

# Особенности проявления плазмонного резонанса в гибридных наноструктурах Ag-CuPc и Ag-NiPc

А. Д. Замковец, Р. А. Дынич

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

Рассмотрены спектральные характеристики изготовленных термическим осаждением в вакууме гибридных наноструктур Ag-CuPc и Ag-NiPc, в которых плотноупакованный монослой наночастиц серебра граничит с тонкой пленкой CuPc и NiPc соответственно. Обнаружен длинноволновый спектральный сдвиг максимума полосы поверхностного плазмонного резонанса для системы Ag-CuPc и коротковолновый сдвиг для системы Ag-NiPc относительно максимума полосы поверхностного плазмонного резонанса плотноупакованного монослоя наночастиц серебра, что связано с особенностями оптических постоянных CuPc и NiPc.

**Ключевые слова:** гибридные структуры; поверхностный плазмонный резонанс; спектры поглощения; наночастицы с оболочкой.

## Features of plasmon resonance development in Ag-CuPc and Ag-NiPc hybrid nanostructures

A. D. Zamkovets, R. A. Dynich

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

Spectral characteristics of Ag-CuPc and Ag-NiPc hybrid nanostructures prepared by thermal vacuum deposition, in which a close-packed monolayer of silver nanoparticles interfaces with a thin film of CuPc and NiPc, respectively, are investigated. A long-wavelength (red) shift of the surface plasmon resonance band maximum was detected for the Ag-CuPc system, and a short-wavelength (blue) shift for the Ag-NiPc system, relative to the resonance maximum of the close-packed silver nanoparticle monolayer. These shifts are attributed to the distinct optical properties of CuPc and NiPc.

**Keywords:** hybrid structures; surface plasmon resonance; absorption spectra; coated nanoparticles.

### Введение

В последние десятилетия усилия многих исследователей направлены на создание функциональных материалов нового поколения, удовлетворяющих высоким требованиям современного приборостроения [1]. Среди подобных материалов важное место занимают гибридные плазмонные наноструктуры, содержащие плазмонные наночастицы и неметаллические, в том числе органические, активные компоненты [2]. Такие структуры характеризуются наличием полосы поверхностного плазмонного резонанса поглощения (ППРП) в видимой или ближней ИК областях спектра [3]. В органической компоненте, как правило, имеются полосы электронного поглощения в видимом диапазоне. Наличие сильных локальных полей вблизи поверхности металлической наночастицы [3] может приводить к модификации спектральных свойств тонкой органической пленки в гибридной структуре [4], повышая её функциональность.

В настоящей работе рассматриваются особенности проявления полос ППРП в двухслойных наноструктурах Ag-CuPc и Ag-NiPc, в которых плотноупакованный монослой наночастиц серебра граничит с тонкой пленкой CuPc и NiPc соответственно. Углубленные исследования оптических свойств тонких пленок данных материалов, в том числе с использованием плазмонных наночастиц для модификации их свойств, необходимы для разработки новых оптоэлектронных и сенсорных устройств, отвечающих повышенным требованиям к быстродействию и компактности.

## 1. Методы исследования

Экспериментальные образцы двухслойных наноструктур изготавливались последовательным термическим осаждением серебра и органического материала в вакууме. Давление остаточных газов составляло  $2 \times 10^{-3}$  Па. Контроль толщин осаждаемых слоев осуществлялся кварцевым датчиком. Спектральные характеристики экспериментальных образцов записывались на спектрофотометре “Cary 500”. Расчеты спектральных зависимостей факторов эффективности ослабления  $Q_{\text{ext}}$  и рассеяния в ближней зоне  $Q_{\text{NF}}$  двухслойных сферических частиц проводились с использованием расширенной теории Ми. Используемые при расчетах оптические постоянные серебра взяты из [5], а их размерная зависимость учитывалась в рамках модели ограничения длины свободного пробега электронов [6]. Оптические постоянные CuPc и NiPc взяты из [7] и [8] соответственно.

## 2. Полученные результаты и их обсуждение

Органические материалы CuPc и NiPc отличаются достаточно высокой термической стабильностью и устойчивостью к воздействию химических веществ, что способствует их привлекательности для практических применений [7].

На рис. 1 приведены спектры оптической плотности изготовленных наноструктур Ag (кривые 1а, 1б) и наноструктур Ag-CuPc и Ag-NiPc (кривые 2а и 2б соответственно) на стеклянных подложках. Как видно из рис. 1, спектральные кривые гибридных систем характеризуются наличием трех максимумов

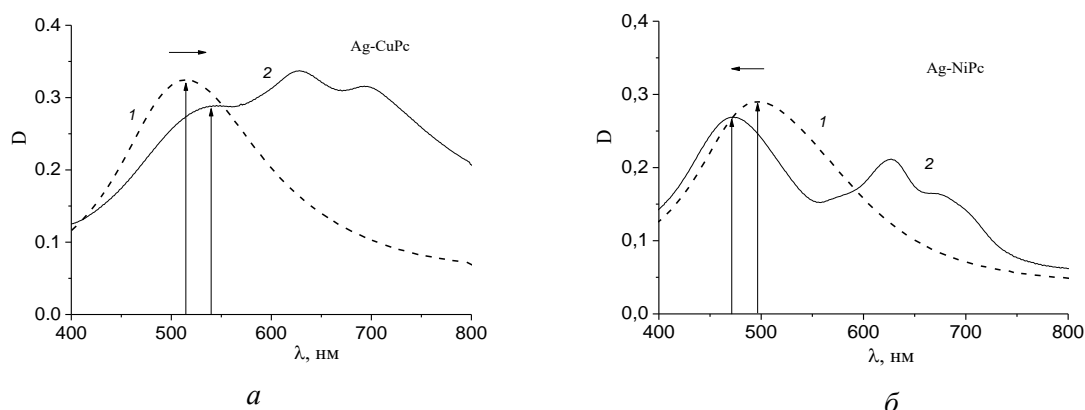


Рис. 1. Спектры оптической плотности наноструктур Ag (линии а – 1, б – 1) и гибридных наноструктур Ag-CuPc (линия а – 2) и Ag-NiPc (линия б – 2). Диаметр частиц Ag ~ 10 нм, толщины пленок CuPc ~ 15 нм и NiPc ~ 10 нм

поглощения, один из которых – коротковолновый, относится к полосе ППРП плотноупакованного монослоя наночастиц серебра, а два других – к полосам электронного поглощения органической пленки. При этом важно отметить, что нанесение на плотноупакованный монослой наночастиц Ag тонкой пленки CuPc приводит к сдвигу максимума полосы ППРП гибридной системы в длинноволновую область спектра, а нанесение пленки NiPc – в коротковолновую.

Для выяснения причин такого результата были выполнены расчеты спектральных зависимостей факторов эффективности ослабления  $Q_{\text{ext}}$  и рассеяния в ближней зоне  $Q_{\text{NF}}$  двухслойной сферической частицы с серебряным ядром и оболочками CuPc и NiPc (Ag/CuPc и Ag/NiPc соответственно), размещенных в среде с показателем преломления 1.5. Выбор данного показателя преломления среды связан с близкими к 1.5 значениями показателя преломления подложек из стекла в экспериментальных образцах. Результаты расчетов приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что как для наночастиц Ag/CuPc, так и для Ag/NiPc наличие органической оболочки приводит к существенному уменьшению факторов  $Q_{\text{ext}}$  и  $Q_{\text{NF}}$  с одновременным сдвигом максимумов полос ослабления и ближнепольного рассеяния в длинноволновую область. Однако, если для частиц Ag/CuPc величина такого сдвига достаточно велика (десятки нанометров), то для частиц Ag/NiPc она крайне мала – единицы нанометров.

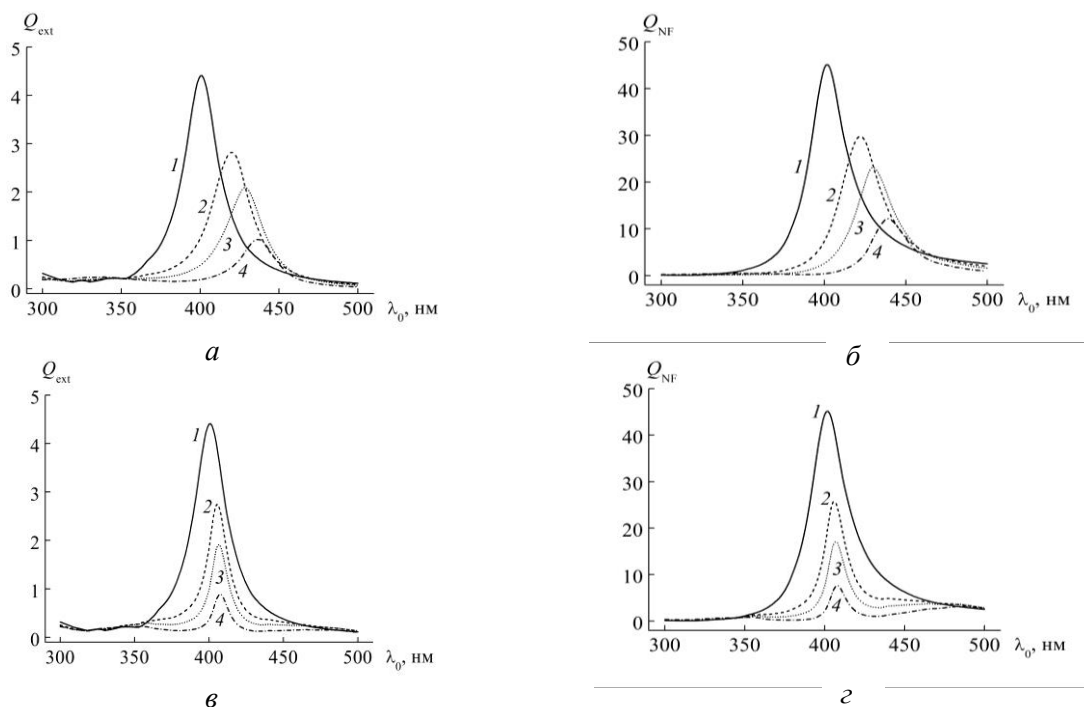


Рис. 2. Спектральные зависимости факторов эффективности ослабления  $Q_{\text{ext}}$  (а, в) и рассеяния в ближней зоне  $Q_{\text{NF}}$  (б, г) двухслойной сферической частицы с серебряным ядром радиусом 5 нм и оболочками CuPc (а, б) и NiPc (в, г). Толщина оболочки 0 (1), 1 (2), 2 (3) и 5 (4) нм. Частица находится в непоглощающей среде с показателем преломления 1.5. Расчеты выполнены с учетом размерной зависимости ядра. Радиус поверхности сферы в расчетах  $Q_{\text{NF}}$  равен 10 нм

Поскольку основные отличия в расчетах для частиц Ag/CuPc и Ag/NiPc связаны с различием оптических постоянных CuPc и NiPc, то можно предположить, что

эти постоянные, в основном, ответственны и за отличия в наблюдаемых на эксперименте спектральных сдвигах полос ППРП для наноструктур Ag-CuPc и Ag-NiPc. На эксперименте такие отличия выражены в большей степени, чем в расчетах. Это может быть частично связано с полидисперсностью металлических наночастиц в монослое – присутствием как фракций с радиусами, меньшими 5 нм, так и более крупных. Авторами [9] показано, что для наночастиц серебра с радиусами, большими 5 нм, размещенных в NiPc, полосы ослабления и ближнеполюсного рассеяния имеют ярко выраженную двухпиковую структуру. Это связано с тем, что условие Фрелиха в этом случае выполняется для двух длин волн [9]. Имеющиеся отличия результатов эксперимента и теоретического моделирования могут быть вызваны также тем, что расчеты проводились для одной частицы Ag, т. е. для системы с локализованным плазмонным резонансом. В случае же плотноупакованного монослоя частиц меняется масштаб локализации плазмона и формируется коллективный поверхностный плазмонный резонанс, который проявляется в более длинноволновом диапазоне относительно локализованного поверхностного резонанса из-за сильных 2D взаимодействий между наночастицами. К тому же, в экспериментальных образцах наночастицы Ag граничат с органической компонентой и с материалом подложки, а в расчетах – с органикой и воздухом.

### Заключение

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что наблюдаемый на эксперименте длинноволновый спектральный сдвиг максимума полосы ППРП гибридной системы Ag-CuPc и коротковолновый сдвиг максимума полосы ППРП системы Ag-NiPc, относительно максимума полосы ППРП плотноупакованного монослоя наночастиц серебра, связаны с особенностями оптических постоянных CuPc и NiPc.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке ФФИ РБ (проект Ф25МЭ-009).

### Библиографические ссылки

1. Красников Г. Я., Зайцев Н. А. Нанoeлектроника: состояние, проблемы и перспективы развития // Нано- и микросистемная техника. 2009. № 1. С. 2–5.
2. Hybrid Nanophotonics / S. Lepeshov [et al.] // Physics-Uspekhi. 2018. V. 61. P. 1035–1050.
3. Bohren C., Huffman D. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. New Y.: Wiley, 1983.
4. Плазмонзависимая модификация спектрально-кинетических свойств тонких пленок фталоцианина меди в присутствии наночастиц серебра / О. В. Буганов [и др.] // Журн. прикл. спектр. 2014. Т. 81, № 1. С. 93–98.
5. Johnson P., Christy R. Optical constants of the noble metals // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. P. 4370–4379.
6. Kreibitz U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Springer, Berlin. 1995.
7. Leznoff C. C., Lever A. B. P. Phthalocyanines: properties and applications. V. 4. New York: VCH, 1996. 524 p.
8. Characterization of thermally evaporated nickel phthalocyanine thin films / M. M. El-Nahass [et al.] // International Journal of Modern Physics B. 2004. V. 18, № 3. P. 421–434.
9. Дынич Р. А., Понявина А. Н. Спектральные и ближнеполюсные характеристики рассеяния двухслойных металлосодержащих наночастиц в поглощающих матрицах // Журн. прикл. спектр. 2023. Т. 90, № 5. С. 728–737.