

Формуванні і оптичні властивості наночастинок Ag в тетраборатних склах $\text{CaV}_4\text{O}_7\text{-Ag}_2\text{O}$ і $\text{CaV}_4\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$

В.Т. Адамів¹, Я.В. Бурак^{1,*}, Р.В. Гамерник², Р.М. Дутка¹, І.М. Теслюк¹

¹ Інститут фізичної оптики ім. О.Г. Влоха, вул. Драгоманова, 23, 79005 Львів, Україна

² Львівський національний університет ім. І.Я. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна

(Одержано 25.07.2014; у відредагованій формі – 25.11.2014; опубліковано online 29.11.2014)

Повідомляється про формування наночастинок Ag (НЧ Ag) в приповерхневих шарах стекол $98.0\text{CaV}_4\text{O}_7\text{-}2.0\text{Ag}_2\text{O}$ і $97.0\text{CaV}_4\text{O}_7\text{-}1.0\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}2.0\text{Ag}_2\text{O}$ відпалом у вакуумі або в атмосфері повітря. Зроблено висновок, що відпал у вакуумі не вимагає наявності відновлюючих йонів. В спектрах поглинання стекол з НЧ Ag виявлені інтенсивні плазмонні смуги поглинання з максимумами 403, 406 та 413.3 нм, в залежності від складу скла та атмосфери відпалу. Розрахунок за півшириною плазмонних смуг показав, що радіуси НЧ Ag знаходяться в межах 1.3-3.3 нм. Із спектрів нормалізованого пропускання і спектрів поглинання розраховано нелінійний показник заломлення n_2 , встановлено його зростання, спричинене плазмонним резонансом в НЧ Ag.

Ключові слова: Тетраборатне скло, Наночастинки Ag, Плазмонний резонанс, Нелінійний показник заломлення.

PACS numbers: 61.46. – w, 64.70.ph

1. ВСТУП

Нанокompatитні матеріали, основу яких складають наночастишки шляхетних металів (Au, Ag, Pt) в діелектричних середовищах, інтенсивно досліджуються через перспективу створення на їхній основі оптичних перемикачів з ультракоротким часовим відгуком, оптичних обмежувачів інтенсивності лазерного пучка, для синхронізації мод лазерів та біохімічних сенсорів на плазмонному поверхневому резонансі [1-5]. Це зумовлено значним впливом наночастинок (НЧ) на лінійні та нелінійні сприйнятливості діелектричної матриці [6-8], процеси випромінювальної рекомбінації [9] або гігантське стимульоване Раманівське розсіювання (SERS) [10, 11]. Причому найбільше уваги, із перерахованих шляхетних металів, для формування НЧ в різних скляних матрицях приділяється срібл (Ag), наприклад посилення [12-14].

Одним з поширених методів формування НЧ Ag в склах є процес відновлення йонів Ag^+ до нейтрального стану Ag^0 в матриці скла. Для цього, як правило, використовується термообробка легованого сріблом скла у відновлювальній атмосфері, причому, часто з додатковим легуванням, так званими, йонами – відновлювачами [12].

Перспективними для формування НЧ Ag можуть бути боратні скла, основою яких є борний ангідрид B_2O_3 , що має тенденцію до поліконденсації [15]. Боратне скло структурно складається з борксолевих груп (тетраборатних, триборатних і т.д), які об'єднуються містковими атомами кисню, за аналогією до кристалічних боратів, але з більшими середніми відстанями В-О [16]. А поблизу температури скловання T_g борксолевих груп роблять структуру боратного скла ще відкритішою [17, 18], що полегшує процес формування НЧ Ag. Важливою перевагою боратних сполук, в якості скляної матриці для формування НЧ Ag, є їхні нелінійнооптичні властивості, які визначаються високими значеннями нелінійних сприйнятливостей самих борксолевих комплексів [19, 20]. А плазмонний резонанс на НЧ Ag в боратних склах може суттєво впли-

вати на їхні нелінійні властивості, як це встановлено нами раніше для скла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7\text{:Ag}$ [21, 22]. І це робить боратні скла з НЧ Ag потенційно дуже перспективними для фотоніки [23].

Формування НЧ Ag на поверхні скла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7\text{:Ag}$ відпалом у відновлювальній атмосфері, без застосування відновлюючих добавок, було успішним і дозволило зафіксувати потужний поверхневий плазмонний резонанс [21, 22]. Але, так як наявність літію в склі $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ робить його дещо чутливим до вологи, то варто звернути увагу і на інші боратні скла. Зокрема, таким абсолютно нечутливим до вологи склом виявилось тетраборатне скло CaV_4O_7 [24], в якому одновалентні Li^+ йони замінені двовалентними Ca^{2+} .

Дана робота присвячена отриманню і дослідженню оптичних властивостей, зокрема дослідженню смуг плазмонного резонансу, стекол $98.0\text{CaV}_4\text{O}_7\text{-}2.0\text{Ag}_2\text{O}$ і $97.0\text{CaV}_4\text{O}_7\text{-}1.0\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}2.0\text{Ag}_2\text{O}$ (скорочений запис: $\text{CaV}_4\text{O}_7\text{:Ag}$ і $\text{CaV}_4\text{O}_7\text{:Gd, Ag}$, відповідно) зі сформованими термічною обробкою НЧ Ag.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для приготування стекол $\text{CaV}_4\text{O}_7\text{:Ag}$ і $\text{CaV}_4\text{O}_7\text{:Gd, Ag}$ використовували карбонат кальцію CaCO_3 , борну кислоту H_3BO_3 , азотнокисле срібло AgNO_3 і оксид гадолінію Gd_2O_3 високої степені чистоти. Підготовлену за стехіометричним складом $\text{CaCO}_3 \times 4\text{H}_3\text{BO}_3$ суміш вихідних хімікатів поміщали в керамічний тигель і методом багатоступінчастого температурного синтезу за хімічною реакцією



отримували порошок CaV_4O_7 з $T_{\text{пл}} = 1198$ К. В цей порошок добавляли AgNO_3 і Gd_2O_3 з розрахунку 2 і 1 мол. %, відповідно. Скло готували методом стоплювання у Al_2O_3 тиглі в атмосфері повітря при температурі 1320 К. Розтоп гомогенізували на протязі 0.5 год., швидко охолоджували до температури ~ 870 К з наступним інерційним охолодженням до кімнатної

* burak@ifl.lviv.ua

температури. Із отриманого скла вирізались пластинки розміром $\sim 10 \times 10 \times 1,5$ мм, тоді їх поверхні шліфували та полірували. Для формування НЧ Ag зразки відпалювали за температури 870 ± 5 К на протязі 2 год. у вакуумі ($\sim 10^{-4}$ мм.рт.ст. з титановим геттером), або в атмосфері повітря.

Спектри пропускання вимірювали на установці, змонтованій на базі монохроматора МДР-23 і персонального комп'ютера. Як джерело світла використовувалася галогенна лампа розжарювання, а приймачем був фотоелектронний помножувач ФЕП-79 в режимі ліку квантів, який забезпечував лінійність реєстрації сигналу в діапазоні 10^2 - 10^6 .

Для досліджень нелінійнооптичних властивостей використовували традиційний однопроменевий метод Z-сканування [25, 26]. Вимірювання проводилися 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. Параметри сфокусованого лазерного променя відповідали основним вимогам Z-scan експерименту: $2\omega_0 = 22,3$ мкм (ω_0 – радіус Гаусівського пучка в фокусі); $b = n\pi\omega_0/\lambda = 1,197$ мм (b – довжина дифракції в діапазоні Релея), густина потужності лазерного пучка у фокусі $I_0 = 1,04 \times 10^4$ Вт/см².

Z-scan експеримент дозволяє розрахувати нелінійний показник заломлення n_2 , який входить у відомий вираз для загального коефіцієнта заломлення $n = n_0 + n_2|E|^2$, де n_0 – лінійний показник заломлення, E – амплітуда напруженості електромагнітного поля лазерного випромінювання. Обчислення нелінійного показника заломлення n_2 за нормалізованими Z-scan спектрами проводили за формулами [26]:

$$n_2 = \frac{\Delta\Phi_0}{kL_{\text{eff}}I_0}, \quad (1)$$

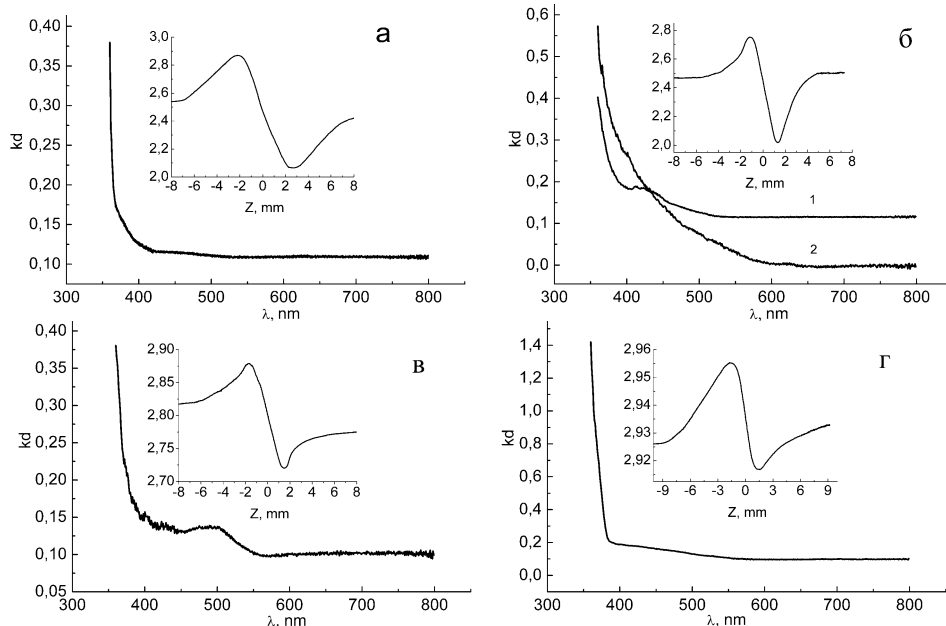


Рис. 1– Поглинання невідпалених зразків скла CaV_4O_7 (а), $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ (крива 1 – невідпалений, крива 2 – відпалений у повітрі) (б), $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd}$ (в), $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ (г). У вставках показані спектри нормалізованого пропускання, отримані з експериментальних Z-scan спектрів цих зразків

де $\Delta\Phi_0$ – нелінійне фазове спотворення; $k = 2\pi/\lambda$ – хвильовий вектор; I_0 – максимум інтенсивності лазерного випромінювання в фокусі; $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ – ефективна товщина зразка (α – лінійний коефіцієнт поглинання на довжині хвилі 532 нм, L – товщина зразка). Нелінійне фазове спотворення $|\Delta\Phi_0| \approx \Delta T_Z / 0,406(1 - S)^{0,27}$ – емпірично пов'язане зі зміною нормалізованого пропускання $\Delta T_Z = T_{+z} - T_{-z}$, отриманого з експериментального Z-scan спектру (S – пропускання діафрагми за відсутності зразка, ΔT_Z – різниця значень максимумів пропускання T при додатних (T_{+z}) і від'ємних (T_{-z}) координатах Z). У нашому експерименті із закритою діафрагмою $S = 0,07$ інтенсивності падаючого на діафрагму світла.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Щоб однозначно зафіксувати зміни оптичних властивостей тетраборатних стекел $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ і $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd, Ag}$, спричинені появою в них НЧ Ag, були попередньо записані і проаналізовані спектри поглинання в області 360-800 нм стекел: чистого CaV_4O_7 , $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd}$, $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ і $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd, Ag}$ – відразу після отримання, тобто, без додаткової термічної обробки (див. Рис. 1).

Як видно з Рис. 1, невеликі відмінності в спектрах поглинання цих 4-х стекел спостерігаються в спектральній області 400-550 нм, де явраз повинні проявлятися смуги плазмонного резонансу від НЧ Ag [27]. Щоб оцінити нелінійні властивості невідпалених стекел, на них були записані спектри в режимі Z-сканування на довжині хвилі 532 нм і, відповідно, побудовані спектри нормалізованого пропускання (див. Рис. 1, вставки). Ці спектри нормалізованого пропускання показують, що $\Delta T_Z = T_{+z} - T_{-z}$ для всіх невідпалених стекел на основі CaV_4O_7 мають від'ємні значення.

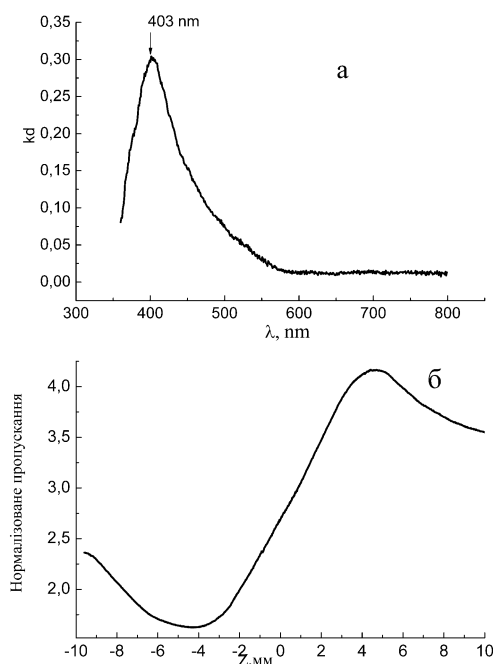


Рис. 2– Різницевий спектр поглинання (а) і спектр нормалізованого пропускання (б) скла $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ відпаленого у вакуумі

Як показує Рис. 2а, в спектрі, отриманому як різниця спектрів поглинань, записаних до і після відпалу у вакуумі, зразка скла $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Ag}$, виділяється інтенсивна плазмонна смуга з максимумом біля 403 нм, тобто, в характерній для НЧ Ag області спектра. А спектр нормалізованого пропускання (див. Рис. 2б) показує, що $\Delta T_Z = T_{+Z} - T_{-Z}$ відпаленого у вакуумі скла $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ має вже додатне значення.

Аналогічна картина спостерігається на Рис. 3а, де також виділяється інтенсивна плазмонна смуга поглинання з максимумом 413.3 нм на різницевому спектрі поглинання (записаних до і після відпалу у вакуумі) зразка скла $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$. Спектр нормалізованого пропускання (див. Рис. 3б) також показує, що $\Delta T_Z = T_{+Z} - T_{-Z}$ відпаленого у вакуумі скла $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ є додатнім.

Варто звернути увагу на деяку відмінність спектрів на Рис. 2а і Рис. 3а, крім, звичайно, положення плазмонних максимумів (403 і 413.3 нм, відповідно). Плазмонна смуга на Рис. 2а (скло $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Ag}$) набагато чіткіше демонструє свою неелементарність, що проявляється у вигляді “хвоста” в довгохвильовій області спектра. Для скла $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd, Ag}$ такий “хвіст” проявляється дуже слабо (див. Рис. 3а). Розклад на Гауссіани спектра (див. Рис. 2а) дають два максимуми 400.4 і 419.3 нм. Цікаво, що положення другого максимуму 419,3 нм співпадає з максимумами слабких смуг поглинання, які проявляються на тих самих зразках стекел $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ і $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd, Ag}$, відпалених у вакуумі (див. Рис. 2а і 3а), після того, як з їх поверхонь було знято по 2 мкм шляхом шліфування і полірування (як приклад, Рис. 4, де проявляється чіткий максимум в околі 420 нм).

Спектр поглинання зразка скла $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd, Ag}$, відпаленого у повітрі (див. Рис.5а), нагадує спектр поглинання скла $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ відпаленого у вакуумі,

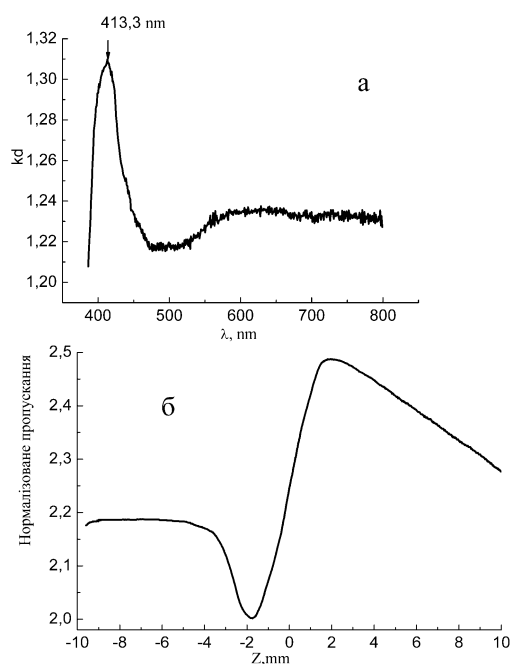


Рис. 3– Різницевий спектр поглинання (а) і спектр нормалізованого пропускання (б) скла $\text{CaV}_4\text{O}_7: \text{Gd,Ag}$ відпаленого у вакуумі

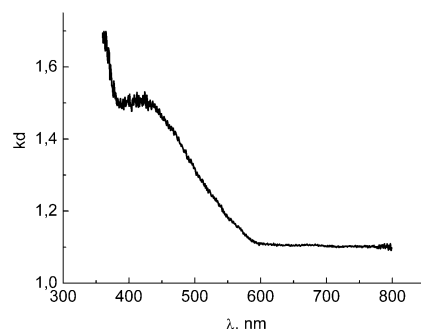


Рис. 4– Спектр поглинання зразка скла $\text{CaV}_4\text{O}_7: \text{Gd,Ag}$ відпаленого у вакуумі зразка, після зняття з обох його поверхонь по ~ 2 мкм

чим кардинально відрізняється від спектра поглинання відпаленого на повітрі зразка скла $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ (показаного на Рис. 1б, крива 2). Це означає, що у відпаленому на повітрі зразку скла $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd, Ag}$ (на відміну від скла $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Ag}$) все таки формуються НЧ Ag з максимумом плазмонної смуги $\lambda_{\text{макс}} = 406$ нм, що підтверджує також спектр його нормалізованого пропускання з додатнім ΔT_Z (див. Рис. 5б).

4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Закономірними питаннями, які виникають при аналізі наведених вище результатів досліджень процесу формування і оптичних властивостей тетраборатних стекел $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ і $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$, є: 1) за яким механізмом відбувається формування НЧ Ag; 2) розподіл сформованих відпалом в цих стеклах НЧ Ag; 3) вплив НЧ Ag на оптичні властивості цих стекел.

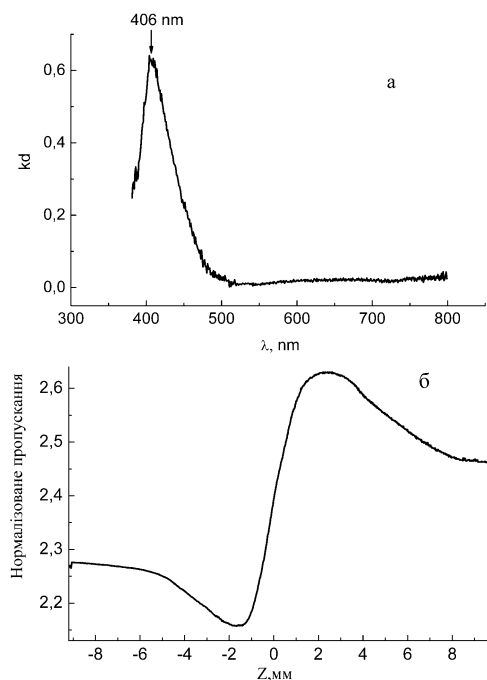


Рис. 5– Різницевий спектр поглинання (а) і спектр нормалізованого пропускання (б) відпаленого у повітрі скла $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$

4.1 Механізм формування НЧ Ag

В попередніх наших дослідженнях відпалених у різних середовищах, зокрема, у вакуумі, стекол $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ [21, 22], було встановлено, що сформовані при цьому НЧ Ag зосереджуються, в основному, на поверхні, звідки їх досить легко можна механічно видалити. Сформовані ж відпалом у вакуумі стекла $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ і $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd, Ag}$ НЧ Ag вже не вдається просто стерти з поверхні зразка. Видалити основну масу НЧ Ag з таких зразків вдається тільки шляхом механічного шліфування їх поверхонь. Це означає, що основна маса НЧ Ag в цих стеклах локалізується біля поверхні, а не на самій поверхні.

Найімовірніше, формування НЧ Ag в приповерхневому шарі зразків скла $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ і $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd, Ag}$ при відпалі у вакуумі, відбувається шляхом відновлення йонів срібла Ag^+ біля поверхні за процесом, який можна записати у вигляді $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2\uparrow + 2\text{Ag}$, як це було запропоновано для стекол $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ [22]. Цей процес стає можливим за підвищеної температури, завдяки виходу у вакуум атомів кисню (після того, як вони віддали два електрони: $\text{O}^{2-} - 2e \rightarrow \text{O}^\circ$) з поверхні зразка скла $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ і $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$, у вакуум, де їх поглинає геттер. Так як в цьому процесі концентрація йонів Ag^+ біля поверхні зменшується, то їх постачання до приповерхневого шару відбувається завдяки дифузії з об'єму зразка в напрямку поверхні. Нейтральні атоми Ag^0 біля поверхні можуть досить легко мігрувати по каркасній структурі боратного скла, що дає їм можливість об'єднуватись в кластери-зародки, з наступним формуванням НЧ Ag на цих зародках. Утворенню кластерів-зародків, без сумніву, ефективно сприяють структурні дефекти в скляній матриці. Причому, треба зауважити, що структурних дефектів біля

поверхні (і на поверхні) набагато більше, ніж в об'ємі скла. Адже, при виготовленні скляних зразків застосовується механічна обробка (різка, шліфування і полірування), яка приводить до того, що на поверхні зразка існує добре розвинута сітка дефектів. Таким чином, відсутність механізму утворення нейтральних атомів Ag^0 та мала концентрація структурних дефектів в об'ємі матриць стекол $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ і $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ гальмують процеси утворення кластерів-зародків і, відповідно, формування НЧ Ag в об'ємі наших зразків. Додатковим доказом того, що НЧ Ag формуються, в основному, біля поверхні на поверхневих дефектах, служать результати досліджень спектрів поглинання відпалених у вакуумі зразків $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ і $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd, Ag}$, на яких спостерігались інтенсивні плазмонні смуги (див. Рис. 2а і 3а), після зняття з обох їх поверхонь не менше, як по 2 мкм товщини. Попередні інтенсивні плазмонні смуги практично зникають, хоча ще залишаються слабкі смуги, але зсунуті в сторону довгих довжин хвиль (як приклад, на Рис.4 показаний спектр поглинання для зішліфованого зразка $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ зі смугою поглинання в околі 420 нм).

Відмінність між зразками стекол $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ і $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$, відпаленими за температури 870 ± 5 К на протязі 2 год. в атмосфері повітря, чітко пов'язана з відмінностями механізмів формування НЧ Ag в них. Так як після відпалу скла $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ в повітрі плазмонні смуги практично виділити неможливо (див. Рис. 1б, крива 2), що свідчить про відсутність, або дуже малу концентрацію в ньому НЧ Ag, то спектр поглинання відпаленого в повітрі скла $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ з чіткою плазмонною смугою (див. Рис. 5а) однозначно підтверджує формування достатньо великої кількості НЧ Ag в цьому склі.

Це означає, що формування НЧ Ag при відпалі скла $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd, Ag}$ у повітрі мусить відбуватися за іншим сценарієм, ніж при відпалі у вакуумі, бо наявний O_2 в повітрі перешкоджає атомам кисню покидати поверхню зразка. Тому, в цьому випадку мусить існувати механізм, який дозволяє відновлюватись йонам Ag^+ до нейтрального стану Ag^0 в об'ємі скла. І таку роль відновлювача, очевидно, може виконувати гадоліній. Основною валентністю гадолінію є 3^+ і, так як ми додаємо до скла Gd_2O_3 , то це передбачає, що в нашому склі повинні переважати йони Gd^{3+} . Однак, виявляється, що для Gd встановлено існування нестійких переокисних похідних сполук з валентністю 4^+ (Gd^{4+}) і 5^+ (Gd^{5+}), наприклад, $\text{Gd}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Gd}_2\text{O}_5 \times 2\text{H}_2\text{O}$ [28]. Тобто, за певних умов гадоліній може змінювати свою валентність, і, можливо, такі умови якраз реалізуються в структурі нашого скла $97.0\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7-1.0\text{Gd}_2\text{O}_3-2.0\text{Ag}_2\text{O}$, завдяки чому йони Gd^{3+} виступають в ньому як відновлювачі. Цей процес відновлення за підвищеної температури можна представити так:



Отже, зафіксований факт формування НЧ Ag в зразках скла $\text{CaV}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ під час відпалу в повітрі пояснюється так: невеликій частині нейтральних атомів Ag^0 , які утворюються в об'ємі зразка внаслідок відновлення за участю йонів гадолінію, вдається

Таблиця 1 – Розрахунок радіусів НЧ Ag за півшириною плазмонних смуг відпалених у вакуумі стекол CaV₄O₇:Ag, і CaV₄O₇:Gd,Ag

Скло відпалене у вакуумі	$\lambda_{\text{макс}}$ (нм)	$\Delta\varepsilon_{1/2}$ (eВ)	$\Delta\omega$ (10^{15} c^{-1})	R (нм)
CaV ₄ O ₇ :Ag	403	0.6	0.91	1.5
CaV ₄ O ₇ :Gd, Ag	413.3	0.28	0.43	3.3

об'єднатися в кластери на об'ємних дефектах, тоді як більшість їх мігрує до поверхні, де процес міграції і утворення зародків відбувається набагато інтенсивніше через більшу дефектність.

4.2 Розрахунок радіусів НЧ Ag

Те, що плазмонні смуги поглинання для відпалених зразків скла CaV₄O₇:Gd, Ag (див. Рис. 3а), а особливо скла CaV₄O₇:Ag (див. Рис. 2а), мають довгохвильовий “хвіст”, може свідчити про деяку невизначеність зі сформованими в них НЧ Ag. Бо відомо [5], що сферичні НЧ Ag одного радіуса мають одну смугу плазмонного резонансу, яка зміщується у довгохвильову область зі збільшенням радіуса частинки. Правда, деякі автори [14] вважають, що спектральне положення і форма плазмонної смуги від НЧ Ag може визначатись також іншими факторами, зокрема, відхиленням форми НЧ Ag від сферичної, мультипольними ефектами (коли $R > 20$ нм) або електромагнітною взаємодією між наночастинками (коли віддал між ними < 10 нм). Якщо зважити на виявлені слабкі плазмонні смуги, з максимумами при більших довжинах хвиль, в зразках із зішліфованими поверхнями (наприклад, як показано на Рис. 4, де $\lambda_{\text{макс}} = 420$ нм), в нашому випадку найімовірніше, все-таки, плазмонні смуги поглинання свідчать про те, що ми маємо справу з НЧ Ag двох різних радіусів. Причому, НЧ Ag меншого радіусу зосереджені біля поверхні, а більшого радіусу – розподілені по об'єму скла.

За півшириною плазмонних смуг поглинання можна оцінити радіус R НЧ Ag [29]:

$$R = \frac{V_F}{\Delta\omega} \quad (2)$$

де V_F – швидкість Фермі, $\Delta\omega$ – півширина смуги плазмонного поглинання. Для металічного Ag швидкість Фермі $V_F = 1.39 \times 10^6$ м/с [30]. Розраховані радіуси R наночастинок Ag у відпалених у вакуумі і повітрі склах CaV₄O₇:Ag і CaV₄O₇:Gd,Ag наведені в Таблиці 1. Як видно з Таблиці 1, НЧ Ag в наших боратних склах мають досить малі розміри, за умови, звичайно, що застосований нами метод розрахунку радіусів НЧ Ag є достатньо коректний. Але розраховані нами за півшириною плазмонних смуг радіуси досить добре корелюють з радіусами, отриманими для НЧ Ag в різних склах іншими авторами [31-34]. Для скла CaV₄O₇:Gd,Ag, відпаленого на повітрі, аналогічний розрахунок дає значення $R \approx 1.3$ нм.

4.3 Нелінійні властивості

Як згадувалось вище, нелінійні властивості стекол з НЧ визначаються нелінійним показником заломлення n_2 .

Вклад нелінійного показника заломлення n_2 в загальний коефіцієнт заломлення n для відпалених у вакуумі і у повітрі стекол CaV₄O₇:Gd,Ag розраховувались за формулою (1), з використанням відповідних спектрів нормалізованого пропускання, отриманих з експериментальних Z-scan спектрів (див. Рис. 2б, 3б і 5б). Так як боратні сполуки самі проявляють відчутні нелінійнооптичні властивості, які визначаються високими значеннями нелінійних сприйнятливостей самих борокисневих комплексів [20, 23], то важливо було оцінити вклади самої тетраборатної матриці в n_2 відпалених стекол CaV₄O₇:Ag і CaV₄O₇:Gd,Ag з НЧ Ag. Так як в зразках невідпалених стекол без НЧ Ag розподіл домішки можна вважати однорідним і вклад в n_2 визначається нелінійними властивостями цілої матриці, то для розрахунків L_{eff} і, відповідно, n_2 , враховували всю їхню товщину зразка L . Результати таких розрахунків зібрані в підсумковій Таблиці 2. Як видно з Таблиці 2, нелеговане скло CaV₄O₇ і леговані, як сріблом (CaV₄O₇:Ag), гадолінієм (CaV₄O₇:Gd), так і обома домішками (CaV₄O₇:Gd,Ag) без додаткової термічної обробки мають від'ємні значення n_2 на рівні 10^{-9} - 10^{-8} см/Вт. Тобто, можна стверджувати, що сама скляна матриця без НЧ Ag, як легована, так і нелегована, робить на цьому рівні свій внесок в нелінійний показник заломлення n_2 .

Для того ж, щоб розрахувати нелінійний показник заломлення n_2 зразків скла CaV₄O₇:Ag і CaV₄O₇:Gd, Ag із сформованими в них відпалом НЧ Ag, необхідно вирішити, яке L брати для розрахунків α і L_{eff} . Адже, в нашій попередній роботі [22] вже було однозначно встановлено, що при відпалах у вакуумі скла Li₂V₄O₇: Ag НЧ Ag зосереджуються на поверхні і приповерхневому шарі. Про формування таких активних шарів з НЧ Ag в різних склах повідомляється також в інших роботах. Так, автори роботи [35] пишуть, що відпалом у вологій атмосфері лужно-силікатного скла з добавками, в якому йонним обміном вводились йони Ag⁺ на глибину до 20 мкм і формувалася активний шар з НЧ Ag товщиною 1 мкм. Автори роботи [33] повідомили про шар НЧ Ag товщиною 200-300 нм, захований на глибині 100 нм від поверхні зразка, який був сформований також йонним обміном в промисловому натрієвому склі. Інші ж автори [32] оцінили товщину активного шару з НЧ Ag, отриманого відпалом легованого AgNO₃ натрій-свинцево-германатного скла, всього в 50 нм. Можливим поясненням таких розбіжностей в оцінці товщини активного шару з НЧ Ag в різних склах може бути утворення так званих Liesegang's – подібних шарів з НЧ Ag товщиною, що не перевищує 100 нм, які експериментально виявили автори роботи [36] і теоретично обґрунтували автори роботи [37]. Врахувавши той факт, що після зішліфування по 2 мкм з кожної поверхні відпалених у вакуумі зразків

Таблиця 2 – Розрахунок нелінійного показника заломлення n_2 із спектрів нормалізованого пропускання

Скло	L , см	α , см $^{-1}$	L_{eff} , см	$\Delta\Phi_0$	ΔT_z	n_2 , см/Вт
CaV ₄ O ₇	0.2	0.8	0.11	-2.0	-0.8	-9.9×10^{-9}
CaV ₄ O ₇ :Gd	0.12	0.9	0.11	-0.4	-0.16	-1.9×10^{-9}
CaV ₄ O ₇ :Ag	0.10	1.2	0.09	-1.85	-0.74	-1.2×10^{-8}
CaV ₄ O ₇ :Ag, відпалене у вакуумі	0.1	0.4	0.09	6.35	2,54	3.8×10^{-8}
			$2L_i = 3.6 \times 10^{-4}$			9.6×10^{-6}
CaV ₄ O ₇ :Gd, Ag, невідпалене	0.09	1.2	0.08	-0.1	-0.04	-6.0×10^{-10}
CaV ₄ O ₇ :Gd, Ag, відпалене у вакуумі	0.095	12.8	0.05	1.2	0,48	1.3×10^{-8}
			$2L_i = 2 \times 10^{-5}$			3.0×10^{-5}
CaV ₄ O ₇ :Gd, Ag, відпалене на повітрі	0.095	0.2	0.1	1.17	0.47	6.0×10^{-9}
			$2L_i = 7 \times 10^{-5}$			4.5×10^{-6}

$2L_i$ – сумарні товщини двох поверхонь активних (інтерфейсних) шарів з наночастинками Ag (L_{eff}) кожного із зразків відпалених стекл CaV₄O₇:Gd, Ag

CaV₄O₇:Ag і CaV₄O₇:Gd, Ag ми гарантовано повністю видалили активний шар НЧ Ag, вирішили провести розрахунки нелінійного показника заломлення n_2 для двох значень товщини: 1) реальної товщини зразка L ; 2) вважати товщину активного шару з НЧ Ag $2L = 4.0$ мкм. Результати цих розрахунків, разом з розрахованими значеннями n_2 для невідпалених стекл-нелегованого CaV₄O₇ і легованих CaV₄O₇:Gd, CaV₄O₇:Ag і CaV₄O₇:Gd, Ag наведені в Таблиці 2.

Позаяк, практично неможливо відділити поглинання в найактивніших шарах від поглинання матрицею на робочій довжині хвилі лазера 532 нм, то розраховані L_{eff} за вибраними товщинами $2L_i$ активного шару з НЧ Ag не є цілком коректні. Однак, за порядком величини, отримані значення n_2 , спричинені активними шарами з НЧ Ag, можна вважати достатньо інформаційними. Отже, як видно з Таблиці 2, після відпалів зразків стекл CaV₄O₇:Ag і CaV₄O₇:Gd, Ag у вакуумі (чи на повітрі, у випадку CaV₄O₇:Gd,Ag), з утворенням активного шару "CaV₄O₇:AgНЧ", нелінійні властивості зразків відчутно змінюються: 1) змінюється знак нелінійного показника заломлення n_2 з від'ємного на додатній; 2) сама величина показника заломлення n_2 відчутно зростає, причому, якщо врахувати, що приріст повинен припадати тільки на активний шар з НЧ Ag, то цей приріст досягає 2-3 порядки. Таким чином, можна зробити висновок, що плазмонний резонанс у сформованих відпалом у вакуумі (чи на повітрі) тонких приповерхневих активних шарах "CaV₄O₇:AgНЧ" значно підвищує нелінійні властивості тетраборатного скла CaV₄O₇ легovanого Ag і Ag з Gd.

5. ВИСНОВКИ

Методом стоплювання попередньо синтезованої сполуки CaV₄O₇ з добавками Gd₂O₃ і AgNO₃ в Al₂O₃ тиглі за температури 1270 К в атмосфері повітря були виготовлені скла складів 98.0CaV₄O₇-2.0Ag₂O

і 97.0Li₂V₄O₇-1.0Gd₂O₃-2.0Ag₂O (скорочено CaV₄O₇:Ag і CaV₄O₇:Gd,Ag). Відпалом за температури 870 ± 5 К на протязі 2 год. у вакуумі ($\sim 10^{-4}$ мм.рт.ст. з титановим геттером), або в атмосфері повітря, в зразках скла розміром $\sim 10 \times 10 \times 1,5$ мм були сформовані НЧ Ag.

В спектрах поглинання відпалених у вакуумі зразків скла CaV₄O₇:Ag і CaV₄O₇:Gd, Ag (різниця екстинцій до і після відпалу) виявлені інтенсивні плазмонні смуги поглинання з максимумами 403.4 і 413.3 нм, відповідно, а у відпалених на повітрі зразках CaV₄O₇:Gd, Ag максимум плазмонної смуги проявляється при 406 нм. Розрахунок за півшириною плазмонних смуг показав, що радіуси сформованих НЧ Ag знаходяться в межах 1.3-3.3 нм.

Встановлено, що утворення зародків і формування НЧ Ag при відпалі зразків скла CaV₄O₇:Ag і CaV₄O₇:Gd, Ag у вакуумі відбувається поблизу поверхні завдяки виходу атомів кисню у вакуум і поглинання його геттером, що призводить до утворення нейтральних атомів Ag⁰ біля поверхні з наступним об'єднанням їх в кластери на структурних дефектах. При відпалі зразків скла CaV₄O₇:Gd, Ag у повітрі процес утворення Ag⁰ відбувається також частково в об'ємі скла завдяки зміні валентності іонів Gd³⁺, які виступають відновлювачами, що приводить до додаткового формування НЧ Ag і в об'ємі скла.

Із спектрів нормалізованого пропускання і спектрів поглинання розраховані вклади нелінійного показника заломлення n_2 в загальний показник заломлення n . Знайдено, що нелінійний показник заломлення n_2 , пов'язаний з плазмонами в НЧ Ag, є додатним і за абсолютною величиною зростає в порівнянні з матрицею CaV₄O₇:Gd, Ag без наночастинок. Якщо при розрахунку n_2 приймати до уваги тільки товщину активного шару з НЧ Ag в зразку, то зростання його абсолютного значення може досягати 2-3 порядків.

Формирование и оптические свойства наночастиц Ag в тетраборатных стеклах $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{-Ag}_2\text{O}$ і $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$

В.Т. Адамив¹, Я.В. Бурак¹, Р.В. Гамерник², Р.М. Дутка¹, И.М. Теслюк¹

¹ *Институт физической оптики им. О.Г. Влоха, ул. Драгоманова, 23, 79005 Львов, Украина*

² *Львовский национальный университет им. И.Я. Франко, ул. Кирилла и Мефодия, 8, 79005 Львов, Украина*

Сообщается о формировании наночастиц Ag (НЧ Ag) в приповерхностном слое стекол $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{-Ag}_2\text{O}$ и $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$ путем отжига в вакууме или атмосфере воздуха. Сделан вывод, что отжиг в вакууме не требует присутствия ионов-восстановителей. В спектрах поглощения образцов стекла с НЧ Ag выявлены интенсивные плазмонные полосы поглощения с максимумами 403, 406 та 413.3 нм, в зависимости от состава стекла и атмосферы отжига. Найденные за полушириной плазмонных полос радиусы НЧ Ag находятся в границах 1.3-3.3 нм. Как показал анализ спектров нормализованного пропускания и поглощения, нелинейный показатель преломления n_2 возрастает благодаря плазмонному резонансу в НЧ Ag.

Ключевые слова: Тетраборатное стекло, Наночастицы Ag, Плазмонный резонанс, Нелинейный показатель преломления.

Formation and Optical Properties of Ag Nanoparticles in $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{-Ag}_2\text{O}$ and $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$ Tetraborate Glasses

V.T. Adamiv¹, Ya.V. Burak¹, R.V. Gamernyk², R.M. Dutka¹, I.M. Teslyuk¹

¹ *Institute of Physical Optics, 23, Dragomanov Str., 7900 Lviv, Ukraine*

² *Ivan Franko National University, 8, Kyryl and Methodiy Str., 79005 Lviv, Ukraine*

Formation of Ag nanoparticles (NPs) in the near-surface layer of $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{-Ag}_2\text{O}$ and $\text{CaB}_4\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$ glasses by annealing in vacuum or in air is reported. It is concluded that annealing in vacuum does not necessary require the presence of reducing ions. Intensive plasmon absorption bands peaked at 403, 406 and 413.3 nm were observed in the absorption spectra of glasses with Ag NPs. Average radius of nanoparticles was calculated from the plasmon band half width and falls within 1.3-3.3 nm. It is concluded that calculated from normalized transmission spectra and absorption spectra the non-linear refractive index n_2 increases due to the plasmon resonance in Ag NPs.

Keywords: Tetraborate glass, Ag nanoparticles, Plasmon resonance, Nonlinear refractive index.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. H. Inouye, K. Tanaka, I. Tanahashi, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 5132 (2000).
2. Y.-P. Sun, J.E. Riggs, H.W. Rollins, et al., *J. Phys. Chem. B* **103**, 77 (1999).
3. J. Staromlynska, J. McKay, P. Wilson, *J. Appl. Phys.* **88**, 1726 (2000).
4. K. Wundke, S. Pötting, J. Auxier, et al., *Appl. Phys. Lett.* **76**, 10 (2000).
5. M.A. Garcia, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 283001 (2011).
6. V.M. Shalaev, *Phys. Rep.* **272**, 61 (1996).
7. V.A. Markel, V.M. Shalaev, *Phys. Rev. B* **53**, 2425 (1996).
8. V.A. Markel, V.M. Shalaev, *Phys. Rev. B* **53**, 2437 (1996).
9. L.A. Blanco, F.J. Garcia de Abajo, *J. Quant. Spectr. Rad. Transf.* **89**, 37 (2004).
10. M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 783 (1985).
11. M.I. Stockman, V.M. Shalaev, M. Moskovits, et al., *Phys. Rev. B* **46**, 2821 (1992).
12. *Silver nanoparticles* (Ed. by D.P. Perez) (In-Tech, Vukovar, Croatia, 2010).
13. O.V. Клявин, В.И. Николаев, и др., *ФТТ* **54**, 1758 (2012) (O.V. Klyavin, A.S. Drinberg, et al., *Phys. Solid State* **54**, 1086 (2012)).
14. П.А. Образцов, А.В. Нащекин, и др., *ФТТ* **55**, 1180 (2013) (P.A. Obraztsov, A.V. Nashchekin, *Phys. Solid State* **55**, 1272 (2013)).
15. W. Soppa, F. Aldenkamp, H.W. Hartog, *J. Non-Cryst. Solids* **91**, 351 (1987).
16. B.V. Padlyak, N.A. Sergeev, M. Olczewski, et al., *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B* **55**, 25 (2014).
17. R.E. Youngman, J.W. Zwanziger, *J. Non-Cryst. Solids* **168**, 293 (1994).
18. R.E. Youngman, S.T. Haubrich, J.W. Zwanziger, et al., *Science* **269**, 1416 (1995).
19. K. Terashima, S.-H. Kim, T. Yoko, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 1601 (1995).
20. Ch. Chen, Y. Wu, R. Li, *Intern. Rev. Phys. Chem.* **8**, 65 (1989).
21. I.M. Bolesta, O.O. Kushnir, I.I. Kolych, et al., *Adv. Sci. Eng. Med.* **6** No 3, 326 (2014).
22. V.T. Adamiv, I.M. Bolesta, Ya.V. Burak, et al., *Physica B: Phys. Cond. Matter.* **449**, 31 (2014).
23. M. Abdel-Baki, F.A. Abdel-Wahab, F. El-Diasty, *J. Appl. Phys.* **111**, 073506 (2012).
24. V.T. Adamiv, Ya.V. Burak, R.V. Gamernyk, M.M. Romanyuk, I.M. Teslyuk, *FM* **18** No 3, 298 (2011).
25. M. Sheik-Bahae, A.A. Said, E.W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **14**, 955 (1989).
26. M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, et al., *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 760 (1990).
27. S.A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer: New York: 2007).
28. Б.В. Некрасов, *Основы общей химии* (Химия: Москва: 1969).
29. G.M. Arnold, *J. Appl. Phys.* **46**, 4466 (1975).
30. U. Kreibitz, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters* (Springer-Verlag: Berlin: 1995).
31. Q. Jiao, D. Zhou, X. Xu, *Mat. Res. Bull.* **51**, 315 (2014).
32. J.M. Fernández Navarro, J. Toudert, Y. Rodríguez-Lazcano, et al., *Appl. Phys. B* **113**, 205 (2013).
33. I.S. Sinev, M. Petrov, A.K. Samasev, et al., *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 260 (2013).
34. F. Chen, J. Cheng, Sh. Dai, Zh. Xu, W. Ji, R. Tan, Q. Zhang, *Optic Express* **22** No 11, 13438 (2014).
35. Yu. Kaganovskii, E. Mogilko, A.A. Lipovskii, et al., *J. Physics: Conf. Series* **61**, 508 (2007).
36. C. Mohr, M. Dubiel, H. Hofmeister, *J. Phys. Condens. Matter.* **13**, 525 (2001).
37. A.V. Redkov, V.V. Zhurina, A.A. Lipovskii, *J. Non-Cryst. Solids* **376**, 152 (2013).