

ISSN 1561-2430 (Print)

ISSN 2524-2415 (Online)

УДК 535.37+621.373

<https://doi.org/10.29235/1561-2430-2020-56-4-470-479>

Поступила в редакцию 05.11.2020

Received 05.11.2020

Е. А. Барбарчик<sup>1</sup>, О. В. Буганов<sup>1</sup>, А. Д. Замковец<sup>1</sup>, С. А. Тихомиров<sup>1</sup>,  
Фан Вьет Тип<sup>2</sup>, Фам Хон Мынь<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт физики Вьетнамской академии наук и технологий, Ханой, Вьетнам

## СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТАЦИОНАРНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР СЕРЕБРО–ФТАЛОЦИАНИН МЕДИ

**Аннотация.** Представлены результаты исследования с фемтосекундным временным разрешением нестационарных спектров поглощения гибридных наноструктур на основе островковых пленок серебра и фталоцианина меди (CuPc). Установлено, что динамика нестационарных спектров поглощения гибридной системы (Ag–CuPc)<sup>6</sup>Ag отражает существующее взаимное влияние плазмонной и органической подсистем на характеристики электронных состояний и спектрально-кинетические свойства друг друга. Время релаксации основной компоненты в кинетике релаксации наведенного поглощения на длине волны  $\lambda = 525$  нм ( $\tau \sim 15$  пс), обусловленной синглет-триплетной релаксацией, для органической подсистемы CuPc суммарной толщиной  $l \sim 40$  нм в гибридной структуре заметно короче времени релаксации ( $\tau \sim 50$  пс) аналогичной компоненты для чистой пленки фталоцианина меди такой же толщины. Предполагается, что присутствие наночастиц серебра в гибридной структуре (Ag–CuPc)<sup>6</sup>Ag влияет на вероятность интеркомбинационных переходов в органической подсистеме, ускоряя переход молекул CuPc в долгоживущее триплетное состояние.

**Ключевые слова:** поверхностный плазмонный резонанс, гибридные наноструктуры, фемтосекундная спектроскопия, нестационарные спектры поглощения

**Для цитирования.** Спектрально-кинетические свойства нестационарного поглощения гибридных наноструктур серебро–фталоцианин меди / Е. А. Барбарчик [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. – 2020. – Т. 56, № 4. – С. 470–479. <https://doi.org/10.29235/1561-2430-2020-56-4-470-479>

Katsiaryna A. Barbarchyk<sup>1</sup>, Oleg V. Buganov<sup>1</sup>,  
Anatoly D. Zamkovets<sup>1</sup>, Sergei A. Tikhomirov<sup>1</sup>, Phung Viet Tiep<sup>2</sup>, Pham Hong Minh<sup>2</sup>

<sup>1</sup>B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Institute of Physics of the Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam

## SPECTRAL-KINETIC PROPERTIES OF TRANSIENT ABSORPTION OF HYBRID SILVER–COPPER PHTHALOCYANINE NANOSTRUCTURES

**Abstract.** In this paper, we studied the dynamics of transient absorption spectra of a hybrid nanostructure (Ag–CuPc)<sup>6</sup>Ag based on island silver films and copper phthalocyanine thin films, as well as individual structural units of this system, by femtosecond transient absorption spectroscopy. It is found that the effects observed for a hybrid nanostructure reflect the existing mutual influence of the plasmonic and organic subsystems on the spectral-kinetic characteristics of each other. The characteristic time of the main component of induced optical density kinetics at a wavelength  $\lambda = 525$  nm ( $\tau \sim 15$  ps) that is caused by singlet-triplet relaxation of the excited electronic states of the organic subsystem of the hybrid structure is noticeably shorter than the relaxation time ( $\tau \sim 50$  ps) at the same wavelength for a pure copper phthalocyanine film of 40 nm thickness, just the same as the total thickness of the organic subsystem in the hybrid structure. It is assumed that the presence of silver nanoparticles in the hybrid structure (Ag–CuPc)<sup>6</sup>Ag, affects the probability of intersystem conversion in the organic subsystem, accelerating the transition of CuPc molecules to a long-lived triplet state due to a strong local field near the surface of the plasmon particle. The triplet-triplet absorption spectrum of copper phthalocyanine in the spectral range 470–750 nm was obtained.

**Keywords:** surface plasmon resonance, hybrid nanostructures, femtosecond spectroscopy, transient absorption spectra.

**For citation.** Barbarchyk K. A., Buganov O. V., Zamkovets A. D., Tikhomirov S. A., Phung Viet Tiep, Pham Hong Minh. Spectral-kinetic properties of transient absorption of hybrid silver–copper phthalocyanine nanostructures. *Vestsi Natsyional'noi akademii navuk Belarusi. Seryia fizika-matematychnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics series*, 2020, vol. 56, no. 4, pp. 470–479 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-2430-2020-56-4-470-479>

**Введение.** Фталоцианины относятся к обширному классу макрогетероциклических соединений. Они обладают высокой устойчивостью к повышенным температурам и агрессивным средам [1]. Наряду с выполнением функций красителей и пигментов, данные соединения, вследствие наличия у них делокализованных электронных состояний в цепях сопряжения, являются перспективными для использования в оптоэлектронике. Тонкие пленки данных материалов представляют несомненный интерес для создания светоизлучающих устройств [2], фотовольтаических ячеек [3], активных элементов сенсорных устройств [4].

В последние десятилетия активизируются исследования по модификации оптических свойств тонкопленочных органических материалов за счет использования в сочетании с ними плазмонных наночастиц, характеризующихся наличием полос поверхностного плазмонного резонанса поглощения (ППРП) в видимом диапазоне, а также обладающих способностью существенно усиливать электромагнитные поля вблизи своей поверхности. Ближнеполевые эффекты играют важную роль в процессах гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) [5], усиления люминесценции [6], увеличения эффективного поглощения тонких органических пленок [7].

Представляют интерес возможности управления сверхбыстрым оптическим откликом гибридных плазмонных нанокомпозитов на фемтосекундное лазерное возбуждение, связанные с эффектами плазмон-зависимой модификации спектрально-кинетических характеристик гибридных нанокомпозитов при возбуждении излучением с частотой, попадающей в область полосы ППРП [8]. Эффекты подобного рода проявляются в наличии быстрой компоненты в кинетике релаксации просветления полос поглощения органической пленки фталоцианина меди, коррелирующей с кинетикой восстановления полосы ППРП наночастиц серебра. Регистрируемое в этих экспериментах быстрорелаксирующее просветление в полосах поглощения органической пленки и его динамика обусловлены не изменением населенностей энергетических состояний этой пленки, а являются результатом изменения состояния наночастиц серебра в окружении органических молекул (разогрев и последующее охлаждение электронов до температуры решетки) и, соответственно, изменения амплитуды локальных полей. Этот эффект может оказаться полезным при разработке новых типов динамических устройств – модуляторов, переключателей на основе гибридных плазмонных нанокомпозитов. Для практической реализации таких устройств необходимо детально исследовать влияние состава и микроструктуры гибридных наноструктур на их стационарные и нестационарные оптические спектры.

В настоящей работе приводятся результаты исследования спектральных и спектрально-кинетических свойств гибридных нанокомпозитов на основе островковых пленок серебра и тонких пленок фталоцианина меди, входящих в состав многослойной системы  $(\text{Ag-CuPc})^6\text{Ag}$ . Целью работы является изучение быстропротекающих процессов релаксации энергии электронного возбуждения в таких наноструктурах при их возбуждении в полосе плазмонного резонанса фемтосекундными лазерными импульсами и установление закономерностей влияния плазмонной подсистемы на спектрально-кинетические характеристики нестационарного поглощения фталоцианина меди в гибридной наноструктуре.

**Объекты и методика исследований.** Экспериментальные образцы, представляющие собой гетероструктуры и их компоненты, изготавливались на вакуумной установке ВУ-1А термическим осаждением используемых материалов на подложки из стекла и кварца. Контроль толщин осаждаемых слоев производился кварцевым датчиком. Давление остаточных газов составляло  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  Па. Температуры подложек были комнатными. Гетероструктуры представляли собой последовательно осажденные чередующиеся слои фталоцианина меди и островковых пленок серебра эффективной толщины  $h_1 \sim 7$  нм и  $h_2 \sim 2$  нм соответственно. Эффективная толщина  $h$  определялась по формуле  $h = m / m_0 S$ , где  $m$  – масса осажденного на подложку материала,  $m_0$  – его объемная плотность,  $S$  – площадь подложки. Были приготовлены также отдельные образцы, представляющие собой островковую пленку серебра как компонент гетероструктуры и пленку фталоцианина меди с толщиной, эквивалентной суммарной толщине органической подсистемы гетероструктуры. Стационарные спектры поглощения образцов записывались на спектрофотометре Cary 500.

Нестационарные спектры наведенного поглощения регистрировались с использованием фемтосекундного спектрометра [9], в основе которого лежит оригинальный генератор фемтосекундных импульсов – лазер на сапфире с титаном с импульсной синхронной накачкой и многопроходный усилитель. При проведении измерений применялась методика «возбуждения-зондирования». Возбуждение проводилось на длине волны 395 нм. Длительность импульса составляла ~140 фс, энергия поддерживалась на уровне 5 мкДж. Диаметр пятна возбуждения на образце составлял 2 мм. В качестве зондирующего излучения использовался фемтосекундный суперконтинуум, генерируемый в кювете с водой при фокусировке части излучения основной гармоники титан-сапфирового лазера. Изменение оптической плотности  $\Delta D$  рассчитывалось по формуле  $\Delta D(\lambda, t) = \lg(T_0 / T)$ , где  $T = I_{\text{проб}} / I_{\text{оп}}$  и  $T_0 = I_{\text{проб}}^0 / I_{\text{оп}}^0$  – отношения энергий пробного и опорного импульсов при наличии возбуждения в образце и без него соответственно. Опорный импульс всегда проходит через возбуждаемый объем образца до прихода импульса возбуждения. Пробный импульс проходит через возбуждаемый объем с задаваемым сдвигом относительно импульса возбуждения. Спектры обоих импульсов для каждой лазерной вспышки в спектральной области 400–750 нм регистрировались системой на основе полихроматора и ПЗС-матрицы с последующей обработкой данных микропроцессором и получением дифференциальных спектров поглощения.

**Результаты и обсуждение.** На рис. 1 приведены стационарные спектры поглощения изготовленных образцов. Можно видеть, что для нанослоя серебра эффективной толщины  $h \sim 2$  нм (кривая 1) в области длин волн 400–550 нм наблюдается полоса ПППП с максимумом на длине волны 480 нм. Наличие этой полосы свидетельствует о наноструктурированности слоя (островковой пленки) Ag. Анализ микроснимков данного слоя показывает, что средний размер частиц серебра  $d_{\text{cp}}$  составляет ~5 нм, а плотность их упаковки в монослое соответствует параметру перекрытия  $\eta \sim 0,6$ . Кривая 2 на рис. 1 является спектральной характеристикой пленки CuPc толщиной  $l \sim 40$  нм. В области спектра 600–750 нм расположена Q полоса электронного поглощения с максимумами на  $\lambda_1 \sim 625$  нм и  $\lambda_2 \sim 700$  нм. Расположенная в ближнем УФ ( $\lambda \sim 350$  нм) полоса Sore для данной пленки перекрывается с краем поглощения стеклянной подложки. Кривая 3 на рис. 1 соответствует спектру поглощения гибридной структуры  $(\text{Ag-CuPc})^6\text{Ag}$ , состоящей из семи монослоев наночастиц Ag, разделенных пленками CuPc толщиной ~7 нм. Конструктивные параметры (толщина, плотность упаковки) всех монослоев металлических наночастиц в гетероструктуре являются одинаковыми (соответствуют монослою, представленному кривой 1). Сравнительный анализ спектральных характеристик образцов, представленных на рис. 1, показывает, что для гетероструктуры  $(\text{Ag-CuPc})^6\text{Ag}$  оптическая плотность в спектральном диапазоне

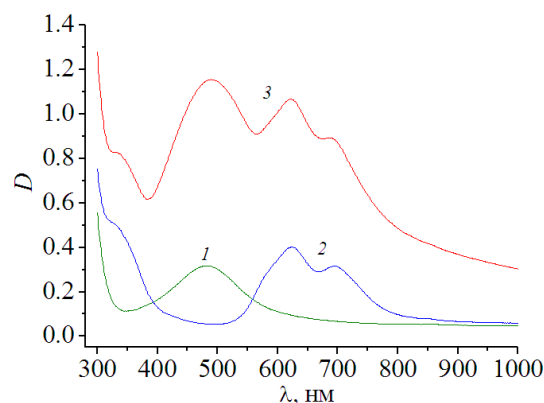


Рис. 1. Спектры оптической плотности монослоя серебра со средним размером частиц  $d_{\text{avg}} \sim 5$  нм и плотностью упаковки, соответствующей параметру перекрытия  $\eta \sim 0,6$  (1); пленки CuPc толщиной  $l \sim 40$  нм (2); гибридной структуры  $(\text{Ag-CuPc})^6\text{Ag}$ , состоящей из 7 монослоев Ag, разделенных пленками CuPc толщиной ~7 нм (3)

Fig. 1. Optical density spectra of a silver monolayer with an average particle size of  $d_{\text{avg}} \sim 5$  nm and a packing density related to the overlap parameter  $\eta \sim 0.6$  (1); a CuPc film with a thickness of  $l \sim 40$  nm (2); a hybrid structure  $(\text{Ag-CuPc})^6\text{Ag}$  consisting of 7 Ag monolayers separated by CuPc films with a thickness of ~7 nm (3)

$\lambda > 600$  нм, где расположены длинноволновые полосы поглощения CuPc, превышает сумму оптических плотностей составляющих компонентов, т. е. наличие плазмонных наночастиц приводит к увеличению эффективного поглощения органического полупроводника в составе гетероструктуры.

На рис. 2, *a* представлены дифференциальные спектры поглощения монослоя серебра, полученные при различных значениях времени задержки. Воздействие возбуждающего лазерного импульса на монослой Ag приводит к уменьшению интенсивности и уширению полосы поверхностного плазмонного резонанса поглощения. В дифференциальных нестационарных спектрах это проявляется как наведенное просветление в спектральной области вблизи максимума полосы ППРП и наведенное поглощение на ее краях. Этот обратимый эффект обусловлен быстрым разогревом электронного газа в металлических наночастицах в результате воздействия фемтосекундных импульсов, релаксация которого в исходное состояние осуществляется главным образом за счет взаимодействия горячих электронов с поверхностью наночастиц и решеткой. Следует отметить, что в нашем случае максимум отрицательных значений  $\Delta D$  в дифференциальных спектрах поглощения монослоя Ag существенно (~50 нм) смещен в коротковолновую область относительно максимума полосы ППРП в стационарном спектре. Это обусловлено тем, что имеет место разброс наночастиц серебра по размерам, в результате чего формируется неоднородно уширенная полоса ППРП. Импульс с длиной волны  $\lambda = 395$  нм преимущественно возбуждает более мелкие плазмонные частицы, вызывая просветление, смещенное в коротковолновую область. Кинетика релаксации наведенных изменений в максимуме полосы просветления ( $\lambda = 433$  нм) при выбранном уровне возбуждения  $E_{\text{возб}} = 5$  мкДж удовлетворительно описывается моноэкспоненциальной функцией с постоянной 3,7 пс (рис. 2, *b*).

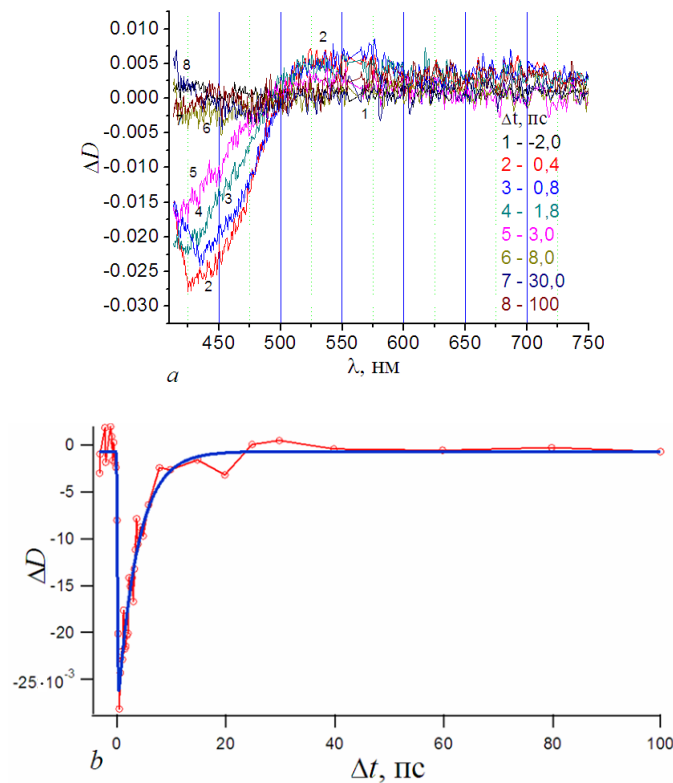


Рис. 2. Дифференциальные спектры поглощения монослоя наночастиц Ag,  $d_{\text{ср}} \sim 5$  нм,  $\eta \sim 0,6$ .  $E_{\text{возб}} = 5$  мкДж,  $\lambda_{\text{возб}} = 395$  нм (*a*). Кинетика релаксации наведенной оптической плотности в максимуме полосы просветления ( $\lambda = 433$  нм) монослоя наночастиц серебра,  $\tau \sim 3,7$  пс (*b*)

Fig. 2. The differential absorption spectra of a Ag nanoparticles monolayer.  $d_{\text{avg}} \sim 5$  nm,  $\eta \sim 0.6$ .  $E_{\text{exc}} = 5$   $\mu\text{J}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 395$  nm (*a*). The kinetics of the relaxation of induced optical density at the maximum of the silver monolayer bleaching band ( $\lambda = 433$  nm),  $\tau \sim 3.7$  ps (*b*)

В представленных на рис. 3, *a* дифференциальных спектрах оптической плотности нанослоя CuPc толщиной  $l \sim 40$  нм можно выделить полосу наведенного  $S_1 \rightarrow S_n$  поглощения (в области 470–550 нм с максимумом на  $\lambda \sim 525$ –530 нм) и преимущественно отрицательный сигнал в спектральной области, соответствующей стационарному поглощению (область 550–750 нм). Непосредственно после возбуждения образца в дифференциальном спектре регистрируются две полосы просветления с выраженными максимумами на  $\lambda = 625$  нм и  $\lambda = 710$  нм, соответствующими максимумам полос стационарного поглощения. Дальнейшая модификация дифференциальных спектров определяется изменением населенностей возбужденных состояний CuPc

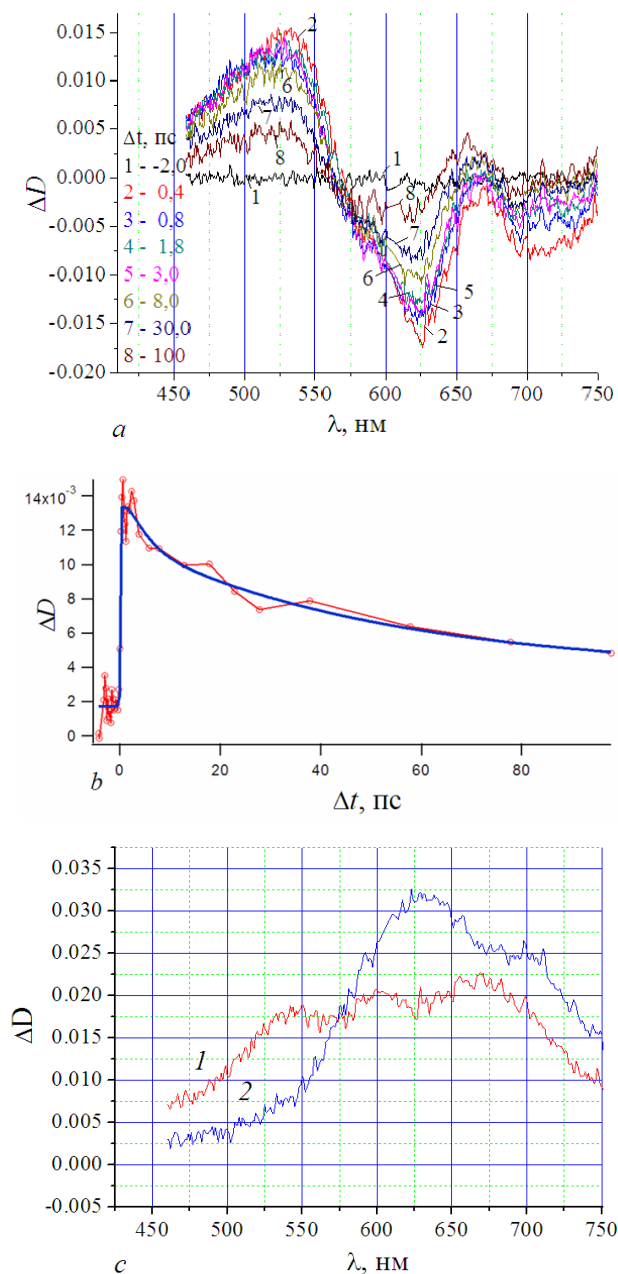


Рис. 3. Дифференциальные спектры поглощения пленки CuPc  $l \sim 40$  нм.  $E_{\text{возб}} = 5$  мкДж,  $\lambda_{\text{возб}} = 395$  нм (*a*). Кинетика наведенной оптической плотности пленки CuPc  $l \sim 40$  нм на длине волны  $\lambda = 525$  нм (*b*). Восстановленные спектры нестационарного поглощения пленки CuPc при времени задержки 0,4 (*1*) и 100 пс (*2*) (*c*)

Fig. 3. The differential absorption spectra of a CuPc  $l \sim 40$  nm film.  $E_{\text{exc}} = 5$   $\mu$ J,  $\lambda_{\text{exc}} = 395$  nm (*a*). The kinetics of the induced optical density of a CuPc film ( $l \sim 40$  nm) at a wavelength of  $\lambda = 525$  nm (*b*). The recovered transient absorption spectra of a CuPc film with a delay time of 0.4 (*1*), and 100 ps (*2*) (*c*)



в результате релаксационных процессов. Основной вклад в кинетику релаксации полосы наведенного поглощения в спектральной области вблизи 525 нм вносит экспонента со временем затухания 50 пс (рис. 3, *b*), характеризующая уменьшение заселенности возбужденного синглетного состояния за счет быстрой интеркомбинационной конверсии, которая у фталоцианина меди является основным каналом дезактивации возбужденных синглетных состояний [10]. В спектральной области, соответствующей стационарному спектру поглощения, кинетика наведенной оптической плотности имеет существенно более сложный характер, что обусловлено возможным наложением спектров затухающего  $S_1 \rightarrow S_n$  поглощения, образующегося долгоживущего  $T_1 \rightarrow T_n$  поглощения и, соответственно, долгоживущего просветления. Учитывая, что основным каналом релаксации возбужденного синглетного состояния является интеркомбинационный переход в триплетное состояние, в результате чего спектры просветления в рассматриваемом временном диапазоне должны оставаться практически неизменными, можно перейти к восстановленным нестационарным спектрам поглощения из возбужденных состояний за вычетом эффектов, связанных с просветлением. На рис. 3, *c* приведены полученные нестационарные спектры нанослоя CuPc толщиной  $l \sim 40$  нм для двух временных задержек. Наблюдается существенная трансформация во времени измеряемых нестационарных спектров поглощения, обусловленная переходом возбужденных синглетных молекул в триплетное состояние. Нестационарный спектр поглощения на больших задержках фактически соответствует триплет-триплетному поглощению фталоцианина меди.

Фталоцианин меди относится к сложным органическим соединениям класса металлоценов. Молекула CuPc является плоской и характеризуется высокой симметрией  $D_{4h}$ . Представленные в [1, 11] результаты квантово-химических расчетов металлофталоцианинов свидетельствуют о наличии у них молекулярных орбиталей с симметрией  $a_{2u}, a_{1u}, e_g, b_{2u}, b_{1u}$ . Основные полосы поглощения CuPc связывают с  $\pi$ - $\pi^*$  электронными переходами  $a_{1u} \rightarrow e_g$  ( $Q$  полоса) и  $a_{2u} \rightarrow e_g$  (полоса Core) между энергетическими уровнями молекулярных HOMO и LUMO орбиталей, сформированных системой сопряженных  $\pi$ -связей макроцикла в молекулах данного соединения [1, 11]. Максимум наиболее длинноволновой полосы электронного поглощения пленки CuPc, представленной кривой 2 на рис. 1, расположен на длине волны  $\lambda \approx 700$  нм (1,77 эВ). Практически полное отсутствие флуоресценции связано с высокой скоростью интеркомбинационного перехода  $S_1 \rightarrow T_1$ , обусловленной сильным спин-орбитальным взаимодействием вследствие наличия тяжелого атома (меди) в центральном кольце. В ближнем ИК-диапазоне у CuPc имеется полоса люминесценции с максимумом на  $\lambda \approx 1110$  нм (1,12 эВ) [12]. Согласно трактовке авторов [12, 13], данная полоса соответствует переходу из возбужденного триплетного состояния  $T_1$  в основное  $S_0$ .

Дифференциальные спектры гибридной наноструктуры  $(Ag-CuPc)^6Ag$ , приведенные на рис. 4, *a*, отражают результат воздействия лазерного импульса одновременно на обе компоненты этой системы – плазмонные наночастицы Ag и пленку CuPc. Анализ показывает, что в данном случае результат не сводится к тривиальному суммированию эффектов в каждой подсистеме, а имеет место взаимное влияние подсистем на спектрально-кинетические характеристики друг друга. Полоса просветления ППРП для гибридной наноструктуры несколько шире, чем в случае монослоя, а ее максимум смещен в длинноволновую область ближе к максимуму полосы ППРП. Это может быть обусловлено укрупнением части наиболее мелких островков в продольном направлении в процессе изготовления гетероструктуры из-за малой толщины разделительных слоев CuPc. Сливаясь в процессе формирования многослойной структуры, близко расположенные мелкие островки могут образовывать более протяженные конгломераты.

Кинетика релаксации в максимуме полосы просветления ППРП представляет собой сумму двух экспонент с характеристическими временами затухания  $\tau_1 = 1,8$  пс и  $\tau_2 = 40$  пс с основным вкладом первой (рис. 4, *b*). Если быстрая компонента обусловлена остыванием электронного газа за счет взаимодействия горячих электронов с поверхностью наночастиц и решеткой внутри наночастицы, то вторая компонента обычно связывается с транспортом избытка энергии наночастицы в ближайшее окружение.

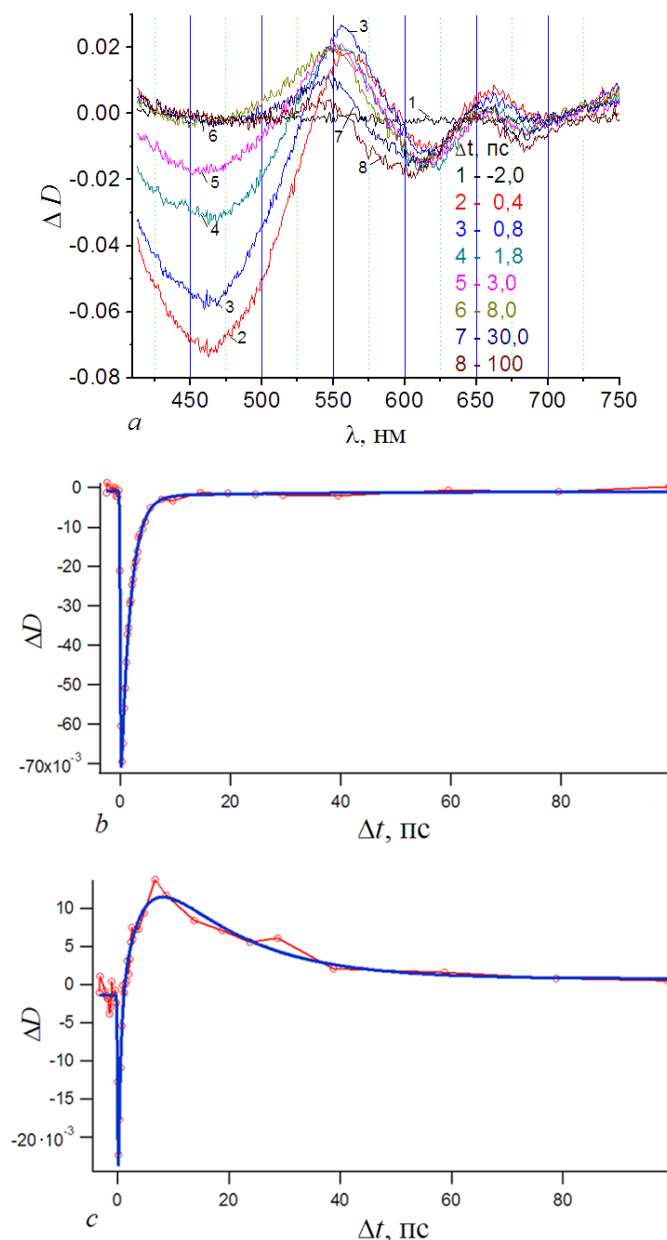


Рис. 4. Дифференциальные спектры поглощения системы  $(\text{Ag-CuPc})^6\text{Ag}$ ,  $E_{\text{возб}} = 5$  мкДж,  $\lambda_{\text{возб}} = 395$  нм (a). Кинетики релаксации в максимуме полосы просветления ПППП ( $\lambda = 450$  нм) (b) и наведенного поглощения ( $\lambda = 525$  нм) (c) структуры  $(\text{Ag-CuPc})^6\text{Ag}$

Fig. 4. The differential absorption spectra of the system  $(\text{Ag-CuPc})^6\text{Ag}$ .  $E_{\text{exc}} = 5$   $\mu\text{J}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 395$  nm (a). The kinetics of relaxation at the maximum of the bleaching band SPRA ( $\lambda = 450$  nm) (b) and induced absorption ( $\lambda = 525$  nm) (c) of the structure  $(\text{Ag-CuPc})^6\text{Ag}$

Основное время релаксации (1,8 пс) заметно короче, чем в случае монослоя, что можно объяснить все меньшей долей возбуждения, приходящейся на каждый из последующих слоев в гибридной многослойной структуре. В случае монослоя, при используемых интенсивностях возбуждения, имело место насыщение регистрируемого сигнала, и вследствие этого происходило увеличение измеряемого времени релаксации. Кроме того, как отмечалось выше, в процессе изготовления многослойной структуры возможно изменение размеров плазмонных наночастиц. Таким образом, влияние CuPc на плазмонную подсистему ограничивается в основном разделением монослоев Ag и поглощением части возбуждения по мере распространения излучения в структуре.

Максимум полосы наведенного синглет-синглетного поглощения при  $\lambda = 525$  нм фталоцианина меди в гибридной структуре перекрывается краем полосы просветления ППРП. Поэтому кинетика наведенной оптической плотности в данном случае, в отличие от монослоя CuPc (см. рис. 3, с), имеет сложную форму и на временах в несколько пикосекунд определяется в основном быстрой релаксацией более интенсивной полосы просветления ППРП. На временных задержках более 10 пс регистрируется уже чистое затухание полосы наведенного  $S_1 \rightarrow S_n$  поглощения CuPc с характеристическим временем  $\sim 15$  пс (рис. 4, с), что заметно короче аналогичного времени (50 пс) для чистой пленки фталоцианина меди толщиной 40 нм, которое мы связываем с процессом интерконверсии в органической пленке. В полосе просветления органической подсистемы гибридной наноструктуры наблюдается сложная кинетика изменения наведенной оптической плотности, связанная, как уже говорилось выше, с наложением затухающего  $S_1 \rightarrow S_n$  поглощения, образующегося  $T_1 \rightarrow T_n$  поглощения и остающегося долгоживущего просветления.

**Заключение.** Таким образом, с использованием фемтосекундной абсорбционной спектроскопии установлено, что регистрируемая динамика нестационарных спектров поглощения гибридной наноструктуры (Ag–CuPc)<sup>6</sup>Ag на основе островковых пленок серебра и фталоцианина меди отражает существующее взаимное влияние плазмонной и органической подсистем на характеристики электронных состояний друг друга. Время релаксации основной компоненты в кинетике релаксации наведенного поглощения на длине волны  $\lambda = 525$  нм ( $\tau \sim 15$  пс) для органической подсистемы CuPc суммарной толщиной  $l \sim 40$  нм в гибридной структуре заметно короче времени релаксации ( $\tau \sim 50$  пс) аналогичной компоненты для чистой пленки фталоцианина меди такой же толщины. Предполагается, что присутствие наночастиц серебра в гибридной структуре (Ag–CuPc)<sup>6</sup>Ag, характеризующихся наличием сильного локального поля вблизи их поверхности, влияет на вероятность интеркомбинационных переходов в органической подсистеме, ускоряя переход молекул CuPc в долгоживущее триплетное состояние. Получен восстановленный спектр триплет-триплетного поглощения фталоцианина меди в спектральной области 470–750 нм.

**Благодарности.** Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф19ВА-003).

**Acknowledgements.** The work was partially supported by the Belarusian Republican Foundation for Basic Research (grant no. Ф19ВА-003).

### Список использованных источников

1. Leznoff, C. C. Phthalocyanines: properties and applications / C. C. Leznoff, A. B. P. Lever. – Weinheim: VCH, 1996. – Vol. 4. – 536 p.
2. Hohnholz, D. Applications of phthalocyanines in organic light emitting devices / D. Hohnholz, S. Steinbrecherb, M. Hanack // J. Mol. Struct. – 2000. – Vol. 521, № 1/3. – P. 231–237. [https://doi.org/10.1016/s0022-2860\(99\)00438-x](https://doi.org/10.1016/s0022-2860(99)00438-x)
3. 4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances / J. Xue [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 84, № 16. – P. 3013–3015. <https://doi.org/10.1063/1.1713036>
4. Van Flassen, E. Explanation of the low oxygen sensitivity of thin film phthalocyanine gas sensors / E. Van Flassen, H. Kerp // Sens. Actuators B: Chemical. – 2003. – Vol. 88, № 3. – P. 329–333. [https://doi.org/10.1016/s0925-4005\(02\)00379-9](https://doi.org/10.1016/s0925-4005(02)00379-9)
5. Surface-enhanced non-linear Raman scattering at the single-molecule level / K. Kneipp [et al.] // Chem. Phys. – 1999. – Vol. 247, № 1. – P. 155–162. [https://doi.org/10.1016/s0301-0104\(99\)00165-2](https://doi.org/10.1016/s0301-0104(99)00165-2)
6. Optimization of nanoparticle size for plasmonic enhancement of fluorescence / O. Stranik [et al.] // Plasmonics. – 2007. – Vol. 2, № 1. – P. 15–22. <https://doi.org/10.1007/s11468-006-9020-9>
7. Замковец, А. Д. Влияние эффектов ближнего поля на спектральные свойства слоистых нанокомпозитов серебро-фталоцианина меди / А. Д. Замковец, А. Н. Понявина // Журн. приклад. спектроскопии. – 2012. – Т. 79, № 6. – С. 907–912.
8. Plasmon-Related Modification of Spectral Kinetic Properties of Copper Phthalocyanine Thin Films in the Presence of Silver Nanoparticles / O. V. Buganov [et al.] // J. App. Spectrosc. – 2014. – Vol. 81, № 1. – P. 92–96. <https://doi.org/10.1007/s10812-014-9892-y>
9. Charge transfer process determines ultrafast excited state deactivation of thioflavin T in low-viscosity solvents / V. I. Stsiapura [et al.] // J. Phys. Chem. A. – 2010. – Vol. 114, № 32. – P. 8345–8350. <https://doi.org/10.1021/jp105186z>
10. Sergeeva, N. N. Photochemical Transformations Involving Porphyrins and Phthalocyanines / N. N. Sergeeva, M. O. Senge // CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology. – 2012. – P. 831–879. <https://doi.org/10.1201/b12252-35>
11. Mack, J. Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and ZINDO calculations / J. Mack, M. J. Stillman // Coord. Chem. Rev. – 2001. – Vol. 219, № 221. – P. 993–1032. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(01\)00394-0](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(01)00394-0)



12. Влияние структуры молекул фталоцианинов меди на характер их упорядочения в тонких пленках, спектры фотолюминесценции и поглощения / В. Л. Берковиц [и др.] // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, № 2. – С. 262–266.
13. Vincett, P. S. Phosphorescence and Fluorescence of Phthalocyanines / P. S. Vincett, E. M. Voigt, K. E. Rieckhoff // J. Chem. Phys. – 1971. – Vol. 55, № 8. – P. 4131–4140. <https://doi.org/10.1063/1.1676714>

## References

1. Leznoff C. C., Lever A. B. P. *Phthalocyanines: properties and applications. Vol. 4*. Weinheim, VCH, 1996. 536 p.
2. Hohnholz D., Steinbrecher S., Hanack M. Applications of phthalocyanines in organic light emitting devices. *Journal of Molecular Structure*, 2000, vol. 521, no. 1–3, pp. 231–237. [https://doi.org/10.1016/s0022-2860\(99\)00438-x](https://doi.org/10.1016/s0022-2860(99)00438-x)
3. Xue J., Uchida S., Rand B. P., Forrest S. R. 4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances. *Applied Physics Letters*, 2004, vol. 84, no. 16, pp. 3013–3015. <https://doi.org/10.1063/1.1713036>
4. Van Flassen E., Kerp H. Explanation of the low oxygen sensitivity of thin film phthalocyanine gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, vol. 88, no. 3, pp. 329–333. [https://doi.org/10.1016/s0925-4005\(02\)00379-9](https://doi.org/10.1016/s0925-4005(02)00379-9)
5. Kneipp K., Kneipp H., Itzkan I., Dasari R. R., Feld M. S. Surface-enhanced non-linear Raman scattering at the single-molecule level. *Chemical Physics*, 1999, vol. 247, no. 1, pp. 155–162. [https://doi.org/10.1016/s0301-0104\(99\)00165-2](https://doi.org/10.1016/s0301-0104(99)00165-2)
6. Stranik O., Nooney R., McDonagh C., MacCraith B. D. Optimization of nanoparticle size for plasmonic enhancement of fluorescence. *Plasmonics*, 2007, vol. 2, no. 1, pp. 15–22. <https://doi.org/10.1007/s11468-006-9020-9>
7. Zamkovets A. D., Ponyavina A. N. Near-field effects on spectral properties of layered silver–copper phthalocyanine nanocomposites. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2012, vol. 79, no. 6, pp. 908–913. <https://doi.org/10.1007/s10812-013-9693-8>
8. Buganov O. V., Zamkovets A. D., Ponyavina A. N., Tikhomirov S. A. Plasmon-Related Modification of Spectral Kinetic Properties of Copper Phthalocyanine Thin Films in the Presence of Silver Nanoparticles. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2014, vol. 81, no. 1, pp. 92–96. <https://doi.org/10.1007/s10812-014-9892-y>
9. Stsiapura V. I., Maskevich A. A., Tikhomirov S. A., Buganov O. V. Charge transfer process determines ultrafast excited state deactivation of thioflavin T in low-viscosity solvents. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, vol. 114, no. 32, pp. 8345–8350. <https://doi.org/10.1021/jp105186z>
10. Sergeeva N. N., Senge M. O. Photochemical Transformations Involving Porphyrins and Phthalocyanines. *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, 2012, pp. 831–879. <https://doi.org/10.1201/b12252-35>
11. Mack J., Stillman M. J. Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and ZINDO calculations. *Coordination Chemistry Reviews*, 2001, vol. 219, no. 221, pp. 993–1032. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(01\)00394-0](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(01)00394-0)
12. Berkovits V. L., Ziminov A. V., Kazanskiy A. G., Kolos'ko A. G., Ramsh S. M., Terukov E. I., Fenukhin A. V., Ulin V. P., Yurre T. A., Kleider J. P. Influence of the molecular structure of copper phthalocyanines on their ordering in thin films and photoluminescence and absorption spectra. *Physics of the Solid State*, 2007, vol. 49, no. 2, pp. 272–277. <https://doi.org/10.1134/s1063783407020151>
13. Vincett P. S., Voigt E. M., Rieckhoff K. E. Phosphorescence and Fluorescence of Phthalocyanines. *The Journal of Chemical Physics*, 1971, vol. 55, no. 8, pp. 4131–4140. <https://doi.org/10.1063/1.1676714>

## Информация об авторах

**Барбарчик Екатерина Александровна** – младший 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: e.barbarchyk@ifanbel.bas-net.by

**Буганов Олег Васильевич** – кандидат физико-математических наук, ведущий 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: o.buganov@ifanbel.bas-net

**Замковец Анатолий Дмитриевич** – кандидат физико-математических наук, ведущий 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

**Тихомиров Сергей Александрович** – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор физико-математических наук, главный научный

## Information about the authors

**Katsiaryna A. Barbarchyk** – Junior 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: e.barbarchyk@ifanbel.bas-net.by

**Oleg V. Buganov** – Ph. D. (Physics and Mathematics), Leading 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: o.buganov@ifanbel.bas-net

**Anatoly D. Zamkovets** – Ph. D. (Physics and Mathematics), Leading 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

**Sergey A. Tikhomirov** – Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Scientific Head of the Center of Photonics of Atoms and Molecules Structures, B. I. Stepanov

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: s.tik@dragon.bas-net.by

**Фан Вьет Тип** – кандидат физико-математических наук, руководитель исследовательской группы, Институт физики Вьетнамской академии наук и технологий (10, Dao Str., Cong Vi, Da Dinh, Hanoi, Vietnam).

**Фам Хон Мынь** – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией, заместитель директора центра квантовой оптики, Институт физики Вьетнамской академии наук и технологий (10, Dao Tan Str., Cong Vi, Da Dinh, Hanoi, Vietnam). E-mail: phminh@iop.vast.ac.vn

Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus (68-2, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: s.tik@dragon.bas-net.by

**Phung Viet Tiep** – Ph. D. (Physics and Mathematics), Head of the Research Group, Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology (10, Dao Tan Str., Cong Vi, Da Dinh, Hanoi, Vietnam).

**Pham Hong Minh** – Ph. D. (Physics and Mathematics), Head of Laboratory, Vice Director of Center for Quantum electronics, Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology (10, Dao Tan Str., Cong Vi, Da Dinh, Hanoi, Vietnam). E-mail: phminh@iop.vast.ac.vn