

УДК 535.39:546.57

**Z-SCAN ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОКОМПОЗИТИВ СРІБЛА**

М. В. Перів

*Українська академія друкарства,  
вул. Підголоско, 19, Львів, 79020, Україна*

*Подано результати експериментальних досліджень нелінійної рефракції композитів із наночастинками срібла за стандартною Z-scan методикою. Виявляється дефокусуєча здатність колоїдів наночастинок срібла різних розмірів. На підставі загальних міркувань, можна дійти висновку про термічну природу нелінійної рефракції колоїдів, а для плоских систем легованого сріблом боратного скла відпаленого у вакуумі або на повітрі — про керрівську природу нелінійності.*

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

**Постановка проблеми.** Виникнення під дією електромагнітного випромінювання у металічних наночастинках локалізованих плазмонних резонансів зумовлює надзвичайний інтерес щодо вивчення фізичних властивостей наночастинок (НЧ). Насамперед, йдеться про наночастинки шляхетних металів, зокрема срібла. Адже, для них частота поверхневого плазмонного резонансу перебуває у видимій області спектра, причому її можна налаштувати зміною розмірів і форми наночастинок, а також діелектричною сприйнятливостю навколишнього середовища.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Сьогодні відомо чимало досліджень про вивчення нелінійно-оптичних характеристик наночастинок срібла: нелінійність вищих порядків [1], двофотонне поглинання [2], нелінійна рефракція [3], фотохромний ефект [4] та оптичне обмеження лазерних імпульсів [5]. Зазначені вимірювання здійснювалися за допомогою технічно простої та водночас ефективної методики Z-сканування (Z-scan) [6].

Досі відкритим залишається питання про механізм нелінійно-оптичного відгуку наночастинок шляхетних металів. Багато дослідників пов'язують відповідні зміни сигналу при Z-scan вимірюваннях з утворенням теплових лінз у середовищі навколо наночастинок внаслідок розігріву та ефективної передачі тепла від них до матриці [3] або через різницю показників заломлення наночастинок та матриці [1]. Автори В. Bhushan та інші термоіндукованими змінами пояснюють нелінійність третього порядку, а нелінійне поглинання приписують квадрупольній плазмонній моді [2]. З іншого боку, у праці [7] наведено результати нелінійно-оптичних досліджень при резонансному та нерезонансному збудженнях. У першому випадку значення нелінійно-оптичної сприйнятливості третього порядку значно перевищує відповідне значення при нерезонансному збудженні. Цей факт вказує на підсилення локального поля, тобто нелінійно-оптичні ефекти виявляються характерними для металевих наночастинок і не пов'язані із термоіндукованими змінами у середовищі. Подібні висновки зроблено також у працях [8–9].

**Мета статті.** Отримати результати оптичних вимірювань поглинання та Z-scan вимірювання нелінійно-оптичних параметрів гідрозолів наночастинок срібла у воді та гліцерині, а також двовимірних масивів НЧ на скляній підкладці та у боратному склі.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Наночастинки срібла взаємодіють з видимим світлом ефективніше за будь-який відомий органічний або неорганічний хромофор. Ця взаємодія є наслідком великої густини електронів провідності, розміру їх локалізації меншої довжини вільного пробігу, а також унікальної частотної залежності дійсної та уявної частин діелектричної проникності металу, в сукупності призводить до збудження поверхневих плазмонних резонансів.

Наночастинки срібла отримувалися під час реакції відновлення оксиду срібла воднем. Розмір частинок визначався за допомогою електронної мікроскопії (SEM). Докладно методика синтезу гідрозолів срібла описана у працях [10–11]. Отримані цим методом НЧ, є монокристалами срібла поліедричної форми без чітко окресленого видовження вздовж якоїсь з осей (рис. 1).

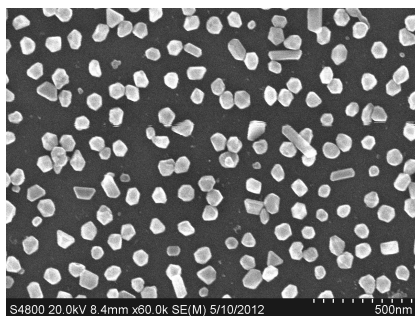


Рис. 1. SEM зображення наночастинок срібла, отриманих відновленням оксиду срібла воднем

При вимірюваннях гідрозолі заливали у кварцеву кювету товщиною 1 мм. Спектральні вимірювання проводили на установці, змонтованій на базі монохроматора МДР-23 і персонального комп'ютера. Лінійність реєстрації світлового сигналу забезпечувалася в діапазоні 102÷106 фот./сек. Для вимірювання величини поглинання використовувалась інтегрувальна фотометрична куля. На рис. 2 наведено спектральні залежності екстинкції (крива а), розсіяння (крива б) і поглинання (крива с) зразка Ag-1. Максимуму смуги поглинання ( $\lambda = 410$  нм) відповідає енергія плазмонного резонансу наночастинок.

Вимірювання нелінійного поглинання і нелінійної рефракції проводилось за стандартною однопроменевою Z-scan методикою [6]. Суть цієї методики полягає у вимірюванні пропускання у далекому полі при переміщенні зразка вздовж сфокусованого інтенсивного лазерного променя. При проходженні зразка через фокус променя, де густина потужності оптичного пучка є найбільшою, його пропускання збільшується або зменшується відносно лінійного пропускання (залежно від знаку нелінійності зразка). Схему Z-scan експерименту зображено на рис. 3.

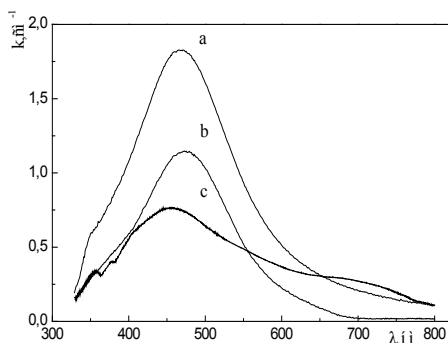


Рис. 2. Спектри екстинкції (крива a), розсіяння (крива b) і поглинання (крива c) гідрозолу срібла

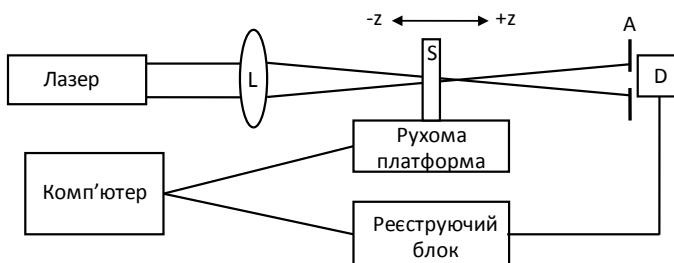


Рис. 3. Схема експерименту Z-скан вимірювання:  
L — об’єктив, S — зразок; A — діафрагма, D — детектор

Усі вимірювання проводилися при кімнатній температурі 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 вздовж променя в околі фокуса.

Отримані експериментальні Z-скан спектри нелінійного поглинання і нелінійної рефракції гідрозолу срібла подано на рис. 4.

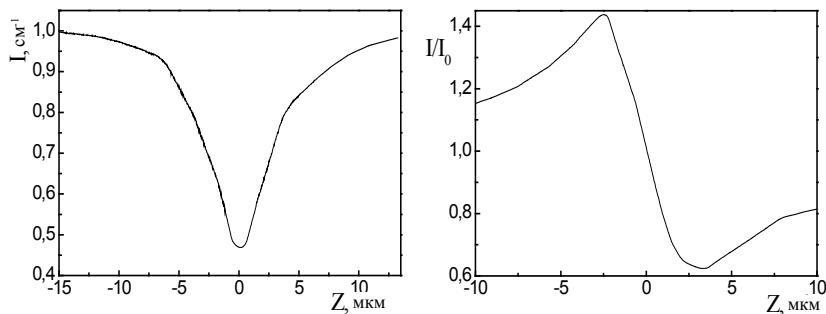


Рис. 4. Нелінійне поглинання та нелінійна рефракція гідрозолу срібла з розміром наночастинок 92 нм

Для обчислення нелінійного показника заломлення третього порядку  $n_2$  за нормалізованими  $Z$ -scan спектрами використовувався вираз, запропонований авторами М. Sheik-Bahae та іншими [6].

$$n^2 = \frac{\Delta\Phi_0}{kL_{eff}I_0}, \quad (1)$$

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

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}, \quad (2)$$

де  $\alpha$  — лінійний коефіцієнт поглинання,  $L_{eff}$  — товщина зразка.

Отож досліджувалася залежність нелінійного поглинання і нелінійної рефракції від концентрації гідрозолів срібла. У першому випадку зміну концентрації здійснювали розчиненням вихідного гідрозолу дистильованою водою, а в другому гліцерином. Масова частка срібла у нерозчиненому (початковому) гідрозолі визначено термогравіметричним методом і становить 0,26%. Якщо прийняти форму досліджуваних НЧ сферичною, то їх концентрація у вихідному розчині становитиме близько  $4,8 \times 10^{10}$  см<sup>-3</sup>. Концентрацію гліцерину в гідрозолі контролювали шляхом вимірювання показника заломлення рефрактометром. Збільшення концентрації гліцерину приводить до зростання амплітуди кривої пропускання в  $Z$ -scan вимірюваннях. На рис. 5 зображено криві нормалізованого пропускання у вимірюваннях нелінійної рефракції при розчиненні вихідного гідрозолу гліцерином. Зростання амплітуди нормалізованого пропускання відповідає збільшенню концентрації гліцерину.

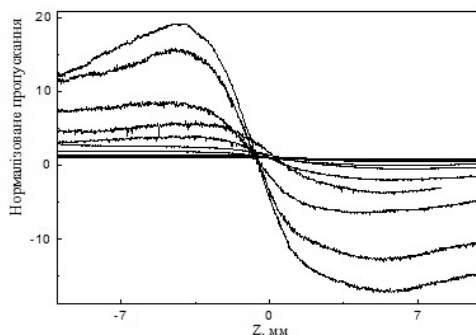


Рис. 5. Зміна нормалізованого пропускання у вимірюваннях нелінійної рефракції при розчиненні гідрозолу гліцерином

З форми кривої нелінійної рефракції видно, що знак нелінійної рефракції від'ємний, тобто цей гідрозоль срібла має дефокусуєчі властивості. За вищезазначеними параметрами експерименту і результатами нормалізованих  $Z$ -scan спектрів розраховувалися величини нелінійної рефракції.

На рис. 6 подано концентраційну залежність нелінійної рефракції гідрозолу при розчиненні вихідного зразка гліцерином (крива 1) і водою (крива 2).

Варто звернути особливу увагу на істотну різницю у змінах нелінійної рефракції зависів наночастинок срібла у розчині вода-гліцерин та у чистій воді.

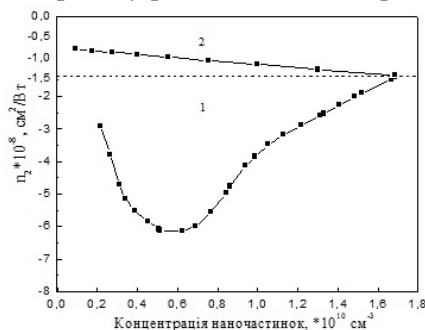


Рис. 6. Концентраційні залежності нелінійної рефракції гідрозолу при розчиненні вихідного зразка гліцерином (крива 1) і водою (крива 2)

Також були проведені Z-scan вимірювання для масивів НЧ срібла на скляних підкладках (ті ж самі, які використовувалися для SEM-досліджень). Пластинки із модифікованою полімером поверхнею забезпечують надійне зчеплення НЧ із поверхнею через донорно-акцепторний зв'язок, витримувались у суспензії НЧ срібла протягом 1–2 діб. Результатом було утворення плоского самовпорядкованого одинарного шару НЧ на поверхні пластинок. Регулярної періодичності такий шар не має, середня міжчастинкова відстань становить 100–200 нм. Дані пластинки поміщалися в кювету і проводилися Z-scan вимірювання три рази: один раз кювета була пустою (наночастинок срібла в повітрі,  $n=1$ ), другий раз кювета заповнювалася водою ( $n=1,33$ ) і третій раз — гліцерином ( $n=1,47$ ) [12]. Результати наведено на рис. 7.

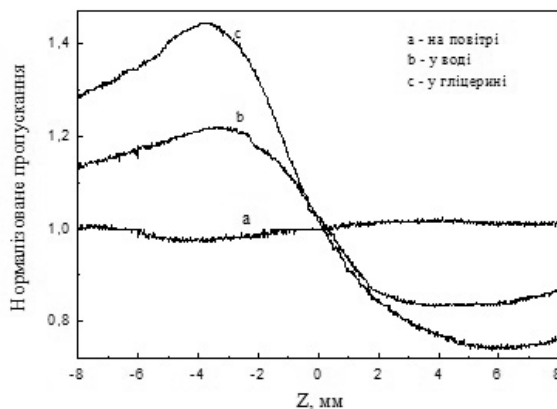


Рис. 7. Нелінійна рефракція НЧ срібла на скляній пластинці у різних середовищах: а — на повітрі ( $n = 1$ ), б — у воді ( $n = 1,33$ ), с — у гліцерині ( $n = 1,47$ );  
 $n_2$  (суха) =  $0,5 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/Вт,  $n_2$  (у воді) =  $4,22 \times 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/Вт,  
 $n_2$  (у гліцерині) =  $5,22 \times 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/Вт

При розрахунку  $n_2$  для моношару НЧ срібла, отримана величина є на декілька порядків більшою відносно відповідної величини, отриманої для

гідрозолію. Цей факт вказує на те, що у випадку пласкої системи наночастинок слід враховувати міжчастинкові взаємодії, які роблять додатковий внесок у її оптичний та нелінійно-оптичний відгук.

Враховуючи сильну залежність нелінійно-оптичної рефракції від показника заломлення навколишнього середовища (рис. 5), ми сформували композитну систему наночастинок срібла в боратному склі  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$  [13]. Для приготування скла  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$  використовували карбонат літію  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , борну кислоту  $\text{H}_3\text{BO}_3$  і азотнокисле срібло  $\text{AgNO}_3$  високої ступені чистоти. Наночастинки Ag формувались у склі шляхом відпалу його у відновлювальній атмосфері водню та вакууму. На рис. 8 наведено спектри поглинання боратних стекел  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ , відпалених у водні (крива 1) та вакуумі (крива 2).

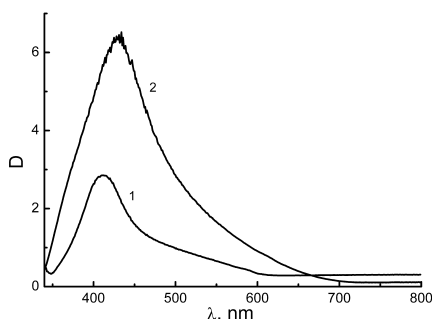


Рис. 8. Спектри поглинання стекел  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ : відпалених у водні (крива 1) та вакуумі (крива 2)

У таблиці подано результати розрахунків нелінійного показника заломлення  $n_2$  для всіх досліджених зразків скла: 1) нелегованого  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ; 2) невідпаленого легованого  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ ; 3)  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$  відпаленого в атмосфері повітря; 4)  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$  відпаленого у атмосфері водню; 5)  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$  відпаленого у вакуумі.

Таблиця

**Результати розрахунків нелінійних показників заломлення  $n_2$  для боратного скла**

|  | $L$ , см | $\alpha$ , $\text{см}^{-1}$ | $L_{\text{eff}}$ см  | $\Delta\Phi_0$ | $\Delta T_z$ | $n_2$ , $\text{см}^2/\text{Вт}$ |
|--|----------|-----------------------------|----------------------|----------------|--------------|---------------------------------|
| $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  | 0,11     | 0,68                        | 0,1                  | 3,07           | -1,22        | $-2,5 \times 10^{-8}$           |
| $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ ,<br>невідпалений              | 0,12     | 0,4                         | 0,48                 | -2,26          | -0,90        | $-3,8 \times 10^{-9}$           |
| $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ ,<br>відпалений на<br>повітрі  | 0,12     | 0,8                         | 0,11                 | -0,28          | -0,11        | $-2,1 \times 10^{-9}$           |
| $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ ,<br>відпалений у $\text{H}_2$ | 0,22     | $1,19 \times 10^5$          | $7,0 \times 10^{-6}$ | 4,82           | +1,92        | $5,7 \times 10^{-4}$            |
| $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ ,<br>відпалений у<br>вакуумі   | 0,15     | $1,34 \times 10^5$          | $6,5 \times 10^{-6}$ | 3,79           | +1,51        | $4,7 \times 10^{-4}$            |

Як видно з таблиці, для невідпаленого легованого сріблом зразка  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$  величина нелінійного показника заломлення  $n_2$  зменшується на порядок величини: з  $-2,5 \times 10^{-8}$  до  $-3,8 \times 10^{-9}$   $\text{см}^2/\text{Вт}$ . Відпал зразка скла  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$  у повітряній атмосфері майже не змінює величини нелінійної рефракції і знаку. Проте після відпалів зразків у відновлювальній атмосфері водню чи вакуумі нелінійний показник заломлення  $n_2$  змінює знак на додатний і зростає за абсолютним значенням приблизно у чотири рази порівняно з нелегованим склом  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ : до  $4,7 \times 10^{-4}$  –  $5,7 \times 10^{-4}$   $\text{см}^2/\text{Вт}$ . Як було показано у праці [13] основні зміни нелінійної рефракції відбуваються в тонкому приповерхневому інтерфейсному шарі « $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{AgNPs}$ », який виникає при відпалі внаслідок виникнення поверхневого плазмонного резонансу.

**Висновки.** Отже, завдяки резонансній взаємодії електромагнітного поля лазерного випромінювання із наночастинками сильно збільшується поглинання і внаслідок дисипації енергії середовище довкола частинок нагрівається. Це приводить до формування у колоїдах теплових лінз, які термічно змінюють показник заломлення навколишнього середовища. Крім того, внаслідок збудження локалізованих поверхневих плазмонних коливань у близькій зоні формуються сильні електричні поля, що спричиняють керрівські зміни показника заломлення для плоских систем.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Falcao-Filho E. L., Jr. High-order nonlinearities of aqueous colloids containing silver nanoparticles. / E. L. Falcao-Filho, C.B. de Araujo, J.J. Rodrigues // J. Opt. Soc. Am. B. — 24 (2007). — No. 12. — P. 2948–2956.
2. Bhushan B. Two-photon absorption spectrum of silver nanoparticles / B. Bhushan, T. Kundu, B. P. Singh // Optics Communications. — 285 (2012) — 5420–5424.
3. Nadjari H. Determining the nonlinear coefficient of gold and silver nano-colloids using SPM and CWZ-scan / H. Nadjari, Z. Abasi Azad. // Optics&LaserTechnology. — 44 (2012). — 1629–1632.
4. Карпов С. В. Фотохромные реакции в нанокompозитах серебра с фрактальной структурой и их сравнительные характеристики / С. В. Карпов, А. К. Попов, В. В. Слабко // ЖТФ. — 2003. — Т. 73, вып. 6. — 90–98.
5. Михеева О. П. Ограничение излучения CO<sub>2</sub>-лазера в композитном материале с наночастицами серебра / О. П. Михеева, А. И. Сидоров // Письма в ЖТФ. — 2001. — Т. 27, вып. 18. — 50–53.
6. Sheik-Bahae M. High-sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements / M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. Van Stryland // Opt. Lett. 14, 955 (1989).
7. Mohan S. Surface plasmon assisted optical nonlinearities of uniformly oriented metal nano-ellipsoids in glass / S. Mohan, J. Lange, H. Graener, G. Seifert // OPTICS EXPRESS. — 2012. — Vol. 20, No. 27 — 28655–28663.
8. Enhancement of optical nonlinearity in periodic gold nanoparticle arrays / Hong Shen, Bolin Cheng, Guowei Lu, Tingyin Ning, Dongyi Guan, Yueliang Zhou, Zhenghao Chen // Nanotechnology. — 17 (2006) — 4274–4277.
9. Linear and Nonlinear Optical Response of Silver Nanoprisms: Local Electric Fields of Dipole and Quadrupole Plasmon Resonances / Noriyuki Okada, Yasushi Hamanaka, Arao

- Nakamura, Isabel Pastoriza-Santos, Luis M. Liz-Marzan // *J. Phys. Chem. B.* — 2004. — Vol. 108, No. 26. — 8751–8755.
10. Evanoff D. D., Jr., G. Chumanov, J. Phys. Chem. B 108. — 13948 (2004).
11. Малинич С. З. Журн. Синтез та оптичні властивості водних суспензій ультрадисперсного срібла / С. З. Малинич // *Фіз. Досл.* — 13. — 1801 (2009).
12. Gamernyk R. Nonlinear-optical refraction of silver nanoparticle composites / R. Gamernyk, M. Periv, S. Malynych // *Optica Applicata.* — 2014. — Vol. XLIV, No. 3. — 389–398.
13. Nonlinear optical properties of silver nanoparticles prepared in doped Ag borate glasses / Adamiv V. T., Bolesta I. M., Burak Ya. V., Gamernyk R. V., Karbovnyk I. D., Kolych I. I., Kovalchuk M. G., Kushnir O. O., Periv M. V., Teslyuk I. M. // *Physica B.* — 2014. — 449. — 31–35.

### REFERENCES

1. Falcao-Filho E. L., C. B. de Araujo and Rodrigues J. J. (2007), High-order nonlinearities of aqueous colloids containing silver nanoparticles, *Journal of Opt. Soc. Am. B*, Vol. 24, No. 12, pp. 2948–2956.
2. Bhushan B., Kundu T. and Singh B. P. (2012), Two-photon absorption spectrum of silver nanoparticles, *Journal of Optics Communications*, No. 285, pp. 5420–5424.
3. Nadjari H. and Abasi Azad Z. (2012), Determining the nonlinear coefficient of gold and silver nanocolloids using SPM and CWZ-scan, *Journal of Optics and Laser Technology*, No. 44, pp. 1629–1632.
4. Karpov S. V., Popov A. K. and Slabko V. V. (2003), Photochromic reactions in silver nanocomposites with fractal structure and their comparative characteristics, *Journal of Technical Physics*, Vol. 73, No. 6, pp. 90–98.
5. Mikhejeva O. P. and Sydorov A. I. (2001), The CO<sub>2</sub>-laser radiation limits in composite material with silver nanoparticles, *Journal of Technical Physics*, Vol. 73, No. 6, pp. 50–53.
6. Shejk-Bahae M., Said A. A. and Van Stryland E. W. (1989), High-sensitivity, single-beam n<sub>2</sub> measurements, *Journal of Opt. Lett*, No. 14, pp. 955.
7. Mohan S., Lange J., Graener H. and Seifert G. (2012), Surface plasmon assisted optical nonlinearities of uniformly oriented metal nanoellipsoids in glass, *Journal of Optics express*, Vol. 20, No. 27, pp. 28655–28663.
8. Hong Shen, Bolin Cheng, Guowei Lu, Tingyin Ning, Dongyi Guan, Yueliang Zhou and Zhenghao Chen. (2006), Enhancement of optical nonlinearity in periodic gold nanoparticle arrays, *Journal of Nanotechnology*, No. 17, pp. 4274–4277.
9. Okada N., Hamanaka Ya., Nakamura A., Pastoriza-Santos I. and Liz-Marzan L. M. (2004), Linear and Nonlinear Optical Response of Silver Nanoprisms: Local Electric Fields of Dipole and Quadrupole Plasmon Resonances, *Journal*, Vol. 108, No. 26, pp. 8751–8755.
10. Evanoff D. D., Chumanov Jr. G. (2004), *J. Phys. Chem. B* 108, p. 13948.
11. Malynych S. and Zhurn Z. (2009), Synthesis and optical properties of aqueous suspensions of ultrafine silver, *Journal of Physic Research*, No. 13, pp. 1801.
12. Gamernyk R., Periv M. and Malynych S. (2014), Nonlinear-optical refraction of silver nanoparticle composites, *Journal of Optica Applicata*, Vol. 24, No. 3, pp. 389–398
13. Adamiv V. T., Bolesta I. M., Burak Ya. V., Gamernyk R. V., Karbovnyk I. D., Kolych I. I., Kovalchuk M. G., Kushnir O. O., Periv M. V. and Teslyuk I. M. (2014), Nonlinear optical properties of silver nanoparticles prepared in doped Ag borate glasses, *Journal of Physics*, Vol. 449, pp. 31–35.



**Z-SCAN RESEARCH OF SILVER NANOCOMPOSITES**

M. V. Periv

*Ukrainian Academy of Printing,  
19, Pidholosko St., Lviv, 79020, Ukraine  
periv-mv@i.ua*

*The results of experimental researches of nonlinear refraction of silver nanoparticle composites in obedience to the standard Z-scan technique have been presented in this article. The defocusing colloids ability of different size silver nanoparticles has been found. Based on general considerations, the conclusion about the thermal nature of the nonlinear refraction of colloids has been drawn, and we have come to the conclusion about kerriv nature of nonlinearity for flat systems of silver alloyed borate glass  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ :Ag annealed in a vacuum or in air.*

**Keywords:** *silver nanoparticles, plasmon resonance, Z-scan, nonlinear refraction, nonlinear absorption.*

*Стаття надійшла до редакції 24.11.2014.*

*Received 24.11.2014.*