

Усиление нелинейно-оптических эффектов в пористых композитных плазмонных структурах

Н. В. Митетело⁺¹⁾, С. Е. Свяховский⁺, А. Д. Гартман⁺, А. А. Кудринский^{}, Т. В. Мурзина⁺,
А. И. Майдыковский⁺*

⁺ Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

^{*} Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 23 января 2018 г.

После переработки 26 января 2018 г.

Предложен и реализован метод формирования объемных плазмонных структур на основе пористого кварца с расположенными в порах наночастицами серебра, выполнена спектроскопия их оптических и нелинейно-оптических свойств методами генерации второй оптической гармоники и двухфотонного поглощения. Обнаружено значительное возрастание коэффициента нелинейного поглощения в области плазмонного резонанса. При этом усиление второй оптической гармоники наблюдалось с отстройкой в длинноволновую область спектра на десятки нанометров от положения плазмонного резонанса.

DOI: 10.7868/S0370274X18050065

Эффект усиления поля световой волны наночастицами металлов находит широкое применение в исследованиях линейных и нелинейно-оптических свойств материалов [1, 2]. Гигантское усиление локального поля в ближневолновой зоне, достигающее девяти порядков по величине [3, 4], позволяет многократно повысить чувствительность оптических методов и снизить порог детектирования различных веществ вплоть до единичных молекул [5].

При создании усиливающих подложек, повышающих чувствительность спектроскопических методов, таких как комбинационное рассеяние, используют разные подходы: высокую концентрацию наночастиц, модификацию их формы, увеличение площади активной поверхности. В этом контексте особенно перспективными являются трехмерные подложки на основе различных материалов, таких как нанопровода оксида цинка с наночастицами серебра [6], полимерные капилляры с наночастицами металлов [7] и др. Важным для подобных структур является ярко выраженная спектральная зависимость оптических свойств в области плазмонного резонанса структуры, где усиление локального поля максимально. Это позволяет обеспечить эффективное взаимодействие света со структурой, в состав которой входят наночастицы металлов, и тем самым снизить пороги обнаружения веществ при исследовании комбинационного рассеяния. Помимо усиления оптического поля, важным параметром таких композитных сред

является высокая оптическая прозрачность базовой матрицы, необходимая для оптических приложений, что значительно сужает выбор возможных материалов. Композитные материалы с наночастицами благородных металлов на основе пористых матриц получают различными методами. В работе [8] методом сверхкритической импрегнации прекурсора серебра с последующим его фотовосстановлением до металлического разработана технология синтеза наночастиц серебра в пористом стекле типа VYCOR или в кварцевом аэрогеле [9]. В данной работе был разработан простой метод синтеза композитных структур, а именно пропитка пористой кварцевой матрицы водным раствором наночастиц [10], синтезированных в присутствии стабилизатора.

Существуют различные методы изучения нелинейно-оптических свойств композитных сред с плазмонными наночастицами, основанные на эффекте генерации второй (ВГ) и третьей оптических гармоник [11–13], вырожденном четырехволновом смешении [14], эффекте самовоздействия света [15]. В сочетании с линейными оптическими методами они позволяют выявить резонансную природу возрастания электромагнитного поля вблизи наночастиц, определить симметрию оптических свойств композитных матриц и проч. Однако, до настоящего времени в литературе отсутствует обсуждение нелинейных спектральных свойств пористых композитных сред с плазмонными наночастицами. Для стекол с ионно-синтезированными наночастицами в тонком приповерхностном слое порядка 60 нм были

¹⁾e-mail: nickm@shg.ru

определены параметры нелинейного поглощения и интенсивность насыщения поглощения [16] вдали от спектрального положения плазмонного резонанса наночастиц.

Как известно, в электродипольном приближении для наночастиц шарообразной формы сечения поглощения, σ_{abs} , и рассеяния, σ_{sca} , имеют вид:

$$\sigma_{\text{sca}} = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right|^2, \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{abs}} = 4\pi k a^3 \text{Im} \left(\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right), \quad (2)$$

где $\varepsilon(\omega)$ и ε_m – диэлектрические проницаемости металлической частицы и материала матрицы, соответственно, k – модуль волнового вектора падающей электромагнитной волны, a – диаметр частицы.

Сравнение выражений (1) и (2) показывает, что при уменьшении размера частиц преобладающими становятся процессы поглощения. Усиление обоих процессов достигается в условиях плазмонного резонанса при $\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m \rightarrow 0$. При этом возрастает и электромагнитное поле вблизи частицы, что описывается фактором локального поля $L(\omega) = E_{\text{loc}}/E_0$, где E_{loc} – напряженность локального электрического поля излучения с частотой ω вблизи наночастицы, E_0 – напряженность падающего поля. Соответственно, в этом спектральном диапазоне должна возрастать эффективность нелинейно-оптического преобразования. Так, интенсивность генерации ВГ, являющейся нелинейно-оптическим процессом второго порядка, с учетом факторов локального поля можно записать в виде: $I(2\omega) \sim (\chi^{(2)})^2 L(\omega)^4 L'(2\omega)^2 E(\omega)^4$, где $\chi^{(2)}$ – эффективная квадратичная восприимчивость [17]. Нелинейная зависимость интенсивности второй гармоники от $L(\omega)$ объясняет ее высокую чувствительность к резонансным свойствам вещества, что можно использовать для диагностики локальных полей, усиленных в спектральной окрестности плазмонных резонансов.

В данной работе предложен метод синтеза объемных плазмонных структур на основе пористого кварца с последующей пропиткой золями наночастиц благородных металлов. В таких структурах методом спектроскопии второй гармоники и нелинейного поглощения исследованы нелинейно-оптические эффекты.

Матрица пористого кварца была изготовлена согласно методике, подробно описанной в работе [18]. Вначале методом электрохимического травления пластины кристаллического кремния Si(001) с удельным сопротивлением 0.005 Ом см была получе-

на пленка пористого кремния; электролитом в двух-электродной ячейке служил 27-процентный раствор плавиковой кислоты; плотность тока травления составляла 50 мА/см². Затем пластина толщиной около 200 мкм и пористостью 75 % из пористого кремния со сквозными порами окислялась при температуре 750 °С в течение 10 ч до пористого кварца, средний диаметр пор в котором составлял 50 нм, толщина стенок 10 нм. Площадь поверхности пор в структуре, измеренная методом десорбции азота [19], составила 200 м²/г. Заполнение пористой матрицы наночастицами серебра проводилось методом последовательной пропитки пористой матрицы водным раствором наночастиц с промежуточной сушкой при нормальных условиях.

Были исследованы два типа образцов из пористого кварца (porous quartz, PQ), первый из которых, PQ-Ag(SDS), был заполнен наночастицами серебра с концентрацией металла в водной суспензии 100 мкг/мл и размерами наночастиц в диапазоне 7–20 нм; в качестве стабилизатора агрегативной устойчивости был использован додецилсульфат натрия (SDS). Объемная концентрация наночастиц серебра в пористом кремнии составила $3.9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ после 12-кратного заполнения. Второй тип структуры был сформирован на основе наночастиц серебра с концентрацией металла в водной суспензии 500 мкг/мл и размерами наночастиц 5–20 нм, стабилизатором являлся полигексаметиленбигуанид (PHMB). Изображение скола полученной однородной пластины пористого кварца с наночастицами серебра в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) представлено на рис. 1. На снимке поры, перпендикулярные поверхности пластины, расположены вертикально, их диаметр в процессе окисления остается практически неизменным. Согласно СЭМ-исследованиям, концентрация наночастиц в пористой матрице составила $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (образец PQ-Ag(PHMB)) для трехкратного заполнения. В спектрах поглощения образцов наблюдался максимум с центром на длине волны 365 нм для структуры PQ-Ag(SDS) и 415 нм для PQ-Ag(PHMB).

Исследование нелинейного отклика пористых структур с наночастицами серебра проводилось методом нелинейной спектроскопии ВГ и нелинейного поглощения. В качестве накачки использовалось излучение фемтосекундного лазера на титанате сапфира с длительностью импульса 80 фс и диапазоном перестройки 730–890 нм.

(I) При изучении спектроскопии нелинейного рассеяния излучение накачки фокусировалось в пятно с диаметром ~ 20 мкм, интенсивность для всех

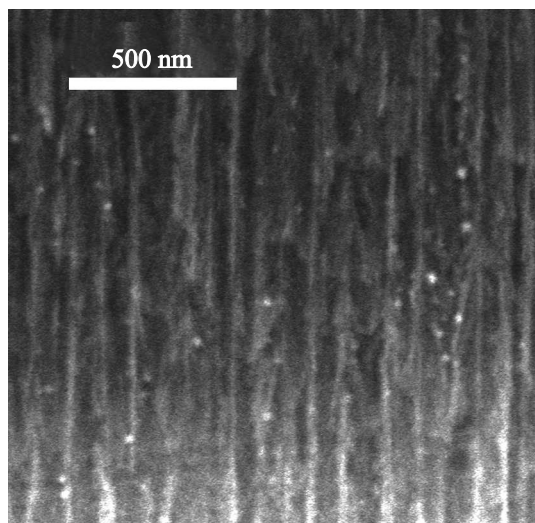


Рис. 1. Изображение боковой поверхности скола структуры пористого кварца с наночастицами серебра Ag-PHMB (светлые точки), полученное методом сканирующей электронной микроскопии. Диаметр пор ≈ 50 нм, толщина стенок пор ≈ 10 нм, концентрация наночастиц $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$

использованных длин волн поддерживалась равной 100 МВт/см^2 . Рассеянный нелинейный сигнал в геометрии на прохождение фокусировался на входную щель монохроматора МУМ-01 и регистрировался фотоэлектронным умножителем Hamamatsu R4220P. Спектральное разрешение составляло 3 нм.

Двумерное спектральное распределение интенсивности регистрируемого нелинейного сигнала от композитных структур PQ-Ag(SDS) приведено на рис. 2. Видны две спектральные компоненты излучения: слабый флуоресцентный фон с максимумом в

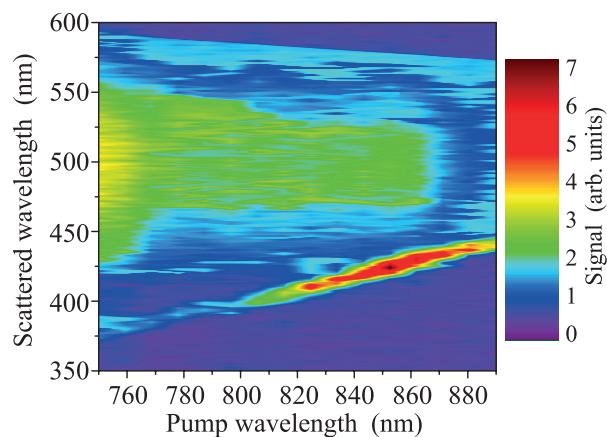


Рис. 2. (Цветной онлайн) Спектральное распределение рассеянного нелинейного сигнала в зависимости от длины волны накачки, структура PQ-Ag(SDS)

районе 500 нм и ВГ, амплитуда которой резонансно зависит от длины волны накачки и имеет максимум в районе ≈ 425 нм, что соответствует возбуждению плазмона в наночастицах серебра.

На рис. 3 изображены спектры линейного коэффициента поглощения композитной структуры, де-

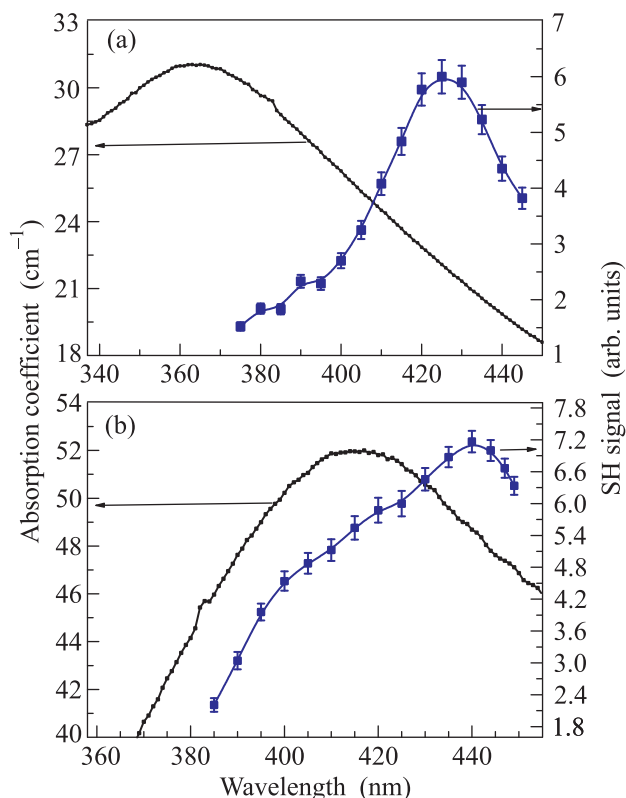


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Спектры коэффициента линейного поглощения и интенсивности ВГ для структуры PQ-Ag(SDS). (б) – Спектры коэффициента линейного поглощения и интенсивности ВГ для структуры PQ-Ag(PHMB)

монстрирующие максимум в окрестности длины волны 365 нм, соответствующий возбуждению локального плазмона в наночастицах серебра, и спектр интенсивности ВГ, максимум которого сдвинут в длинноволновую область и наблюдается при ≈ 425 нм. Аналогично, для структуры PQ-Ag(PHMB) максимум интенсивности ВГ также смещен в красную область спектра относительно максимума плазмонного поглощения. Следует отметить важную роль стабилизатора в проявлении плазмонных свойств наночастиц – как видно, смена типа стабилизатора может привести к сдвигу резонанса на десятки нанометров.

Сдвиг резонансной длины волны ВГ обусловлен, по-видимому, конкуренцией двух факторов: ростом поглощения на длине волны ВГ при возбуждении ло-

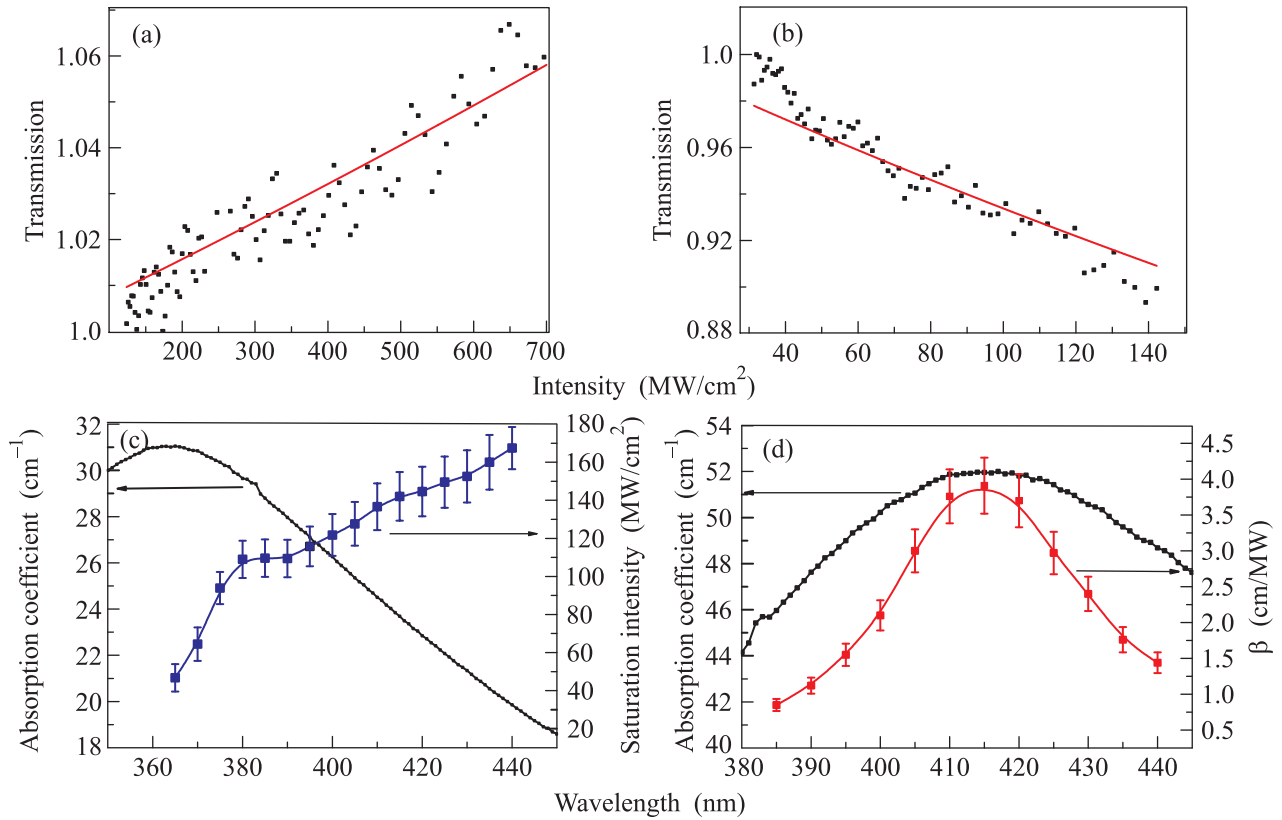


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость коэффициента пропускания света в структурах PQ-Ag(SDS) (a), PQ-Ag(PHMB) (b) от интенсивности зондирующего излучения. (c) – Спектроскопия интенсивности насыщения поглощения, рассчитанной по формуле для двухуровневой системы $I_s = -\alpha_0/\beta$ для структуры PQ-Ag(SDS). (d) – Спектроскопия коэффициента двухфотонного поглощения для структуры PQ-Ag(PHMB)

кальных поверхностных плазмонов в наночастицах серебра и, соответственно, уменьшением эффективной толщины слоя композитной структуры, участвующей в генерации ВГ, и усилением локального поля на частоте ВГ в окрестности резонанса. Ранее было показано, что данные структуры обеспечивают усиление квадратичного отклика в 20 раз по сравнению с двумерными аналогами [20]. Таким образом, становится возможным получить максимальный коэффициент усиления за счет подстройки длины волны в области плазмонного резонанса.

(II) Спектроскопия нелинейного поглощения проводилась с использованием метода I -сканирования [21]. Этот метод позволяет уменьшить погрешность измерений, связанную с поперечной неоднородностью образца. Лазерное излучение фокусировалось на образец линзой ($f = 5$ см) в пятно диаметром 20 мкм. Интенсивность лазерного излучения на структуре варьировалась с помощью градиентного фильтра. Структуры с наночастицами Ag-SDS проявили большую устойчивость к воздействию лазерного излучения, поэтому изучение эффекта нели-

нейного поглощения проводилось для интенсивности накачки в диапазоне 100–700 МВт/см², тогда как в случае PQ-Ag(PHMB) структур доступный для измерений диапазон составил 35–140 МВт/см². Наличие нелинейного (двухфотонного) поглощения вносит поправку в закон Бугера, который можно записать в виде:

$$\frac{dI}{dz} = -(\alpha + \Delta\alpha)I, \quad \Delta\alpha = \beta I, \quad (3)$$

где α – коэффициент линейного поглощения, β – коэффициент нелинейного (двухфотонного) поглощения. В методе I -сканирования зависимость пропускания от интенсивности падающего излучения можно аппроксимировать функцией [22]:

$$T(z = -0.85z_0, I) \cong \ln(1 + 0.58\beta I L_{\text{eff}}) / 0.58\beta I L_{\text{eff}}, \quad (4)$$

где z_0 – дифракционная длина, L_{eff} – эффективная толщина образца, учитывающая поглощение в структуре. Зная параметры нелинейной среды, из зависимости $T(I)$ можно напрямую определить коэффициент β . Типичные кривые пропускания для

структуры PQ-Ag(SDS) при накачке на 760 нм представлены на рис. 4а, для PQ-Ag(PHMB) при накачке на 820 нм – рис. 4б.

На рис. 4 приведена спектральная зависимость интенсивности насыщения поглощения (по формуле для двухуровневой системы $I_s = -\alpha_0/\beta$) и коэффициента нелинейного поглощения β от длины волны накачки в диапазоне перестройки титан-сапфирового лазера 730–890 нм. Видно, что максимумы линейного и нелинейного поглощения с хорошей точностью совпадают, и для структуры PQ-Ag(PHMB) наблюдаются при длине волны 415 нм, т.е. в области плазмонного резонанса металлических наночастиц.

Таким образом, методами спектроскопии второй гармоники и нелинейного поглощения исследованы нелинейно-оптические свойства композитных объемных структур, состоящие из матриц пористого кварца с наночастицами серебра в стабилизирующей оболочке. Показано, что данные композиты демонстрируют возбуждение плазмонного резонанса в наночастицах серебра, спектральное положение которого зависит от типа стабилизатора. Показано, что квадратичный нелинейный отклик структур состоит из двухфотонной люминесценции и второй оптической гармоники, резонансно возрастающей вблизи плазмонного резонанса наночастиц серебра. Обнаружен спектральный сдвиг резонансов ВГ относительно максимума плазмонного поглощения, связанный с увеличением поглощения на частоте ВГ при возбуждении плазмонов в наночастицах. Обнаружено усиление коэффициента нелинейного поглощения более чем в три раза в области плазмонного резонанса, при этом спектральные максимумы линейного и нелинейного поглощения совпадают. Величина нелинейного поглощения и интенсивности насыщения в максимуме плазмонного резонанса составила $4 \cdot 10^{-6}$ см/Вт и $4 \cdot 10^7$ Вт/см² соответственно, что по порядку величины согласуется со значениями для стекол с ионно-синтезированными наночастицами серебра, полученными в работе [16]. Наблюдавшееся усиление нелинейно-оптического отклика обусловлено возрастанием локального оптического поля вблизи плазмонных наночастиц, что может быть применимо для создания усиливающих объемных матриц на основе предложенных в работе пористых трехмерных плазмонных структур.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты # 16-02-01046 и # 16-02-01100.

1. D. Wang, W. Zhu, M.D. Best, J.P. Camden, and

- K. B. Crozier, *Sci. Rep.* **3**, 2867 (2013).
2. B. K. Canfield, H. Husu, J. Laukkanen, B. Bai, M. Kuittinen, J. Turunen, and M. Kauranen, *Nano Lett.* **7**(5), 1251 (2007).
3. A. Bouhelier, M. Beversluis, A. Hartschuh, and L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 013903 (2003).
4. T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. Von Plessen, W. Spirkl, and J. Feldmann, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4249 (1998).
5. D. Pristiniski, S. Tan, M. Erol, H. Du, and S. Sukhishvili, *J. Raman Spectrosc.* **37**, 762 (2006).
6. O. Lupan, V. Cretu, V. Postica, M. Ahmadi, B. R. Cuenya, L. Chow, and R. Adelung, *Sens. and Actuators B: Chemical* **223**, 893 (2016).
7. J. Liu, I. White, and D. L. DeVoe, *Anal. Chem.* **83**, 2119 (2011).
8. В. Г. Аракчеев, А. Н. Бекин, Ю. В. Владимирова, Н. В. Минаев, В. Б. Морозов, А. О. Рыбалтовский, *Вестник Московского Университета* **4**, 55 (2014)
9. V. Arakcheev, V. Bagratashvili, A. Belkin, D. Khmelin, N. Minaev, V. Morozov, and A. Rybaltovsky, *J. Supercritical Fluids* **127**, 176 (2017).
10. Yu. A. Krutyakov, A. A. Kudrinsky, A. Yu. Olenin, and G. V. Lisichkin, *Appl. Surf. Sci.* **256**, 7037 (2010).
11. M. Zavelani-Rossi, M. Celebrano, P. Biagioni, D. Polli, M. Finazzi, L. Duo, and P. M. Adam, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 093119 (2008).
12. E. M. Kim, S. S. Elovikov, T. V. Murzina, A. A. Nikulin, O. A. Aktsipetrov, M. A. Bader, and G. Marowsky, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 227402 (2005).
13. I. A. Kolmychek, A. Y. Bykov, E. A. Mamonov, and T. V. Murzina, *Opt. Lett.* **40**, 3758 (2015).
14. Y. Zhang, F. Wen, Y. R. Zhen, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **110**, 9215 (2013).
15. M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electronics* **26**, 760 (1990).
16. Р. А. Ганаев, А. И. Ряснянский, А. Л. Степанов, *Оптика и Спектроскопия* **95**(6), 1034 (2003).
17. О. А. Акципетров, Е. М. Дубинина, С. С. Еловицков, Е. Д. Мишина, А. А. Никулин, Н. Н. Новикова, М. С. Стребков, *Письма в ЖЭТФ* **48**(2), 92 (1988).
18. S. E. Svyakhovskiy, A. I. Maydykovsky, and T. V. Murzina, *J. Appl. Phys.* **112**, 013106 (2012).
19. G. Wang, K. Wang, and T. Ren, *Intern. J. Mining Science and Technology* **24**(3), 329 (2014).
20. N. V. Mitetelo, S. E. Svyakhovskiy, A. D. Gartman, A. A. Tepanov, and A. I. Maydykovskiy, *Lithuanian J. Physics* **57**(2), 94 (2017).
21. B. Taheri, H. Liu, B. Jassemnejad, D. Appling, R. C. Powell, and J. J. Song, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1317 (1996).
22. I. Dancus, V. I. Vlad, A. Petris, V. Lesnyak, N. Gaponik, and A. Eychmuller, *Proc. SPIE* **7469**, 74690A (2010).