

Нелінійно-оптичні властивості
полімерних нанокомпозитів
із хаотичним та впорядкованим
розподілом наночастинок срібла

В.О. Гринь, В.І. Руденко, Т.М. Смірнова

Актуальність роботи

Робота спрямована на створення нових полімерних композитних матеріалів для нелінійної оптики та розробку методів збільшення нелінійного відгуку композиту.

Дана робота присвячена дослідженню нелінійно-оптичних властивостей полімерних нанокомпозитів із хаотичним та періодичним розподілом наночастинок срібла (Ag НЧ).

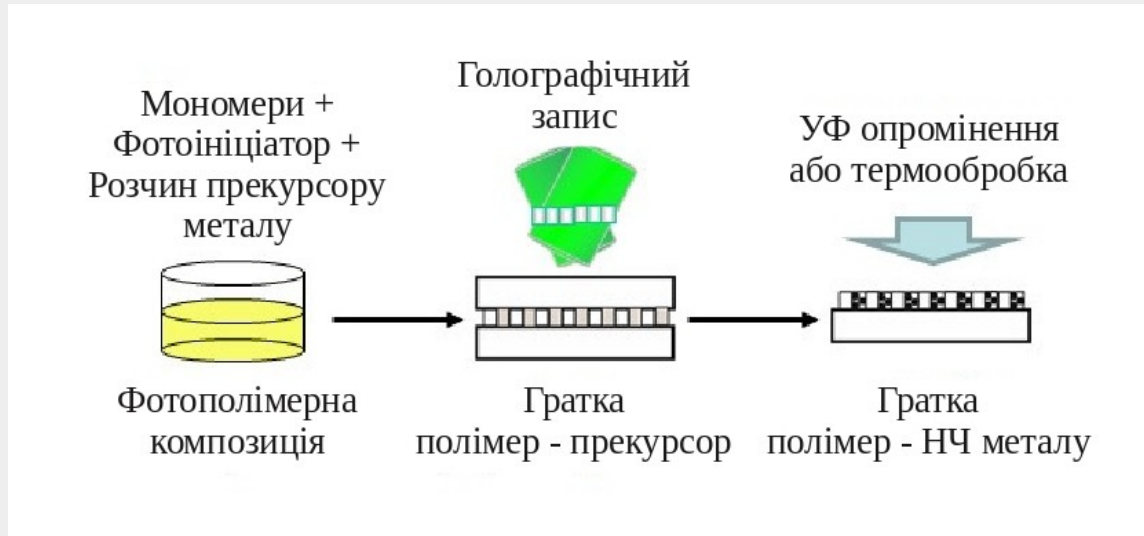
Новизна результатів

В основному досліджувалися нанокомпозити зі скляною матрицею. Полімери досліджені меншою мірою. Вплив структурування полімерного нанокомпозиту досліджено вперше.

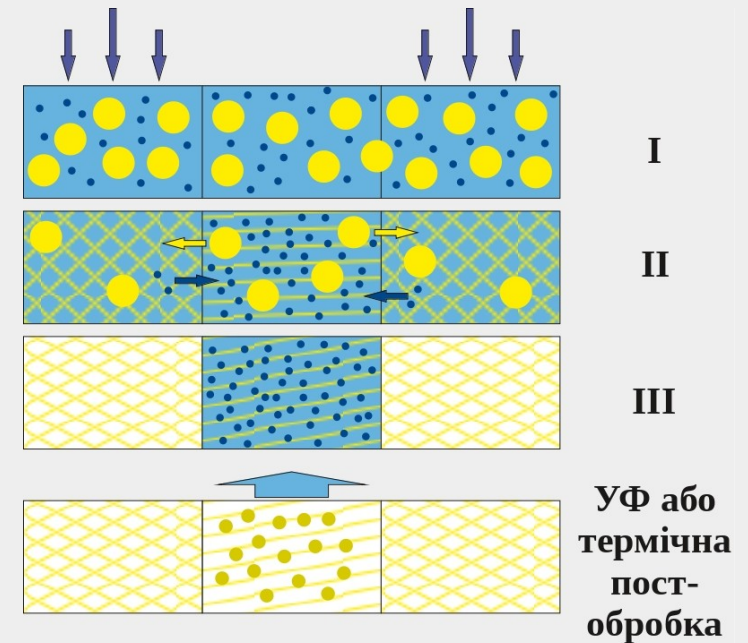
Переваги полімерних композитів:

- висока варіабельність структури та властивостей;
- відносно дешеві;
- прості у виготовленні;
- можливість отримувати субмікронні періодичні розподіли НЧ в матриці простим одностадійним методом голографічної фотополімеризації;
- електронна динаміка в них визначається як властивостями окремих металевих наночастинок, так і їх просторовою організацією, що відкриває можливості керувати нелінійними властивостями нанокомпозитів на основі полімерних матриць.

Виготовлення періодичних структур



Smirnova, T.N., Kokhtych, L.M., Kutsenko, A.S., Sakhno, O.V., Stumpe, J.: Fabrication of periodic polymer/silver nanoparticles structures: "in situ" reduction of silver nanoparticles from precursor spatially distributed in polymer using holographic exposure. *Nanotechnology* 20, 405301 (2009)

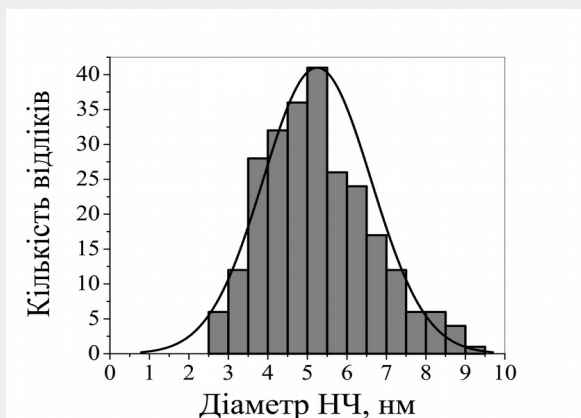
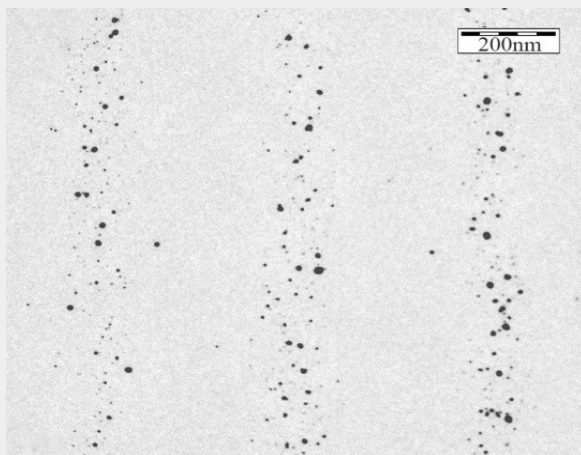


- – мономер
- – $\text{AgNO}_3 + \text{CH}_3\text{CN}$
- – Ag НЧ

Показано механізм формування періодичних структур під дією інтерференційного поля, який відбувається за рахунок взаємодифузії мономера і прекурсора Ag НЧ між освітленими та неосвітленими ділянками, та подальше формування НЧ срібла у місцях переважної концентрації прекурсору.

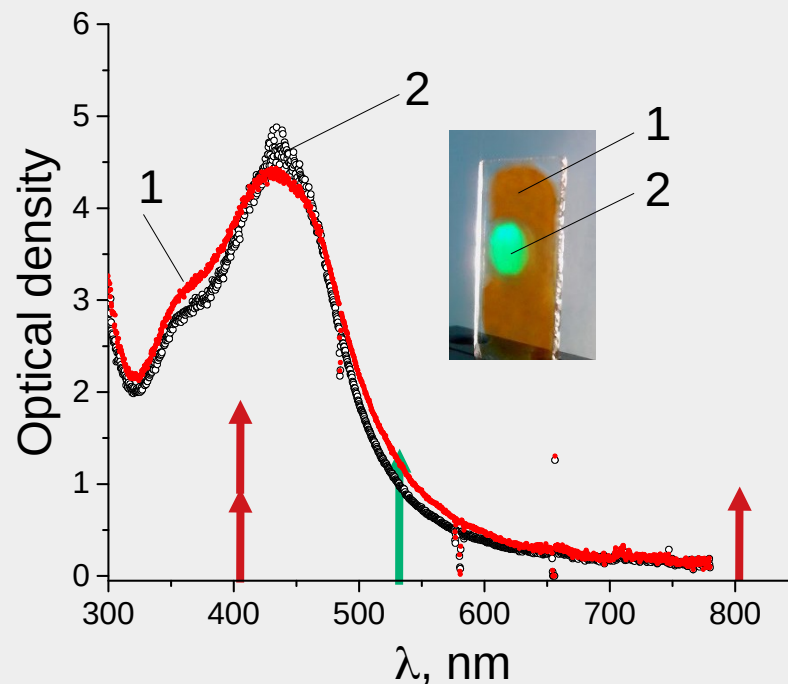
Властивості періодичних структур полімер – НЧ Ag

Електронномікроскопічне
зображення 1D структури.



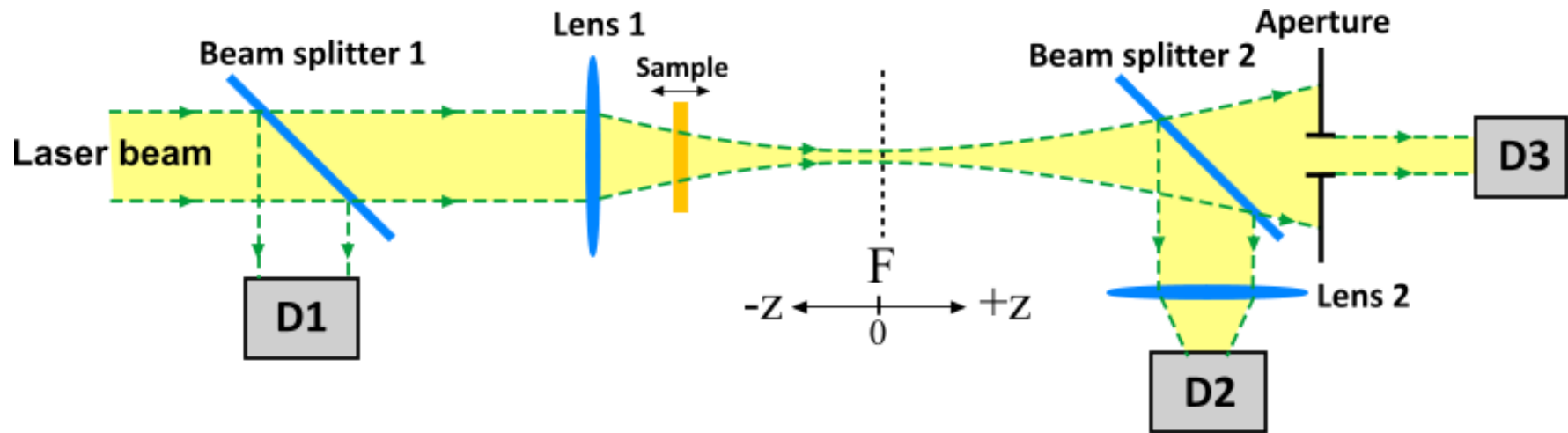
Діаграма розподілу
наночастинок за розміром,
 $d = 5,25$ нм, $\sigma = 1,37$ нм.

430 nm – поверхневий плазмонний резонанс
360 nm – фотоініціатор кетон Міхлера



Спектри поглинання полімерного шару
нанокомпозиту із вмістом Ag НЧ із
хаотичною (1) та 1D впорядкованою (2)
структурою. $d = 20$ мкм, $\Lambda = 380$ нм.

Схема установки для методики Z-сканування



Відкрита діафрагма

$$T(z) = -\frac{q_0}{2\sqrt{2}} \frac{1}{[1+z^2/z_0^2]}, \quad q_0(z) = \beta I_0 L_{eff}$$

$$Im\chi^{(3)}(esu) = \frac{c^2 n_0^2 \beta}{240\pi^2 \omega} (mW^{-1})$$

Обмежена діафрагма

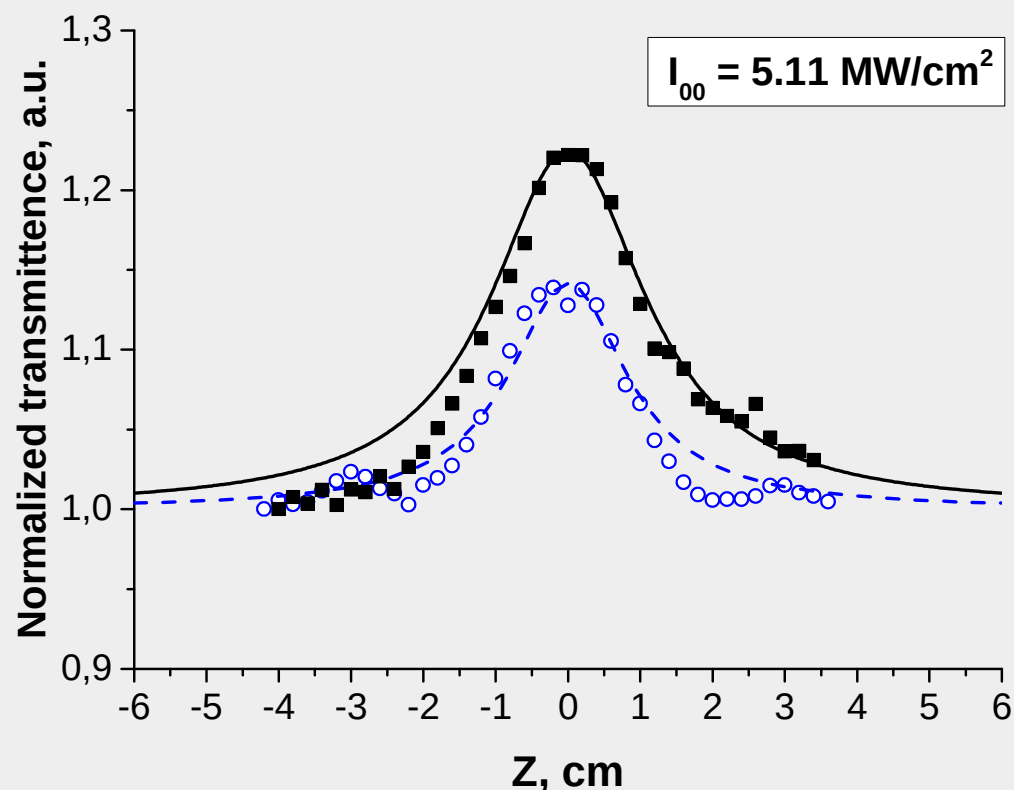
$$n_2 = \frac{\Delta T_{p-v} \lambda}{0.406(1-S)^{0.27} 2\pi I_0 L_{eff}}$$

$$Re\chi^{(3)}(esu) = \frac{3n_0^2 n_2}{160\pi^2} (m^2 W^{-1})$$

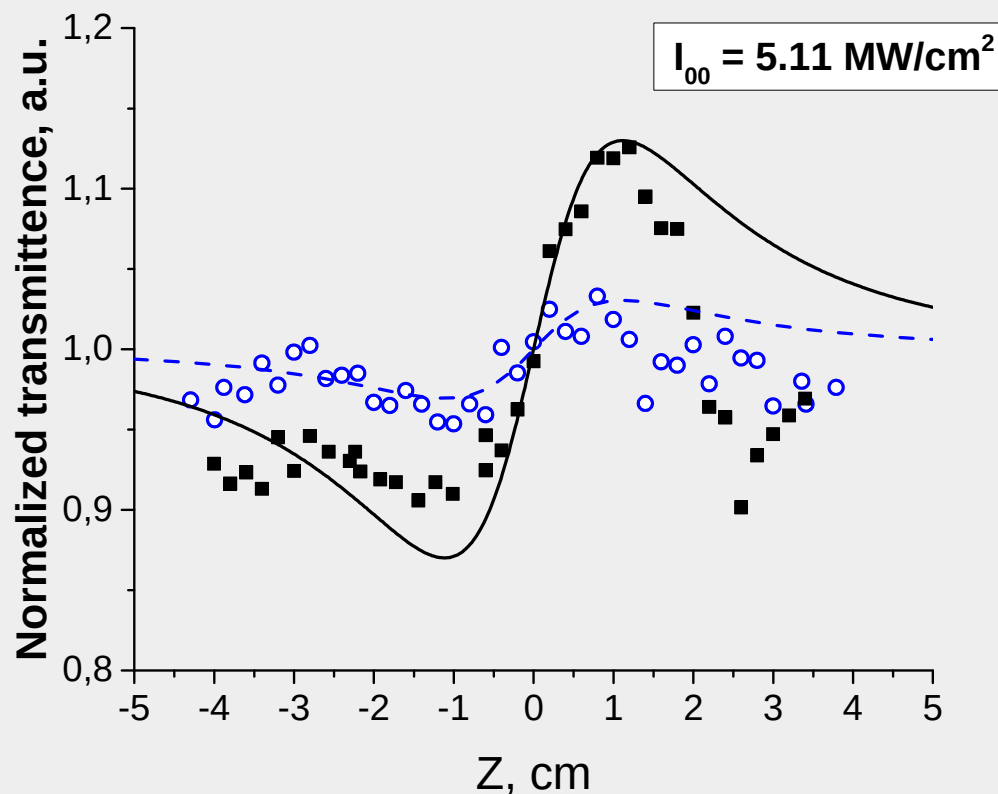
Нелінійний відгук Ag-вмісного нанокompозиту при збудженні на довжині хвилі 532 нм

Вимірювання виконувались на довжині хвилі випромінювання другої гармоніки Nd:YAG
лазера з вихідними характеристиками:

тривалість імпульсу 20 нс, довжина хвилі 532 нм, частота слідування 0,5 Гц.



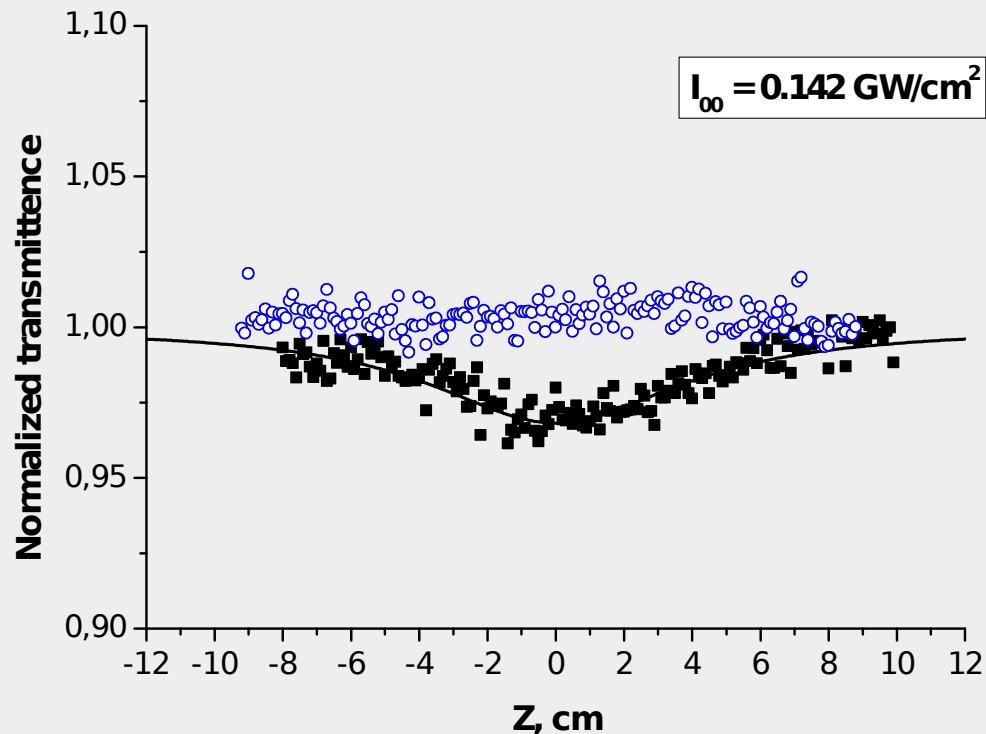
Результати, одержані методом Z-сканування у схемі з відкритою діафрагмою для хаотичної (блакитні маркери) та впорядкованої (чорні маркери) структури. Лініями показано теоретичні розрахунки.



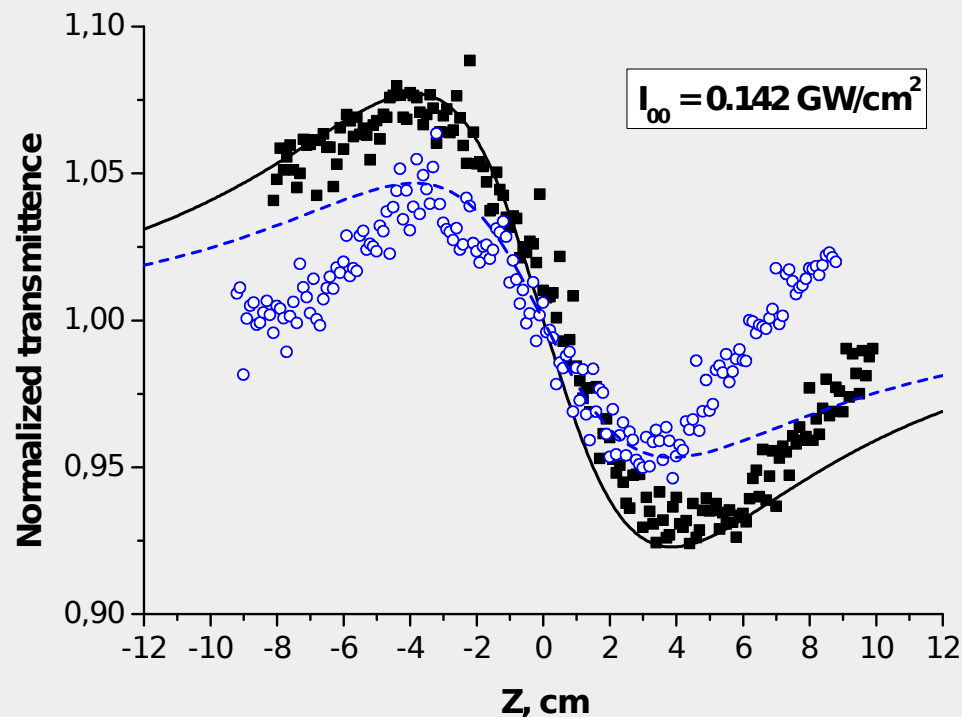
Результати, одержані методом Z-сканування у схемі з обмеженою діафрагмою для хаотичної (блакитні маркери) та впорядкованої (чорні маркери) структури. Лініями показано теоретичні розрахунки.

Нелінійний відгук Ag-вмісного нанокompозиту при збудженні на довжині хвилі 800 нм

Вимірювання виконувались на довжині хвилі випромінювання Coherent Inc. лазерного комплексу з вихідними характеристиками:
тривалість імпульсу 180 фс, довжина хвилі 800 нм, частота слідування 75 кГц.



Результати, одержані методом Z-сканування у схемі з відкритою діафрагмою для хаотичної (блакитні маркери) та впорядкованої (чорні маркери) структури. Лініями показано теоретичні розрахунки.



Результати, одержані методом Z-сканування у схемі з обмеженою діафрагмою для хаотичної (блакитні маркери) та впорядкованої (чорні маркери) структури. Лініями показано теоретичні розрахунки.

Зведена таблиця нелінійних характеристик

532 нм, 20 нс, 0,5 Гц

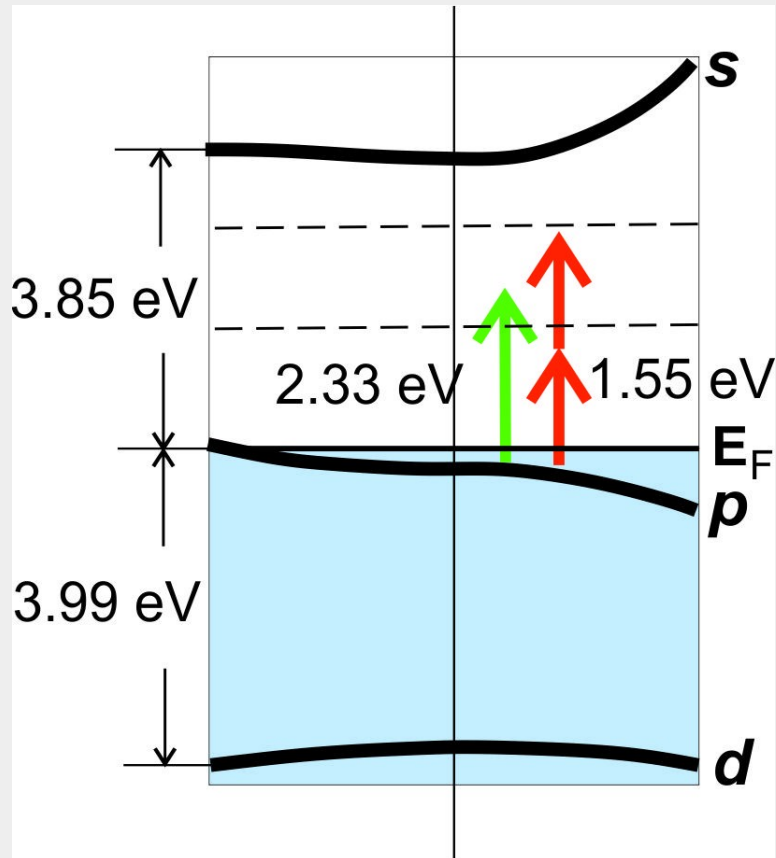
Тип структури	α , cm^{-1}	I_{00} , MW/cm^2	n_2 , cm^2/W	β , cm/W	$\text{Re}\chi^{(3)}$, esu	$\text{Im}\chi^{(3)}$, esu	$ \chi^{(3)} $, esu
Хаотична	1381	5.11	3×10^{-10}	-1.13×10^{-4}	1.36×10^{-8}	-2.88×10^{-8}	3.19×10^{-8}
Впорядкована	1381	5.11	1.14×10^{-9}	-1.77×10^{-4}	5.17×10^{-8}	-4.52×10^{-8}	6.87×10^{-8}

800 нм, 180 фс, 75 кГц

Тип структури	α , cm^{-1}	I_{00} , GW/cm^2	n_2 , cm^2/W	β , cm/W	$\text{Re}\chi^{(3)}$, esu	$\text{Im}\chi^{(3)}$, esu	$ \chi^{(3)} $, esu
Хаотична	104	0.14	-1.93×10^{-11}	—	-8.5×10^{-10}	—	—
Впорядкована	104	0.14	-2.18×10^{-11}	3.51×10^{-7}	-9.59×10^{-10}	1.31×10^{-10}	9.68×10^{-10}

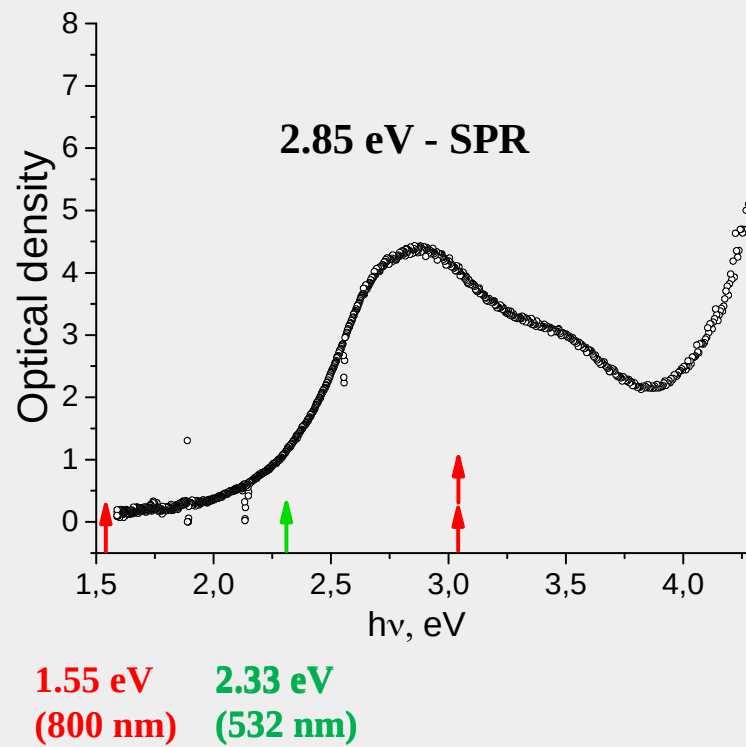
α , β – лінійний та нелінійний коефіцієнт поглинання; n_2 – нелінійний показник заломлення.

Механізм нелінійностей у Ag-вмісному нанокompозиті



Діаграма енергетичних рівнів*, яка пояснює процеси, що призводять до нелінійного відгуку Ag-вмісних нанокompозитів.

*R. Rosei, C.H. Culp, and J.H. Weavert, Phys. Rev. Vol. 10, No.2, 1974.



Спектр поглинання полімерного нанокompозиту із вмістом НЧ Ag. Стрілки відповідають довжині хвилі збудження для Z-scan вимірів.

Висновки

- Нелінійний відгук фотополімерного нанокompозиту при наносекундному та фемтосекундному збудженні на довжинах хвиль 532 і 800 нм зумовлений підсиленням локального поля завдяки одно- та двофотонного збудження гарячих електронів в зоні провідності.
- Розраховані на основі експериментальних вимірювань значення нелінійних коефіцієнтів поглинання β , нелінійних показників заломлення n_2 , дійсної та уявної частин комплексної сприйнятливості третього порядку $\chi^{(3)}$ для фотополімерних композитів з хаотичним та періодичним розподілом Ag НЧ з діаметром 5 нм не менші, а в деяких випадках на один два порядки перевищують величини, одержані іншими авторами для НЧ з близьким розміром та в подібних умовах збудження.
- В обох випадках при наносекундному та фемтосекундному збудженні величини нелінійних характеристик впорядкованих структур перевищують значення, одержані для невпорядкованих структур. Структурування нанокompозиту із субмікронним періодом може впливати на розмір, форму або концентрацію Ag НЧ, що формуються в композиті з періодично або хаотично розподіленого прекурсору металу. Вказане припущення потребує подальшого дослідження та підтвердження.
- Досліджені нанокompозити можуть бути використані для обробки оптичних сигналів і реалізації швидких мережевих комунікацій, для створення швидкодіючих нелінійних пристроїв (оптичні обмежувачі, оптичні перемикачі з ультракоротким відгуком), сенсорів.

Публікації за темою роботи

1. T.N. Smirnova, V.I. Rudenko, V.O. Hryn. Nonlinear optical properties of polymer nanocomposites with a random and periodic distribution of silver nanoparticles. In Book “Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications. NANO 2017. Springer Proceedings in Physics”, Springer, Cham, **214**, 2018, pp. 333–344.
2. T.N. Smirnova, V.I. Rudenko, V.O. Hryn. Optical nonlinearity in polymer nanocomposites with a random and ordered distribution of silver nanoparticles. “The international research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2017). Abstract Book of participants of the International Summer School and International research and practice conference”, 23-26 August 2017, Chernivtsi, Ukraine (2017), p. 298.

Дякую за увагу!

