag с такими же конструктивными параметрами. Сравнивая на рис. 7, а, кривые 1–3, можно отметить, что наличие плазмонных наночастиц в композите приводит к значительному увеличению оптической плотности гибридной системы по сравнению с простым аддитивным сложением оптических плотностей компонентов. Разностные спектры оптической плотности ($D_{Ag-CuPc} - D_{Ag}$) и ($D_{Ag-CuPc-Ag} - D_{2Ag}$) для систем Ag – CuPc и Ag – CuPc – Ag в спектральном диапазоне $\lambda > 550$ нм приведены на рис. 7, б (кривые 2 и 3 соответственно). Из рис. 7, б, видно, что для пленки CuPc, расположенной в композите Ag – CuPc – Ag, достигается более высокое эффективное поглощение по сравнению с пленкой CuPc, расположенной в композите Ag – CuPc и контактирующей с одним монослоем Ag.

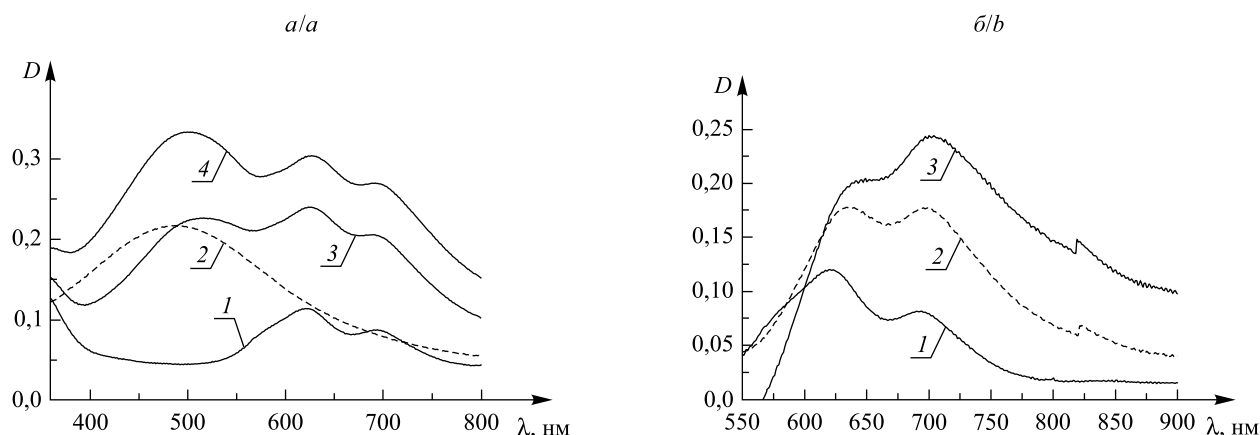


Рис. 7. Оптическая плотность: а – пленки CuPc (1), монослоя Ag (2), композитов Ag – CuPc (3) и Ag – CuPc – Ag (4); CuPc – $l \sim 7$ нм; Ag – $d_{cp} \sim 5$ нм; $\eta \sim 0,4-0,45$; б – пленки CuPc толщиной ~ 7 нм (1) и разностные спектры ($D_{Ag-CuPc} - D_{Ag}$) (2) и ($D_{Ag-CuPc-Ag} - D_{2Ag}$) (3) соответствующих гибридных систем и плазмонных монослоев; CuPc – $l \sim 7$ нм; Ag – $d_{cp} \sim 5$ нм; $\eta \sim 0,4-0,45$

Fig. 7. Optical density: а – of the CuPc film (1), the Ag monolayer (2), and Ag – CuPc – Ag (4) composites; CuPc – $l \sim 7$ nm; Ag – $d_m \sim 5$ nm; $\eta \sim 0.4-0.45$; б – optical density of the CuPc film of the thickness ~ 7 nm (1) and the differential spectra ($D_{Ag-CuPc} - D_{Ag}$) (2) and ($D_{Ag-CuPc-Ag} - D_{2Ag}$) (3) of the corresponding hybrid systems and plasmonic monolayers; CuPc – $l \sim 7$ nm; Ag – $d_m \sim 5$ nm; $\eta \sim 0.4-0.45$

Для тонкой пленки CuPc, граничащей с двумя монослоями Ag, в области длинноволновых полос электронного поглощения увеличение эффективного поглощения составляет более 100 % по сравнению с чистой пленкой CuPc такой же толщины. Данный результат обусловлен тем, что в композите Ag – CuPc – Ag подсветка локальным полем осуществляется с обеих сторон органической пленки и весь объем CuPc попадает в зону усиления локального поля вблизи поверхности плазмонных наночастиц. Кроме этого, в данных композитах достигается достаточно хорошее спектральное разделение полос ППП и полос поглощения фталоцианина меди, в отличие от систем $Ag^* - CuPc$, где такое разделение не обеспечивается.

Увеличение количества плазмонных слоев в гибридной системе приводит к уменьшению эффективного ослабления. Это может быть связано со снижением интенсивности излучения, приходящего на каждый последующий монослой Ag, из-за его ослабления предыдущими элементами композита. Вследствие такого экранирования формируемые третьим, четвертым и последующими монослоями Ag локальные поля оказываются менее сильными, чем локальные поля, формируемые первым и вторым плазмонными монослоями. К такому же эффекту (уменьшению эффективного ослабления) приводит увеличение толщины органической пленки в композите.

Заключение

Проведенные с использованием теории Ми для поглощающих матриц расчеты свидетельствуют о том, что наличие поглощения в матрице обуславливает изменение картины распределения «горячих пятен» вблизи поверхности плазмонной частицы. Экспериментально показано, что присутствие наночастиц

серебра в композите наиболее значительно усиливает эффективное поглощение наноструктурированной пленки органического полупроводника в длинноволновом относительно полосы ППРП спектральном диапазоне и достигает наибольших значений при сопоставимости толщин органических пленок с размерами плазмонных наночастиц. Оптимизация условий для модификации спектров поглощения органической компоненты за счет проявления ближнеполюсных взаимодействий может достигаться изменением топологии гибридного композита, например использованием сэндвич-конфигурации, когда подсветка тонких органических пленок локальным полем осуществляется с обеих сторон их поверхностей. Полученные результаты могут быть полезными для применений в нанофотонике и фотовольтаике.

Библиографические ссылки

1. Farges J.-P. Organic conductors. Fundamentals and applications. New York : Marcel Dekker, 1994.
2. Bohren C., Huffman D. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. New York : Wiley, 1983.
3. Dynich R. A., Ponyavina A. N. Effect of metallic nanoparticle sizes on the local field near their surface // *J. Appl. Spectr.* 2008. Vol. 75, issue 6. P. 832–838. DOI: 10.1007/s10812-009-9125-y.
4. Mishchenko M. I., Travis L. D., Lacis A. A. Scattering, absorption and emission of light by small particles. Cambridge : Univ. Press, 2002.
5. Astaf`eva L. G., Babenko V. A., Kuzmin V. A. Electromagnetical scattering in disperse media: Inhomogeneous and anisotropic particles. Berlin : Springer-Prexis, 2003.
6. Messinger B. J., Von Raben K. U., Chang R. K., et al. Local fields at the surface of noble-metal microsphere // *Phys. Rev. B.* 1981. Vol. 24, issue 2. P. 649–657. DOI: 10.1103/PhysRevB.24.649.
7. Palik E. D. Handbook of optical constants of solid II. San Diego : Academic Press, 1991.
8. Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin : Springer, 1995.
9. Kachan S. M., Ponyavina A. N. Spectral properties of close-packed monolayers consisting of metal nanospheres // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002. Vol. 14, № 1. P. 103–111. DOI: 10.1088/0953-8984/14/1/309.
10. Katarkevich V. M., Rubinov A. N., Efendiev T. Sh. Highly efficient volume hologram multiplexing in thick dye-doped jelly-like gelatin // *Opt. Lett.* 2014. Vol. 39, issue 15. P. 4627–4630. DOI: 10.1364/OL.39.004627.
11. Бахшувев Г. Ф. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л. : Наука, 1972.
12. Leznoff C. C., Lever A. B. P. Phthalocyanines: properties and applications : in 4 vols. Weinheim : VCH, 1996. Vol. 4.
13. Hohnholza D., Steinbrecher S., Hanacka M. Applications of phthalocyanines in organic light emitting devices // *J. Mol. Struct.* 2000. Vol. 521. P. 231–237.
14. Itoh Eiji, Ohmori Yuji, Miyairi Keiichi. Photovoltaic properties of organic *p* – *n* junction devices consisting of phthalocyanine and *n*-type porphyrin deposited on an *n*-type TiO₂ layer // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 43, № 2. P. 817–821. DOI: 10.1143/JJAP.43.817.
15. Van Flassen E., Kerp H. Explanation of the low oxygen sensitivity of thin film phthalocyanine gas sensors // *Sens. Actuators B.* 2003. Vol. 88. P. 329–333.
16. Cheng W.-D., Wu D.-S., Zhang H., et al. Electronic structure and spectrum third-order nonlinear optics of the metal phthalocyanines PcM (*M* = Zn, Ni, Ti) // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 64, issue 12. P. 125109–125111. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.125109.
17. Замковец А. Д., Понявина А. Н., Баран Л. В. Плазмонный резонанс в планарных слоистых наноструктурах сереброфталоцианина никеля // *Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-матем. наук.* 2016. № 4. С. 98–105.
18. Zamkovets A. D., Ponyavina A. N. Near-field effects on spectral properties of layered silver-copper phthalocyanine nanocomposites // *J. Appl. Spectrosc.* 2013. Vol. 79, issue 6. P. 908–913. DOI: 10.1007/s10812-013-9693-8.
19. Stenzel O., Stendal A., Voigtsberger K., et al. Enhancement of the photovoltaic conversion efficiency of copper phthalocyanine thin film devices by incorporation of metal clusters // *Solar Energy Mater. and Solar Cells.* 1995. Vol. 37, issues 3–4. P. 337–348. DOI: 10.1016/0927-0248(95)00027-5.
20. Aristova I., Vilkov O., Pietzsch A., et al. Morphology and electronic properties of hybrid organic-inorganic system: Ag nanoparticles embedded into CuPc matrix // *Advanc. in Mater. Phys. and Chem.* 2012. Vol. 2, № 4B. P. 60–62. DOI: 10.4236/ampc.2012.24B017.
21. Hayashi S., Kozaru K., Yamamoto K. Show more Enhancement of photoelectric conversion efficiency by surface plasmon excitation: A test with an organic solar cell // *Solid State Communic.* 1991. Vol. 79, issue 9. P. 763–767.

References

1. Farges J.-P. Organic conductors. Fundamentals and applications. New York : Marcel Dekker, 1994.
2. Bohren C., Huffman D. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. New York : Wiley, 1983.
3. Dynich R. A., Ponyavina A. N. Effect of metallic nanoparticle sizes on the local field near their surface. *J. Appl. Spectr.* 2008. Vol. 75, issue 6. P. 832–838. DOI: 10.1007/s10812-009-9125-y.
4. Mishchenko M. I., Travis L. D., Lacis A. A. Scattering, absorption and emission of light by small particles. Cambridge : Univ. Press, 2002.
5. Astaf`eva L. G., Babenko V. A., Kuzmin V. A. Electromagnetical scattering in disperse media: Inhomogeneous and anisotropic particles. Berlin : Springer-Prexis, 2003.
6. Messinger B. J., Von Raben K. U., Chang R. K., et al. Local fields at the surface of noble-metal microsphere. *Phys. Rev. B.* 1981. Vol. 24, issue 2. P. 649–657. DOI: 10.1103/PhysRevB.24.649.
7. Palik E. D. Handbook of optical constants of solid II. San Diego : Academic Press, 1991.
8. Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin : Springer, 1995.
9. Kachan S. M., Ponyavina A. N. Spectral properties of close-packed monolayers consisting of metal nanospheres. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002. Vol. 14, No. 1. P. 103–111. DOI: 10.1088/0953-8984/14/1/309.

10. Katarkevich V. M., Rubinov A. N., Efendiev T. Sh. Highly efficient volume hologram multiplexing in thick dye-doped jelly-like gelatin. *Opt. Lett.* 2014. Vol. 39, issue 15. P. 4627–4630. DOI: 10.1364/OL.39.004627.
11. Bakhshiev N. G. *Spektroskopiya mezhmolekulyarnykh vzaimodeistvii* [Spectroscopy of Intermolecular Interactions]. Leningrad : Nauka, 1972 (in Russ.).
12. Leznoff C. C., Lever A. B. P. *Phthalocyanines: properties and applications* : in 4 vols. Weinheim : VCH, 1996. Vol. 4.
13. Hohnholza D., Steinbrecherb S., Hanacka M. Applications of phthalocyanines in organic light emitting devices. *J. Mol. Struct.* 2000. Vol. 521. P. 231–237.
14. Itoh Eiji, Ohmori Yuji, Miyairi Keiichi. Photovoltaic properties of organic *p – n* junction devices consisting of phthalocyanine and *n*-type porphyrin deposited on an *n*-type TiO₂ layer. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 43, No. 2. P. 817–821. DOI: 10.1143/JJAP.43.817.
15. Van Flassen E., Kerp H. Explanation of the low oxygen sensitivity of thin film phthalocyanine gas sensors. *Sens. Actuators B.* 2003. Vol. 88. P. 329–333.
16. Cheng W.-D., Wu D.-S., Zhang H., et al. Electronic structure and spectrum third-order nonlinear optics of the metal phthalocyanines PcM (*M* = Zn, Ni, Ti). *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 64, issue 12. P. 125109–125111. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.125109.
17. Zamkovets A. D., Ponyavina A. N., Baran L. V. [Plasmon resonance in the planar layered silver-nickel phthalocyanine nanostructures]. *Proc. of the Natl. Acad. of Sci. of Belarus. Phys.-math. ser.* 2016. No. 4. P. 98–105 (in Russ.).
18. Zamkovets A. D., Ponyavina A. N. Near-field effects on spectral properties of layered silver-copper phthalocyanine nanocomposites. *J. Appl. Spectrosc.* 2013. Vol. 79, issue 6. P. 908–913. DOI: 10.1007/s10812-013-9693-8.
19. Stenzel O., Stendal A., Voigtsberger K., et al. Enhancement of the photovoltaic conversion efficiency of copper phthalocyanine thin film devices by incorporation of metal clusters. *Solar Energy Mater. and Solar Cells.* 1995. Vol. 37, issues 3–4. P. 337–348. DOI: 10.1016/0927-0248(95)00027-5.
20. Aristova I., Vilkov O., Pietzsch A., et al. Morphology and electronic properties of hybrid organic-inorganic system: Ag nanoparticles embedded into CuPc matrix. *Advanc. in Mater. Phys. and Chem.* 2012. Vol. 2, No. 4B. P. 60–62. DOI: 10.4236/ampc.2012.24B017.
21. Hayashi S., Kozaru K., Yamamoto K. Show more Enhancement of photoelectric conversion efficiency by surface plasmon excitation: A test with an organic solar cell. *Solid State Communic.* 1991. Vol. 79, issue 9. P. 763–767.

Статья поступила в редколлегию 21.12.2017.
Received by editorial board 21.12.2017.