

ВЛИЯНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ НА РЕЗОНАНСНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

А.Д. Замковец¹, Э.М.Шпилевский²

¹Институт физики НАН Беларуси, г. Минск
a.zamkovets@dragon.bas-net.by

²Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, г. Минск
eshpilevsky@rambler.ru

Обсуждается влияние поглощения в фуллереновой матрице C_{60} на проявление электродинамических взаимодействий между металлическими наночастицами в плотноупакованных композитах Ag- C_{60} , Si- C_{60} и Au- C_{60} . Объяснение наблюдаемых на эксперименте результатов проводится с привлечением расчетов, выполненных в интерференционном приближении статистической теории многократного рассеяния волн.

При расположении плазмонных наночастиц в прозрачной среде характеристики плазмонного резонанса существенно зависят от формы и размеров плазмонных наночастиц, а также от показателя преломления окружающей среды [1]. Для плотноупакованных композитов важную роль играют также электродинамические взаимодействия между наночастицами, которые приводят к длинноволновому концентрационному сдвигу максимума полосы поверхностного плазмонного резонанса поглощения (ППРП) [1, 2].

Многие матрицы характеризуются наличием поглощения в видимом диапазоне. Важно знать, как оно влияет на оптические характеристики металлической наночастицы в области полосы ППРП, а также на проявление коллективных электродинамических взаимодействий в плотноупакованных плазмонных системах. К числу поглощающих матриц относятся и фуллерены. Матрица C_{60} характеризуется наличием поглощения в области спектра $\lambda < 700$ нм, которое усиливается при уменьшении длины волны [3].

На примере нанокompозитов Au- C_{60} [4] установлено, что поглощение в матрице C_{60} , в которую внедрены плазмонные

наночастицы Au с высокой концентрацией, приводит к ослаблению латеральных коллективных электродинамических взаимодействий между металлическими наночастицами, что проявляется в подавлении концентрационной зависимости спектрального положения максимума полосы ППРП. Отсутствие сдвига полосы ППРП имеет место и в теоретических расчетах оптических характеристик монослоев Au как в прозрачной, так и в поглощающей матрице при варьировании значений параметра перекрытия, выполненных с использованием модифицированного для поглощающих матриц интерференционного приближения статистической теории многократного рассеяния волн (МИП СТМРВ) [5].

Такие же тенденции прослеживаются и для изготовленных термическим испарением в вакууме композитов Cu-C₆₀, содержащих в своем составе наночастицы меди [6]. В системах Cu-воздух увеличение ППМ, сопровождающееся ростом концентрации наночастиц, приводит к длинноволновому сдвигу полосы ППРП (рис. 1а, кривая 1). В то же время для нанокompозитов Cu - C₆₀ с такими же изменениями ППМ концентрационного сдвига не наблюдается для достаточно большого диапазона изменений ППМ (рис. 1а, кривая 2). Отсутствует сдвиг полосы ППРП и в расчетах оптических характеристик монослоев Cu в поглощающей матрице при варьировании значений параметра перекрытия ($\eta=0.05-0.3$), выполненных с использованием МИП СТМРВ (рис. 1б). Сопоставление экспериментальных результатов с расчетами в этом случае также свидетельствует об ослаблении латеральных электродинамических взаимодействий между наночастицами Cu из-за наличия поглощения в матрице. Следует отметить, что использование МИП СТМРВ возможно для случаев, когда нанокompозит представляет собой плотноупакованный монослой плазмонных частиц, расположенных в матрице.

Наряду с индикатрисой рассеяния, способность плазмонных наночастиц к проявлению электродинамических взаимодействий зависит также от фактора эффективности ослабления ($Q_{осл}$). Наночастицы серебра характеризуются наиболее высокой среди благородных металлов величиной этого фактора [7]. Экспериментальные результаты для полученных термическим испа-

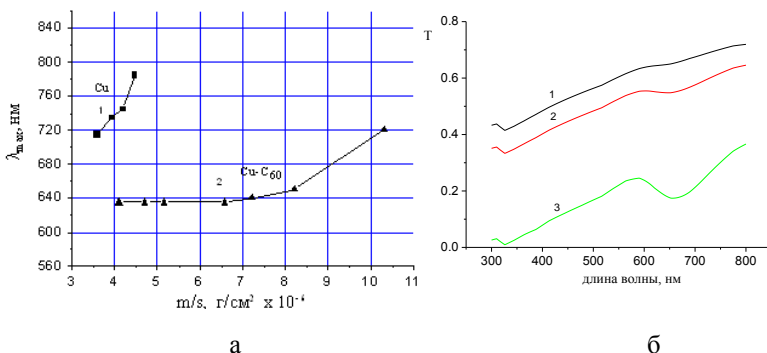


Рис. 1а. Зависимость длины волны максимума полосы ППРП от ППМ в наноструктурах Cu-воздух (1) и композитах Cu-C₆₀ (2). 1,2,3,4,5,6,7-(4.1;4.7;5.15;6.57;7.2;8.2;9.3) $\times 10^{-6} g/cm^2$ для Cu; (3.1;3.0;2.9;2.64;2.53;2.33;1.94) $\times 10^{-6} g/cm^2$ – для C₆₀.

Эффективная толщина нанокомпозитов Cu-C₆₀ составляет ~ 23 нм

Рис. 1б. Спектры пропускания монослоев из наночастиц меди в углероде, рассчитанные в МИП для различных значений параметра перекрытия. Cu: R=10 нм; $\eta = 0.05$ (1), 0.1 (2), 0.3 (3)

рением в вакууме плотноупакованных нанослоев Ag (островковых пленок) показывают, что увеличение ППМ приводит к сильному длинноволновому сдвигу максимума полосы ППРП (см. рис. 2). Как свидетельствуют АСМ-измерения, средние размеры частиц при этом увеличиваются от ~1-5 нм для диапазона изменений ППМ $\sim (1-2) \times 10^{-6} g/cm^2$ до ~12-15 нм для диапазона изменений ППМ $\sim (4-7.7) \times 10^{-6} g/cm^2$. Основной вклад в формирование полосы ППРП частиц Ag таких размеров вносит дипольная мода [1], а спектральный сдвиг полосы ППРП для плотноупакованных систем из таких “дипольных” частиц связан как с изменением размеров наночастиц, так и с проявлением электродинамических взаимодействий между наночастицами.

По аналогии с системами Au-C₆₀ и Cu-C₆₀, проводилось сопоставление величины концентрационного сдвига максимума полосы ППРП в нанокомпозитах Ag-C₆₀ и наноструктурах Ag-воздух при одинаковых изменениях ППМ. Установлено, что в представленных на рис. 3а спектрах пропускания образцов 1-6 с небольшими поверхностными плотностями Ag концентрационного сдвига вообще не наблюдается. Это же относится и к спек-

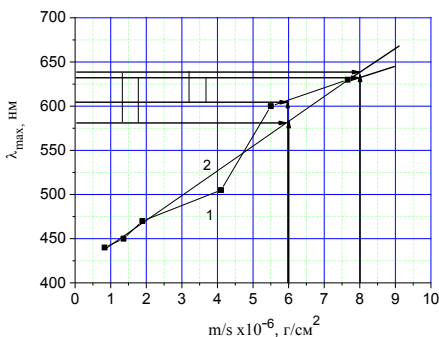
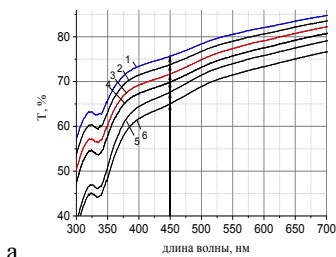


Рис. 2. Зависимость λ_{\max} полосы ППРП от ППМ в изготовленных наноструктурах Ag-воздух (1) и ее линейная экстраполяция (2) в область больших ППМ

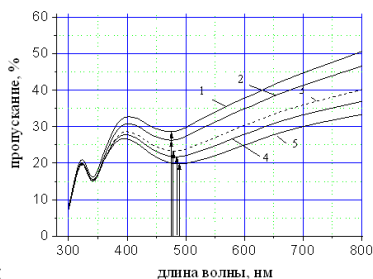
в области спектра 400-600 нм полоса ослабления формируется не только поглощением фуллерита C_{60} , но и ослаблением излу-

трам пропускания систем Ag - C_{60} с более высоким содержанием металла, представленным кривыми 1-2 на рис. 3б.

Содержание серебра в образцах 1-2 на рис. 3а соответствует практически пороговым нижним значениям, при которых становится возможным проявление полос ППРП в нанокompозитах Ag - C_{60} . В представленных на этом рисунке спектрах пропускания систем Ag- C_{60}



а



б

Рис. 3. Спектры пропускания нанокompозитов Ag- C_{60} с различными ППМ компонентами:

- а) Ag: (1-6) $\sim (0.85 - 1.9) \times 10^{-6} \text{ г/см}^2$; C_{60} : (1-6) $\sim (6.5 - 3.4) \times 10^{-7} \text{ г/см}^2$;
 б) Ag: (1-5) $-(6.0; 6.4; 7.0; 7.4; 8.0) \times 10^{-6} \text{ г/см}^2$; C_{60} : (1-5) $-2 \times 10^{-6} \text{ г/см}^2$

чения наночастицами Ag. Это видно из рис. 4, где представлены спектры пропускания наноструктуры C_{60} (кривая 1) и композита Ag- C_{60} (кривая 2) с одинаковыми поверхностными плотностями фуллерита. В коротковолновом диапазоне $\lambda < 400 \text{ нм}$ в системах Ag- C_{60} возрастает вклад в ослабление излучения рассеяния.

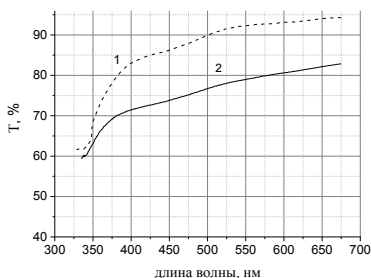


Рис.4. Спектры пропускания наноструктуры C_{60} (кривая 1) и композита $Ag-C_{60}$ (кривая 2) с одинаковыми поверхностными плотностями фуллерита. $C_{60} \sim 6.3 \times 10^{-7} \text{ г/см}^2$; ППМ $Ag \sim 1.2 \times 10^{-6} \text{ г/см}^2$

расположении данной частицы в матрице с $n_m = 2$, $k_m = 0$ (показатель преломления которой сопоставим с показателем преломления фуллерена C_{60} в видимом диапазоне [3]) он сдвигается в длинноволновую область до $\lambda \approx 468 \text{ нм}$. С учетом этого, анализируя и сравнивая рис. 2-4, можно отметить, что поглощение в матрице C_{60} приводит к подавлению длинноволнового концентрационного сдвига и в нанокompозитах $Ag - C_{60}$, что связано с ослаблением латеральных электродинамических взаимодействий между плотноупакованными металлическими наночастицами в таких системах. Увеличение поглощения матрицы приводит к тому, что, несмотря на сохранение ближней упорядоченности при плотной упаковке плазмонных наночастиц, количество рассеивателей, участвующих в изменении локального поля, уменьшается. Ослабевают и ближнеполевые взаимодействия между наночастицами. Следствием подавления коллективных латеральных электродинамических взаимодействий между металлическими наночастицами является уменьшение размера эффективного рассеивателя, формированием которого и объясняется длинноволновый концентрационный сдвиг полосы ППРП [4].

Выявленные закономерности следует учитывать при разработке новых видов гибридных функциональных оптоэлектрон-

Следует отметить, что величина показателя преломления окружающей среды (матрицы) существенно влияет на спектральное положение максимума полосы ППРП наночастиц Ag (как и частиц Au и Cu) из-за изменения частоты Фрелиха. В частности, расчеты с использованием теории Ми показывают, что максимум фактора эффективности $Q_{\text{осл}}$ находящейся в воздухе наночастицы серебра радиусом 5 нм приходится на $\lambda \approx 353 \text{ нм}$, а при

ных элементов и сенсоров, действие которых основано на использовании оптических свойств плазмонных наночастиц.

Литература

1. Борен, К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К.Борен, Д.М.Хафмен. - «Мир». 1986. - 660 с.
2. Zamkovets, A.D., Kachan S.M., Ponyavina A.N. Optical Properties of Thin-Film Metal-Dielectric Nanocomposites / A.D. Zamkovets, S.M. Kachan, A.N. Ponyavina //Physics and Chemistry of Solid State.2003. V.4, №4. P.628-632.
3. Макарова, Т.Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов/ Т.Л.Макарова // ФТП. - 2001. - Т.35, №. 3. - С.257-293.
4. Дынич, Р.А. Концентрационная зависимость полосы плазмонного поверхностного резонанса поглощения наноструктур золота в углеродсодержащих матрицах/ Р.А.Дынич, А.Д.Замковец, А.Н.Понявина, Э.М.Шпилевский// Известия НАНБ. Серия физ.-мат. наук. – 2019. - № 2. – С. 332-342.
5. Dynich, R.A. Extraordinary transmission of thin metal films doped with densely-packed dielectric nanospheres/ R. A. Dynich, A.N. Ponyavina // Phys., Chem. and Applic. of Nanostr. - 2013. - P. 102-104.
6. Dynich, R.A. Dependence of a surface plasmon resonance band on concentration of copper nanoparticles in transparent and carbon-bearing matrices/R.A.Dynich, A.D.Zamkovets, A.N.Ponyavina, E.M. Shpilevsky// Intern. Journ. of Nanoscience. – 2019. – Vol. 18, Nos. 3&4. – P. 1940029-(1-4).
7. Ponyavina, A.N. Plasmonic spectroscopy of densely packed and layered metallic nanostructures /A. Ponyavina, S. Kachan - Chapter in the book “Polarimetric Detection, Characterization, and Remote Sensing” Ed. By M.Mishchenko, Ya. Yatskiy, V.Rozenbush, G.Videen. Shpringer. – 2011. – P.383-408.