ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 16, № 4 (2012) 4801(5 с.)

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 16, No. 4 (2012) 4801(5 p.)

НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОЗОЛІВ СРІБЛА

Р. В. Гамерник[1], М. В. Перів[2], С. З. Малинич[3]
[1] *Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005, Львів, Україна*
[2] *Українська академія друкарства, вул. Підголоско, 19, 79020, Львів, Україна*
[3] *Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, просп. Науки, 41, 03028, Київ, Україна*

(Отримано 25 червня 2012 р.; в остаточному вигляді — 3 грудня 2012 р.)

Із використанням Z-scan-методики досліджено нелінійне поглинання та нелінійну рефракцію гідрозолів срібла, отриманих методом відновлення оксиду срібла у водному середовищі. Визначено величини нелінійних параметрів та знак нелінійної рефракції. Вивчено концентраційні залежності нелінійного поглинання та нелінійної рефракції.

Ключові слова: наночастинки срібла, поверхневі плазмонні резонанси, Z-scan-методика, нелінійна рефракція, нелінійне поглинання.

PACS number(s): 81.07.Bc, 78.67.Bf, 42.70.Mp

I. ВСТУП

Металеві наночастинки привертають увагу дослідників завдяки перспективності їх використання в сучасній науці і техніці. Сфера застосування охоплює гігантське комбінаційне розсіяння [1], нелінійну оптику [2], фотоелектроніку [3]. Особливо привабливим виглядає використання наночастинок шляхетних металів як універсальних біосенсорів [4]. Наночастинки шляхетних металів мають унікальні оптичні властивості, зумовлені передусім великою густиною електронів провідності, малим розміром наночастинок, що є меншим за довжину вільного пробігу електронів у металі, а також особливою частотною залежністю діелектричної проникності металу. Сукупно це сприяє ефективному збудженню локалізованих поверхневих плазмонних резонансів за допомогою електромагнітного випромінювання оптичного діапазону. Коректний опис електромагнітного поля, пов'язаного із плазмонним резонансом у металевих наночастинках, вимагає окремого розгляду компонент безвипромінювального поглинання та розподілу напруженості електромагнітного поля у близькій зоні довкола наночастинки. Останній визначає характер розсіювання випромінювання наночастинкою в далекій зоні. Відносні внески згаданих компонент визначаються насамперед розміром наночастинок, а також діелектричною проникністю навколишнього середовища. Так, якщо для наночастинок малого розміру ($d \ll \lambda$) збудження плазмонних резонансів зумовлює переважно поглинання світла, то збільшення розміру наночастинок супроводжується зростанням частки розсіяного випромінювання. Зокрема, для наночастинок срібла діаметром уже понад 50 нм визначальним стає розсіювання [5].

Велика потреба в нелінійно-оптичних матеріалах спонукала звернути увагу також на відповідні властивості металевих наночастинок. Перспективними в цьому напрямку є нанокомпозитні плівки, наповнені металевими наночастинками. Залежно від природи та розміру наночастинок, а також від діелектричної сталої навколишнього середовища, частоту плазмонного резонансу можна змінювати в широких спектральних межах. Наближення частоти збуджувального світла до частоти поверхневих плазмонів резонансно підсилює наведене електричне поле на поверхні металевих наночастинок, що, своєю чергою, значно підсилює нелінійно-оптичні ефекти.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Синтез колоїдного срібла здійснювався реакцією відновлення оксиду срібла воднем. Суть методики полягає в тому, що в посудину, заповнену дейонізованою водою, додавали 1 г/л оксиду срібла. Температуру розчину підтримували на рівні 70°C, розчин постійно перемішували магнітним розмішувачем. Водень у реактор подавали під невеликим тиском. Позаяк розчинність оксиду срібла у воді досить низька і становить приблизно 0.005 г/100 г при 100°C, надлишок оксиду срібла забезпечував перебіг реакції протягом тривалого часу. Одразу після початку реакції розчин набував світло-жовтого забарвлення, що свідчило про утворення частинок срібла розміром 10–15 нм. Збільшення наночастинок супроводжувалося характерною зміною забарвлення розчину, що давало змогу візуально контролювати розмір наночастинок. Точніше їхній розмір визначали за спектрами екстинкції у видимій области спектру та прямим методом (електронна мікроскопія). При досягненні наночастинками бажаного розміру реакція припинялася, і після охолодження колоїдний розчин використовували для досліджень. Тривалість реакції для отримання частинок діаметром близько 100 нм становив приблизно 8 годин. Докладніше з методикою синтезу колоїдів срібла можна ознайомитися в [6, 7]. Отримані цим методом наночастинки є монокристалами срібла поліедричної форми без явно вираженого видовження вздовж якоїсь з осей (рис. 1). Іншою характерною особливістю

цього колоїду є відсутність будь-яких сторонніх хімічних домішок (стабілізаторів, поверхнево-активних речовин), що, як відомо, значно впливають на оптичні властивості металевих наночастинок. Аналіз отриманого за допомогою електронного мікроскопа зображення показує, що досліджуваний гідрозоль утворює дві приблизно однакові за кількістю популяції наночастинок із середнім розміром 170 та 260 нм відповідно (рис. 2). Для оптичних вимірювань гідрозолі заливали у кварцеву кювету товщиною 1 мм. Спектральні вимірювання проводили на установці, змонтованій на базі монохроматора МДР-23 і персонального комп'ютера. Джерелом світла слугувала стабілізована галогенна лампа, а фотоприймачем — фотопомножувач у режимі лічби фотонів. Лінійність реєстрації світлового сиґналу забезпечувалася в діапазоні $10^2 \div 10^6$ імп/сек. Для вимірювання величини поглинання використовували інтеґрувальну фотометричну кулю.

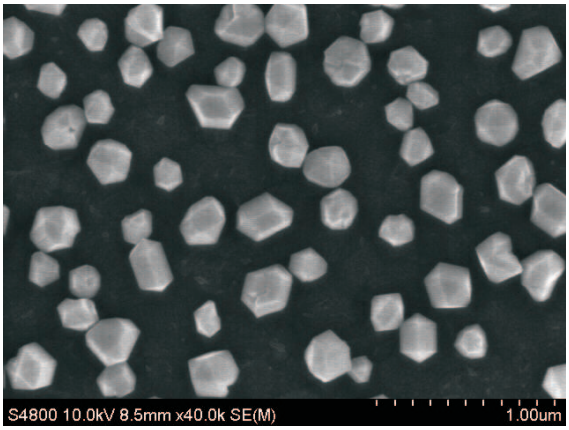

Рис. 1. Наночастинки срібла, отримані в ході реакції відновлення оксиду срібла воднем. Зображення одержане за допомогою сканувального електронного мікроскопа.

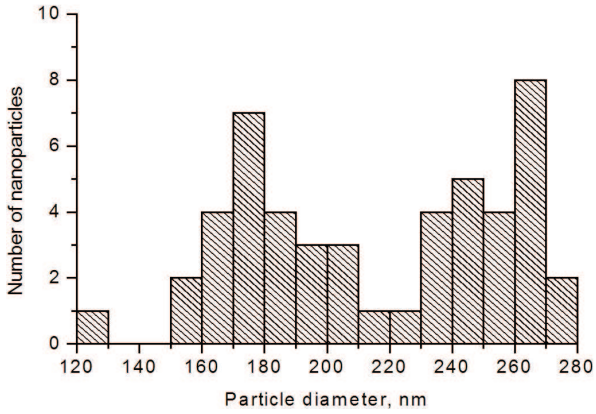

Рис. 2. Розподіл наночастинок у гідрозолі за розміром.

Вимірювали нелінійне поглинання й нелінійну рефракцію за стандартною однопроменевою Z-scan-методикою, розвинутою Sheik-Bahae [8, 9]. Її суть полягає у вимірюванні пропускання в далекому полі під час переміщення зразка вздовж сфокусованого інтенсивного лазерного променя. При проходженні зразка через фокус променя, де густина потужності оптичного пучка найбільша, його пропускання або збільшується, або зменшується щодо лінійного пропускання (залежно від знака нелінійності зразка). Схема Z-scan-експерименту зображена на рис. 3. Вимірювали за кімнатної температури з використанням випромінювання другої гармоніки неперервного неодимового лазера з діодним нагнітанням, який працює на довжині хвилі 532 нм. Вихідна потужність лазерного променя становила 45 мВт. Промінь фокусувався об'єктивом, а зразок переміщувався уздовж променя в околі фокуса.

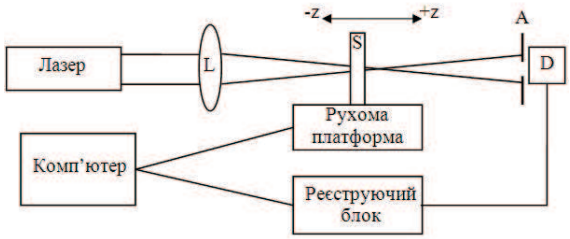

Рис. 3. Схема Z-scan експерименту: L — об'єктив, S — зразок; A — діафрагма, D — детектор.

Параметри сфокусованого лазерного променя відповідали основним вимогам Z-scan-експерименту: ω_0 — радіус ґауссівського пучка у фокусі, $2\omega_0 = 22.3$ мкм; b — довжина дифракції (діапазон Релея) становить $b = 1.197$ мм, густина потужності лазерного пучка у фокусі $I_0 = 1.04 \times 10^4$ Вт/см^2.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 4 зображено спектральні залежності екстинкції (крива a), поглинання (крива b) і розсіяння (крива c). Максимуму смуги поглинання ($\lambda = 410$ нм) відповідає енерґія плазмонного резонансу основної кількості наночастинок. Водночас у процесі збудження резонансів у наночастинках досліджуваних розмірів суттєву роль відіграє розсіяне світло.

Нелінійну рефракцію й нелінійне поглинання оцінювали вимірюванням Z-scan-спектрів [8, 9]. Для експериментального визначення нелінійної рефракції (NLR) використовували два типи Z-scan-вимірювання: Z-scan із закритою діафрагмою та затемнений Z-scan (діафрагма замінюється диском, що закриває центральну частину пучка) [10 – 12]. Для визначення нелінійного поглинання (NLA) діафрагму замінювали лінзою, щоб зібрати все світло безпосередньо на детекторі (в цьому випадку маємо так званий Z-scan із відкритою діафрагмою). На рис. 5 (a) зображено криву нормалізованого поглинання досліджуваного гідрозолю, а на рис. 5 (b) — нормалізовану криву нелінійної рефракції, виміряної із закритою діафрагмою. Із форми кривої дисперсії нелінійної

рефракції видно, що знак нелінійної рефракції від'ємний, тобто цей гідрозоль має дефокусувальні властивості.

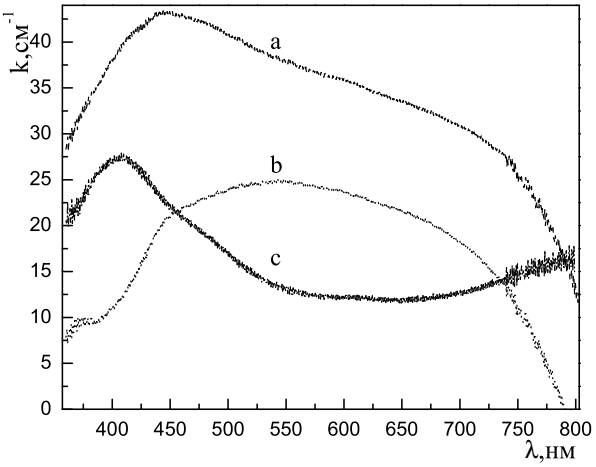

Рис. 4. Спектри екстинкції (крива a), поглинання (крива b) і розсіяння (крива c) гідрозолю срібла.

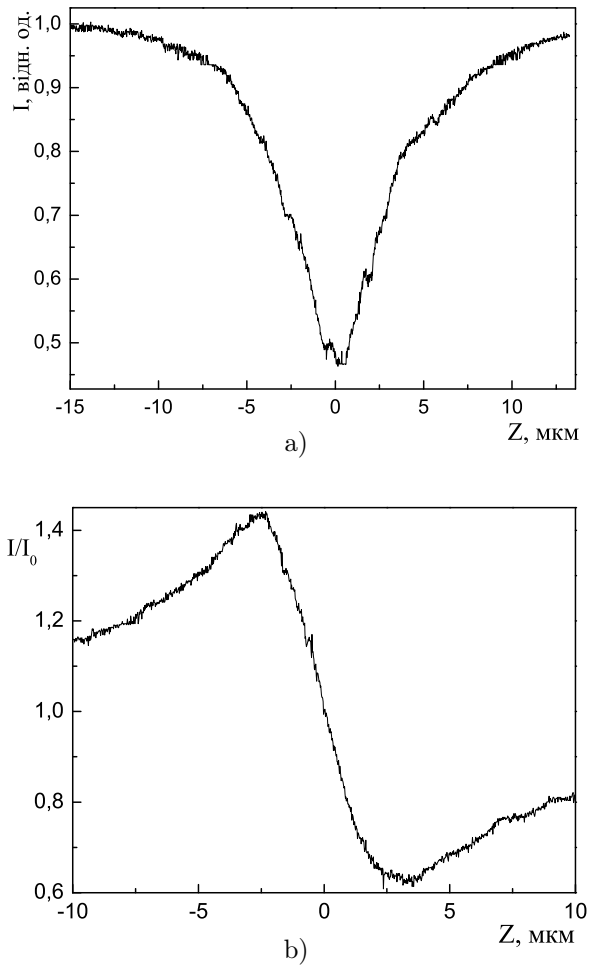

Рис. 5. Нормалізовані графіки нелінійного поглинання (a) та нелінійної рефракції (b) гідрозолю.

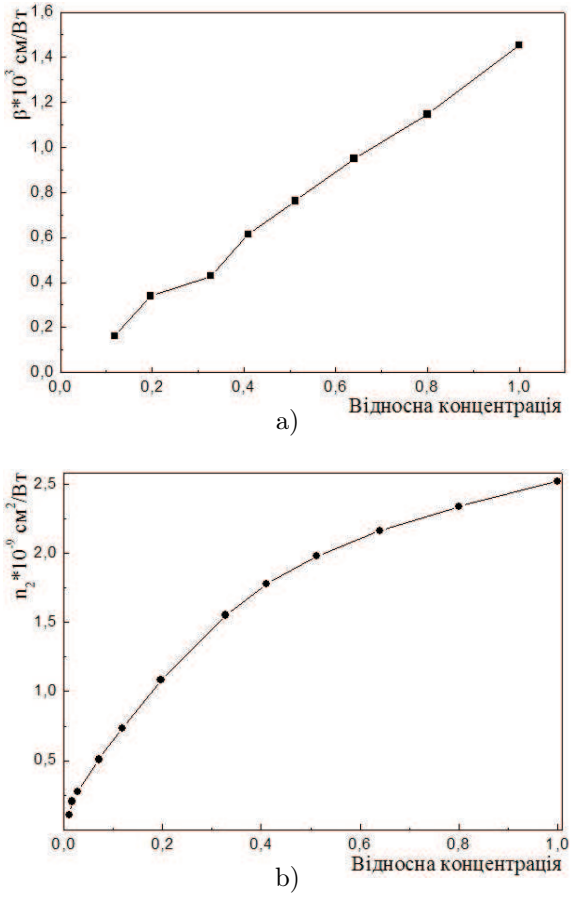

Рис. 6. Концентраційні залежності нелінійного поглинання та нелінійної рефракції гідрозолю срібла.

За поданими вище параметрами експерименту та результатами нормалізованих Z-scan-спектрів розраховували величини нелінійного поглинання й нелінійної рефракції. Отримані результати для цього гідрозолю показано на графіках концентраційної залежності рис. 6. Для обчислення нелінійного показника заломлення третього порядку n_2 за нормалізованими Z-scan-спектрами використовували вираз, який запропонували Sheik-Bahae та ін. [8]

$$n_2 = \frac{\Delta\Phi_0}{kL_{\text{eff}}I_0}, \tag{1}$$

де $\Delta\Phi_0$ — нелінійне фазове спотворення; k — хвильовий вектор; I_0 — максимум інтенсивності лазерного випромінювання у фокусі; L_{eff} — ефективна товщина зразка,

$$L_{\text{eff}} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}, \tag{2}$$

де α — лінійний коефіцієнт поглинання, L — товщина зразка. Нелінійне фазове спотворення емпірично пов'язане із зміною нормалізованого пропускання, отриманого з експериментального Z-scan-спектру,

$$|\Delta\Phi_0| \cong \frac{\Delta T_{pv}}{0.406(1-S)^{0.27}}, \tag{3}$$

де S — пропускання діафрагми за відсутності зразка. У нашому експерименті із закритою діафрагмою пропускання становило 0.07 інтенсивності падаючого на діафрагму світла. Для затемненого Z-scan-вимірювання емпіричне рівняння, що пов'язує фазове спотворення із зміною нормалізованого пропускання, дещо відрізняється від попереднього випадку

$$|\Delta\Phi_0| \cong \frac{\Delta T_{pv}}{0.68(1-S)^{-0.44}}, \tag{4}$$

тут S — пропускання диска, оскільки ми реєструємо зовнішню частину пучка у далекому полі, а не центральну частину, як Z-scan із закритою діафрагмою.

Нелінійне поглинання визначали з нормалізованих Z-scan-спектрів із відкритою діафрагмою за співвідношенням

$$\beta = \frac{q_0}{I_0 L_{\text{eff}}}, \tag{5}$$

де $q_0 > 1$. Для малих нелінійних утрат третього порядку $\Delta\alpha L = \beta I L_{\text{eff}} \ll 1$, q_0 пов'язане з нормалізованим пропусканням для Z-scan із відкритою діафрагмою такою залежністю:

$$\Delta T(Z) \approx -\frac{q_0}{1\sqrt{2}} \frac{1}{1+\frac{Z^2}{Z_0^2}}. \tag{6}$$

Щоб виміряти концентраційні залежності нелінійного поглинання та нелінійної рефракції, змінювали концентрацію розчиненням вихідного гідрозолю дистильованою водою. Масова частка срібла в гідрозолі визначена термогравіметричним методом та становить 0.26.

На рис. 7 показано залежність нелінійної рефракції гідрозолю від інтенсивності лазерного променя. Змінювали інтенсивність послабленням променя каліброваними нейтральними світлофільтрами. З отриманої залежності видно, що нелінійну рефракцію гідрозолів срібла спостерігаємо вже при досить низьких інтенсивностях оптичних пучків. У межах зміни інтенсивності лазерного пучка залежність рефракції майже лінійна.

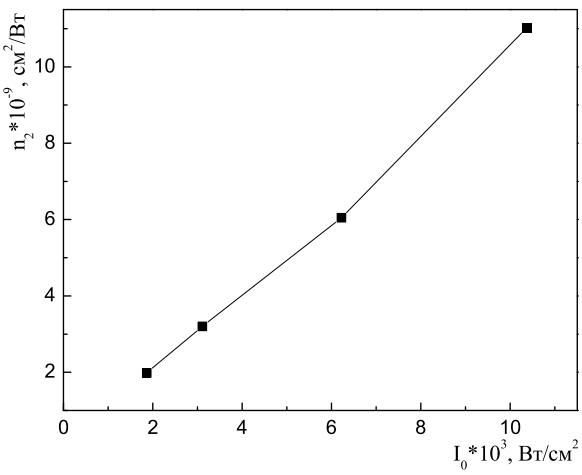

Рис. 7. Залежність нелінійної рефракції гідрозолю срібла від густини потужності падаючого на зразок світла.

IV. ВИСНОВКИ

У цій роботі досліджено нелінійно-оптичні властивості (нелінійного поглинання й нелінійної рефракції) гідрозолів срібла з використанням стандартної Z-scan-методики. Установлено, що знак нелінійної рефракції є від'ємним, тобто цей гідрозоль проявляє дефокусувальні властивості. Концентраційні залежності показують чутливість нелінійно-оптичних параметрів гідрозолів навіть при незначних концентраціях металічних наночастинок.

[1] K. L. Wustholz, *et al* Proc. SPIE **7394**, 739403 (2009).
[2] E. L. Falcao-Filho, C. B. de Araujo, Jr. J. J. Rodrigues, J. Opt. Soc. Am. B **24**, 2948 (2007).
[3] K. R. Catchpole, A. Polman, Opt. Express **16**, 21793 (2008).
[4] K. Tamada, F. Nakamura, M. Ito, X. Li, A. Baba, Plasmonics **2**, 185 (2007).
[5] S. Malynych, I. Moroz, V. Kurlyak, Ukr. J. Phys. Opt. **8**, 54 (2007).
[6] D. D. Evanoff, Jr., G. Chumanov, J. Phys. Chem. B **108**, 13948 (2004).
[7] С. З. Малинич, Журн. фіз. досл. **13**, 1801 (2009).
[8] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. Van Stryland, Opt. Lett. **14**, 955 (1989).
[9] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, IEEE J. Quantum Electron **26**, 760 (1990).
[10] P. B. Chapple, J. Staromlynska, R. G. McDuff, J. Opt. Soc. Am B. **11**, 975 (1994).
[11] R. A. Ganeev, M. Baba, A. I. Ryasnyansky, M. Suzuki, H. Kuroda, Opt. Commun. **240**, 437 (2004).
[12] T. Xia, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae, E. W. Van Stryland, Opt. Lett. **19**, 317 (1994).

NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF SILVER HYDROSOLS

R. V. Gamernyk[1], M. V. Periv[2], S. Z. Malynych[3]
[1] *Ivan Franko National University of Lviv, 8, Kyryla i Mefodija St., Lviv, UA–79005, Ukraine*
[2] *Ukrainian Academy of Printing, 19, Pidholosko St., Lviv, UA–79020, Ukraine*
[3] *V. E. Lashkaryov Institute for Physics of Semiconductors, NAS Ukraine*
41, Nauky Ave., Kyiv, UA–03028, Ukraine

The measurements of the nonlinear absorption and nonlinear refraction of silver hydrosols obtained by the recovery of silver oxide in an aqueous environment were carried out using the Z-scan technique. The values of the nonlinear parameters and the sign of a nonlinear refraction were obtained. The concentration dependencies of nonlinear absorption and nonlinear refraction were studied.