

Нелінійна рефракція водної суспензії наночастинок золота

Р.В. Гамерник^{1,*}, С.З. Малинич^{2,3}, М.В. Перів^{1,4}, О.С. Заїченко⁵, О.М. Шевчук⁵, Ю.Р. Дацок¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна

² Академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного,
вул. Героїв Майдану, 32, 79012 Львів, Україна

³ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 41, 03028 Київ, Україна

⁴ Українська академія друкарства, вул. Підголоско, 19, 79020 Львів, Україна

⁵ Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

(Одержано 28.05.2015; опубліковано online 20.10.2015)

В роботі представлено результати експериментальних досліджень локалізованих поверхневих плазмонних резонансів та нелінійного показника заломлення водних суспензій наночастинок золота покритих полімерною оболонкою. Зафіксовано лінійну залежність нелінійної рефракції досліджуваних суспензій у широкому діапазоні зміни густини променевої потужності.

Ключові слова: Наночастинок, Нанокompозити, Z-скан, Нелінійна рефракція.

PACS numbers: 81.07.Bc, 78.67.Bf

1. ВСТУП

Виникнення та бурхливий розвиток у останні десятиліття такої галузі технології як фотоніка, де роль носіїв сигналів виконують фотони, зумовлює постійний інтерес до пошуку нових матеріалів із відповідними характеристиками. Насамперед мова йде про матеріали із нелінійно-оптичними (НЛО) властивостями, позаяк саме вони дають змогу здійснювати ефективне керування світловими пучками та перетворювати їх. Окрім традиційних НЛО матеріалів, як правило, монокристалічної природи, останнім часом набули поширення композитні матеріали, особливо ті, що містять металеві наночастинок, розташовані у прозорій матриці. Такі нанокompозити вважаються перспективними для застосувань в оптичних комп'ютерах [1, 2], оптичних обмежувачах [3, 4], оптичних перемикачах [5], модуляторах [6] та ін.

Пильна увага до металевих наночастинок (НЧ) викликана в першу чергу виникненням у них під дією світла колективних збуджень вільних електронів або так званих локалізованих поверхневих плазмонних резонансів (ЛППР), а також наявністю надзвичайно швидкого нелінійного відгуку. Зазвичай ЛППР виявляється у спектрах екстинкції металевих наночастинок у вигляді широкої смуги, положення якої залежить від природи металу, розміру НЧ та діелектричних властивостей середовища, що оточує наночастинок [7]. У спектрах наночастинок благородних металів (Au, Ag, Cu) смуга ЛППР спостерігається у видимій області, що робить їх особливо привабливими для використання у різноманітних оптичних та нелінійно-оптичних пристроях.

На даний час виявлено велику кількість ефектів, пов'язаних із НЛО властивостями нанокompозитів. З практичної точки зору важливим чинником є зміна показника заломлення композиту під дією потужного лазерного випромінювання. Зміни коефіцієнта заломлення можуть бути пов'язані як зі зміною коефіцієн-

та поглинання (через співвідношення Крамерса-Кроніга) [8], так і з тепловими ефектами (термолінзи) [9] та ефектом Штарка [10]. Цілком очевидно, що нелінійний відгук залежить від концентрації наночастинок, стану їх поверхні, а також від параметрів оточення. Одночасна присутність у матриці НЧ різного розміру призводить до неоднорідного розширення смуги ЛППР та зменшує прояв розмірних ефектів.

Серед багатьох методів дослідження нелінійно-оптичних характеристик композитних матеріалів особливого поширення набув так званий метод Z-скан, у якому рееструються зміни амплітуди і фази сфокусованого Гаусового пучка при переміщенні зразка вздовж оптичної осі в області перетяжки [11]. Незважаючи на свою простоту, цей метод дозволяє з високою точністю визначати значення дійсної та уявної частин нелінійної діелектричної сприйнятливості третього порядку та їх знак. НЛО ефекти значно підсилюються, коли частота падаючого світла є близькою до частоти ЛППР при чому відбувається резонансне підсилення наведеного електричного поля у близькій зоні навколо наночастинок [12, 13]. Оскільки у більшості випадків смуга ЛППР для наночастинок золота знаходиться при довжинах хвиль 520-540 нм, то резонансна взаємодія світла із НЧ може бути легко реалізована з використанням випромінювання другої гармоніки YAG-Nd лазера із $\lambda = 532$ нм.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Синтез наночастинок Au

Наночастинок золота синтезували методом гомогенної нуклеації відновленням водного розчину HAuCl_4 із концентрацією Au^{3+} 1,3 г/л при дії гідрозингідрату $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ у присутності поверхнево-активного олігопероксиду (ФО). Останній отримували шляхом радикальної кополімеризації N-вінілпіролідону (NVP), пероксидного мономеру 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-іну (ВЕР) та гліцидилметакрилату

* r.gamernyk@ukr.net

(ГМА) за відомою методикою [14]. Для забезпечення надійної фіксації молекул ФО на поверхні наночастинок молекули модифікували тільними групами ([S] = 9,6 %). Синтез проводили при температурі $T = 298 \text{ K}$ у лужному середовищі (pH = 10,6) при мольному співвідношенні $[\text{HAuCl}_4] : [\text{N}_2\text{H}_4] = 1 : 20$ та масовому співвідношенні $[\text{Au}^{3+}] : [\text{олігопероксид}] = 1 : 4$. Результатом синтезу була водна суспензія НЧ Au вкритих тонким $\sim 1\text{-}2 \text{ nm}$ шаром полімеру, який запобігає злипанню наночастинок.

Розмір наночастинок золота у суспензії визначали методом просвітлювальної електронної мікроскопії за допомогою мікроскопа ПЕМ-100-01 при прискорювальній напрузі 100 кВ (роздільна здатність при цьому становить 0,5 нм). На рис. 1 показані мікрофотографії наночастинок золота, за якими побудовано гістограми розподілу НЧ за розміром. Розподіл визначали за допомогою вільно доступного, проте доволі потужного програмного пакету для обробки зображень *ImageJ*. Гістограми представлені на рис. 1 поряд із відповідними фотографіями. Суспензії умовно позначено як А-25 та А-27.

2.2 Оптичні спектри НЧ золота

Як відомо, оптичні спектри сферичних частинок менших за довжину хвилі світла можна знайти послую-

гуючись теорією Мі [15]. Згідно з теорією перерізи екстинкції, розсіювання та поглинання обчислюють із виразів

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \text{Re} \{ |a_L| + |b_L| \}, \quad (1)$$

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2), \quad (2)$$

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sca}, \quad (3)$$

у яких

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi_L(x)\psi'_L(mx)}{m\psi_L(mx)\zeta'_L - \zeta_L(x)\psi'_L(mx)}, \quad (4)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi_L(x)\psi'_L(mx)}{\psi_L(mx)\zeta'_L - m\zeta_L(x)\psi'_L(mx)}, \quad (5)$$

де $m = n/n_m$, n та n_m – комплексний показник заломлення наночастинок та дійсний показник заломлення середовища, відповідно, k – хвильовий вектор, $x = |k|R$ – розмірний параметр, ψ_L , ζ_L – циліндричні функції Ріккати-Бесселя. Штрих означає диференціювання

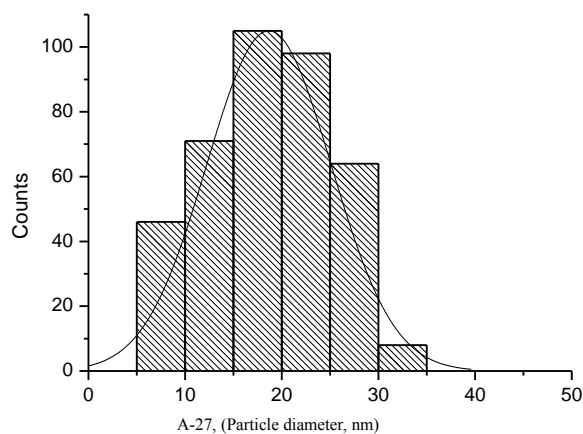
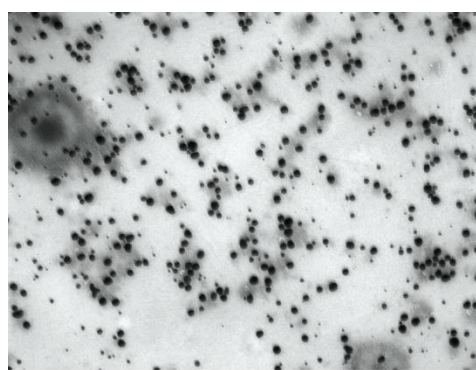
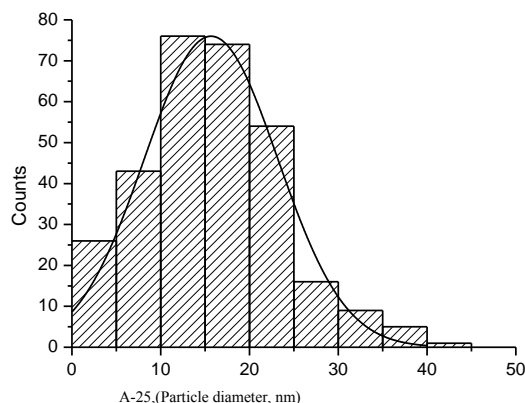


Рис. 1 – Мікрофотографії та розподіл наночастинок золота за розміром у суспензії: зразки А-25 (вгорі) та А-27 (внизу)

за аргументом, індекс L задає порядок парціальної хвилі. Якщо відома концентрація N (см^{-3}) наночастинок у суспензії, то легко знайти її коефіцієнт поглинання $k = C_{\text{abs}} \cdot N$ (см^{-1}).

На рис. 2 приведено розраховані спектри основних фракцій НЧ для зразка А-27 згідно із гістограмою. Крива 7 відповідає сумарному поглинанню усіх фракцій, тобто спектрові поглинання суспензії.

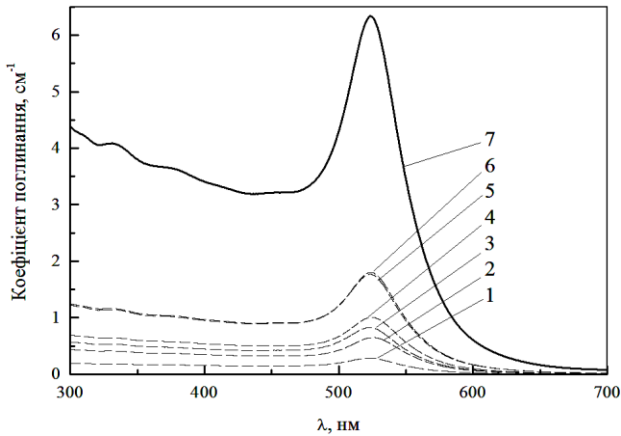


Рис. 2 – Розраховані згідно з теорією Мі спектри поглинання для суспензії наночастинок золота А-27 (1 – $d = 5$ нм; 2 – $d = 7,5$ нм; 3 – $d = 10$ нм; 4 – $d = 12,5$ нм; 5 – $d = 15$ нм; 6 – $d = 17,5$ нм; 7 – сумарне поглинання)

Експериментально виміряна спектральна залежність поглинання суспензії (рис. 3) добре корелює із розрахованою.

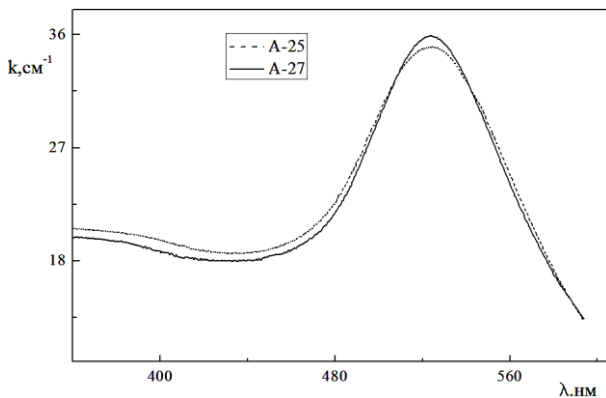


Рис. 3 – Експериментальні спектри поглинання суспензії наночастинок золота

Більша ширина експериментальних смуг ЛППР порівняно із розрахованою є наслідком неоднорідного розширення, викликаного дисперсією за розміром та відхиленням форми реальних наночастинок від сферичної. Більш розмитий контур спектру поглинання суспензії А-25 пояснюється, тим, що дисперсія частинок за розмірами більша ніж у зразку А-27 (див. рис. 1).

Спектри поглинання вимірювали за допомогою монохроматора МДР-23; кварцову кювету із суспензією розташовували у фотометричній кулі. Джерелом світла слугувала стабілізована галогенна лампа, сигнал реєстрували фотопомножувачем у режимі ліку фотонів.

2.3 Вимірювання нелінійної рефракції

Для вимірювання нелінійної рефракції (НЛР) використовували стандартну Z-скан методику із закритою діафрагмою [11]. Схема Z-скан експерименту представлена на рис. 4.

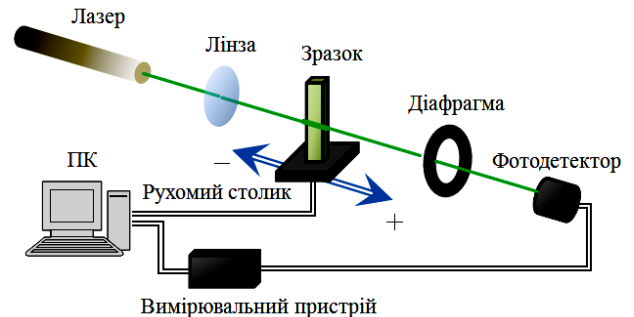


Рис. 4 – Схема вимірювань за методикою Z-скан

Для обчислення нелінійного показника заломлення третього порядку n_2 за нормалізованими Z-скан кривими використовували вираз, запропонований Sheik-Bahae та ін. [11]

$$n^2 = \frac{\Delta\Phi_0}{kL_{\text{eff}}I_0}, \tag{6}$$

де $\Delta\Phi_0$ – нелінійне фазове спотворення; $k = 2\pi/\lambda$ – хвильовий вектор; I_0 – максимум інтенсивності лазерного випромінювання у фокусі; L_{eff} – ефективна товщина зразка,

$$L_{\text{eff}} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}, \tag{7}$$

де α – лінійний коефіцієнт поглинання, L – товщина зразка.

Нелінійне фазове спотворення $\Delta\Phi_0$ емпірично пов'язане із зміною нормалізованого пропускання $\Delta T_{pv} = T_p - T_v$, отриманого із експериментальної Z-скан кривої,

$$|\Delta\Phi_0| \cong \frac{\Delta T_{pv}}{0.406(1 - S)^{0.27}}, \tag{8}$$

де S – пропускання діафрагми при відсутності зразка. У нашому експерименті із закритою діафрагмою пропускання становило 0,07 інтенсивності падаючого на діафрагму світла. Результати вимірювань представлені у таблиці 1.

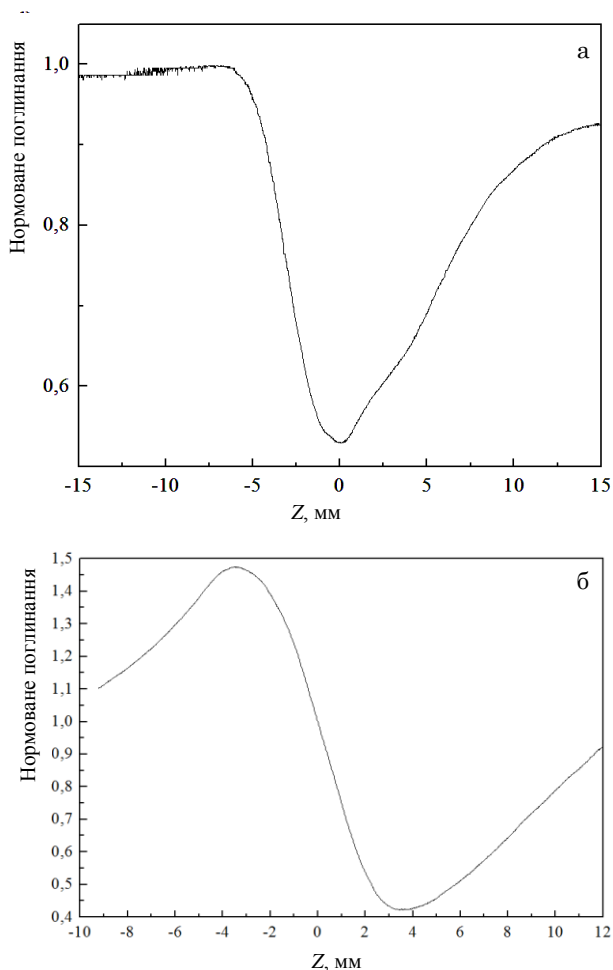
3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 5(а) представлена крива нормалізованого поглинання, а на рис. 5(б) – нормалізована крива нелінійної рефракції для суспензії НЧ золота А-27. Для зразка А-25 відповідні спектри мають подібний вигляд, але з іншою амплітудою.

При Z-скан вимірюваннях суспензій НЧ золота проявляється одна цікава особливість. У площині діафрагми детектора спостерігається декілька інтерференційних кілець, що особливо помітно при освітленні

Таблиця 1 – Величини нелінійної рефракції для досліджуваних суспензій

Зразок	ΔT	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$L_{\text{eff}}, \text{см}$	$\Delta\Phi_0$	$n_2, \text{см}^2/\text{Вт}$
A-25	1,79	34,3	$2,82 \cdot 10^{-2}$	4,499	$1,30 \cdot 10^{-7}$
A-27	2,58	34,8	$2,78 \cdot 10^{-2}$	6,484	$1,90 \cdot 10^{-7}$

Рис. 5 – Нормалізовані Z -скан залежності нелінійного поглинання (а) і нелінійної рефракції (б) для зразка А-27

кювети із суспензією збіжним променем. Кількість спостережуваних кілець у площині зразка визначається густиною потужності лазерного променя та концентрацією наночастинок (рис. 6). Появу інтерференційних кілець можна зрозуміти із наступних міркувань. За формою Z -скан кривої нелінійної рефракції видно, що водна суспензія НЧ золота володіє дефокусуючими (розсіює світло) властивостями. В результаті інтерференції когерентно розсіяного світла і основного пучка виникають інтерференційні кільця.

Залежність зміни фази розсіяного світла від густини потужності вимірювали шляхом послаблення лазерного випромінювання нейтральними світлофільтрами. Отримані результати показано на рис. 7.

Подібна інтерференція спостерігалась при проходженні потужного лазерного пучка через плівку рідких кристалів [16, 17], де великі зміни фази обумовлені просторовою само модуляцією лазерного променя, але для рідких кристалів залежність зміни фази від інтенсивності зазнає скачка за рахунок фазового

переходу Фредерікса. У нашому випадку зміна фази від інтенсивності променя є лінійною (рис. 7) у широкому діапазоні зміни інтенсивностей. Це дозволяє говорити про велику нелінійну сприйнятливості нанокомпозиту.

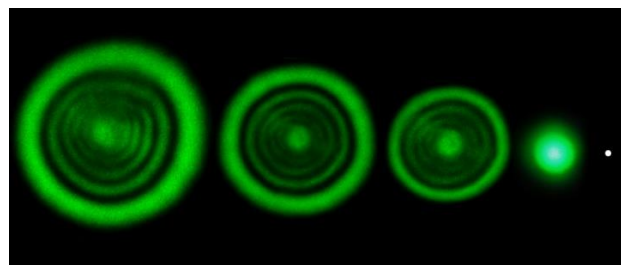
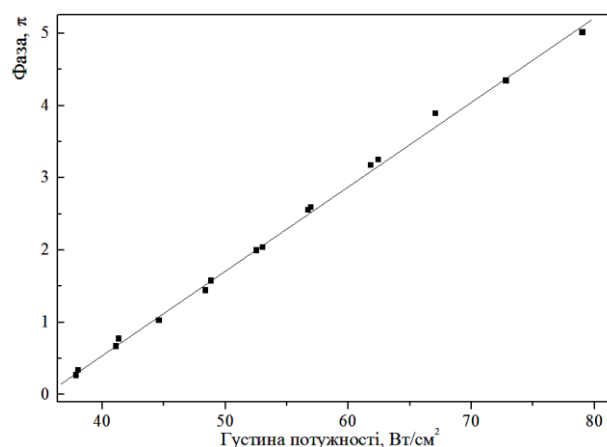
Рис. 6 – Інтерференційна картина в площині діафрагми. Зліва направо зображення отримані при густинах потужності $79,0 \text{ Вт/см}^2$, $67,0 \text{ Вт/см}^2$, $61,8 \text{ Вт/см}^2$, $53,0 \text{ Вт/см}^2$ відповідно; світлий кружок справа — розмір діафрагми при вимірюваннях рефракції

Рис. 7 – Зміна фази розсіяного світла залежно від густини потужності лазерного випромінювання для суспензії А-27

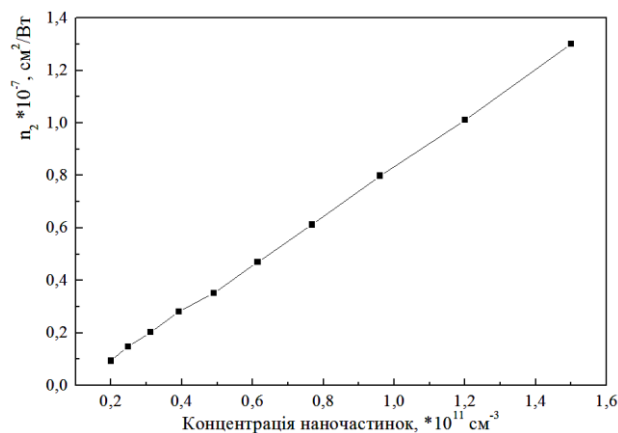


Рис. 8 – Концентраційна залежність нелінійної рефракції суспензії А-25

Наявність інтерференційних кілець в площині спостереження створює певні особливості при вимірюванні нелінійної рефракції і нелінійного поглинання. В обох випадках на традиційні за формою Z-скан залежності будуть накладатися пульсації інтенсивності меншої амплітуди. Такі пульсації не спостерігаються за малих інтенсивностей зондуючого променя, або при низьких концентраціях наночастинок у суспензії. Варто зауважити, що величина нелінійної рефракції лінійно залежить від концентрації наночастинок в суспензії (рис. 8).

4. ВИСНОВКИ

Методом Z-скан досліджено нелінійну рефракцію водних суспензій наночастинок Au при збудженні в області ППР. Отримана величина нелінійної рефракції свідчить про велику нелінійність досліджуваних систем. Встановлено лінійну в широкому діапазоні залежність нелінійної рефракції від концентрації наночастинок в суспензії і потужності збуджувального променя.

Нелинейная рефракция водной суспензии наночастиц золота

Р.В. Гамерник¹, С.З. Малинич^{2,3}, М.В. Перив^{1,4}, О.С. Заиченко⁵, О.М. Шевчук⁵, Ю.Р. Дацюк¹

¹ Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла і Мефодія, 8, 79005 Львов, Украина

² Академия сухопутных войск имени гетмана Петра Сагайдачного,
ул. Героев Майдана, 32, 79012 Львов, Украина

³ Институт физики полупроводников имени В.Е. Лашкарева НАН Украины,
просп. Науки, 41, 03028 Киев, Украина

⁴ Украинская академия печати, ул. Пидголюско, 19, 79020 Львов, Украина

⁵ Национальный университет «Львовская политехника», ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина

В работе представлены результаты экспериментальных исследований поверхностных плазмонных резонансов и нелинейного показателя преломления водных суспензий наночастиц золота в полимерной оболочке. Зафиксирована линейная зависимость нелинейной рефракции исследуемых суспензий в широком интервале изменения лучевой плотности.

Ключевые слова: Наночастицы, Наноконпозиты, Z-скан, Нелинейная рефракция.

Nonlinear Refraction of Gold Nanoparticles Suspended in Water

R.V. Gamernyk¹, S.Z. Malynych^{2,3}, M.V. Periv^{1,4}, O.S. Zaichenko⁵, O.M. Shevchuk⁵, Yu.R. Dacyuk¹

¹ Ivan Franko National University of Lviv, Department of Physics,
8, Kyrylo and Methodii Str., 79005 Lviv, Ukraine

² Hetman Petro Sahaidachny Army Academy, 32, Heroes of Maidan Str, 79000 Lviv, Ukraine

³ V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductors Physics NAS of Ukraine,
41, Nauky Avenue, 03028 Kyiv, Ukraine

⁴ Ukrainian Academy of Printing, 19, Pidholosko Str., 79020 Lviv, Ukraine

⁵ Lviv Polytechnic National University, 12, S. Bandery Str., 79013 Lviv, Ukraine

This paper presents the results of the experimental investigations of the surface plasmon resonances and nonlinear refraction of water suspensions of gold nanoparticles coated with a polymer shell. The linear dependence of nonlinear refraction investigated for suspensions in a wide range of beam power density has been reported.

Keywords: Nanoparticles, Nanocomposites, Z-scan, Nonlinear refraction.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. E. Abraham, C. Seaton, D. Smith, *Scientific American* **248**, 85 (1983).
2. P. Chakraborty, *J. Mater. Sci.* **33**, 2235 (1998).
3. Y.P. Sun, J.E. Riggs, H.W. Rollins, R. Guduru, *J. Phys. Chem. B* **103**, 77 (1999).
4. J. Staromlynska, T.J. McKay, P. Wilson, *J. Appl. Phys.* **88**, 1726 (2000).
5. H. Inoye, K. Tanaka, I. Tanahashi, T. Hattori, H. Nakatsuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 5132 (2000).
6. K. Wundtke, S. Potting, J. Auxier, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 10 (2000).
7. K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107**, 668 (2003).
8. V. Lucarini, J.J. Saarinen, K.-E. Peiponen, E.M. Vartiainen, *Kramers-Kronig relations in Optical Materials Research*, (Heidelberg: Springer: 2005).
9. S.C. Mehendale, S.R. Mishra, K.S. Bindra, M. Laghate, T.S. Dhami, K.C. Rustagi, *Opt. Commun.* **133**, 273 (1997).
10. D.N. Christodoulides, I.C. Khoo, G.J. Salamo, G.I. Stegeman, E.W. Van Stryland, *Adv. Opt. Photon.* **2**, 60 (2010).
11. M. Sheik-Bahae, A.A. Said, E.W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **14**, 955 (1989).
12. R. Antoine, B.F. Brevet, H.H. Girault, D. Bethell, D.J. Schiffrin, *Chem. Commun.* 1901 (1997).
13. R. Antoine, M. Pellarin, B. Palpant, M. Broyer, B. Prevel, P. Galletto, P.F. Brevet, H.H. Girault, *J. Appl. Phys.* **84**, 4532 (1998).
14. A. Zaichenko, N. Mitina, O. Shevchuk et al., *Macromol. Symp.* **164**, 25 (2001).
15. К. Борен, Д. Хафмен, *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (Москва: Мир: 1986) (K. Boren, D. Khafmen, *Pogloshcheniye i rasseyaniye sveta malymi chastitsami* (Moskva: Mir: 1986)).
16. S.D. Durbin, S.M. Arakelian, Y.R. Shen, *Opt. Lett.* **6** No 9, 411 (1981).
17. Ru-Pin Pan, H. Hsiung, Y.R. Shen, *Phys. Rev. A* **36**, 5505 (1987).