

PACSnumbers: 42.65.-k, 42.70.Mr, 61.46.-w, 68.37.-d, 68.65.Ac, 73.20.Mf, 78.20.Ci, 78.67.Sc

## **Спектральні і нелінійно-оптичні властивості моно- і багат шарових плівок зіркоподібних наночастинок, посаджених на скляні підкладки**

М. С. Бродин<sup>1</sup>, В. І. Руденко<sup>1</sup>, В. Р. Ляховецький<sup>1</sup>, Т. Г. Бейник<sup>2</sup>,  
Н. А. Матвєєвська<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Інститут фізики НАН України,  
просп. Науки, 46,  
03028 Київ, Україна*

<sup>2</sup>*Інститут монокристалів НАН України,  
просп. Науки, 60,  
61001 Харків, Україна*

Досліджено спектральні та нелінійно-оптичні властивості моно- і багат шарових плівок на основі золотих багатопроменевих нанозірок. Показано, що положення максимуму локалізованого плазмонного резонансу (ЛПР) змінюється в інтервалі 530–570 нм, залежно від кількості циклів нарощування моношарових плівок. Виявлено, що для багат шарових плівок смуга ЛПР є розширеною і зміщеною у довгохвильовий бік, порівняно з моношаровими плівками. Досліджено кубічні нелінійно-оптичні властивості моношарових плівок. Одержано достатньо високі значення коефіцієнтів оптичної кубічної сприйнятливості, що свідчить про перспективність використання таких структур у приладах сучасної оптоелектроніки.

Spectral and nonlinear optical properties of mono- and multilayer films based on the gold multiprong nanostars are studied. As shown, the position of localized plasmon resonance (LPR) maximum varies in the range of 530–570 nm depending on the number of building-up cycles of monolayer films. As revealed for the multilayer films, the LPR band is expanded and shifted toward the long-wavelength part compared to monolayer films. Cubic nonlinear optical properties of monolayer films are also investigated. The obtained relatively high coefficients of optical cubic susceptibility indicate the availability of using such structures in modern optoelectronics devices.

Исследованы спектральные и нелинейно-оптические свойства моно- и многослойных плёнок на основе золотых многолучевых нанозвёзд. По-

казано, що положення максимуму локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) змінюється в інтервалі 530–570 нм в залежності від кількості циклів нарощування монослойних плінок. Обнаружено, що для многослойних плінок полоса ЛПР уширена и смещена в длинноволновую сторону по сравнению с монослойными плёнками. Исследованы кубические нелинейно-оптические свойства монослойных плёнок. Получены достаточно высокие значения коэффициентов оптической кубической восприимчивости, что свидетельствует о перспективности использования таких структур в приборах современной оптоэлектроники.

**Ключові слова:** кубічна оптична нелінійність, нелінійне поглинання, нанокристал Au, 2D-структура, моношар, плазмонний резонанс.

**Key words:** third-order nonlinearity, nonlinear absorption, Au nanocrystal, 2D-structure, monolayer, plasmon resonance.

**Ключевые слова:** кубическая оптическая нелинейность, нелинейное поглощение, нанокристалл Au, 2D-структура, монослой, плазмонный резонанс.

*(Отримано 10 травня 2017 р.)*

## 1. ВСТУП

Пошук та дослідження нових нелінійно-оптичних матеріалів з високою кубічною нелінійністю при її великій швидкодії є важливим завданням сучасної оптоелектроніки. Як показали дослідження останнього часу, перспективними в цьому відношенні є наноструктури благородних металів, особливо золота [1–3]. Під дією світла в них виникають плазмонні коливання, що призводить до підсилення внутрішнього поля і, відповідно, нелінійно-оптичних процесів в околі наночастинок (НЧ) при довжинах хвиль, близьких до плазмонних резонансів. Частоту плазмонних резонансів можна змінювати, міняючи форму НЧ. Внутрішнє поле може бути також істотно підсилене в місцях загострення НЧ [4]. В зв'язку з цим, перспективними є наноструктури з НЧ зіркоподібної форми, промені яких і утворюють подібні загострення.

В роботах [5, 6] досліджувались плазмонні спектри і кубічна нелінійність чотирипроменевих [5] і шестипроменевих [6] зіркових НЧ Au, розміщених у колоїдному розчині. В них виявлено досить високу оптичну нелінійність.

Однією з авторів цієї статті [7] були синтезовані нові наноструктури Au. Вони являють собою моно- і багатопроменеві плівки із багатопроменевих зіркоподібних наночастинок, посаджених на

скляні підкладинки. В даній роботі наведено результати дослідження плазмонних спектрів таких структур і їх оптичної кубічної нелінійності.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТ

### 2.1. Виготовлення зразків

Для одержання плівкових структур використовували золотохлористоводневу кислоту  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \geq 99,9\%$ , цитрат натрію  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \geq 98\%$ , соляну кислоту  $\text{HCl} \geq 38\%$ , нітрат срібла  $\text{AgNO}_3 \geq 99,8\%$ , аскорбінову кислоту  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \geq 99\%$ , 3-амінопропіл-триетоксісілан (АПТЕС)  $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si} \geq 98\%$ , сірчану кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_4 \geq 98\%$ , пероксид водню  $\text{H}_2\text{O}_2 \geq 30\%$  без додаткової очистки.

Для формування моношарових плівкових структур на основі НЧ Au у формі зірок в якості підкладинок використовували модифіковані скляні пластини розміром 1x1 см. Попередньо підкладинки витримували в суміші  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%):  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) (об'ємне відношення 10:1) протягом 10 годин для видалення адсорбованих на поверхні підкладинок органічних сполук, потім багаторазово промивали бідистильованою водою з використанням ультразвуку. Модифікацію поверхні підкладинок проводили з використанням 5% спиртового розчину АПТЕС при кип'ятінні протягом 1,5 години. Модифіковані підкладинки багаторазово промивали етиловим спиртом і водою з використанням ультразвуку для видалення надлишку АПТЕС.

Модифіковані скляні підкладинки занурювали у 0,01% розчин  $\text{HAuCl}_4$  (10 мл) при значенні  $\text{pH} = 3$  (0,1 М  $\text{HCl}$ ). Розчин перемішували протягом 10 хв., потім додавали 0,1 мл зародків Au, 0,002 мл 0,05 М  $\text{AgNO}_3$  і 0,5 мл 0,01 М аскорбінової кислоти. Забарвлення розчину швидко змінювалося з світло-жовтого на синє. Розчин перемішували протягом 1 години. Розчин зародків готували додаванням 1,5 мл 1% розчину цитрату натрію до 10 мл 0,001 М киплячого розчину  $\text{HAuCl}_4$  при інтенсивному перемішуванні на магнетній мішалці. Розчин кип'ятили 15 хвилин, підтримуючи постійний об'єм, потім охолоджували на повітрі. Підкладинки промивали водою кілька разів. Шляхом варіювання циклів нарощування НЧ Au одержували моношарові плівкові структури на основі НЧ Au у формі зірок зі ступенем заповнення поверхні підкладинки у 30–80%.

Таким чином, формування моношарів нанозірок Au на скляних підкладинках відбувається в 2 етапи, а саме: 1) функціоналізація поверхні скла біфункціональними молекулами АПТЕС, які взаємодіють з сіланоольними групами скла, утворюючи ковалент-

ний зв'язок Si–O, та за рахунок наявності позитивно заряджених аміногруп  $-\text{NH}^{3+}$  формують активний шар, що забезпечує адсорбцію НЧ-зародків з розчину [7]; 2) ріст нанозірок Au безпосередньо на поверхні підкладки і в об'ємі розчину відновленням золотохлористоводневої кислоти аскорбіновою кислотою на зародках у присутності йонів  $\text{Ag}^+$ . У присутності зародків, які є центрами формування та росту розгалужених НЧ Au,  $\text{Ag}^+$  відновлюється аскорбіновою кислотою [8] на поверхні граней зародків з найбільшою поверхневою енергією ( $\{110\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{310\}$ ,  $\{720\}$ ) [9], створюючи моношари [10, 11], та перешкоджає подальшому росту Au на поверхні цих граней. Після стабілізації граней з більшою поверхневою енергією атомами Ag відбувається адсорбція Au на гранях  $\{111\}$  з меншою поверхневою енергією, у результаті чого на цих гранях формуються золоті відгалуження [10].

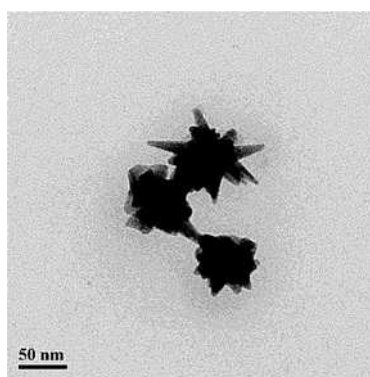


Рис. 1. ТЕМ-зображення синтезованих нанозірок Au.<sup>1</sup>

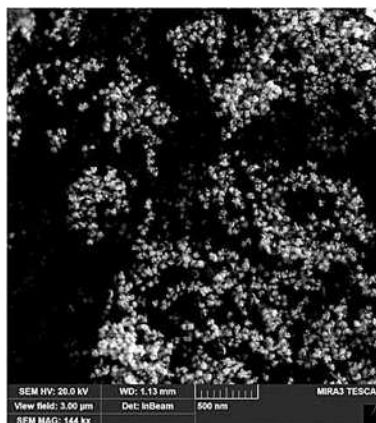
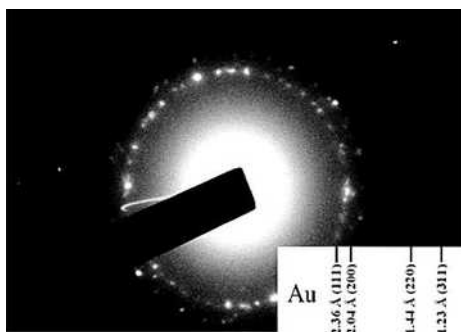


Рис. 2. СЕМ-зображення поверхні плівки на основі нанозірок Au.<sup>2</sup>



**Рис. 3.** Електронна мікродифракція одержаних плівкових структур на основі нанозірок Au.<sup>3</sup>

Зображення сформованих Au нанозірок, одержані за допомогою просвітлювальної електронної мікроскопії, представлено на рис. 1.

Для одержання багат шарових структур на основі нанозірок Au використали методу layer-by-layer самоскладання, у процесі якого скляні темплати занурювали по черзі в колоїдний розчин наночастинок Au і розчин полікатиону відповідно. В якості полікатиону використовували полі(діаллилдіметил)амоній хлорид (ПДДА;  $M = 70000$ ,  $c = 2$  мг/мл). Кількість сформованих шарів наночастинок Au в експериментальних зразках плівок варіювали в межах  $n = 1-5$ .

На рисунку 2 представлено типові мікрофотографії поверхні плівок на основі нанозірок Au після 3 циклів адсорбції.

Одержані нанозірки Au на поверхні підкладки мають кристалічну структуру, наявність на електронній мікродифракції характерних рефлексів, що відповідають площинам (111), (200), (220), (311), свідчать про гранецентровану кубічну структуру НЧ Au (рис. 3).

## 2.2. Експериментальні методики

Морфологія поверхні одержаних плівок характеризувалася за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ). ТЕМ-мікроскопічні зображення НЧ були одержані за допомогою просвітлювального електронного мікроскопа JEOL JEM-20U. Спектри поглинання зразків в області спектру 400–1100 нм вимірювалися за допомогою спектрофотометра Shimadzu UV-2450 при кімнатній температурі. Одержані спектри корегувалися, враховуючи спектр поглинання модифікованої підкладки.

Кубічна оптична нелінійність вимірювалася за допомогою ме-

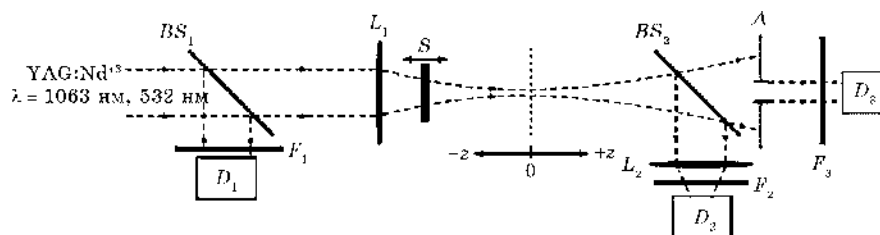


Рис. 4. Схема експерименту за методикою Z-скан.<sup>4</sup>

тоду Z-скан, який уможливорює розділити внесок рефрактивної нелінійності і нелінійного поглинання в зразках. Типову експериментальну схему Z-скану, за допомогою якої проводилися вимірювання, зображено на рис. 4.

В експериментах використовувалося випромінювання першої та другої гармоніки імпульсного Nd:YAG-лазера з модуляцією добротності в одномодовому режимі. Його параметри: довжина хвилі основної гармоніки  $\lambda = 1064$  нм з тривалістю імпульсу генерації  $\tau = 15$  нсек і енергією  $E = 40$  мкДж; довжина хвилі другої гармоніки  $\lambda = 532$  нм з тривалістю імпульсу генерації  $\tau = 9$  нсек і енергією  $E = 40$  мкДж. Частота слідування імпульсів була 0,5 Гц, що уможливило виключити тепловий накопичувальний ефект при дослідженні зразків. Радіус перетяжки у фокусі лінзи складав для  $\lambda = 532$  нм  $w_0 = 48$  мкм, а для  $\lambda = 1064$  нм —  $w_0 = 60$  мкм. Інтенсивність лазерного випромінювання в точці фокусування  $I_0$  змінювалася в межах 1–34 МВт/см<sup>2</sup> для  $\lambda = 532$  нм і, відповідно, в межах 1–34 МВт/см<sup>2</sup> для  $\lambda = 1064$  нм. При цьому коефіцієнт пропускання діфрагми A складав  $S = 0,1$  для вимірювань на довжині хвилі  $\lambda = 1064$  нм і  $S = 0,15$  для вимірювань на довжині хвилі  $\lambda = 532$  нм. Кожній точці експериментальної залежності відповідає 10 імпульсів лазера.

Відомо, що залежність коефіцієнта поглинання  $\alpha$  від інтенсивності лазерного випромінювання  $I_0$  може бути записана як

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta(I), \quad (1)$$

де  $\alpha_0$  і  $\beta$  — відповідно лінійний і нелінійний коефіцієнти поглинання. В ОА-конфігурації вимірюється повне пропускання зразка в залежності від його положення  $z$ . Згідно з [3], його можна записати як

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad \text{для } q_0 < 1, \quad (2)$$

де

$$q_0 = \beta \frac{I_0 [1 - \exp(-\alpha_0 L)]}{[1 + (Z / Z_0)^2] \alpha_0}, \quad (3)$$

$z_0 = k\omega_0^2/2$  — дифракційна довжина пучка,  $k = 2\pi/\lambda$  — хвильовий вектор;  $\omega_0$  — радіус пучка в площині фокусування;  $L$  — товщина зразка. Отже, апроксимуючи одержані дані цією залежністю, можна визначити значення  $\beta$ .

В СА-конфігурації діфрагма блокує частину світлового пучка, який пройшов крізь зразок, що дає змогу зафіксувати зміни просторового розподілу інтенсивності пучка в  $Z$ -скан-експерименті. Профіль пучка, який пройшов крізь зразок, залежно від положення  $z$  зразка на осі, для СА-конфігурації, згідно з [3–4], можна записати так:

$$T(z) = 1 - \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\Phi_0, \quad (4)$$

де  $x = z/z_0$ ,  $\Delta\Phi_0 = kn_2 I_0 L_{\text{eff}}$  — фазовий зсув локального поля в фокальній площині в результаті нелінійної рефракції,  $n_2$  — коефіцієнт нелінійності показника заломлення,  $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)] / \alpha_0$  — ефективна довжина зразку.

Припускаючи, що промінь має Гаусів профіль і зразок тонкий ( $L \ll z_0$ ), коефіцієнти  $n_2$  можуть бути обчислені з експериментальних даних з використанням наступного виразу:

$$n_2 = \frac{\sqrt{2}\Delta T_{pv}}{0,406(1-S)^{0,27} 2\pi L_{\text{eff}} I_0}, \quad (5)$$

де  $\Delta T_{pv}$  — різниця між піком і долиною пропускання;  $S$  — пропускання діфрагми;  $I_0$  — пікова інтенсивність пучка в фокальній площині.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Запропонований метод одержання моношарових плівкових структур на основі нанозірок Au безпосередньо на поверхні скляної підкладинки забезпечує формування стабільних плівкових структур з контрольованими параметрами (морфологія, розмір, дисперсія НЧ; ступінь заповнення поверхні підкладинки) та уможливило виключити стадію внесення підкладинки до колоїдного розчину, що може призвести до коагуляції НЧ.

Методом енергодисперсійної рентгенівської аналізи було визначено вміст Ag у НЧ, який складає  $6,6 \pm 0,3$  ат.%, методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії показано, що атоми

Ag знаходяться у поверхневому шарі НЧ. Дослідження складу нанозірок показало, що гострі відгалуження НЧ складаються з Au, а Ag адсорбовано на поверхні граней кристалічних зародків з більшою поверхневою енергією [7].

Таким чином були сформовані моношарові плівкові структури на основі нанозірок Au на скляних підкладках з різним ступенем заповнення поверхні підкладки у діапазоні 30–80%.

Спектри поглинання моношарових плівкових структур на основі нанозірок Au (рис. 5) представлено на рис. 6. В даних зразках плівки на основі НЧ у формі зірок формувалися при різних

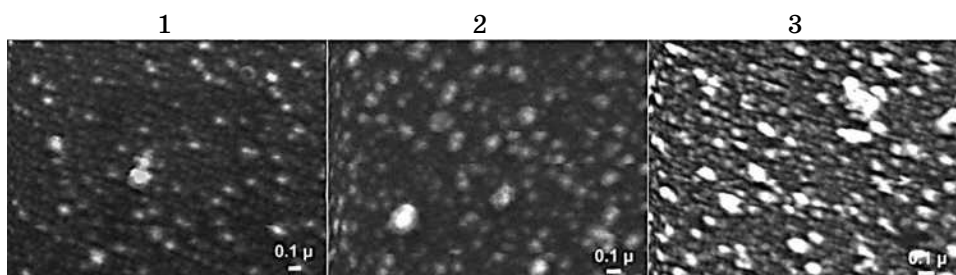


Рис. 5. АСМ-зображення поверхонь досліджених моношарових плівкових структур на основі НЧ Au після 1-го, 2-го та 3-го циклу нарощування.<sup>5</sup>

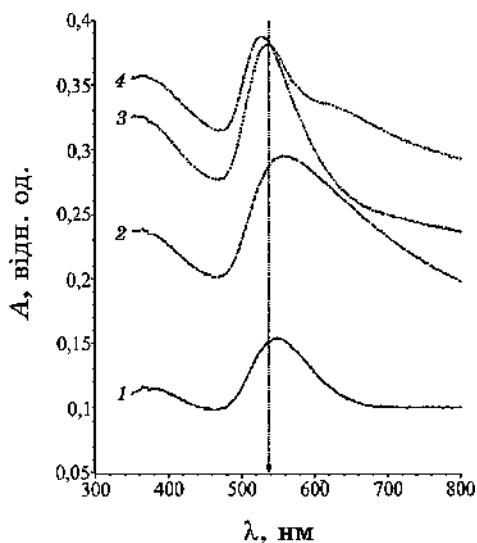


Рис. 6. Спектри поглинання ( $A$  — оптична густина) моношарових плівок на основі нанозірок Au, сформованих після різної кількості циклів нарощування (1, 2, 3, 4).<sup>6</sup>



кількості циклів нарощування.

Як видно з рисунку 6 піки локалізованого плазмонного резонансу (ЛПР) для досліджених моношарових плівок розташовані в області 530–570 нм. Зокрема, для плівки після 1-го циклу нарощування максимум піку ЛПР знаходиться при 548 нм. Смуга ЛПР досить широка, що вказує на те, що її формують НЧ з певним розкидом геометричної форми і розмірів. Для плівки з двома циклами нарощування смуга ЛПР стає ще більш широкою з затягнутим довгохвильовим крилом і максимумом, який змістився в довгохвильовий бік. Це означає, що її формують наночастинки з ще більшим розкидом за формою і розміром, з наявністю в плівці загалом більших НЧ, ніж в першій плівці, що і видно з АСМ-зображень на рис. 5.

Форма спектра плівки з трьома циклами нарощування (крива 3 на рис. 6) істотно змінилась: крім основного піка досить вузького і зміщеного в короткохвильовий бік ( $\lambda_p = 534$  нм), спостерігається слабо виражена широка смуга з максимумом  $\lambda_p \approx 620$  нм. Це наводить на думку, що вузька смуга формується досить монодисперсними неагрегованими НЧ порівняно невеликих розмірів, в той час як за широку смугу відповідають більші наночастинки з порівняно великим розкидом за розмірами. Справді, на АСМ-зображенні (№ 3 на рис. 5) поряд з малорозмірними неагрегованими НЧ видно багато крупних НЧ з розкидом за розмірами, до того ж досить неоднакової геометричної форми. Такі порівняно крупні НЧ виникають мабуть внаслідок агрегації менших НЧ за рахунок електростатичної та капілярної взаємодії. Цікавим є спектр ЛПР плівки з чотирма циклами нарощування (крива 4 на рис. 6). На ньому спостерігається одна відносно неширока смуга при  $\lambda_p = 526$  нм сформована, згідно її спектральним положенням, НЧ невеликих розмірів. В ділянці спектру навколо 620 нм, де в попередній плівці спостерігалось широкосмугове поглинання, ми бачимо провал поглинання. Це може означати, що агреговані частинки стали настільки крупними, що в них не можуть утворитись локалізовані плазмони.

Звертає на себе увагу досить істотне звуження і певне короткохвильове зміщення піка ЛПР моношарових плівок з трьома і чотирма циклами нарощування. Це може означати, що в результаті агрегації певної частини НЧ, неагрегованими залишилися достатньо близькими за формою і розміром НЧ, які й формують спостережуваний пік ЛПР.

Спектри поглинання багатошарових плівок з нанозірок золота представлені на рис. 7. Порівняно з моношаровими плівками, максимум ЛПР для багатошарових плівок зміщений у довгохвильову область спектра поглинання і дещо розширений. Це можна пояснити впливом полікатіону як середовища, що оточує НЧ. Зі

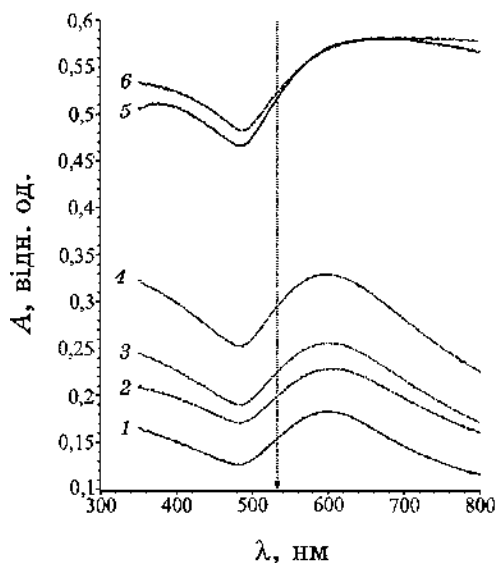


Рис. 7. Спектри поглинання ( $A$  — оптична густина) багатошарових плівок нанозірок Au, сформованих з різної кількості шарів (1, 2, 3, 4, 5, 6), розділених полікатіоном.<sup>7</sup>

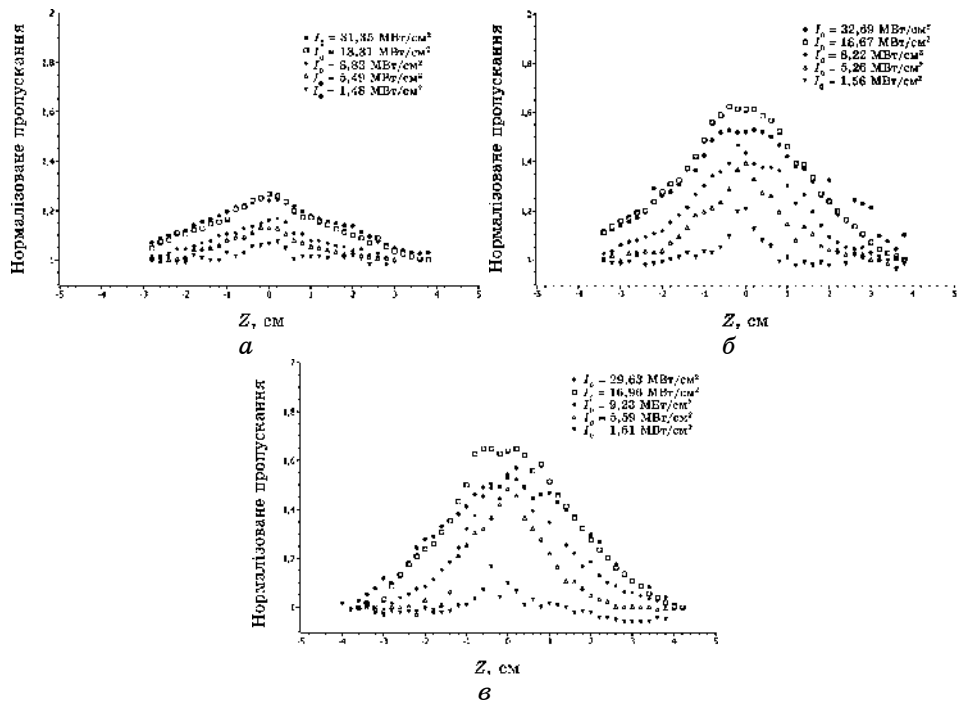
збільшенням шарів, а значить, і кількості полікатіону, його вплив зростає.

Характерні залежності нормалізованого привісного пропускання у ОА-конфігурації експерименту на довжині хвилі лазера 532 нм при тривалості імпульсів  $\tau = 9$  нсек для моношарових плівок представлено на рис. 8. Видно, що нелінійне поглинання є від'ємним, тобто спостерігається насичення поглинання [6] і пік нормалізованого пропускання збільшується зі збільшенням циклів нарощування плівки, яке підвищує концентрацію НЧ Au (рис. 5).

Водночас, при підвищенні вхідної інтенсивності лазера до  $I_0 \cong 1,6-1,8$  Вт/см<sup>2</sup> спостерігається деяке сплюснення піку поглинання у фокусі, що може бути пов'язано як з впливом іншого механізму нелінійного поглинання — оберненого насиченого поглинання, так і з можливим певним нагрівом зразка під дією лазерного випромінення.

Такі ефекти спостерігалися раніше при поздовжньому ЛПР в золотих наночастинках [13] і в легованих міддю силікатних стеклах [14].

Для плівок після 1-го, 2-го і 3-го циклів нарощування на довжині хвилі збуджувального лазера  $\lambda = 532$  нм при максимальних пікових інтенсивностях  $I_0 \cong 30$  МВт/см<sup>2</sup>, були одержані коефіцієнти нелінійного поглинання, відповідно,  $\beta = -0,0072$  см/Вт,



**Рис. 8.** Залежності нормалізованого пропускання моношарових плівок на основі Au нанозірок, синтезованих різною кількістю циклів нарощування ((a) — 1 цикл, (б) — 2 цикли, (e) — 3 цикли), для OA-конфігурації на довжині хвилі лазера 532 нм при різних величинах пікової інтенсивності лазера  $I_0$ .<sup>8</sup>

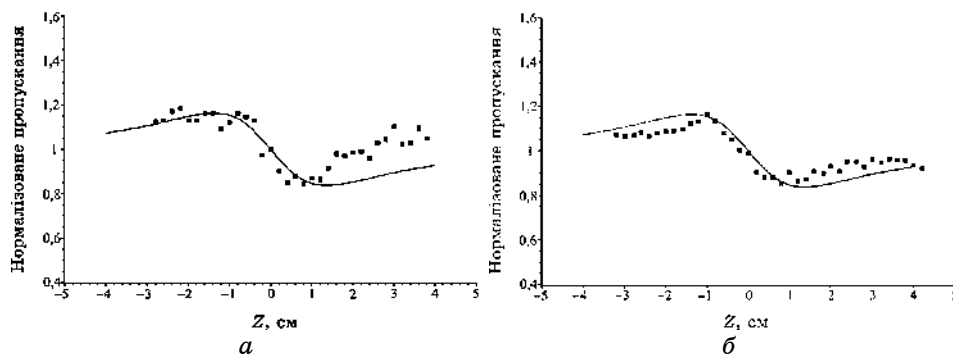
–0,0019 см/Вт, –0,0021 см/Вт.

Характерні залежності нормалізованого пропускання у SA-конфігурації експерименту на довжині хвилі лазера 532 нм для моношарових плівок представлено на рис. 9.

При наших умовах експерименту вдалося зафіксувати прояв нелінійної рефракції лише для плівок після 2-го і 3-го циклів. Вони показують, що в даних тонких плівках нанозірок спостерігається самодефокусування, тобто від'ємна рефрактивна нелінійність. Апроксимуючи одержані експериментальні дані (рис. 9), були розраховано для зразків після 2-го і 3-го циклу нарощування значення  $n_2$  і  $\text{Re}\chi^{(3)}$ :  $-1,38 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/Вт ( $-2,62 \cdot 10^{-6}$  е.с.о.) і  $-1,5 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/Вт ( $-2,85 \cdot 10^{-6}$  е.с.о.) відповідно.

Одержані нелінійно-оптичні параметри для тонких моношарових плівок нанозірок Au представлено в табл. 1.

Оптичну кубічну нелінійність тонких моношарових плівок на основі нанозірок Au було також досліджено на довжині хвилі ла-



**Рис. 9.** Залежності нормалізованого пропускання моношарових плівок на основі Au нанозірок після 2-го (а) і 3-го (б) циклів нарощування, для СА-конфігурації на довжині хвилі лазера 532 нм при величині пікової інтенсивності лазера  $I_0 = 18$  МВт/см<sup>2</sup>.<sup>9</sup>

зера  $\lambda = 1064$  нм при тривалості імпульсів 15 нсек. Для конфігурації ОА, як і у випадку  $\lambda = 532$  нм, спостерігався ефект насиченого поглинання.

Значення коефіцієнтів нелінійного поглинання  $\beta$  і уявної частини кубічної нелінійної сприйнятливості  $\text{Im}\chi^{(3)}$  для плівок з 1, 2, 3 і 4 циклами нарощування представлено в табл. 2.

Як видно з таблиці 2, коефіцієнти нелінійного поглинання зразків значно більші, ніж для випромінювання з  $\lambda = 532$  нм, при тому, що лінійне поглинання на довжині хвилі 1064 нм є меншим, ніж на 532 нм.

Залежність величини коефіцієнта нелінійного поглинання  $\beta$  від кількості циклів нарощування плівки  $N$  представлено на рис. 10.

Зі збільшенням кількості циклів нарощування збільшується концентрація нанозірок і при цьому збільшується по модулю величина  $\beta$ , яка сягає максимуму при трьох циклах нарощування і відносно зменшується при 4-х циклах. Така зміна  $\beta$  цілком співвідноситься з результатами, які були одержані в [15] для композитних плівок з різною концентрацією наночастинок золота. Автори [15] таку залежність  $\beta$  від концентрації наночастинок пов'язують зі зменшенням внеску кожної наночастинок із-за розширення полоси поверхневого плазмонного резонансу під дією лазерного випромінювання з  $\lambda = 532$  нм, і тому певного згасання ЛПР. В нашому ж випадку використовувалося лазерне випромінювання з  $\lambda = 1064$  нм, що є далеким від полоси ЛПР; тому початкове збільшення  $\beta$ , певно, зумовлене збільшенням концентрації окремих золотих наночастинок, в той час як при більшій кількості циклів нарощування з'являється багато великих нанокласте-

**ТАБЛИЦЯ 1.** Нелінійно-оптичні параметри тонких моношарових плівок нанозірок золота на довжині хвилі  $\lambda = 532$  нм.<sup>10</sup>

| № зразка | $n_2$ , см <sup>2</sup> /Вт | $\beta$ , см/Вт       | $\text{Re}\chi^{(3)}$ , е.с.о. | $\text{Im}\chi^{(3)}$ , е.с.о. |
|----------|-----------------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1        | —                           | $-1,26 \cdot 10^{-2}$ | —                              | $-1,35 \cdot 10^{-6}$          |
| 2        | $-1,38 \cdot 10^{-7}$       | $-3,6 \cdot 10^{-2}$  | $-2,62 \cdot 10^{-6}$          | $-3,85 \cdot 10^{-6}$          |
| 3        | $-1,5 \cdot 10^{-7}$        | $-4,6 \cdot 10^{-2}$  | $-2,85 \cdot 10^{-6}$          | $-4,91 \cdot 10^{-6}$          |

**ТАБЛИЦЯ 2.** Нелінійно-оптичні параметри тонких моношарових плівок нанозірок золота на довжині хвилі  $\lambda = 1064$  нм.<sup>11</sup>

| № зразка | $\beta$ , см/Вт | $\text{Im}\chi^{(3)}$ , е.с.о. |
|----------|-----------------|--------------------------------|
| 1        | -0,028          | $-0,61 \cdot 10^{-5}$          |
| 2        | -0,28           | $-5,9 \cdot 10^{-5}$           |
| 3        | -0,44           | $-9,35 \cdot 10^{-5}$          |
| 4        | -0,3            | $-6,5 \cdot 10^{-5}$           |

рів із золотих нанозірок, і в нелінійність робить внесок тільки зовнішній шар наночастинок в таких кластерах.

Як відзначалось, кубічна оптична нелінійність зразків досліджувалась за допомогою методи Z-скан. Із рисунку 6 видно, що довжина хвилі лазера  $\lambda = 532$  нм попадає в максимум ЛПП для моношарових плівок, що приводить до значного лінійного поглинання ( $\alpha_0 \sim 10^5$  см<sup>-1</sup>).

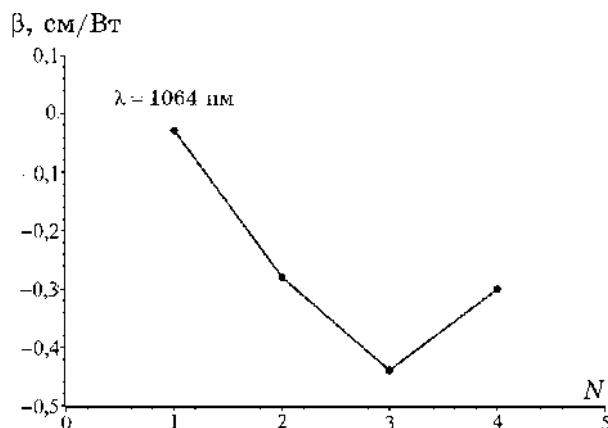
Це звужує можливості дослідження на цій довжині хвилі, оскільки вже при пікових інтенсивностях  $I_0 \cong 35$  МВт/см<sup>2</sup> наносекундних імпульсів спостерігається руйнування плівки у фокусі лазера. Саме тому нам не вдалося виміряти кубічну нелінійність для багатошарових нанозіркових плівок.

Слід зазначити, що для лазерного випромінення у 1064 нм нелінійну рефракцію в зразках зареєстровано не було.

#### 4. ВИСНОВКИ

За допомогою методики формування моношарів нанозірок золота на скляних підкладках синтезовано наноструктуровані Au моно-, 2-, 3-, 4-, 5- і 6-шарові плівки із об'ємних НЧ зіркоподібної форми. За даними спектрів поглинання визначені положення плазмонних резонансів  $\lambda_p$ . Для моношарових структур, залежно від кількості циклів нарощування,  $\lambda_p$  розташовані в інтервалі 530–570 нм. Для багатошарових плівок ЛПП дещо розширились і зміщені в довгохвильовий бік ( $\lambda_p \cong 600$  нм).

Для моношарових структур при використанні наноімпульсного  $\lambda = 532$  нм випромінення одержано достатньо високі значення



**Рис. 10.** Залежність коефіцієнта нелінійного поглинання  $\beta$  від  $N$  — кількості циклів нарощування моношарової плівки на основі Au нанозірок для  $\lambda = 1064$  нм.<sup>12</sup>

дійсної й уявної частин нелінійної кубічної сприйнятливості:  $\text{Re}\chi^{(3)} = -3 \cdot 10^{-6}$  е.с.о. та  $\text{Im}\chi^{(3)} = -9,35 \cdot 10^{-5}$  е.с.о. Для випромінювання  $\lambda = 1064$  нм одержано  $\text{Im}\chi^{(3)} \sim 10^{-5}$  е.с.о.

Слід зазначити, що на острівцевих плівках золота, синтезованих методом відпалу суцільної напиленої плівки, нами раніше було одержано вищі значення  $\text{Re}\chi^{(3)}$  при  $\lambda = 532$  нм ( $\text{Re}\chi^{(3)} = 8 \cdot 10^{-5}$  е.с.о.) [2], проте лінійні втрати на поглинання та розсіювання у випадку плівок на основі нанозірок в три рази нижчі, ніж у випадку наноострівцевих плівок.

Таким чином, плівкові структури на основі нанозірок Au представляють значний практичний інтерес для використання у приладах сучасної оптоелектроніки.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, and P. Nordlander, *Science*, **302**: 419 (2003).
2. A. A. Borshch, M. S. Brodyn, V. R. Lyakhovetsky, V. I. Volkov and R. D. Fedorovich, *JETP Letters*, **84**: 214 (2006).
3. M. Brodyn, V. Volkov, V. Lyakhovetsky, V. Rudenko, and V. Styopkin, *Appl. Phys. B*, **111**: 567 (2013).
4. M. I. Stockman, *Physics Today*, **64**: 39 (2011).
5. Yi Hua, K. Chandra, D. H. M. Dam, G. P. Wiederrecht, and T. W. Odom, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**: 4904 (2015).
6. X.-L. Liu, J.-H. Wang, Sh. Liang, D.-J. Yang, F. Nan, S.-J. Ding, L. Zhou, Zh.-H. Hao, and Q.-Q. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **118**: 9659 (2014).
7. N. A. Matveevska, Yu. V. Yermolayeva, Yu. I. Pazyura, Yu. N. Savin, and A. V. Tolmachov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **7**, Iss. 2: 517

- (2009) (in Russian);  
 Н. А. Матвеевская, Ю. В. Ермолаева, Ю. И. Пазюра, Ю. Н. Саввин, А. В. Толмачев, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **7**, вип. 2: 517 (2009).
8. Ch. J. Doran and S. J. Mc Cormack, *Journal of Colloid and Interface Science*, **459**: 218 (2015).
  9. P. Ndokoye, X. Li, Q. Zhao, T. Li, M. O. Tade, and S. Liu, *Journal of Colloid and Interface Science*, **462**: 341 (2016).
  10. E. S. Kooij, W. Ahmed, C. Hellenthal, H. J. W. Zandvliet, B. Poelsema, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **413**: 231 (2012).
  11. S. A. Canonico-May, K. R. Beavers, M. J. Melvin, A. Alkilany, C. L. Duvall, and J. W. Stone, *Journal of Colloid and Interface Science*, **463**, Iss. 1: 229 (2016).
  12. Т. Г. Бейник, Н. А. Матвеевская, М. В. Добротворская, П. В. Матейченко, М. И. Даниленко, Т. О. Чейпеш, Д. Ю. Косьянов, А. А. Ворновских, and V. G. Kuryavyi, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **15**, No. 3: 417 (2017) (in Russian);  
 Т. Г. Бейник, Н. А. Матвеевская, М. В. Добротворская, П. В. Матейченко, Н. И. Даниленко, Т. А. Чейпеш, Д. Ю. Косьянов, А. А. Ворновских, В. Г. Курявий, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **15**, вип. 3: 417 (2017).
  13. B. Can-Uc, R. Rangel-Rojo, L. Rodriguez-Fernandez, and A. Oliver, *Opt. Mater. Express*, **3**: 2012 (2013).
  14. S. Mohan, J. Lange, H. Graener, and G. Seifert, *Opt. Express*, **20**: 28655 (2012).
  15. G. Piredda, D. Smith, B. Wendling, and R. Boyd, *J. Opt. Soc. Am. B*, **25**, Iss. 6: 945 (2008).

---

<sup>1</sup>*Institute of Physics, N.A.S. of Ukraine,  
 Nauky Ave., 46,  
 03028 Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Institute for Single Crystals, N.A.S. of Ukraine,  
 Nauky Ave., 60,  
 61001 Kharkiv, Ukraine*

<sup>1</sup> Fig. 1. TEM images of synthesized Au nanostars.

<sup>2</sup> Fig. 2. SEM image of the surface of film based on Au nanostars.

<sup>3</sup> Fig. 3. Electron microdiffraction for obtained film structures based on Au nanostars.

<sup>4</sup> Fig. 4. Schematic circuit of Z-scan set-up.

<sup>5</sup> Fig. 5. AFM image of the surface of studied monolayer film structures of Au NPs after the 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> building-up cycle.

<sup>6</sup> Fig. 6. The absorption spectra ( $A$ —absorbance) of monolayer films based on Au nanostars synthesized by varying the number of building-up cycles (1, 2, 3, 4).

<sup>7</sup> Fig. 7. The absorption spectra ( $A$ —absorbance) of multilayer films based on Au nanostars, formed from a different number of layers (1, 2, 3, 4, 5, 6) separated by polycation.

<sup>8</sup> Fig. 8. Dependence of normalized transmission of monolayer films based on Au nanostars synthesized by varying the number of building-up cycles (( $a$ )—1 cycle, ( $b$ )—2 cycles, ( $c$ )—3 cycles) for OA configuration at a laser wavelength of 532 nm at different values of laser peak intensity  $I_0$ .

<sup>9</sup> Fig. 9. Dependence of normalized transmission monolayer film based on Au nanostars formed 2 ( $a$ ) and 3 ( $b$ ) extensions cycles for CA configuration at a wavelength of 532 nm laser at a value of peak intensity of the laser beam  $I_0 = 18 \text{ MW/cm}^2$ .

<sup>10</sup> TABLE 1. Nonlinear optical parameters of thin monolayer films based on Au nanostars at the wavelength  $\lambda = 532 \text{ nm}$ .

---

<sup>11</sup> **TABLE 2.** Nonlinear optical parameters of thin monolayer films based on Au nanostars at the wavelength  $\lambda = 1064$  nm.

<sup>12</sup> **Fig. 10.** Dependence of nonlinear absorption coefficient  $\beta$  by increasing the number of extensions cycles  $N$  for monolayer film based on Au nanostars at wavelength  $\lambda = 1064$  nm.