

ISSN 1561-2430 (Print)
 ISSN 2524-2415 (Online)
 УДК 535.34
<https://doi.org/10.29235/1561-2430-2019-55-2-232-241>

Поступила в редакцию 01.12.2018
 Received 01.12.2018

Р. А. Дынич¹, А. Д. Замковец¹, А. Н. Понявина¹, Э. М. Шпилевский²

¹Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

²Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова
 Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОЛОСЫ ПЛАЗМОННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО РЕЗОНАНСА ПОГЛОЩЕНИЯ НАНОСТРУКТУР ЗОЛОТА В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТРИЦАХ

Аннотация. Экспериментально установлено, что для наноструктур Au–C₆₀ наблюдается подавление длинноволнового концентрационного сдвига максимума полосы плазмонного поверхностного резонанса поглощения. Проведено теоретическое моделирование спектральных характеристик углеродсодержащих наноструктур. Расчеты экстинкции для одной металлической наночастицы проводились с использованием теории Ми для поглощающих матриц. Коэффициент когерентного пропускания плотноупакованного монослоя плазмонных наночастиц вычислялся с использованием модифицированного для поглощающих матриц приближения однократного когерентного рассеяния. Тонкопленочные наноструктуры Au и Au–C₆₀ на подложках из стекла и кварца получали методом термического испарения и конденсации в вакууме при остаточном давлении воздуха 2·10⁻³ Па. Поверхностная плотность Au в наноструктурах Au–C₆₀ изменялась в пределах (3,86–7,98)·10⁻⁶ г·см⁻². На основе сравнения теоретических и экспериментальных результатов сделан вывод об ослаблении коллективных латеральных электродинамических взаимодействий между наночастицами золота в фуллереновой матрице C₆₀, характеризующейся наличием поглощения.

Ключевые слова: плотноупакованные наноструктуры, поверхностный плазмонный резонанс, углеродсодержащие матрицы, электродинамические взаимодействия

Для цитирования. Концентрационная зависимость полосы плазмонного поверхностного резонанса поглощения наноструктур золота в углеродсодержащих матрицах / Р. А. Дынич [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 232–241. <https://doi.org/10.29235/1561-2430-2019-55-2-232-241>

R. A. Dynich¹, A. D. Zamkovets¹, A. N. Ponyavina¹, E. M. Shpilevsky²

¹B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

²A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

DEPENDENCE OF A SURFACE PLASMON RESONANCE ABSORPTION BAND ON THE CONCENTRATION OF GOLD NANOPARTICLES IN CARBON-BEARING MATRIXES

Summary. For fullerene matrixes doped by gold nanoparticles we have established experimentally a miss of a red concentration-induced shift of surface plasmon resonance absorption band maximum. Theoretical modeling has been made for spectral characteristics of carbon-bearing nanostructures. Numerical calculations of extinction factors for a spherical metallic particle in an absorbing surrounding medium were based on the Mie theory. Transmission spectra coefficients of densely packed plasmonic nanoparticles monolayers were calculated with the use of the single coherent scattering approximation modified for absorbing matrices. Thin-film Au-air and Au–C₆₀ nanostructures have been fabricated on glass and quartz substrates by thermal evaporation and condensation in vacuum at an air pressure of 2·10⁻³ Pa. The surface mass density of Au into Au–C₆₀ nanostructures was varied in the range (3.86–7.98)·10⁻⁶ g/cm². The comparison of theoretical and experimental data allowed making a conclusion that the absorbency in carbon-bearing matrix leads to the attenuation of lateral electrodynamic coupling and blocks collective plasmon resonance in densely packed gold nanostructures.

Keywords: densely packed nanostructures, surface plasmon resonance, carbon-bearing matrixes, electrodynamic interactions

For citation. Dynich R. A., Zamkovets A. D., Ponyavina A. N., Shpilevsky E. M. Dependence of a surface plasmon resonance absorption band on the concentration of gold nanoparticles in carbon-bearing matrixes. *Vesti Natsyional'noi akademii navuk Belarusi. Seryia fizika-matematychnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics series*, 2019, vol. 55, no. 2, pp. 232–241 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-2430-2019-55-2-232-241>

Введение. В последние десятилетия активно исследуются различного вида наноконкомпозиты, содержащие в своем составе металлические плазмонные наночастицы. Такие системы характеризуются наличием полос поверхностного плазмонного резонансного поглощения (ППРП) в ви-

димом диапазоне, а также обладают способностью существенно усиливать электромагнитные поля вблизи своей поверхности, что является важным для применений в биологии, медицине, оптике и оптоэлектронике [1–4].

Наиболее высокой добротностью полосы плазмонного резонанса среди благородных металлов обладают наноструктуры серебра вследствие того, что для них наилучшим образом выполняется условие близости к нулю мнимой части диэлектрической проницаемости на частоте Фрелиха. Наночастицы золота отличаются высокой устойчивостью к окислительным процессам, что также делает их весьма привлекательными для практических приложений.

К настоящему времени уже хорошо изучена зависимость характеристик полосы поверхностного плазмонного резонансного поглощения от материала, формы и размеров плазмонных наночастиц, а также от показателя преломления окружающей непоглощающей среды. В частности, установлен длинноволновый сдвиг максимума полосы ПППП при увеличении размера частиц или показателя преломления прозрачной матрицы [3, 4].

Когда плазмонные частицы расположены на больших расстояниях друг от друга, в них при световых воздействиях проявляется локализованный плазмонный резонанс, вызванный согласованными колебаниями свободных электронов внутри наночастицы. Плотная упаковка и ближний порядок в расположении плазмонных наночастиц приводят к электродинамическим взаимодействиям между ними. Из-за когерентного перерасеяния волн в ансамбле наночастиц электромагнитное поле внутри каждой из них становится зависимым от количества соседних наночастиц и расстояний между ними. Колебания свободных электронов внутри ближайших друг к другу наночастиц становятся вследствие этого частично связанными.

Возникает новый масштаб локализации поверхностного плазмона, вследствие чего формируется полоса коллективного плазмонного резонанса, которая при увеличении концентрации частиц сдвигается в длинноволновую область относительно полосы локализованного плазмонного резонанса. Такого рода концентрационная зависимость спектрального положения полосы поверхностного плазмонного резонансного поглощения экспериментально наблюдалась в [5, 6]. Теоретическое описание этого эффекта было проведено с использованием квазикристаллического приближения теории многократного рассеяния волн в [4, 7]. Для качественного объяснения длинноволнового концентрационного сдвига максимума полосы ПППП было введено понятие эффективного рассеивателя, внутри которого из-за наличия ближнего порядка при плотной упаковке частиц значительным является когерентное переоблучение наночастиц. Кроме того, при малых расстояниях между плазмонными наночастицами существенно возрастает роль ближне-полевых взаимодействий.

Многие матрицы характеризуются наличием поглощения в видимом диапазоне. При разработке методов повышения эффективности активных функциональных элементов для солнечных батарей и сенсоров за счет введения в их состав плазмонных наночастиц важно знать, как поглощение матрицы влияет на характеристики полосы ПППП и поля вблизи поверхности металлических наночастиц, а также на проявление коллективных электродинамических взаимодействий в агрегированных и плотноупакованных металлодиэлектрических и гибридных наноструктурах [8, 9].

В настоящей работе теоретически и экспериментально исследованы особенности спектральных характеристик полосы поверхностного плазмонного резонансного поглощения плотноупакованных плазмонных нанослоев на основе наночастиц золота, помещенных в поглощающие углеродсодержащие матрицы.

Теоретическое моделирование. Эффективные методы количественного расчета спектральных характеристик плотноупакованных дисперсных сред разработаны к настоящему времени на основе статистической теории многократного рассеяния волн (СТМРВ) [10]. Эти методики, применимые в широкой области изменения оптических постоянных частиц, их размеров и концентрации, в большинстве случаев, однако, включают в себя предположение об отсутствии поглощения в окружающей частицы среде (матрице). Такое предположение имеет место и в разработанных к настоящему времени подходах, основанных на использовании квазикристаллического приближения (ККП) [11–15]. По этой причине они не могут применяться для моделирования характеристик полосы ПППП в случае поглощающих матриц.

В то же время известно, что в ряде случаев, когда когерентным переоблучением между частицами можно пренебречь, достаточно хорошие результаты дает так называемое приближение однократного когерентного рассеяния (ПОКР), отличительной чертой которого является учет интерференции рассеянных частицами волн в предположении, что каждая частица находится в поле падающей волны [10, 16]. Такая ситуация реализуется, например, для монослоев оптически мягких крупных рассеивателей, которые характеризуются сильно вытянутыми в направлении вперед индикатрисами рассеяния.

На наш взгляд, поглощение матрицы тоже может являться достаточно веской причиной, снижающей роль когерентного переоблучения между частицами, и, как следствие этого, допускающей применение упрощенных подходов при качественном описании концентрационных особенностей спектральных характеристик.

В настоящей работе теоретическое моделирование спектров пропускания проводится в рамках модифицированного для поглощающих матриц приближения однократного когерентного рассеяния (МПОКР) [17]. В основе МПОКР, как и в основе ПОКР для прозрачных матриц, лежит предположение о том, что локальное поле в точке расположения каждой частицы совпадает с полем падающей волны в этой точке. При прохождении света через поглощающую матрицу это поле ослаблено поглощением. В таком приближении при нормальном падении плоской волны на монослой одинаковых сферических частиц, помещенных в поглощающую матрицу, его коэффициент когерентного пропускания определяется следующим выражением [17]:

$$T_{\text{ког}} = \exp(-2k_m L) \left[1 - \eta Q_{\text{осл}} + \frac{4\eta^2 |S(0)|^2}{|\tilde{x}|^4} \right]. \quad (1)$$

Здесь $Q_{\text{осл}}(R, \lambda_0, m_c, m_m)$ – фактор эффективности ослабления частицы; m_c, m_m – комплексные показатели преломления материала частицы и матрицы соответственно ($m = n - ik$); $k_m = 2\pi k_m / \lambda_0$ – коэффициент поглощения матрицы; L – толщина поглощающего слоя матрицы; η – параметр перекрытия монослоя, численно равный отношению площади, занятой частицами, к общей площади монослоя; $S(0)$ – амплитудная функция рассеяния отдельной частицы в направлении вперед; $\tilde{x} = 2\pi R m_m / \lambda_0$ – комплексный параметр дифракции; R – радиус частицы; λ_0 – длина волны в вакууме. Формула (1) применима как для однородных, так и неоднородных (например, многослойных) частиц сферической формы.

Формула (1) допускает простую физическую интерпретацию. Два первых слагаемых описывают коэффициент пропускания монослоя в предположении, что частицы рассеивают падающее излучение независимо друг от друга, и рассеянные ими волны не интерferируют. Это приближение соответствует приближению однократного некогерентного рассеяния:

$$T = \exp(-2k_m L) [1 - \eta Q_{\text{осл}}]. \quad (2)$$

Это приближение обычно применяется при невысоких концентрациях частиц в монослое, когда $\eta < 0,1-0,2$.

Третьим слагаемым в формуле (1) учитывается интерференция волн, рассеянных разными частицами в направлении вперед. В этом направлении (в случае нормального падения плоской волны на расположенные в плоскости монослоя частицы) разности фаз рассеянных частицами волн равны нулю независимо от их взаимного расположения. Вследствие этого результат интерференции зависит только от количества частиц. Это слагаемое, пропорциональное η^2 , вносит тем более существенный вклад в величину когерентного пропускания, чем выше концентрация частиц в слое.

При проведении численного моделирования спектров $T_{\text{ког}}$ с применением формулы (1) использовалась разработанная нами ранее для поглощающих матриц программа (см., напр., [17]), в которой используются точные решения задачи дифракции на сфере в поглощающей матрице, полученные в рамках теории Ми [18]. Программа предназначена для расчета факторов эффективности ослабления, поглощения и рассеяния сферических частиц в ближней и дальней зонах. Также она позволяет вычислять коэффициент когерентного пропускания монослоя, определяемый формулой (1).

Методика эксперимента. Тонкопленочные структуры получали на подложках из стекла и кварца методом термического испарения и конденсации в вакууме при остаточном давлении воздуха $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Были изготовлены наноструктуры из чистого золота и двухкомпонентные системы золото–фуллерен. Варьирование соотношения плотностей атомов золота и молекул фуллерена в зоне формирования наноструктур обеспечивалось изменением места расположения подложки относительно испарителей. Для записи спектров оптической плотности использовался спектрофотометр Cary 500.

Обсуждение полученных результатов. На рис. 1 приведены рассчитанные значения $Q_{\text{осл}}$ наночастиц золота в воздухе, углероде и матрице с $n_m = 2$, $\kappa_m = 0$ для двух радиусов наночастиц золота 10 (а) и 3 (б) нм. Оптические постоянные золота брались из [19]. Размерная зависимость оптических постоянных металлических наночастиц учитывалась в рамках модели ограничения длины свободного пробега электронов [20].

Как видно, уменьшение радиуса R плазмонной частицы приводит к снижению количественных значений фактора $Q_{\text{осл}}$ в максимуме полосы поверхностного плазмонного резонансного поглощения, однако качественно картина сохраняется одинаковой для обоих размеров наночастиц. Для наночастицы Au, расположенной в воздухе (кривая 1), максимум ослабления наблюдается на длине волны $\lambda \sim 510$ нм. Небольшие значения $Q_{\text{осл}}$ и асимметрия полосы связаны с наличием межзонного поглощения у золота вблизи полосы ППРП.

Для наночастицы золота, расположенной в матрице с $n_m = 2$, $\kappa_m = 0$, полоса ослабления оказалась сдвинутой в длинноволновую область спектра относительно полосы ППРП для наночастицы Au, расположенной в воздухе (кривая 2, рис. 1). Этот сдвиг связан с увеличением экранирования коллективных колебаний электронной плотности матрицей с более высоким показателем преломления. При этом, поскольку произошло спектральное удаление от полосы межзонного поглощения золота, а в матрице с $n_m = 2$, $\kappa_m = 0$ отсутствует поглощение, сильно возросла величина максимального ослабления – более чем на порядок. Расположение наночастицы Au в матрице углерода приводит к еще большему сдвигу полосы ослабления в длинноволновую область (кривая 3, рис. 1) из-за дальнейшего увеличения показателя преломления. Однако, несмотря на еще большее спектральное удаление от области межзонных переходов, максимальное ослабление сильно уменьшается. Это связано с наличием поглощения в углеродной матрице.

Расчеты по формуле (1) в МПОР спектров пропускания монослоев из наночастиц золота в воздухе и углероде показывают, что для выбранных размеров наночастиц Au увеличение параметра перекрытия за счет возрастания числа частиц не приводит к заметному спектральному смещению полосы ППРП композитной наноструктуры (рис. 2), а сопровождается лишь ростом ее интенсивности (уменьшением пропускания).

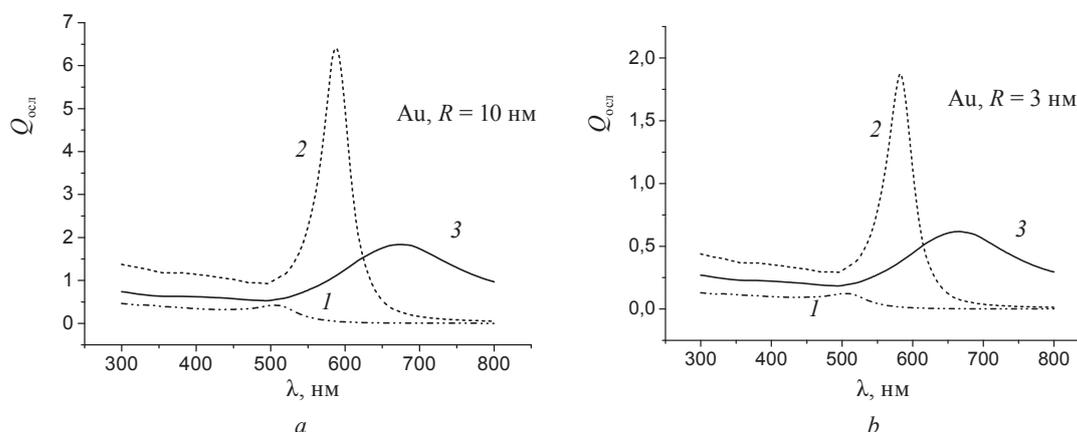


Рис. 1. Спектральная зависимость рассчитанных по теории Ми факторов эффективности ослабления сферических наночастиц золота в воздухе (кривая 1), матрице с $n_m = 2$, $\kappa_m = 0$ (кривая 2) и углероде (кривая 3) для двух радиусов 10 (а) и 3 (б) нм

Fig. 1. Spectral dependence of extinction factors calculated with the use of the Mie theory for gold spherical nanoparticles in air (curve 1), matrix with $n_m = 2$, $\kappa_m = 0$ (curve 2) and carbon (curve 3) for two radii 10 (a) and 3 (b) nm

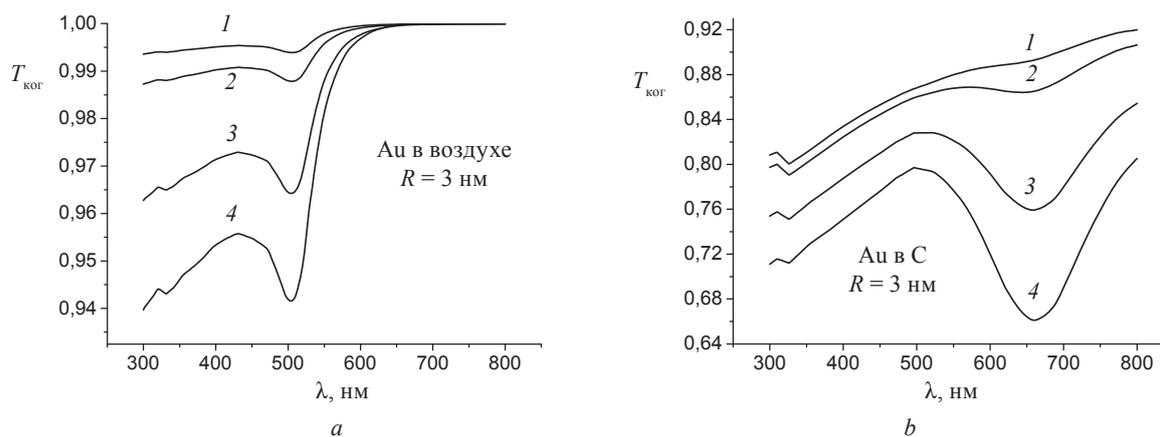


Рис. 2. Спектры коэффициентов когерентного пропускания монослоев из наночастиц золота с $R = 3$ нм в воздухе (a) и углеводе (b), рассчитанные в МПОКР для различных значений параметра перекрытия: $\eta = 0,05$ (кривая 1), $0,1$ (кривая 2), $0,3$ (кривая 3), $0,5$ (кривая 4)

Fig. 2. Coherent transmission coefficient spectra of monolayers of Au nanoparticles with $R = 3$ nm in air (a) and carbon matrix (b) for different overlapping factors $\eta = 0.05$ (curve 1), 0.1 (curve 2), 0.3 (curve 3), 0.5 (curve 4) calculated with the use of the single coherent scattering approximation modified for absorbing matrices

Отсутствие концентрационного сдвига при расчетах по формуле (1) связано главным образом с тем, что в МПОКР не учитывается когерентное переоблучение частиц. Это предположение является тем более обоснованным, чем выше поглощение окружающей среды. Электродинамическое взаимодействие, приводящее к длинноволновому концентрационному сдвигу в прозрачных матрицах, с увеличением поглощения матрицы существенно снижается.

Полезно отметить, что в приближении однократного некогерентного рассеяния (см. формулу (2)) концентрационная зависимость максимума полосы поверхностного плазмонного резонансного поглощения также отсутствует. Однако полное пренебрежение когерентными эффектами приводит к тому, что в области максимума полосы ППРП для $\eta > 1/Q_{\max}$ значения коэффициента пропускания, вычисляемые в приближении некогерентного однократного рассеяния, становятся отрицательными. Это свидетельствует о необходимости обязательного учета интерференции рассеянных волн в плотноупакованных системах резонансных рассеивателей. К числу последних относятся и плазмонные наночастицы.

Подтверждением гипотезы о том, что поглощение матрицы устраняет концентрационный сдвиг максимума полосы поверхностного плазмонного резонансного поглощения, являются экспериментальные данные, полученные для наноструктур золота и фуллерена C_{60} . Следует отметить, что при широком диапазоне изменения конструктивных параметров наноструктур Au- C_{60} увеличение концентрации металла приводит к длинноволновому сдвигу максимума полосы ППРП. Однако имеется некоторая область концентраций, в которой такого сдвига не наблюдается, хотя он имеется в наноструктурах чистого металла с такими же поверхностными плотностями массы. Как показывает сравнение показанных на рис. 3 экспериментальных спектров оптической плотности ($D = -\lg T$) островковых пленок Au с расчетами $Q_{\text{осл}}$ для наночастиц Au в воздухе (см. рис. 1), в плотноупакованных наноструктурах максимум полосы ППРП значительно сдвинут в длинноволновую область по отношению к максимуму $Q_{\text{осл}}$. Этот сдвиг возрастает с увеличением поверхностной плотности Au.

На рис. 3 приведены экспериментальные спектры оптической плотности наноструктур Au-воздух для поверхностных плотностей массы золота $3,85 \cdot 10^{-6}$ (a) и $4,50 \cdot 10^{-6}$ г/см² (b), что (при среднем размере наночастиц 6 нм) соответствует значениям параметра перекрытия $0,5$ (a) и $0,58$ (b). Как уже упоминалось, при плотной упаковке частиц из-за наличия ближнего порядка формируется эффективный рассеиватель, внутри которого когерентное переоблучение наночастиц является значительным. Размеры такого эффективного рассеивателя определяют спектральное положение полосы поверхностного плазмонного резонансного поглощения. Длинноволновый концентрационный

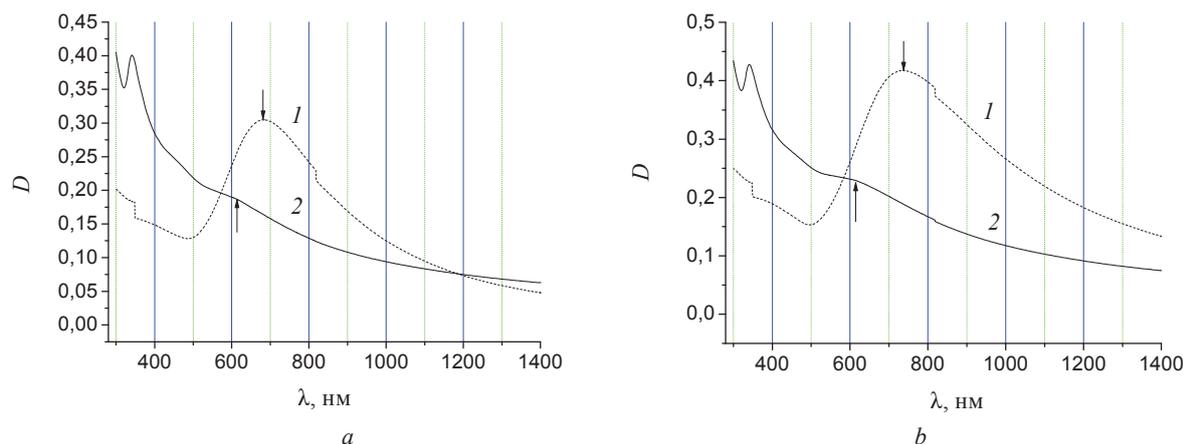


Рис. 3. Спектры оптической плотности наноструктур Au (кривая 1, *a, b*) и Au-C₆₀ (кривая 2, *a, b*).

Поверхностная плотность компонентов: *a, b* – (3,85; 4,50) · 10⁻⁶ г/см² – Au; 6,4 · 10⁻⁷ г/см² – C₆₀

Fig. 3. Optical density spectra of Au–air (curve 1, *a, b*) and Au–C₆₀ (curve 2, *a, b*) nanostructures. Surface mass density of components: (*a*) Au – 3.85 · 10⁻⁶ g/cm², C₆₀ – 6.4 · 10⁻⁷ g/cm²; (*b*) Au – 4.50 · 10⁻⁶ g/cm², C₆₀ – 6.4 · 10⁻⁷ g/cm²

сдвиг полосы ППРП связывают с увеличением размеров эффективного рассеивателя при увеличении плотности упаковки, приводящей к расширению области упорядочения частиц. Такой характер концентрационной зависимости полосы ППРП типичен для помещенных в прозрачную матрицу плазмонных наночастиц с размерами порядка 5–20 нм.

В то же время для наноструктур Au–C₆₀ с таким же содержанием металлической компоненты указанный концентрационный сдвиг не наблюдается. Положение максимума полосы поверхностного плазмонного резонансного поглощения для наноструктур Au–C₆₀ с различной поверхностной плотностью золота сохраняется вблизи 615 нм. Это, по-видимому, является следствием отсутствия переоблучения частиц и коррелирует с расчетами, проведенными в МПОКР для наночастиц золота в углеродной матрице (см. рис. 2). В результате, как видно из рис. 3, для плотноупакованных наноструктур Au–C₆₀ полоса поверхностного плазмонного резонансного поглощения формируется в более коротковолновом диапазоне относительно полосы ППРП для наноструктур Au в воздухе.

Следует отметить, что при совместной конденсации золота и фуллеренов наночастицы золота в наноструктурах Au–C₆₀ имеют несколько меньшие размеры, чем в наноструктурах Au–воздух из-за дополнительного ограничения длины свободной миграции атомов золота по поверхности подложки. Различие в размерах частиц Au также может влиять на спектральное положение максимума полосы ППРП. Однако этот фактор является вторичным и не оказывает определяющего влияния на концентрационный сдвиг полосы поверхностного плазмонного резонансного поглощения.

В наших исследованиях поверхностная плотность массы золота для систем Au–C₆₀ изменялась от 3,86 · 10⁻⁶ до 7,98 · 10⁻⁶ г · см⁻² при одновременном изменении массы фуллерена от 6,42 · 10⁻⁷ до 4,14 · 10⁻⁷ г · см⁻². С учетом того, что эффективная толщина наноструктуры Au–C₆₀ при этом оставалась практически неизменной и равной ~6 нм, это соответствует примерному изменению параметра перекрытия в монослое в диапазоне $\eta \approx 0,34–0,63$. Эффективная толщина t определялась по общепринятой формуле $t = m/m_0 \cdot S$, где m – масса осажденного на подложку материала, m_0 – его объемная плотность, S – площадь поперечного сечения подложки. Как и для систем Au–воздух, для образцов 1–4 Au–C₆₀ использовались кварцевые подложки.

В ходе эксперимента в этом диапазоне изменения параметра перекрытия наблюдается низкая чувствительность спектрального положения максимума полосы плазмонного резонанса к увеличению концентрации металлических наночастиц (рис. 4). В диапазоне $\eta = 0,34–0,52$ положение максимума полосы плазмонного резонанса остается практически неизменным (вблизи ~620 нм). По нашему мнению, это свидетельствует об ослаблении коллективных латеральных электродинамических взаимодействий между наночастицами золота в фуллереновой матрице C₆₀, характеризующейся

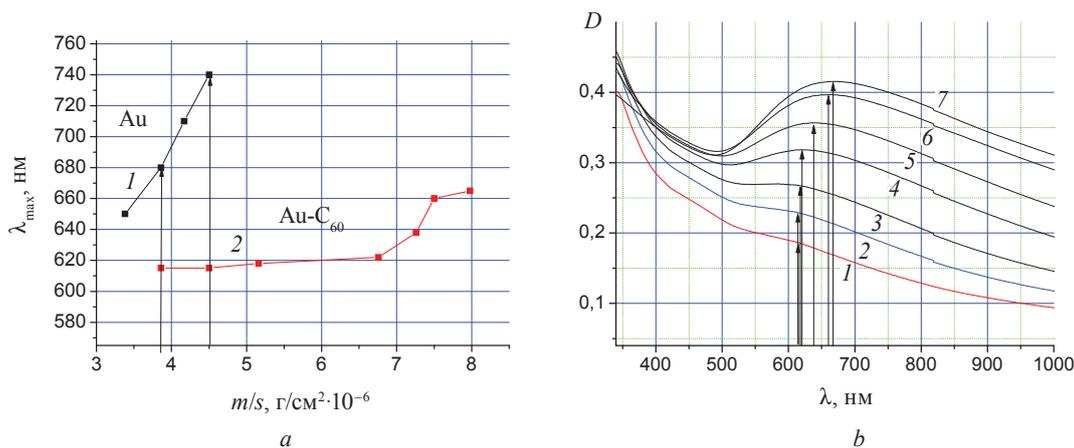


Рис. 4. Зависимость длины волны максимума полосы ППРП от поверхностной плотности металла (*a*) в наноструктурах Au–воздух (1), Au–C₆₀ (2) и спектры оптической плотности наноструктур Au–C₆₀ (*b*) для разной поверхностной плотности компонентов: Au – 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 – (3,86; 4,50; 5,16; 6,76; 7,26; 7,50; 7,98) · 10⁻⁶ г · см⁻² соответственно; C₆₀ – 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 – (6,42; 6,42; 6,20; 5,40; 5,07; 4,23; 4,14) · 10⁻⁷ г · см⁻² соответственно. Толщина наноструктур Au–C₆₀ ~ 6 нм

Fig. 4. Dependence of the wavelength of the surface plasmon resonance absorption band maximum on the surface mass metallic density (*a*) for nanostructures of Au–air (1), Au–C₆₀ (2) and optical density spectra of Au–C₆₀ nanostructures (*b*) for different surface mass density of the components: Au – 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 – (3.86; 4.50; 5.16; 6.76; 7.26; 7.50; 7.98) · 10⁻⁶ g/cm², respectively; C₆₀ – 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 – (6.42; 6.42; 6.20; 5.40; 5.07; 4.23; 4.14) · 10⁻⁷ g/cm², respectively. The Au–C₆₀ nanostructure thickness ~ 6 nm

наличием поглощения. Увеличение поглощения матрицы приводит к тому, что, несмотря на сохранение ближней упорядоченности при плотной упаковке наночастиц Au, 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.

Кроме того, сравнение экспериментальных данных на рис. 4, *b* с расчетами, приведенными на рис. 2, *b*, показывает, что приближение однократного когерентного рассеяния качественно описывает наиболее важные характерные черты концентрационной зависимости полосы поверхностного плазмонного резонансного поглощения наночастиц золота, помещенных в поглощающую матрицу C₆₀, – увеличение оптической плотности в максимуме полосы ППРП и невысокую чувствительность спектрального положения максимума полосы ППРП при возрастании количества наночастиц. Для количественного сопоставления экспериментальных данных и результатов расчета нужны более детальные сведения о размерах наночастиц в изготавливаемых образцах. Необходима также доработка теоретической модели в плане учета влияния подложки и полидисперсности частиц, а также многократного рассеяния волн, играющего большую роль при предельно высоких концентрациях частиц в плотноупакованном монослое. Вышеупомянутые факторы, однако, не могут оказать существенного влияния на основную физическую причину наблюдаемого снижения концентрационной чувствительности спектрального положения максимума полосы ППРП для наноструктуры Au–C₆₀, состоящую, на наш взгляд, в подавлении латеральных электродинамических взаимодействий между наночастицами в поглощающих матрицах.

Заключение. В модифицированном для поглощающих матриц приближении однократного когерентного рассеяния предполагается, что частицы находятся только в поле падающего излучения, переоблучение частиц отсутствует и коллективные эффекты определяются только интерференционным сложением амплитуд падающего и рассеянного вперед всеми частицами излучения. Таким образом, учитываются только кооперативные эффекты первого рода в соответствии с классификацией Г. В. Розенберга [21]. Следует отметить, что область применимости приближе-

ния однократного когерентного рассеяния для прозрачных матриц уже достаточно хорошо изучена, главным образом путем сравнения расчетов, выполненных в ПОКР и ККП (см., напр., [14], где такое сравнение выполнено для плотноупакованных монослоев дискретных рассеивателей). Полученные результаты качественно очевидны – совпадение расчетов в ПОКР и ККП тем лучше, чем более вытянутой в направлении вперед является индикатриса однократного рассеяния.

Провести таким же образом исследование области применимости МПОКР не представляется возможным, поскольку методики расчетов в квазикристаллическом приближении коэффициентов пропускания плотноупакованных монослоев разработаны в настоящее время только для непоглощающих матриц. В то же время возможным и, как нам представляется, наиболее доступным способом установления границ применимости МПОКР является дальнейшее сопоставление результатов расчетов в этом приближении с экспериментальными данными.

В настоящей работе МПОКР применяется для качественного объяснения экспериментально зарегистрированного эффекта подавления концентрационной зависимости спектрального положения максимума полосы ППРП для монослоев из наночастиц Au в фуллерене в области изменения параметра перекрытия η от 0,34 до 0,63. Как в теоретических расчетах, так и в ходе эксперимента, наблюдается отсутствие для систем Au-C₆₀ длинноволнового сдвига максимума полосы плазмонного резонанса при увеличении концентрации металлических наночастиц в достаточно широком диапазоне ($\eta \approx 0,34-0,52$). Исходя из этого, можно сделать вывод об ослаблении коллективных латеральных электродинамических взаимодействий между наночастицами металла, образующими плотноупакованные монослои в поглощающих матрицах.

Список использованных источников

1. Золотые наноструктуры с плазмонным резонансом для биомедицинских исследований / Н. Г. Хлебцов [и др.] // *Рос. нанотехнологии*. – 2007. – Т. 2, № 3/4. – С. 69–86.
2. Климов, В. В. Наноплазмоника / В. В. Климов. – М.: Физматлит, 2009. – 480 с.
3. Kreibig, U. *Optical Properties of Metal Clusters* / U. Kreibig, M. Volmer. – Berlin: Springer-Verlag, 1995 – 532 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09109-8>
4. Ponyavina, A. *Plasmonic spectroscopy of densely packed and layered metallic nanostructures* / A. Ponyavina, S. Kachan // *Polarimetric Detection, Characterization, and Remote Sensing* / eds.: M. Mishchenko, Ya. Yatskiv, V. Rozenbush, G. Videen. – Springer, 2011. – P. 383–408. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1636-0_15
5. Zamkovets, A. D. Concentration-related enhancement of the sensitivity of surface plasmon resonance of metallic nanoparticles to the characteristics of a dielectric environment / A. D. Zamkovets, S. M. Kachan, A. N. Ponyavina // *J. Appl. Spectrosc.* – 2008. – Vol. 75, № 4. – P. 588–592. <https://doi.org/10.1007/s10812-008-9072-z>
6. Khlebtsov, B. N. Collective Plasmon Resonances in Monolayers of Metal Nanoparticles and Nanoshells / B. N. Khlebtsov, V. A. Khanadeyev, N. G. Khlebtsov // *Opt. Spectrosc.* – 2008. – Vol. 104, №. 2. – P. 282–294. <https://doi.org/10.1134/s0030400x08020239>
7. Kachan, S. M. Spectral properties of close-packed monolayers consisted of metal nanospheres / S. M. Kachan, A. N. Ponyavina // *J. Phys. Condens. Matter*. – 2002. – Vol. 14, №. 1. – P. 103–111. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/1/309>
8. Lebedev, A. N. Optical extinction of an assembly of spherical particles in an absorbing medium: Application to silver clusters in absorbing organic materials / A. N. Lebedev, O. Stenzel // *Eur. Phys. J. D*. – 1999. – Vol. 7. – P. 83–88. <https://doi.org/10.1007/s100530050351>
9. Dynich, R. A. Local field enhancement around spherical nanoparticles in the absorbing medium / R. A. Dynich, A. N. Ponyavina, V. V. Filippov // *J. Appl. Spectr.* – 2009. – Vol. 76, №. 5. – P. 705–710. <https://doi.org/10.1007/s10812-009-9248-1>
10. Исимару, А. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах: в 2 т. / А. Исимару. – М.: Мир, 1981. – Т. 2.
11. Hong, K. M. Multiple scattering of electromagnetic waves by a crowded monolayer of spheres: application to migration imaging films / K. M. Hong // *J. Opt. Soc. Am.* – 1980. – Vol. 70, № 7. – P. 821–826. <https://doi.org/10.1364/josa.70.000821>
12. Понявина, А. Н. Когерентное отражение и пропускание плотноупакованных монослоев рассеивателей / А. Н. Понявина, Н. И. Сильванович // *Журн. приклад. спектроскопии*. – 1990. – Т. 53, № 2. – С. 299–305.
13. Comparison of optical scattering experiments and the quasi-crystalline approximation for dense media / R. West [et al.] // *J. Opt. Soc. Am. A*. – 1994. – Vol. 11, № 6. – P. 1854–1858. <https://doi.org/10.1364/josaa.11.001854>
14. Loiko, V. A. Monolayers of discrete scatterers: comparison of the single scattering and quasi-crystalline approximation / V. A. Loiko, V. P. Dick, V. I. Molochko // *J. Opt. Soc. Am. A*. – 1998. – Vol. 15, № 9. – P. 2351–2354. <https://doi.org/10.1364/josaa.15.002351>

15. Miskevich, A. A. Two-dimensional planar photonic crystals: Calculation of coherent transmittance and reflectance at normal illumination under the quasicrystalline approximation / A. A. Miskevich, V. A. Loiko // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* – 2011. – Vol. 112, № 6. – P. 1082–1089. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2010.11.019>

16. Иванов, А. П. Распространение света в плотноупакованных дисперсных средах / А. П. Иванов, В. А. Лойко, В. П. Дик. – Минск: Наука и техника, 1988. – 191 с.

17. Dynich, R. A. Extraordinary transmission of thin metal films doped with densely-packed dielectric nanospheres / R. A. Dynich, A. N. Ponyavina // *Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures.* – 2013. – P. 102–104. https://doi.org/10.1142/9789814460187_0024

18. Sudiarta, I. W. Mie-scattering formalism for spherical particles embedded in an absorbing medium / I. W. Sudiarta, P. Chylek // *J. Opt. Soc. Am. A.* – 2001. – Vol. 18, № 6. – P. 1275. <https://doi.org/10.1364/josaa.18.001275>

19. Johnson, P. Optical constants of the noble metals / P. Johnson, R. Christy // *Phys. Rev. B.* – 1972. – Vol. 6, № 12. – P. 4370–4379. <https://doi.org/10.1103/physrevb.6.4370>

20. Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping / H. Hövel [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 48, № 24. – P. 18148–18154. <https://doi.org/10.1103/physrevb.48.18178>

21. Розенберг, Г. В. Оптика тонкослойных покрытий / Г. В. Розенберг. – М.: Физматгиз, 1958. – 570 с.

References

1. Khlebtsov N. G., Bogatyrev V. A., Dykman L. A., Khlebtsov B. N. Gold plasmon resonant nanostructures for biomedical researches. *Rossiiskie nanotekhnologii = Russian Nanotechnology*, 2007, vol. 2, no. 3–4, pp. 69–86 (in Russian).

2. Klimov V. V. *Nanoplasmonics*. Moscow, Fizmatlit Publ., 2009. 480 p. (in Russian).

3. Kreibig U, Volmer M. *Optical Properties of Metal Clusters*. Berlin: Springer-Verlag, 1995. 532 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09109-8>

4. Ponyavina A., Kachan S. Plasmonic spectroscopy of densely packed and layered metallic nanostructures. *Polarimetric Detection, Characterization, and Remote Sensing*. Springer, 2011, pp. 383–408. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1636-0_15

5. Zamkovets, A. D., Kachan S. M., Ponyavina A. N. Concentration-related enhancement of the sensitivity of surface plasmon resonance of metallic nanoparticles to the characteristics of a dielectric environment. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2008, vol. 75, no. 4, pp. 588–592. <https://doi.org/10.1007/s10812-008-9072-z>

6. Khlebtsov B. N., Khanadeyev V. A., and Khlebtsov N. G. Collective Plasmon Resonances in Monolayers of Metal Nanoparticles and Nanoshells. *Optics and Spectroscopy*, 2008, vol. 104, no. 2, pp. 282–294. <https://doi.org/10.1134/s0030400x08020239>

7. Kachan S. M., Ponyavina A. N. Spectral properties of close-packed monolayers consisted of metal nanospheres. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, vol. 14, no. 1, pp. 103–111. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/1/309>

8. Lebedev A. N., Stenzel O. Optical extinction of an assembly of spherical particles in an absorbing medium: Application to silver clusters in absorbing organic materials. *The European Physical Journal D – Atomic, Molecular and Optical Physics*, 1999, vol. 7, no. 1, pp. 83–88. <https://doi.org/10.1007/s100530050351>

9. Dynich R. A., Ponyavina A. N., and Filippov V. V. Local field enhancement around spherical nanoparticles in the absorbing medium. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2009, vol. 76, no. 5, pp. 705–710. <https://doi.org/10.1007/s10812-009-9248-1>

10. Ishimaru A. *Wave Propagation and Scattering in Random Media*. New York, Academic Press, 1978. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-10906-3>

11. Hong K. M. Multiple scattering of electromagnetic waves by a crowded monolayer of spheres: application to migration imaging films. *Journal of the Optical Society of America*, 1980, vol. 70, no. 7, pp. 821–826. <https://doi.org/10.1364/josa.70.000821>

12. Ponyavina A. N., Silvanovich N. I. Coherent reflection and transmission of close-packed scattering monolayers. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1990, vol. 53, no. 2, pp. 884–889. <https://doi.org/10.1007/bf00659406>

13. West R., Gibbs D., Tsang L., and Fung A. K. Comparison of optical scattering experiments and the quasi-crystalline approximation for dense media. *Journal of the Optical Society of America A*, 1994, vol. 11, no. 6, pp. 1854–1858. <https://doi.org/10.1364/josaa.11.001854>

14. Loiko V. A., Dick V. P., Molochko V. I. Monolayers of discrete scatterers: comparison of the single scattering and quasi-crystalline approximation. *Journal of the Optical Society of America A*, 1998, vol. 15, no. 9, pp. 2351–2354. <https://doi.org/10.1364/josaa.15.002351>

15. Miskevich A. A., Loiko V. A. Two-dimensional planar photonic crystals: Calculation of coherent transmittance and reflectance at normal illumination under the quasicrystalline approximation. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2011, vol. 112, no. 6, pp. 1082–1089. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2010.11.019>

16. Ivanov A. P., Loiko V. A., and Dik V. P. *Light Propagation in Close-Packed Disperse Media*. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1988. 191 p. (in Russian).

17. Dynich R. A., Ponyavina A. N. Extraordinary transmission of thin metal films doped with densely-packed dielectric nanospheres. *Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures*, 2013, pp. 102–104. https://doi.org/10.1142/9789814460187_0024

18. Sudiarta I. W., Chylek P. Mie-scattering formalism for spherical particles embedded in an absorbing medium. *Journal of the Optical Society of America A*, 2001, vol. 18, no. 6, pp. 1275. <https://doi.org/10.1364/josaa.18.001275>

19. Johnson P., Christy R. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, 1972, vol. 6, no. 12, pp. 4370–4379. <https://doi.org/10.1103/physrevb.6.4370>

20. Hövel H., Fritz S., Hilger A., Kreibig U., Vollmer M. Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric functions and chemical interface damping. *Physical Review B*, 1993, vol. 48, no. 24, pp. 18148–18154. <https://doi.org/10.1103/physrevb.48.18178>

21. Rozenberg G. V. *Optics of Thinlayers Coatings*. Moscow, Fizmatgiz Publ., 1958. 570 p. (in Russian).

Информация об авторах

Дынич Роман Анатольевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Центра фотоники атомных и молекулярных структур, Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси (пр. Независимости, 68-2, 220072, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: rdn@ifanbel.bas-net.by

Замковец Анатолий Дмитриевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Центра фотоники атомных и молекулярных структур, Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси (пр. Независимости, 68-2, 220072, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: a.zamkovets@dragon.bas-net.by

Понявина Алина Николаевна – доктор физико-математических наук, доцент, главный научный сотрудник Центра фотоники атомных и молекулярных структур, Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси (пр. Независимости, 68-2, 220072, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: a.ponyavina@ifanbel.bas-net.by

Шпилевский Эдуард Михайлович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза и анализа микро- и наноразмерных материалов, Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: eshpilevsky@rambler.ru

Information about the authors

Roman A. Dynich – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior Researcher of the Center of Photonics of Atoms and Molecules Structures, B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68-2, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rdn@ifanbel.bas-net.by

Anatoly D. Zamkovets – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior Researcher of the Center of Photonics of Atoms and Molecules Structures, B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68-2, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.zamkovets@dragon.bas-net.by

Alina N. Ponyavina – Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Chief Researcher of the Center of Photonics of Atoms and Molecules Structures, B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68-2, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.ponyavina@ifanbel.bas-net.by

Eduard M. Shpilevsky – Ph. D. (Physics and Mathematics), Leading Researcher at the Laboratory of Synthesis and Analysis of Micro- and Nanoscale Materials, A. V. Lukov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus), E-mail: eshpilevsky@rambler.ru