

СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМОННЫХ ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА И ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ

А. Д. Замковец ^{1*}, Е. А. Барбарчик ¹, А. Н. Понявина ¹, С. А. Тихомиров ¹,
Нгуен Тхань Бинь ², Фам Хонг Минь ²

УДК 535.37

¹ Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь; e-mail: a.zamkovets@dragon.bas-net.by

² Институт физики Вьетнамской академии наук и технологий, Конг Ви, Да Динь, Ханой, Вьетнам

(Поступила 28 июня 2023)

С использованием метода абсорбционной кинетической спектроскопии возбуждения-зондирования с фемтосекундным временным разрешением установлено, что присутствие плазмонных наночастиц серебра в гибридных тонкопленочных наноконкомпозитах Ag-CuPc приводит к существенному сокращению времени релаксации наведенного поглощения из возбужденного синглетного состояния органической пленки по сравнению с чистой пленкой фталоцианина меди (CuPc). Обнаруженный эффект связывается с ускорением интеркомбинационной конверсии в молекулах CuPc, находящихся в гибридном наноконкомпозите в неоднородном поле вблизи поверхности плазмонных наночастиц серебра. Продемонстрирована зависимость обнаруженных эффектов от толщины пленки CuPc в гибридных слоистых наноконкомпозитах (Ag-CuPc)ⁿAg.

Ключевые слова: наведенное поглощение, кинетика релаксации электронных возбуждений, наночастицы серебра, поверхностный плазмонный резонанс, органические полупроводники, гибридные структуры.

Based on the use of femtosecond time-resolved pump-probe spectroscopy, it has been found that the presence of plasmonic silver nanoparticles in a hybrid thin-film Ag-CuPc nanocomposites leads to a significant reduction in the relaxation time of induced absorption from an excited singlet state of the copper phthalocyanine film in compared with the pure film. The observed effect is associated with the intersystem crossing acceleration in CuPc molecules located in a nonuniform field near the surface of plasmonic silver nanoparticles in the hybrid nanocomposite. The dependence of the detected effects on the thickness of copper phthalocyanine layers in hybrid (Ag-CuPc)ⁿAg nanocomposites is demonstrated.

Keywords: induced absorption, relaxation kinetics of electronic excitations, silver nanoparticles, surface plasmon resonance, organic semiconductors, hybrid structures.

Введение. Знание спектрально-кинетических характеристик плазмонных наноконкомпозитов необходимо при разработке быстродействующих полностью оптических модуляторов и переключателей на основе таких структур [1, 2]. Ранее было показано [3], что варьирование конструктивных параметров плазмонных монослоев оказывает влияние на время релаксации наведенной оптической плотности при их возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами в полосе поверхностного плазмонного резонанса поглощения (ППРП). Установлено также, что изменение толщин l разделительных диэлектрических слоев в многослойной металл-диэлектрической системе обеспечивает возможность управления амплитудой наведенных изменений, тогда как времена релаксации определя-

SPECTRAL-KINETIC PROPERTIES OF PLASMON HYBRID NANOCOMPOSITES BASED ON COPPER PHTHALOCYANINE AND SILVER

A. D. Zamkovets ^{1*}, E. A. Barbarchik ¹, A. N. Ponyavina ¹, S. A. Tikhomirov ¹, Nguyen Thanh Binh ²,
Pham Hong Minh ² (¹ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Belarus; e-mail: a.zamkovets@dragon.bas-net.by; ² Institute of Physics, Vietnam Academy of Science
and Technology, Cong Vi, Da Dinh, Hanoi, Vietnam)

ются в основном конструктивными параметрами плазмонных монослоев и находятся в диапазоне $\sim 1.8\text{--}4.0$ пс [3, 4].

Для гибридных металл-полупроводниковых нанокмпозитов, содержащих монослои плазмонных наночастиц (НЧ) и нанометровые пленки органических и неорганических полупроводников, закономерности сверхбыстрой динамики электронных возбуждений существенно зависят от режима экситон-плазмонного взаимодействия в нанокмпозите [5—8]. В частности, в [8] установлено, что при возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами тонкой пленки фталоцианина меди (CuPc), граничащей с плотноупакованным монослоем НЧ серебра, быстрая компонента кинетики релаксации просветления в области полос поглощения CuPc коррелирует со временем релаксации наведенных изменений оптической плотности в полосе плазмонного резонанса. Это указывает на то, что имеет место плазмон-зависимая модификация спектрально-кинетических свойств тонкой органической пленки в присутствии плазмонных НЧ. В недавней работе [9] обнаружено влияние плазмонных НЧ на кинетику релаксации оптической плотности в полосе наведенного поглощения органической подсистемы, обусловленную интеркомбинационной конверсией. В данной статье рассмотрено влияние толщины органических слоев в многослойных гибридных композитах Ag-CuPc на кинетику наведенного поглощения в органической подсистеме.

Методика эксперимента. Экспериментальные образцы изготовлены последовательным термическим испарением в вакууме материалов Ag и CuPc на стеклянные и кварцевые подложки комнатной температуры. Давление остаточных газов $(2\text{--}4) \cdot 10^{-3}$ Па. Контроль толщин осаждаемых слоев осуществлялся кварцевым датчиком с резонансной частотой $f_g = 3400$ кГц, для которого минимально измеряемое изменение массы $\Delta m = 0.1$ мкг/см². Это обеспечивало чувствительность к приращению толщины осаждаемой пленки из серебра $1\text{--}2$ Å. Для CuPc точность определения толщины слоев ~ 1 нм. Стационарные спектральные характеристики экспериментальных образцов зарегистрированы на спектрофотометре Cary 500. Образцы представляют собой: 1 — планарные наноструктуры Ag (плотноупакованные монослои); 2 — нанометровые пленки CuPc толщинами 7, 20 и 40 нм (CuPc1, CuPc2, CuPc3 соответственно); 3 — многослойные системы (Ag-CuPc)ⁿAg ($n = 1, 2, 6$) с различающимися толщинами органических слоев.

Нестационарные спектры наведенного поглощения зарегистрированы с использованием фемтосекундного спектрометра [10], в основе которого — оригинальный генератор фемтосекундных импульсов на сапфире с титаном, накачиваемый импульсным лазером на Nd:ИАГ с пассивной синхронизацией мод, а также многопроходный усилитель. Измерения проведены с использованием методики возбуждение-зондирование. Возбуждение осуществлялось на длине волны 395 нм. Длительность импульса ~ 140 фс при энергии возбуждения ~ 5 мкДж. В качестве зондирующего излучения использован фемтосекундный суперконтинуум, генерируемый в кювете с водой при фокусировке излучения основной гармоники лазера на сапфире с титаном. Изменение оптической плотности рассчитано как $\Delta D(\lambda, t) = \lg(T_0/T)$, где $T = I_{\text{проб}}/I_{\text{оп}}$ и $T_0 = I_{\text{проб}}^0/I_{\text{оп}}^0$ — отношения интенсивностей пробного и опорного импульсов для фиксированных временных задержек. Опорный импульс проходит через кювету с исследуемым веществом до прихода импульса возбуждения. Пробный зондирующий импульс проходит через возбуждаемый объем с определенной задержкой относительно импульса возбуждения. Спектры обоих импульсов для каждой лазерной вспышки в области 400—750 нм регистрировались системой на основе полихроматора и ПЗС-матрицы с последующей обработкой данных микропроцессором. Стандартная статистика накопления — 150 лазерных вспышек на одну временную задержку.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, а (кривая 1) приведена спектральная зависимость оптической плотности пленки CuPc2. Пленка имеет полосы поглощения в УФ-диапазоне и при $\lambda = 600\text{--}700$ нм, связанные с электронными переходами (Соре и Q-полосы [11]). Q-Полоса состоит из двух компонент с максимумами $\lambda_{\text{макс}} \sim 620$ и 700 нм. Более интенсивна компонента с $\lambda_{\text{макс}} \sim 620$ нм. Для слоя серебра с поверхностной плотностью металла $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ г/см² в области $\sim 400\text{--}550$ нм наблюдается полоса ППП с максимумом $\lambda \sim 490$ нм (кривая 2). Из анализа АСМ-изображений поверхности данного слоя установлено, что это монослой НЧ со средним размером $d_{\text{ср}} \sim 5$ нм и плотностью упаковки, соответствующей параметру перекрытия $\eta \sim 0.5$, представляющему собой отношение площади подложки, занятой частицами, к общей площади подложки. Для гибридного композита Ag-CuPc2-Ag, в котором органическая пленка расположена между двумя монослоями Ag с указанными выше конструктивными параметрами, спектральная характеристика представлена кривой 3. Из рис. 1, а видно, что оптическая плотность гибридного композита Ag-CuPc2-Ag в области 600—700 нм превышает результат сложения оптических плотностей компонентов. Это связано с влиянием локального поля

вблизи поверхности плазмонных НЧ в монослоях серебра, прилегающих к органической пленке, приводящим к увеличению поглощения данной пленки [12, 13].

На рис. 1, б показаны стационарные спектральные зависимости оптической плотности изготовленных термическим испарением в вакууме гибридных нанокомпозитов $(\text{Ag-CuPc2})^2\text{Ag}$ и $(\text{Ag-CuPc1})^6\text{Ag}$, для которых суммарная толщина органической подсистемы ≈ 40 нм, при этом толщина каждого слоя ≈ 20 и 7 нм, а также пленки CuPc3 толщиной ≈ 40 нм. Средние размеры НЧ серебра в обоих композитах ~ 5 нм, плотность их упаковки в монослое близка к параметру перекрытия $\eta \sim 0.5$. Схематическое изображение данных гибридных композитов с одинаковыми суммарными толщинами органической подсистемы CuPc показано на рис. 1, з, д.

Присутствие НЧ серебра в гибридных нанокомпозитах $(\text{Ag-CuPc2})^2\text{Ag}$ и $(\text{Ag-CuPc1})^6\text{Ag}$ приводит к увеличению оптической плотности в области полос поглощения CuPc вследствие ближнепольных эффектов. На рис. 1, в приведены зависимости, полученные в результате вычитания из исходных спектров композитов спектров монослоев Ag (трех и семи). Предполагается, что морфологические параметры монослоя Ag , осажденного на подложку из стекла или кварца при комнатной температуре, достаточно близки к параметрам монослоя Ag с такой же поверхностной плотностью, сформированного на пленке CuPc в композите. Результаты обработки четко показывают эффект усиления оптической плотности в спектрах поглощения органической подсистемы за счет усиления локального поля вблизи поверхности плазмонных НЧ. Видно, что в большей степени оптическая плотность в области полос электронного поглощения CuPc увеличивается в композите $(\text{Ag-CuPc1})^6\text{Ag}$. Это связано с сопоставимостью размеров НЧ серебра и толщин слоев органического материала в данном композите, вследствие чего практически весь объем органической пленки попадает в область усиления неоднородного локального поля НЧ серебра (органические молекулы находятся на минимальных средних расстояниях от поверхности НЧ).

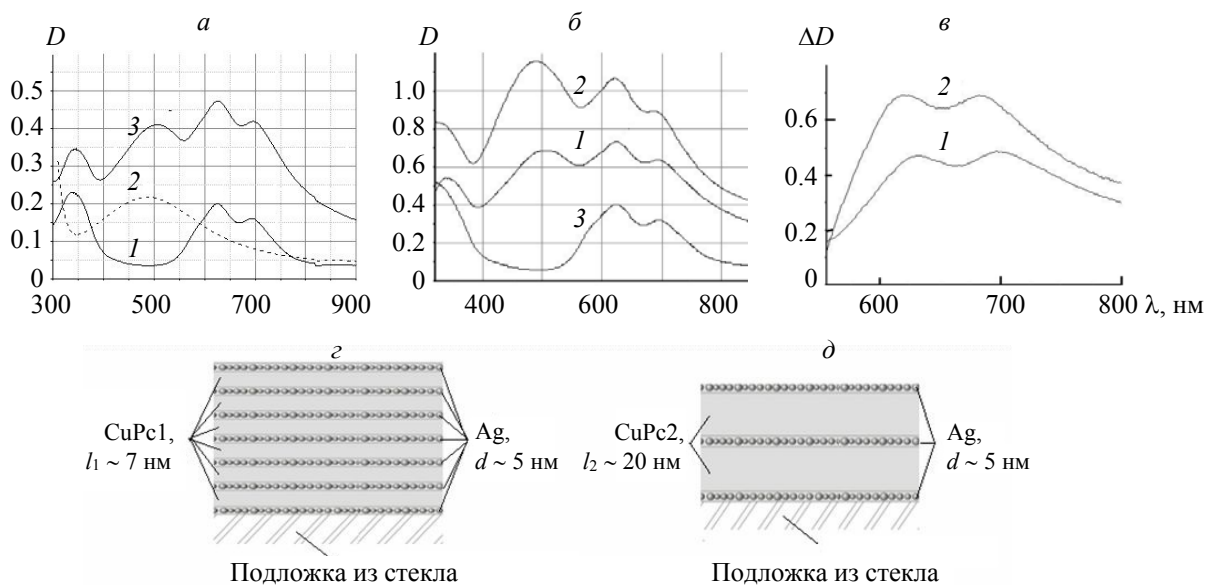


Рис. 1. Спектральные зависимости оптической плотности: а — пленки CuPc2 (1), монослоя Ag (2) и гибридного нанокомпозита Ag-CuPc2-Ag (3); б — гибридных структур $(\text{Ag-CuPc2})^2\text{Ag}$ (1), $(\text{Ag-CuPc1})^6\text{Ag}$ (2) и пленки CuPc3 (3); в — разность оптических плотностей композитов и плазмонных подсистем $(\text{Ag-CuPc2})^2\text{Ag}$ и 3Ag (1); $(\text{Ag-CuPc1})^6\text{Ag}$ и 7Ag (2); схематическое изображение гибридных нанокомпозитов $(\text{Ag-CuPc1})^6\text{Ag}$ (з) и $(\text{Ag-CuPc2})^2\text{Ag}$ (д) с одинаковыми суммарными толщинами органической подсистемы

С увеличением расстояния от поверхности плазмонной НЧ интенсивность локального поля быстро убывает. На рис. 2 представлены рассчитанные с использованием теории Ми полный фактор эффективности рассеяния в ближней зоне и фактор для радиальной составляющей как функции расстояния от центра сферической НЧ серебра диаметром 5 нм, размещенной в CuPc . Расчеты выполнены с учетом внутренних размерных эффектов для НЧ серебра в приближении ограничения длины

свободного пробега электронов проводимости [15], оптические постоянные серебра взяты из [16]. Как следует из рис. 2, в диапазоне ≈ 525 —600 нм еще достигается весьма значительное усиление локального поля. Отметим, что расчеты проводились для отдельной НЧ серебра, характеризующейся полосой локализованного ППРП. В нашем случае слои являются плотноупакованными и характеризуются полосой коллективного ППРП, максимум которой сдвинут в длинноволновую область относительно полосы локализованного ППРП. Поэтому реальные значения фактора ближнепольного рассеяния более высокие.

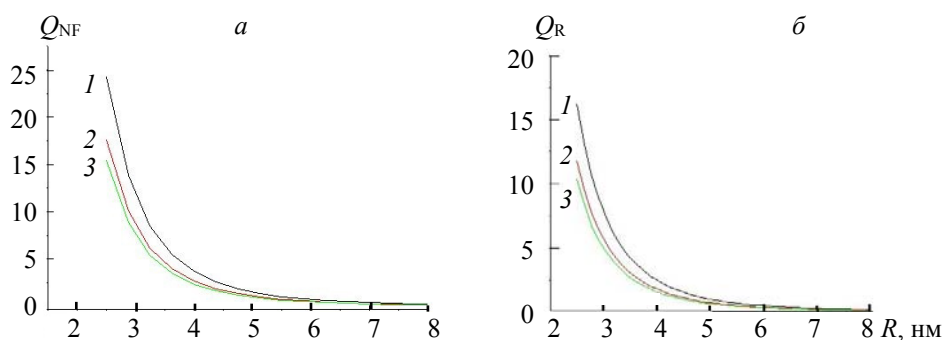


Рис. 2. Полный фактор эффективности рассеяния в ближней зоне (а) и фактор для радиальной составляющей (б) как функции расстояния от центра сферической частицы серебра диаметром 5 нм, размещенной в CuPc; $\lambda = 525$ (1), 550 (2) и 600 нм (3)

На рис. 3, а представлены дифференциальные спектры поглощения пленки CuPc2, полученные при различных временах задержки. В видимом диапазоне полосы наведенного просветления и поглощения слабо выражены, поскольку возбуждение ведется на $\lambda = 395$ нм вне основных полос поглощения CuPc и концентрация возбуждаемых носителей заряда вследствие этого невелика. Оптический отклик тонкой пленки на возбуждение фемтосекундными лазерными импульсами с энергией ~ 5 мкДж в значительной степени маскируется шумами. Вместе с тем можно оценить время релаксации наведенных изменений в области полосы наведенного $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения, анализируя кинетику релаксации. Такая оценка показывает (рис. 3, б, кривая 1), что амплитуда наведенного поглощения на $\lambda = 525$ нм уменьшается в e раз за ~ 50 —60 пс. Это время характеризует уменьшение заселенности возбужденного синглетного состояния за счет быстрой интеркомбинационной конверсии, которая у CuPc является основным каналом дезактивации возбужденных синглетных состояний [14]. Подобная ситуация характерна для всей области положительных значений нестационарного поглощения пленки CuPc, соответствующего поглощению из возбужденного синглетного состояния, что видно из сопоставления кривых 1 и 2 на рис. 3, б, и объясняется, как указано выше, наличием одного преобладающего канала релаксации возбужденного синглетного состояния — интеркомбинационной конверсии.

На рис. 4, а представлены дифференциальные спектры поглощения наноконкомпозита Ag-CuPc2-Ag, полученные при различных временах задержки. Стационарный спектр данной системы приведен на рис. 1, а (кривая 3). Воздействие возбуждающего лазерного импульса на плазмонную подсистему гибридного металлоорганического композита приводит к уменьшению интенсивности и уширению полосы ППРП. В нестационарных спектрах это проявляется как наведенное просветление в спектральной области вблизи максимума полосы ППРП и наведенное поглощение на ее длинноволновом крыле. Этот обратимый эффект обусловлен быстрым разогревом электронного газа в металлических НЧ в результате воздействия возбуждающего фемтосекундного импульса. Термализация осуществляется главным образом за счет взаимодействия горячих электронов с поверхностью НЧ и решеткой за единицы пикосекунд. Далее избыточная энергия передается матрице. Полоса наведенного поглощения CuPc в гибридной структуре с максимумом при ≈ 525 —530 нм перекрывается краем полосы просветления ППРП. По этой причине кинетика в области указанных длин волн имеет сложную форму и на временах в несколько пикосекунд определяется в основном релаксацией более сильной полосы просветления ППРП. При более длинных временных задержках регистрируется уже чистое затухание полосы наведенного поглощения CuPc, которое связываем с интеркомбинационной конверсией [14].

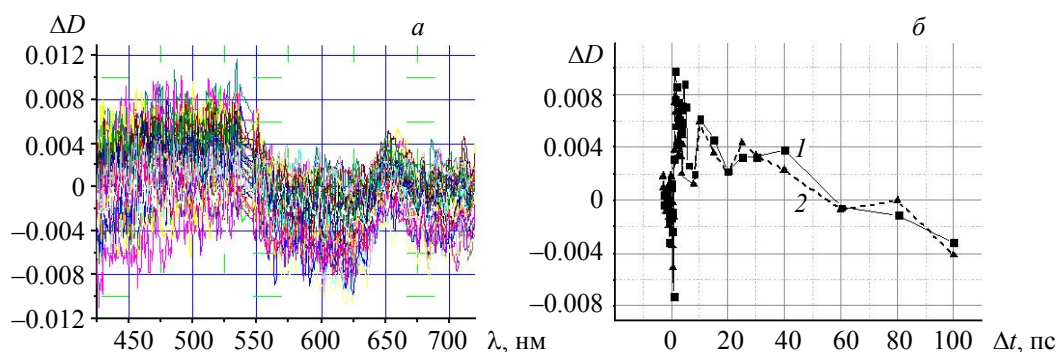


Рис. 3. Дифференциальные спектры поглощения (а) и кинетика наведенной оптической плотности на $\lambda = 525$ (1) и 540 нм (2) (б) для пленки CuPc2

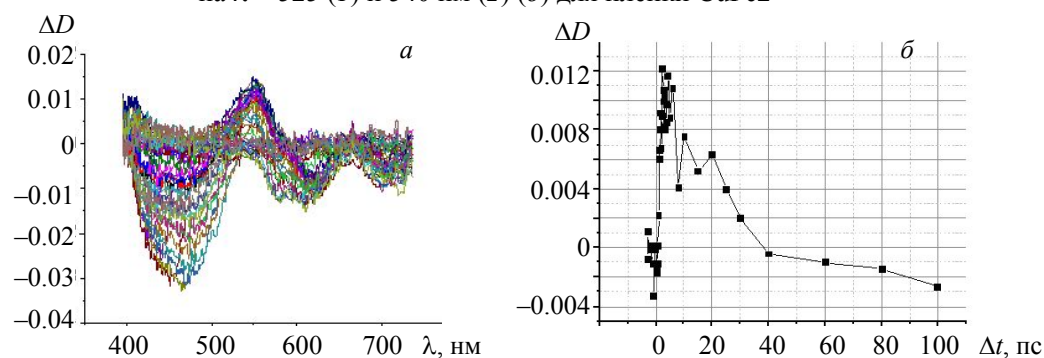


Рис. 4. Дифференциальные спектры поглощения (а) и кинетика наведенной оптической плотности на $\lambda = 540$ нм (б) для композита Ag-CuPc2-Ag

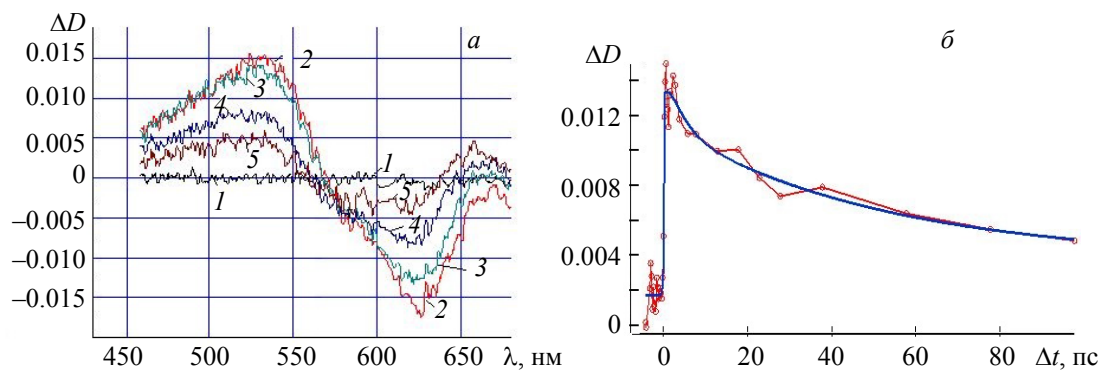


Рис. 5. Дифференциальные спектры поглощения (а) и кинетика наведенной оптической плотности на $\lambda = 525$ нм (б) для пленки CuPc3; $\Delta t = -2.0$ (1), 0.4 (2), 8.0 (3), 30.0 (4) и 100.0 пс (5)

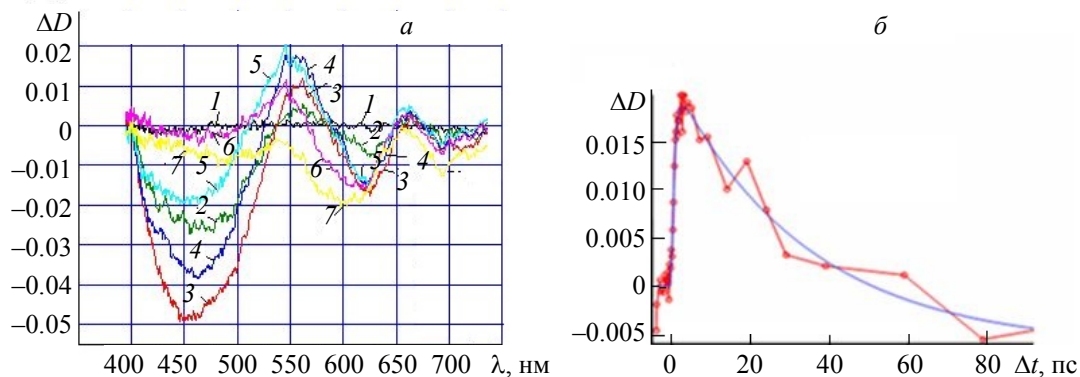


Рис. 6. Дифференциальные спектры композита $(\text{Ag-CuPc2})_2\text{Ag}$ (а) и кинетика его нестационарного поглощения на $\lambda = 540$ нм (б); $\Delta t = -2.0$ (1), 0 (2), 0.4 (3), 1.0 (4), 2.6 (5), 25.0 (6) и 80.0 пс (7)

Для композита Ag-CuPc2-Ag, в котором органическая пленка расположена между двумя плотно упакованными монослоями НЧ Ag, время релаксации в полосе наведенного поглощения на $\lambda = 540$ нм составляет ~ 35 пс (рис. 4, б). Таким образом, присутствие плазмонных НЧ в композите Ag-CuPc2-Ag приводит к сокращению времени релаксации наведенного поглощения, отражающей уменьшение заселенности возбужденного синглетного состояния за счет быстрой интеркомбинационной конверсии.

На рис. 5, а приведены нестационарные спектры поглощения пленки CuPc3 толщиной ~ 40 нм, зарегистрированные при разных временах задержки. Увеличение толщины пленки приводит к большей выраженности полос наведенного просветления (в области 550—750 нм) и полосы наведенного поглощения (в области 470—550 нм). Основной вклад в кинетику релаксации полосы наведенного поглощения на $\lambda = 525$ нм вносит экспонента с временем затухания ~ 50 пс (рис. 5, б).

В нестационарных спектрах поглощения гибридного нанокompозита (Ag-CuPc2)²Ag при разных временах задержки (рис. 6, а), как и для ранее рассмотренной системы Ag-CuPc2-Ag, полоса наведенного поглощения CuPc с максимумом при 525—530 нм перекрывается краем полосы просветления ППРП. По этой причине кинетика в области этих длин волн на временах в несколько пикосекунд определяется в основном релаксацией более сильной полосы просветления ППРП. На более длинных временных задержках регистрируется уже чистое затухание полосы наведенного поглощения CuPc, которое связываем с быстрой интеркомбинационной конверсией [14].

Для структуры (Ag-CuPc2)²Ag фитирование дает на $\lambda = 540$ нм постоянную затухания ~ 35 пс (рис. 6, б), что короче аналогичного времени (~ 50 пс) для чистой пленки CuPc толщиной ~ 40 нм. На рис. 7, а приведены спектры нестационарного поглощения пленки CuPc3 и композита (Ag-CuPc1)⁶Ag с разделительными слоями ≈ 7 нм при времени задержки $\Delta t = 0.4$ пс, когда амплитуда наведенных изменений в пленке CuPc максимальна. Для гибридной структуры (Ag-CuPc1)⁶Ag постоянная затухания в этой области становится еще более короткой ~ 15 пс (рис. 7, б). Для данного композита также достигается более высокая оптическая плотность в области электронных полос поглощения органической подсистемы в стационарном спектре за счет эффектов ближнего поля (рис. 1, в). В [17] отмечалось, что близкое расположение плазмонных НЧ может влиять на радиационную и нерadiационную ширину спектральных линий органической компоненты структуры, а значит, и на вероятности излучательных и безызлучательных переходов.

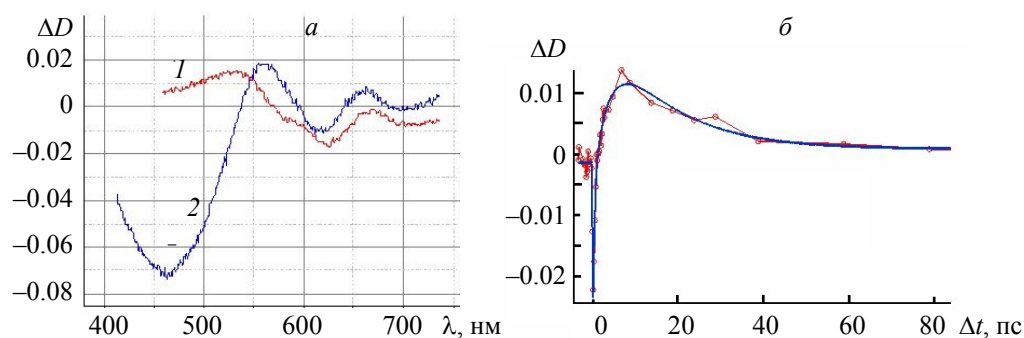


Рис. 7. Спектры нестационарного поглощения пленки CuPc3 (1) и композита (Ag-CuPc1)⁶Ag (2) при $\Delta t = 0.4$ пс (а), кинетика нестационарного поглощения нанокompозита (Ag-CuPc1)⁶Ag (б) на $\lambda = 525$ нм

Уменьшение для гибридного композита времени релаксации в спектральной области наведенного синглет-синглетного поглощения CuPc свидетельствует о том, что наличие плазмонных НЧ в композите ускоряет переход органических молекул в триплетное состояние. Можно предположить, что для исследуемых образцов сокращение времени интеркомбинационной конверсии вызвано, как и в рассмотренном случае [17], возникновением неоднородного локального поля вблизи поверхности плазмонных НЧ, интенсивность которого зависит от топологии гибридного композита.

Заключение. Методом абсорбционной спектроскопии возбуждения-зондирования с фемтосекундным временным разрешением исследованы спектрально-кинетические характеристики изготовленных термическим испарением в вакууме гибридных слоистых нанокompозитов (Ag-CuPc)ⁿAg ($n = 1, 2, 6$). Установлено, что в многослойных композитах (Ag-CuPc2)²Ag и (Ag-CuPc1)⁶Ag, в каж-

дом из которых суммарные толщины пленок фталоцианина меди 40 нм, в области 525—540 нм регистрируется затухание полосы наведенного $S_1 \rightarrow S_n$ -поглощения CuPc с характеристическими временами ~35 и ~15 пс. Эти времена меньше аналогичного времени (~50 пс) для чистой пленки фталоцианина меди толщиной 40 нм, которое связываем с процессом интерконверсии в органической пленке. Время интеркомбинационной конверсии в изученных гибридных композитах, содержащих монослои плазмонных наночастиц, сокращается за счет увеличения интенсивности действующего на органическую подсистему композита неоднородного локального поля вблизи поверхности плазмонных наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф20ЕА-006) и БАНТ (грант QTRU05.02/21-23).

- [1] C. Haffner, W. Heni, Y. Fedoryshyn, J. Niegemann, A. Melikyan, D. L. Elder, B. Baeuerle, Y. Salamin, A. Josten, U. Koch, C. Hoessbacher, F. Ducry, L. Juchli, A. Emboras, D. Hillerkuss, M. Kohl, L. R. Dalton, C. Hafner, J. Leuthold. *Nature Photon.*, **9** (2015) 525—528
- [2] M. Ayata, Y. Fedoryshyn, W. Heni, B. Baeuerle, A. Josten, M. Zahner, U. Koch, Y. Salamin, C. Hoessbacher, C. Haffner, D. L. Elder, L. R. Dalton, J. Leuthold. *Science*, **358**, N 6363 (2017) 630—632
- [3] О. В. Буганов, А. Д. Замковец, А. Н. Понявина, С. А. Тихомиров, Л. В. Баран. *Журн. прикл. спектр.*, **78**, № 5 (2011) 735—741 [O. V. Bouganov, A. D. Zamkovets, A. N. Ponyavina, S. A. Tikhomirov, L. V. Baran. *J. Appl. Spectr.*, **78** (2011) 686—691]
- [4] О. В. Буганов, А. Д. Замковец, А. Н. Понявина, С. А. Тихомиров, Фам Хон Мынь, Нгуен Тан Бынь, Нгуен Дай Хунг. *Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук*, № 2 (2017) 82—90
- [5] Т. М. Чмерева, М. Г. Кучеренко, Д. А. Кислов, В. М. Налбандян. *Опт. и спектр.*, **125**, № 5 (2018) 670—676
- [6] Ю. В. Владимирова, В. Н. Задков. *УФН*, **192**, № 3 (2022) 767—793
- [7] Weijie Zhao, Shunfeng Wang, Bo Liu, Ivan Verzhbitskiy, Shisheng Li, Francesco Giustiniano, Daichi Kozawa, Kian Ping Loh, Kazunari Matsuda, Koichi Okamoto, Rupert F. Oulton. *Adv Mater.*, **28** (2016) 2709—2715
- [8] О. В. Буганов, А. Д. Замковец, А. Н. Понявина, С. А. Тихомиров. *Журн. прикл. спектр.*, **81**, № 1 (2014) 93—98 [O. V. Bouganov, A. D. Zamkovets, A. N. Ponyavina, S. A. Tikhomirov. *J. Appl. Spectr.*, **81** (2014) 92—97]
- [9] Е. А. Барбарчик, О. В. Буганов, А. Д. Замковец, С. А. Тихомиров, Фан Вьет Тип, Фам Хон Мынь. *Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук*, № 4 (2020) 470—479
- [10] V. I. Stsiapura, S. A. Kurhuzenkau, V. A. Kuzmitsky, O. V. Bouganov, S. A. Tikhomirov. *J. Phys. Chem. A*, **120**, N 28 (2016) 5481—5496
- [11] C. C. Leznoff, A. B. P. Lever. *Phthalocyanines: Properties and Applications*, **4**, New York, VCH (1996)
- [12] U. Kreibig, M. Volmer. *Optical Properties of Metal Clusters*, Berlin, Springer (1995)
- [13] Р. А. Дынич, А. Н. Понявина. *Журн. прикл. спектр.*, **75**, № 6 (2008) 831—837 [R. A. Dynich, A. N. Ponyavina. *J. Appl. Spectr.*, **75** (2008) 862—868]
- [14] N. N. Sergeeva, M. O. Senge. In: *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Eds. A. Griesbeck, M. Oelgemoeller, F. Ghetti, Boca Raton, CRC Press (2012) 831—879
- [15] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, M. Vollmer. *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 18178—18188
- [16] P. Johnson, R. Christy. *Phys. Rev. B*, **6** (1972) 4370—4379
- [17] Д. В. Гузатов. *ЖЭТФ*, **149**, № 4 (2016) 737—749