

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И БЛИЖНЕПОЛЕВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАССЕЯНИЯ ДВУХСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ В ПОГЛОЩАЮЩИХ МАТРИЦАХ

Р. А. Дынич*, А. Н. Понявина

УДК 53.343

Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: radynich@gmail.com

(Поступила 22 мая 2023)

Теоретически изучено влияние структуры, размеров и состава двухслойных наночастиц с серебряной нанооболочкой при их размещении во фталоцианине меди на суммарный оптический отклик гибридного наноматериала. С применением расширенной теории Ми, учитывающей поглощение матрицы и внутренние размерные эффекты, исследованы характеристики полосы поверхностного плазмонного резонанса поглощения (ППРП) и ближнеполевого рассеяния для двухслойных плазмонных наносфер. Показано, что за счет изменения показателя преломления и объемной доли диэлектрического ядра в наночастицах с металлической нанооболочкой может осуществляться “подстройка” полосы ППРП к полосам экситонного поглощения органического компонента. В режиме сильной связи в видимой области спектра наблюдаются два приблизительно равных по интенсивности спектральных пика ослабления, чувствительных к изменению оптико-геометрических параметров системы. Полученные результаты могут быть использованы при разработке наноструктурных функциональных элементов нанопотоники, фотовольтаики, сенсорики.

Ключевые слова: металлосодержащие двухслойные наночастицы, поглощающая матрица, гибридная наноструктура, поверхностный плазмонный резонанс поглощения, характеристики рассеяния в ближней и дальней зонах.

Influence of the structure, sizes and composition of two-layered nanoparticles with a silver nanoshell locating into a copper phthalocyanine films on the summary optical response of hybrid nanomaterial was studied theoretically. Investigation of the surface plasmon resonance absorption (SPRA) band and near-field scattering characteristics of two-layered plasmonic nanospheres was made with the use of the Mie theory taking into account matrix absorption and internal size effects. It was shown that the SPRA band tuning to the exciton absorption bands of the organic matrix may be made by the fitting of reflection index and volume fraction of a dielectric core into metal nanoshells. In visible spectral range the existence of two attenuation peaks with comparable intensities which are sensitive to the changing of optico-geometrics system parameters was established when the strong coupling regime is realized. The results obtained may be used at the development of nanostructured functional elements of nanophotonics, photovoltaics and sensing.

Keywords: metalline two-layered nanoparticles, absorbing matrix, hybrid nanostructure, surface plasmon resonance of absorption, characteristics of scattering at near and far zones.

Введение. Плазмонные наноматериалы, содержащие наночастицы (НЧ) благородных металлов, известны благодаря их уникальным и важным свойствам, связанным с наличием полос поверхностного плазмонного резонанса поглощения (ППРП) в видимой области спектра и существенным усилением локальных полей вблизи поверхности металлических НЧ (“горячие пятна”) [1]. Авангардные разработки современной плазмоники и нанопотоники проводятся в области гибридных наноструктур, включающих в себя плазмонные НЧ и неметаллические активные структурные компоненты

SPECTRAL AND NEAR-FIELDS SCATTERING CHARACTERISTICS OF TWO-LAYERED METALLINE NANOPARTICLES INTO ABSORBING MATRIXES

R. A. Dynich*, A. N. Ponyavina (B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: radynich@gmail.com)

и обладающие свойствами, которые отсутствуют у отдельных компонентов, входящих в состав гибрида [2]. Создание гибридных металл-полупроводниковых наноматериалов открывает возможности одновременного управления распространением фотонов и электронов, изменения в широких пределах как оптических, так и электрофизических свойств наноматериалов [3]. Функциональные особенности и уникальные свойства гибридных металл-полупроводниковых материалов представляют интерес для решения задач катализа и фотокатализа, при разработке сверхчувствительных датчиков, биологических сенсоров, а также для создания оптических меток и многофункциональных диагностических наноплатформ, гибридных наноантенн [4—7]. Допирование плазмонными НЧ повышает КПД активных элементов для фотовольтаики, улучшает характеристики поляризаторов на основе органических пленок [8—10].

Важную роль в формировании оптического отклика гибридных наноструктур, содержащих плазмонные и полупроводниковые компоненты, играют ближнеполевые плазмон-электронные/экситонные (ПЭ) взаимодействия [11]. В зависимости от морфологических характеристик нанокомпозиата, влияющих на степень спектрального перекрытия полос ППРП металлических НЧ и полос поглощения неметаллического компонента, могут реализовываться режимы слабой и сильной ПЭ-связи [12].

Для создания гибридных структур, содержащих плазмонные НЧ и полупроводниковые структурные элементы, разработаны различные методы синтеза, позволяющие создавать гибридные наноматериалы разной морфологии: со структурами типа ядро-оболочка, с внедренными металлическими НЧ, с металлическими НЧ на поверхности тонких полупроводниковых пленок [13, 14].

Большой интерес представляют гибридные нанокомпозиаты с матрицей из органических полупроводников, в которую внедрены двухслойные НЧ с диэлектрическим ядром и металлической оболочкой. Спектры поглощения таких двухслойных НЧ, получивших название “нанооболочек” и отличающихся наличием двух ограничивающих металл поверхностей, характеризуются двумя разнесенными по спектру ППРП [15]. Исследование нанооболочек, размещенных в диэлектрических прозрачных матрицах, показало, что варьирование показателя преломления диэлектрического ядра и толщины металлической нанооболочки позволяет эффективно управлять спектральным положением и интенсивностью этих ППРП [16].

Цель настоящей работы — изучение особенностей ППРП и ближнеполевых характеристик рассеяния нанооболочек, размещенных в матрицах органических полупроводников, а также определение возможностей регулирования режима ПЭ-взаимодействий за счет целенаправленного выбора оптико-геометрических параметров нанооболочек. Численное моделирование с применением расширенной теории Ми, учитывающей поглощение матрицы и внутренние размерные эффекты, проводилось для НЧ с серебряной нанооболочкой, размещенных во фталоцианине меди (CuPc).

Метод расчета. Схематическое изображение рассматриваемых гибридных НЧ со структурой диэлектрическое ядро—металлическая оболочка приведено на рис. 1. Центр сферически симметричной НЧ совпадает с центром прямоугольной декартовой системы координат. Падающая плоская монохроматическая волна поляризована вдоль оси x ($E_{in}||0x$) и распространяется в направлении оси z ($k_0||0z$). Поскольку среда поглощающая, то при распространении волны в ней амплитуда напряженности электрического поля уменьшается. Амплитуду напряженности электрического поля в плоскости xOy обозначим E_0 .

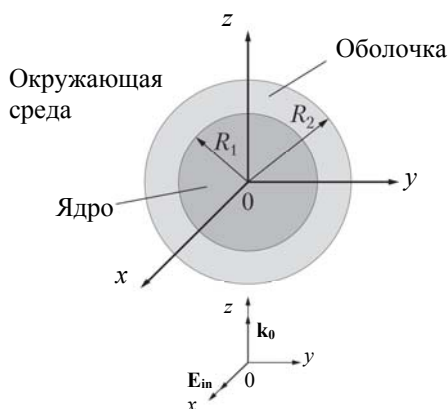


Рис. 1. Схематическое изображение двухслойной сферической частицы

Моделирование спектральных и ближнеполевых характеристик рассеяния таких двухслойных плазмонных НЧ, помещенных в поглощающие органические полупроводниковые матрицы, проведено с применением расширенной теории Ми [17—26]. При численных расчетах фактора эффективности ослабления Q_{ext} использовано выражение [25, 26]:

$$Q_{\text{ext}} = \frac{4\kappa_m^2}{n_m[1 + e^{\beta}(\beta - 1)]} \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{\kappa_m - in_m} \sum_{n=1}^{\infty} \left[(2n+1) \left(\psi_n^* \psi_n' - \psi_n \psi_n'^* + b_n \psi_n^* \xi_n + b_n^* \psi_n \xi_n^* - a_n \psi_n^* \xi_n' - a_n^* \psi_n' \xi_n^* \right) \right] \right\}, \quad (1)$$

где n_m и κ_m — действительная и мнимая части комплексного показателя преломления матрицы; $\beta = 4\pi R_2 \kappa_m / \lambda_0$, λ_0 — длина волны падающего излучения; R_1 и R_2 — радиус ядра и внешний радиус двухслойной частицы; a_n , b_n — коэффициенты Ми, зависящие от оптических постоянных ядра (n_1 и κ_1), оболочки (n_2 и κ_2) и матрицы, а также от дифракционных параметров ядра и оболочки $\rho_{1(2)} = 2\pi R_{1(2)} / \lambda$; ψ_n , ξ_n , ψ_n' , ξ_n' — функции Риккати—Бесселя и их производные; h_n — сферическая функция Ганкеля первого рода порядка n ; * означает комплексное сопряжение.

Для оценки ближнеполевых эффектов используем фактор эффективности рассеяния в ближней зоне Q_{NF} [27], который характеризует увеличение интенсивности поля на поверхности сферы радиуса R_s при введении НЧ в центр этой сферы. В случае сферической НЧ, находящейся в поглощающей среде, на основе классических формул для характеристик рассеянного поля в ближней зоне [28] для расчета Q_{NF} получаем [26, 29]:

$$Q_{\text{NF}} = \frac{(4\pi \kappa_m R_s)^2}{\lambda_0^2 [1 + e^{\beta}(\beta - 1)]} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ |a_n|^2 \left[(n+1) |h_{n-1}|^2 + n |h_{n+1}|^2 \right] + (2n+1) |b_n|^2 |h_n|^2 \right\}. \quad (2)$$

В случае металлосодержащих НЧ и нанооболочек, размеры которых сопоставимы с длиной свободного пробега электронов в соответствующем массивном материале, входящие в (1) и (2) оптические постоянные металлической компоненты являются размерно-зависимыми. Связанные с этим эффекты часто называют внутренними размерными эффектами [1, 30]. Учет этих эффектов для благородных металлов может быть проведен в приближении ограничения длины свободного пробега электронов проводимости (ОДСПЭП) [30]. Суть приближения состоит в предположении, что диэлектрическая проницаемость соответствующего массивного металлического материала описывается моделью Друде, а столкновение свободных электронов с поверхностью металлической части НЧ становится дополнительным источником потерь их энергии. Вследствие этого размерно-зависимая константа затухания для металлосодержащей НЧ задается выражением:

$$\gamma_{\text{NP}} = \gamma_0 + v_F / L, \quad (3)$$

где γ_0 — константа затухания для массивного образца; v_F — скорость Ферми; L — усредненная длина пути электрона в частице, определяемая столкновениями с граничными поверхностями металла. При диффузном рассеянии электронов на поверхности сферической однородной металлической НЧ $L = R_{\text{NP}}$. Дополнительные потери энергии свободных электронов тем больше, чем меньше размер НЧ по сравнению с длиной свободного пробега электронов. Диэлектрическая проницаемость, связанная со вкладом свободных электронов, определяется выражением:

$$\varepsilon_{\text{NP}}(\omega, R_{\text{NP}}) = 1 - \omega_p^2 / (\omega^2 + i\gamma_{\text{NP}}\omega),$$

где $\omega_p^2 = N_0 e^2 / m_e \varepsilon_0$; ω_p — плазменная частота массивного металла; N_0 — плотность свободных электронов; e и m_e — заряд и масса электрона. Общая схема расчета размерно-зависимой диэлектрической проницаемости в рамках баллистической теории в приближении ОДСПЭП для однородных сферических НЧ описана в [31]. Эта модель успешно используется при расчете спектров Q_{ext} , Q_{sca} , Q_{abs} для сферических НЧ Ag, Au, Cu, окруженных непоглощающей средой (см., например, [31—33]). Влияние внутренних размерных эффектов на характеристики ППРП и ближнеполевого рассеяния сферических НЧ Ag, размещенных в поглощающих матрицах, проанализировано в [29].

Модификация модели Крейбига для металлических нанооболочек, нанесенных на сферическое ядро из другого материала, предложена в [15], где эффективная длина свободного пробега электрона:

$$L(R_2, a) = R_2 \left[\frac{1}{1+a^2} - \frac{a}{2} - \frac{1}{4} \frac{(1-a^2)}{(1+a^2)} (1-a) \ln \frac{(1-a)}{(1+a)} \right]. \quad (4)$$

Здесь $a = R_1/R_2$ и $0 < a < 1$. При $R_1 \rightarrow 0$ (4) переходит в полученное в [30] для металлической однородной сферы выражение $L = R_2$.

Предложенная модель [15] для учета внутренних размерных эффектов в металлической оболочке успешно использована при расчете характеристик рассеяния и поглощения металлосодержащих нанооболочек, находящихся в непоглощающих матрицах [34, 35]. Применение этого подхода к нанооболочкам из серебра проиллюстрировано на рис. 2. Использованы оптические постоянные массива серебра [36] и $\omega_p = 1.38 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$, $\gamma_0 = 2.73 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $v_F = 1.4 \cdot 10^6 \text{ м/с}$ [1, 28, 31]. Показано, что учет внутренних размерных эффектов как для сплошных наносфер серебра, так и для серебряных нанооболочек, наиболее сильно отражается на действительной части комплексного показателя преломления серебра, приводя к ее увеличению в области 300—800 нм. Как видно из рис. 2, *а*, уменьшение радиуса сплошных НЧ серебра от 20 до 10 нм приводит к двукратному увеличению отклонения показателя преломления однородной серебряной наносферы от показателя преломления массивного серебра. Еще более значительно влияние внутренних размерных эффектов на действительную часть комплексного показателя преломления для нанооболочек, когда дополнительные потери энергии свободных электронов возникают из-за их столкновений с двумя поверхностями нанооболочки. В этом случае вклад внутренних размерных эффектов зависит как от толщины металлической оболочки, так и от ее внутреннего и внешнего радиусов. Мнимая часть комплексного показателя преломления серебра (рис. 2, *б*) зависит от размеров сплошных наносфер и нанооболочек незначительно.

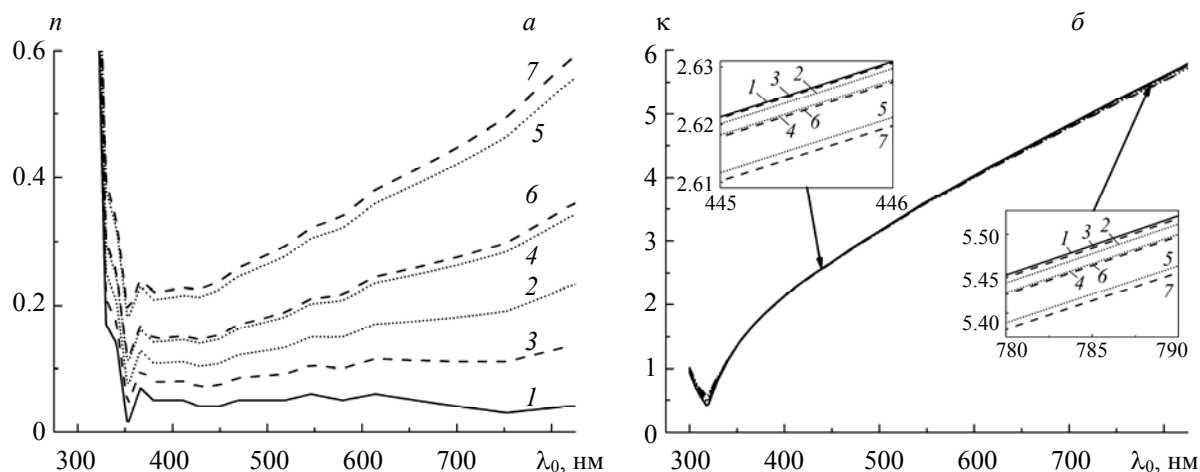


Рис. 2. Спектральные зависимости показателей преломления (*а*) и поглощения (*б*) массивного серебра (1), однородных серебряных сферических НЧ радиусами 10 (2) и 20 нм (3), серебряных сферических нанооболочек толщинами 5 (4, 6) и 3 нм (5, 7); внешний радиус металлосодержащей частицы 10 (4, 5) и 20 нм (6, 7)

Результаты и их обсуждение. На рис. 3 показаны результаты численных расчетов спектральной зависимости факторов эффективности ослабления и рассеяния в ближней зоне для двухслойных частиц с серебряной оболочкой, размещенных в CuPs. Максимумы полос поглощения CuPs находятся вблизи 340, 625, 695 нм [37]. Как видно, смещение полосы ППРП может быть достигнуто двумя способами: изменением внешнего радиуса двухслойной частицы (R_2) путем изменения размеров диэлектрического ядра (R_1) при сохранении постоянной толщины плазмонной оболочки ($R_2 - R_1$), а также изменением толщины плазмонной оболочки и размеров диэлектрического ядра при сохранении постоянным внешнего радиуса двухслойной частицы. Перемещение полосы ППРП относительно полос поглощения CuPs приводит, согласно [13, 38], к изменению режима ПЭ-связи. Режим слабого взаимодействия плазмонного и органического компонентов реализуется, когда полосы поглощения CuPs и полоса ППРП серебряной нанооболочки спектрально разделены и/или перекрытие спектров незначительно. Такое разделение полос достигается при малых объемных долях диэлектрического ядра в двухслойной НЧ. Как видно из рис. 3, *а* и *в* (кривая 1), в режиме слабой связи в спектре ослабления двухслойной НЧ с серебряной оболочкой наблюдаются интенсивная полоса ППРП и увеличение Q_{ext} в области полос поглощения CuPs (625 и 695 нм). Полоса ППРП располагается вблизи 450 и 506 нм

для $R_2 = 10$ и 20 нм. При уменьшении толщины серебряной оболочки происходят длинноволновое смещение и значительное подавление интенсивности полосы ППРП (рис. 3, *а* и *в*, кривые 2, 3).

Зависимость фактора эффективности рассеяния в ближней зоне Q_{NF} от внешнего размера двухслойной НЧ и толщины плазмонной оболочки показана на рис. 3, *б* и *г*. Как видно, при больших толщинах серебряной оболочки, когда объемная доля диэлектрического ядра мала, наблюдается одна интенсивная полоса Q_{NF} (кривые 1). Максимум этой полосы Q_{NF} близок к максимуму соответствующей полосы ППРП. С увеличением внешнего размера двухслойной НЧ R_2 от 10 до 20 нм полоса Q_{NF} , как и ППРП, смещается в длинноволновую область (от 450 до 506 нм) и ее интенсивность уменьшается (от 974 до 653). По-видимому, это связано с уменьшением крутизны внешней поверхности НЧ и вклада неоднородных приповерхностных волн.

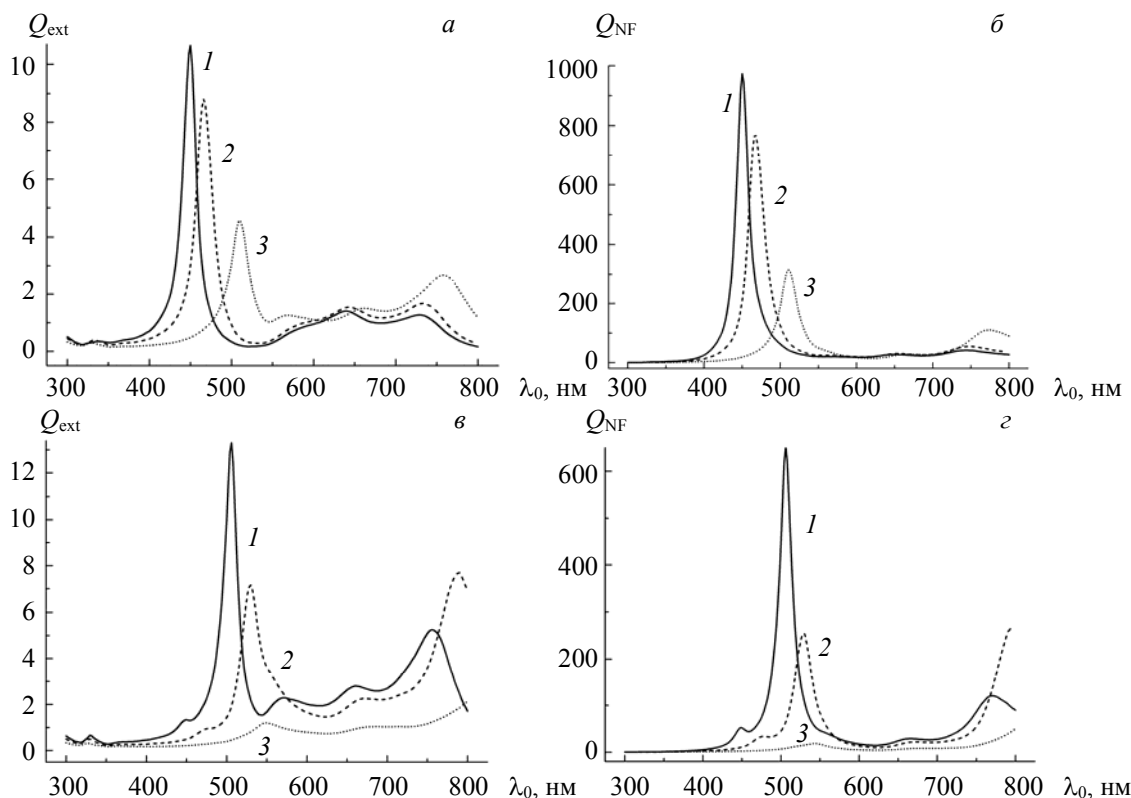


Рис. 3. Спектральные зависимости факторов эффективности ослабления Q_{ext} (*а*, *в*) и рассеяния в ближней зоне Q_{NF} (*б*, *г*) двухслойных сферических частиц с серебряной оболочкой, размещенных в CuPc; $R_2 = 10$ (*а*, *б*) и 20 нм (*в*, *г*); толщина оболочки 7 (1), 5 (2) и 3 нм (3); $n_1 = 1.5$

Дополнительные возможности корректировки спектрального положения и интенсивности полос ППРП и Q_{NF} могут быть связаны с изменением диэлектрических характеристик ядра в двухслойной НЧ с металлической нанооболочкой. На рис. 4 показаны характеристики ослабления и рассеяния в ближней зоне для двухслойных НЧ с серебряной оболочкой, размещенных в CuPc, при показателе преломления материала ядра $n_1 = 2.0$. Как видно, при увеличении показателя преломления ядра отмеченные при анализе рис. 3 качественные тенденции влияния толщины металлической оболочки на спектральные зависимости факторов эффективности ослабления Q_{ext} и рассеяния в ближней зоне Q_{NF} двухслойных сферических НЧ сохраняются. В этом случае увеличение толщины металлической оболочки (при сохранении внешнего размера НЧ неизменным) также приводит к коротковолновому сдвигу и возрастанию максимальных значений Q_{ext} и Q_{NF} . Из сравнения рис. 3 и 4 видно, что увеличение показателя преломления ядра приводит к уменьшению максимальных значений Q_{ext} и Q_{NF} , причем чувствительность спектров ППРП к n_1 наиболее выражена при промежуточных значениях объемной доли металла в двухслойной НЧ.

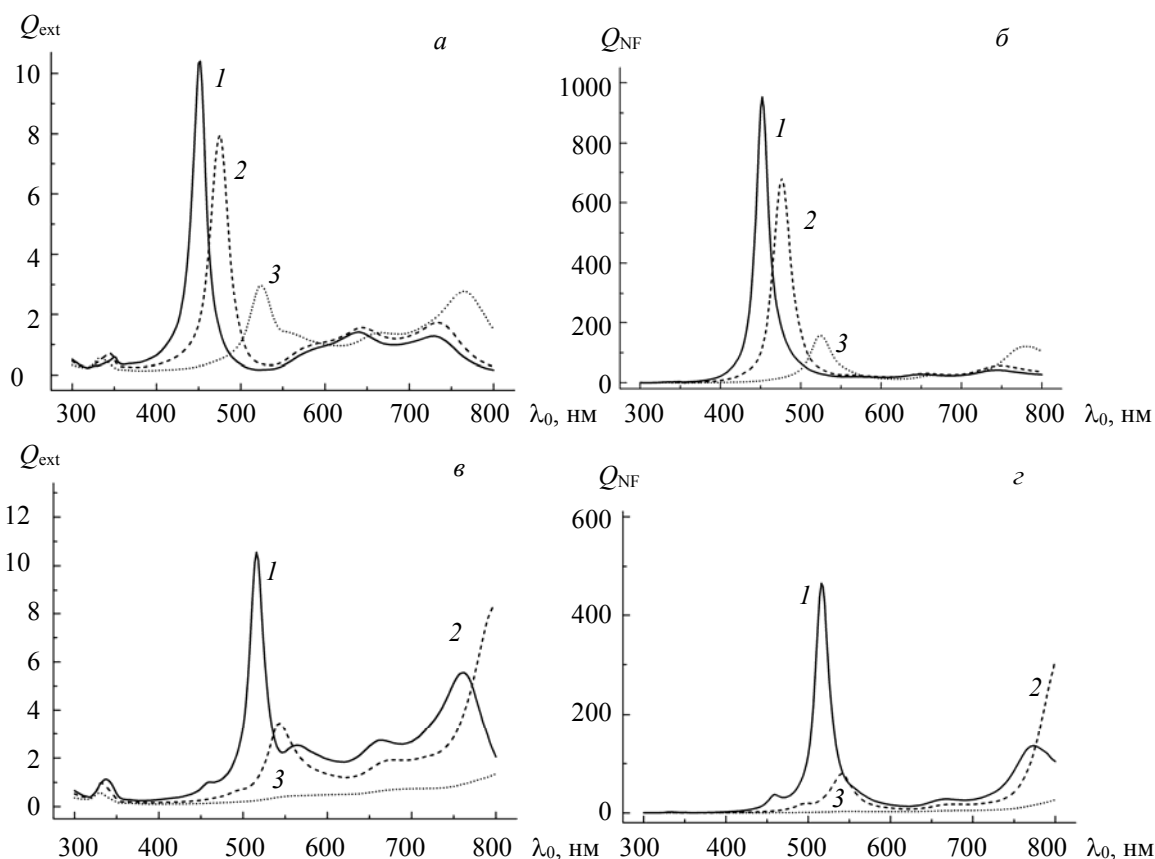


Рис. 4. Спектральные зависимости факторов эффективности ослабления Q_{ext} (а, б) и рассеяния в ближней зоне Q_{NF} (б, в) двухслойных сферических частиц с серебряной оболочкой, размещенных в CuPs; $R_2 = 10$ (а, б) и 20 нм (б, в); толщина оболочки 7 (1), 5 (2) и 3 нм (3); $n_1 = 2.0$

На рис. 5 показаны зависимости Q_{ext} и Q_{NF} для размещенных в CuPs двухслойных НЧ с постоянным внешним размером ($R_2 = 10$ и 20 нм) и промежуточной толщиной серебряной оболочки (5 нм) при изменении показателя преломления материала ядра n_1 в интервале 1.5—2.0.

Для практических применений важна не только интенсивность усиления ближнеполевого рассеяния, но и топология распределения ближнего поля. В работе [39] для прозрачных матриц, в которых полностью отсутствует поглощение излучения, и однородных НЧ серебра проведено детальное исследование топологии распределения ближнего поля и зависимости коэффициентов усиления локального поля от размеров НЧ и свойств окружающей матрицы. Установлено, что с увеличением размеров НЧ область сосредоточения “горячих пятен” смещается в переднюю полусферу. Обнаружена немонотонная зависимость максимально достижимого коэффициента усиления локального поля от размера серебряных наносфер. Однако наличие диэлектрического ядра внутри металлической оболочке и сильное поглощение матрицы, в которой расположены двухслойные НЧ, могут оказывать влияние на интенсивность “горячих пятен” и топологию распределения ближнего поля. С целью выявления этого влияния приведены распределения внутреннего и ближнего полей для однородных НЧ серебра и НЧ с диэлектрическим ядром и металлической оболочкой (рис. 6 и 7). На рис. 6 приведены данные для НЧ, размещенных в CuPs. Расчеты проведены для двух областей: вблизи полосы ППРП (445, 475 нм) и вдали от нее (625 нм). Падающее поле распространяется вдоль оси z и поляризовано вдоль оси x . Изменение цвета от черного к белому означает увеличение коэффициента усиления поля. Как видно, отстройка от полосы ППРП приводит к значительному подавлению эффекта усиления поля вблизи поверхности НЧ. Максимально достижимые значения ближнего поля вблизи полосы ППРП составляют $23E_0$ (для однородных НЧ серебра) и $19E_0$ (для двухслойных НЧ). В то же время на $\lambda_0 = 625$ нм максимально достижимые значения ближнего поля практически не превышают $4E_0$ как для однородных, так и для двухслойных НЧ. Это отмечено ранее для непоглощающих

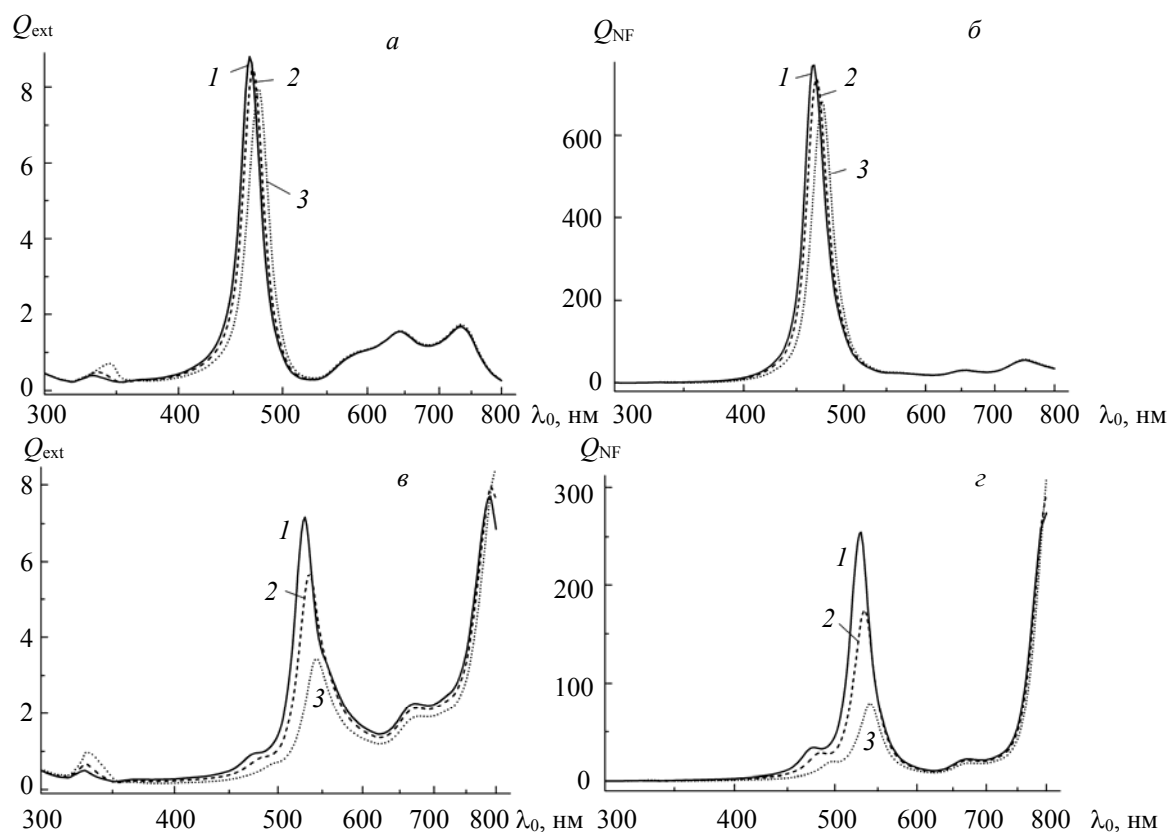


Рис. 5. Спектральные зависимости факторов эффективности ослабления Q_{ext} (а, в) и рассеяния в ближней зоне Q_{NF} (б, г) двухслойных частиц с серебряной оболочкой, размещенных в CuPs; $R_2 = 10$ (а, б) и 20 нм (в, г); толщина оболочки 5 нм; $n_1 = 1.5$ (1), 1.7 (2) и 2.0 (3)

матриц [39] и имеет место в поглощающих матрицах как для однородных серебряных наносфер (рис. 6, а и б), так и для двухслойных НЧ с серебряной оболочкой (рис. 6, в и г). Как видно, в спектральной области вблизи полос ППРП наличие диэлектрического ядра внутри металлической оболочки приводит к перераспределению внутренних полей и сосредоточению областей высокого значения поля внутри диэлектрического ядра, в то же время внутри металлической оболочки электрическое поле становится сильно неоднородным. Так, внутри однородной серебряной частицы вблизи полосы ППРП (рис. 6, а) поле $10\text{--}11E_0$, внутри же самой серебряной оболочки (рис. 6, в) $0\text{--}14E_0$. Внутри диэлектрического ядра поле слабо меняется: $15\text{--}16E_0$. Отметим наличие “холодных” областей в серебряной оболочке, соседствующих с более “горячими” областями металлической оболочки и диэлектрического ядра.

На рис. 7 приведены результаты расчетов распределения внутреннего и ближнего полей вдали от полосы ППРП (на $\lambda_0 = 695$ нм) для НЧ с диэлектрическим ядром и металлической оболочкой, размещенных в непоглощающей матрице и в CuPs. Контурные линии соединяют точки с одинаковыми напряженностями электрического поля. Разница напряженностей поля между двумя соседними контурными линиями: $0.23E_0$ (а), $0.24E_0$ (б), $0.27E_0$ (в) и $0.30E_0$ (г). Как видно, для имеющих одинаковый объем как однородных НЧ серебра, так и двухслойных НЧ с металлической оболочкой вдали от полосы ППРП интенсивность “горячих пятен” сравнима. Например, на $\lambda_0 = 695$ нм для размещенных в CuPs однородных НЧ серебра $E_{\text{max}} = 4.27E_0$, а для нанооболочек $E_{\text{max}} = 4.47E_0$. Однако топология картин распределения ближнего поля оказывается чувствительной к структуре НЧ. При переходе от однородных НЧ серебра к двухслойным НЧ возрастает асимметрия в распределении ближнего поля и область размещения наиболее “горячих пятен” вытягивается в направлении вперед, смещаясь в теневую зону относительно направления распространения падающего излучения. Из сравнения рис. 7, а и в, а также рис. 7, б и г можно сделать вывод, что увеличение поглощения матрицы не только приводит к возрастанию скорости затухания ближнего поля по мере удаления от поверхности НЧ, но и сопровождается вытягиванием распределения ближнего поля в направлении вперед.

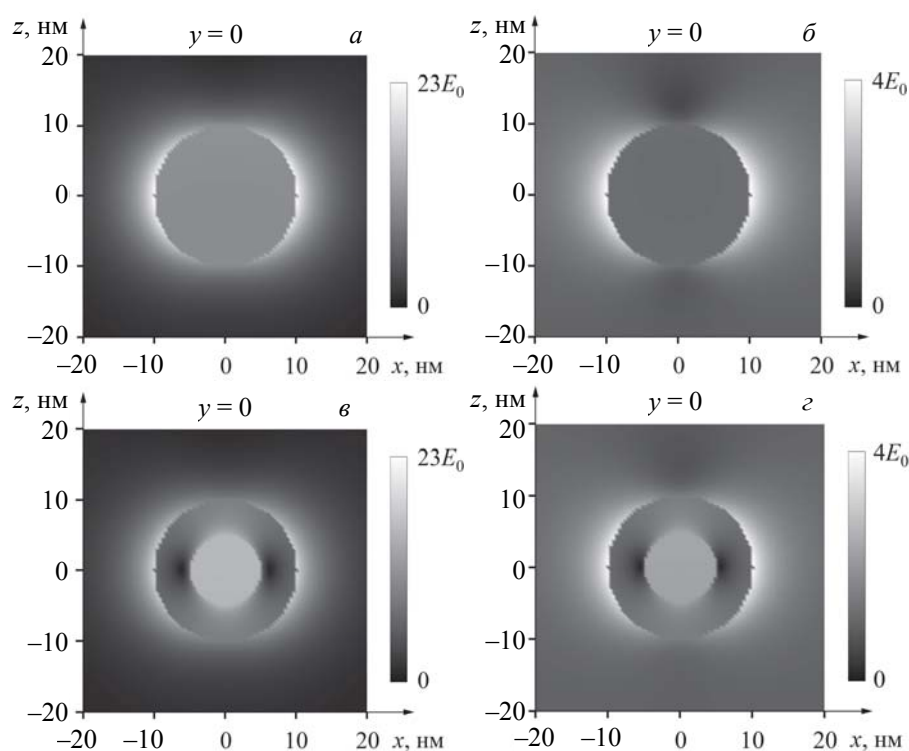


Рис. 6. Распределения внутреннего и ближнего электрических полей однородной серебряной сферической НЧ радиусом 10 нм (а, б) и сферической НЧ с диэлектрическим ядром радиусом 5 нм и серебряной оболочкой толщиной 5 нм (в, г); частицы размещены в CuPc; $\lambda_0 = 445$ (а), 475 (в) и 625 нм (б, г); $n_1 = 2.0$

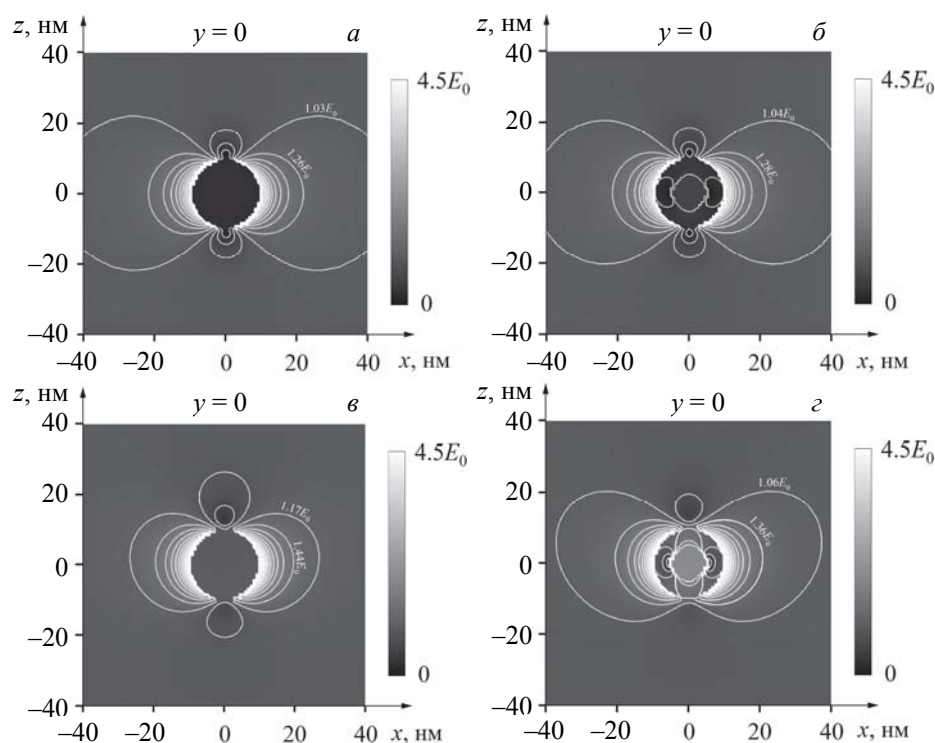


Рис. 7. Топология распределения электрического поля для центрального сечения ($y = 0$) однородной серебряной сферической НЧ радиусом 10 нм (а, в) и сферической НЧ с диэлектрическим ядром радиусом 5 нм и серебряной оболочкой толщиной 5 нм (б, г); НЧ размещены в воде (а, б) и CuPc (в, г); $\lambda_0 = 695$ нм; $n_1 = 2.0$

Как видно из рис. 6 и 7, наличие диэлектрического ядра внутри металлосодержащей НЧ приводит к существенному изменению топологии распределения внутреннего и ближнего полей. Главная особенность состоит в том, что вблизи полосы ПППП “горячие пятна” в металлических частицах с диэлектрическим ядром намного слабее, чем в полностью металлических НЧ. Тем не менее уникальная особенность двухслойных НЧ с металлической нанооболочкой состоит в возможности корректировать спектральное положение полосы ПППП относительно полос поглощения выбранных неметаллических компонентов за счет варьирования оптико-геометрических параметров ядра и толщины плазмонной оболочки, представляет несомненный интерес и может быть использована для контроля и перестройки режима ПЭ-связи в гибридных наноструктурах.

Заключение. С использованием расширенной теории Ми, учитывающей поглощение матрицы и внутренние размерные эффекты в нанооболочках, проведены численные расчеты и определены условия направленного спектрального сдвига полосы поверхностного плазмонного резонанса поглощения для двухслойных наночастиц с серебряной нанооболочкой, помещенных в матрицу из фталоцианина меди. Показано, что уменьшение толщины металлической оболочки (при сохранении неизменным внешнего размера наночастиц и показателя преломления диэлектрического ядра) приводит к длинноволновому сдвигу максимальных значений Q_{ext} и Q_{NF} , что может быть использовано для коррекции взаимного спектрального положения максимумов полос ослабления плазмонных наночастиц и органической матрицы. Для рассматриваемой области изменения геометрических параметров двухслойных наночастиц влияние показателя преломления ядра на спектральное положение максимумов Q_{ext} и Q_{NF} незначительно. В то же время чувствительность интенсивности максимумов Q_{ext} и Q_{NF} к n_1 велика и проявляется наиболее сильно при сравнимых объемных долях металла и диэлектрического ядра. При увеличении степени перекрытия полос поглощения органического компонента и полосы поверхностного плазмонного резонанса поглощения в режиме сильной связи в видимой области спектра наблюдаются два приблизительно одинаковых по интенсивности спектральных пика, чувствительных к изменению оптико-геометрических параметров системы. При этом переход от режима слабой связи к режиму сильной связи сопровождается уменьшением коэффициента усиления поля вблизи поверхности двухслойных наночастиц с серебряной оболочкой и более быстрым его ослаблением при удалении от поверхности наночастицы. Полученные результаты могут быть использованы при разработке наноструктурных функциональных элементов нанофотоники, фотовольтаики, сенсорики.

Работа выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф20ЕА-006).

- [1] U. Kreibig, M. Volmer. Optical Properties of Metal Clusters, Berlin, Springer (1995)
- [2] С. И. Лепешов, А. Е. Краснок, П. А. Белов, А. Е. Мирошниченко. УФН, **188**, № 11 (2018) 1137—1154
- [3] J. Hicks, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, M. S. Nevius, F. Wang, K. Shepperd, J. Palmer, F. Bertran, P. Le Fèvre, J. Kunc, W. A. de Heer, C. Berger, E. H. Conrad. Nature Phys., **9**, N 1 (2013) 49—54
- [4] S. Gurung, A. Singh, R. Chari, J. Jayabalan. J. Appl. Phys., **124**, N 20 (2018) 204305
- [5] V. K. Narasimhan, T. M. Hymel, R. A. Lai, Yi Cui. ACS Nano, **9**, N 11 (2015) 10590—10597
- [6] R. Jiang, B. Li, C. Fang, J. Wang. Adv. Mater., **26**, N 31 (2014) 5274—5309
- [7] А. В. Поволоцкая, А. В. Поволоцкий, А. А. Маньшина. Успехи химии, **84**, № 6 (2015) 579—600
- [8] А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. Наночастицы металлов в полимерах, Москва, Химия (2000)
- [9] А. Д. Помогайло. Успехи химии, **69**, № 1 (2000) 60—89
- [10] A. A. Toropov, T. V. Shubina. Plasmonic Effects in Metal-Semiconductor Nanostructures, Oxford, Oxford University Press (2015)
- [11] M. Haridas, L. N. Tripathi, J. K. Basu. Int. J. Nanoscience, **10**, N 04n05 (2011) 623—627
- [12] F. Giazotto, F. Taddei, M. Governale, R. Fazio, F. Beltram. New J. Phys., **9** (2007) 439
- [13] В. С. Лебедев, А. С. Медведев. Квант. электрон., **42**, № 8 (2012) 701—713
- [14] G. A. Wurtz, P. R. Evans, W. Hendren, R. Atkinson, W. Dickson, R. J. Pollard, A. V. Zayats, W. Harrison, C. Bower. Nano Lett., **7**, N 5 (2007) 1297—1303
- [15] S. M. Kachan, A. N. Ponyavina. J. Mol. Struct., **563-564** (2001) 267—272

- [16] Г. П. Шевченко, А. Н. Понявина, С. М. Качан, З. М. Афанасьева, В. С. Гурин. Журн. прикл. спектр., **70**, № 3 (2003) 405—412 [G. P. Shevchenko, A. N. Ponyavina, S. M. Kachan, Z. M. Afanas'eva, V. S. Gurin. J. Appl. Spectr., **70** (2003) 456—464]
- [17] M. Quinten, J. Rostalski. Part. Part. Syst. Charact., **13** (1996) 89—96
- [18] A. N. Lebedev, M. Gartz, U. Kreibig, O. Stenzel. Eur. Phys. J. D, **6** (1999) 365—373
- [19] Q. Fu, W. Sun. Appl. Opt., **40**, N 9 (2001) 1354—1361
- [20] I. W. Sudiarta, P. Chylek. J. Opt. Soc. Am. A, **18**, N 6 (2001) 1275—1278
- [21] W. C. Mundy, J. A. Roux, A. M. Smith. J. Opt. Soc. Am., **64**, N 12 (1974) 1593—1597
- [22] P. Chylek. J. Opt. Soc. Am., **67**, N 4 (1977) 561—563
- [23] R. A. Dynich. J. Opt. Soc. Am. A, **28**, N 2 (2011) 222—228
- [24] M. I. Mishchenko. Opt. Express, **15**, N 20 (2007) 13188—13202
- [25] Р. А. Дынич, А. Н. Понявина, В. В. Филиппов. Журн. прикл. спектр., **76**, № 5 (2009) 746—751 [R. A. Dynich, A. N. Ponyavina, V. V. Filippov. J. Appl. Spectr., **76** (2009) 705—710]
- [26] Р. А. Дынич, А. Н. Понявина, В. В. Филиппов. Опт. и спектр., **110**, № 6 (2011) 909—915
- [27] B. J. Messinger, K. U. von Raben, R. K. Chang, P. W. Barber. Phys. Rev. B, **24**, N 2 (1981) 649—657
- [28] К. Борен, Д. Хафмен. Поглощение и рассеяние света малыми частицами, Москва, Мир (1986)
- [29] Р. А. Дынич, А. Н. Понявина. Опт. и спектр., **130**, № 11 (2022) 1681—1690
- [30] U. Kreibig, C. V. Fragstein. Z. Physik, **224** (1969) 307—323
- [31] S. M. Kachan, A. N. Ponyavina. J. Phys.: Cond. Matter, **14** (2002) 103—111
- [32] A. V. Uskov, I. E. Protsenko, N. A. Mortensen, E. P. O'Reilly. Plasmonics, **9**, N 1 (2014) 185—192
- [33] A. D. Kondorskiy, V. S. Lebedev. J. Russ. Laser Res., **42**, N 6 (2021) 697—712
- [34] T. V. Teperik, V. V. Popov, F. J. Garcia de Abajo. Phys. Rev. B, **69** (2004) 155402
- [35] Б. Н. Хлебцов, В. А. Богатырев, Л. А. Дыкман, Н. Г. Хлебцов. Опт. и спектр., **102**, № 2 (2007) 269—277
- [36] P. B. Johnson, R. W. Christy. Phys. Rev. B, **6**, N 12 (1972) 4370—4379
- [37] C. C. Leznoff, A. B. P. Lever. Phthalocyanines: Properties and Applications, New York, VCH, **4** (1996)
- [38] А. Н. Понявина, К. А. Барбарчук, А. Д. Замковец, С. А. Тихомиров. Докл. БГУИР, **19**, N 8 (2021) 15—19
- [39] 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]