

В.Т. АДАМІВ,¹ І.М. БОЛЕСТА,² Я.В. БУРАК,¹ Р.В. ГАМЕРНИК,² Р.М. ДУТКА,¹
І.Д. КАРБОВНИК,² М.В. ПЕРІВ,² І.М. ТЕСЛЮК¹

¹ Інститут фізичної оптики

(Вул. Драгоманова, 23, Львів 79005)

² Львівський національний університет ім. Івана Франка

(Вул. Драгоманова, 50, Львів 79005)

ФОРМУВАННЯ І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІЧНИХ НАНОЧАСТИНОК Ag В БОРАТНОМУ СКЛІ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$

УДК 536.413

Повідомляється про формування металічних наночастинок Ag (МНЧ Ag) в приповерхневому шарі скла $97,0\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-}1,0\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}2,0\text{Ag}_2\text{O}$ ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Gd,Ag}$) відпалом в атмосфері повітря чи вакуумі. Запропоновано механізм формування МНЧ Ag методом “знизу-вгору”. Зроблено висновок про те, що відпал у вакуумі не вимагає наявності відновлюючих йонів, тоді як формування МНЧ Ag в цьому склі відпалом в атмосфері повітря неможливе без них. Визначальну роль в утворенні зародків МНЧ Ag відіграють структурні дефекти. В спектрах поглинання в зразках скла з МНЧ Ag виявлені інтенсивні плазмонні смуги поглинання з максимумами 400,4 і 564,2 нм та 413,7 нм, відповідно. Розрахунок за півшириною плазмонних смуг показав, що радіуси МНЧ Ag знаходяться в межах 1,0–1,5 нм. Із спектрів нормалізованого пропускання і спектрів поглинання розраховано, що нелінійний показник заломлення n_2 , пов’язаний з плазмонами в МНЧ Ag, є додатним і зростає на 2–4 порядки, в порівнянні з матрицею $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Gd,Ag}$.

Ключові слова: боратне скло, металічні наночастинок Ag, плазмонний резонанс, нелінійний показник заломлення.

1. Вступ

Останніми роками інтенсивно досліджуються нанокондитні матеріали, основу яких становлять металічні наночастинок (МНЧ) в діелектричних середовищах. Теоретичний аспект таких досліджень зумовлений значним впливом МНЧ на лінійні та нелінійні сприйнятливості матриці [1–3], процеси випромінювальної рекомбінації [4] та гігантське стимульоване раманівське розсіювання (SERS) [5, 6]. Механізм цих впливів зумовлюється, головню, локальними полями, які формуються у системі наночастинок з фрактальною структурою

[7]. Практичний інтерес до діелектричних матеріалів з МНЧ пов’язаний з перспективою створення на їхній основі оптичних перемикачів з ультракоротким часовим відгуком, оптичних обмежувачів інтенсивності лазерного пучка, для синхронізації мод лазерів та ін. [8–11].

Найінтенсивніше досліджуються наночастинок шляхетних металів у різних матрицях, що пов’язано з їхніми особливими хімічними властивостями [12]. Причому, найбільше уваги, на даний час, приділено наночастинок Ag, як в об’ємі [13], так і на поверхні стекл, зокрема, силікатних [14]. А основний метод формування МНЧ в стеклах пов’язаний з розпадом пересиченого твердого розчину нейтрального шляхетного металу в матриці. Ключовим етапом цього методу є процес відновлення

© В.Т. АДАМІВ, І.М. БОЛЕСТА, Я.В. БУРАК,
Р.В. ГАМЕРНИК, Р.М. ДУТКА, І.Д. КАРБОВНИК,
М.В. ПЕРІВ, І.М. ТЕСЛЮК, 2014

металу до нейтрального стану в матриці скла. Для цього, як правило, використовується термообробка у відновлювальній атмосфері з додатковим легуванням, так званими, йонами-відновлювачами [15].

Перспективними для формування МНЧ Ag можуть бути боратні скла системи $V_2O_3-Li_2O$, зокрема $Li_2B_4O_7$ [16], основою яких є борний ангідрид V_2O_3 . Оскільки обидві стабільні координації оксигеного оточення – трикутна VO_3 і тетраедрична – VO_4 борного ангідриду V_2O_3 мають тенденцію до поліконденсації, то його сполуки дуже добре надаються для виготовлення скла [17]. Найявністю так званої борної аномалії в системі $V_2O_3-Li_2O$, яка припадає якраз на область сполуки $Li_2B_4O_7$ з максимальним співвідношенням $VO_3:VO_4 = 1:1$, надає цій сполуці цілу низку специфічних властивостей, які дозволяють використовувати її як у вигляді монокристалів [18, 19], так і у вигляді скла [20]. Боратне скло структурно складається з борокисневих груп (тетраборатних, триборатних і т.д.), які об'єднуються містковими атомами оксигену, за аналогією до кристалічних боратів. Однак, на відміну від наявності далекого порядку в кристалічних боратах, боратні скла складаються з напіввпорядкованих мікродоменів борокисневих груп. Така розвпорядкованість структури боратного скла призводить до деякого збільшення середньої відстані $B-O$ в обох стабільних кисневих координаціях бору: трикутній – VO_3 і тетраедричній – VO_4 [21]. А, як було встановлено в роботах [22, 23], поблизу температури скловання T_g борокисельні групи роблять структуру боратного скла дещо відкритішою. Таким чином, скло $Li_2B_4O_7$ з $T_g = 713$ К [24] є матеріалом, який дуже добре надається для експериментів з формування МНЧ Ag. Тим більше, що скло $Li_2B_4O_7$ не має таких жорстких концентраційних обмежень входження в структуру легуючої домішки Ag, як монокристал [25]. А позаяк боратні сполуки проявляють значні нелінійнооптичні властивості, які визначаються високими значеннями нелінійних сприйнятливостей самих борокисневих комплексів [26, 27], то, завдяки додатковій можливості змінювати їх за допомогою МНЧ, боратні скла потенційно можуть бути дуже перспективні для фотоніки [28].

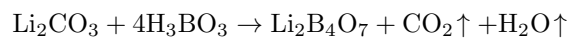
Попередні наші дослідження показали можливість формування МНЧ Ag на поверхні скла $Li_2B_4O_7:Ag$ відпалами у відновлювальній атмосфері без застосування відновлюючих добавок [16,

29]. В той самий час, автори роботи [30] дослідили вплив відновлюючих йонів Eu на формування МНЧ в натрієво-боратному склі $65V_2O_3-27Na_2O-8Al_2O_3-0,5Ag_2O-xEu_2O_3$.

Дана робота присвячена формуванню і дослідженню оптичних властивостей та виявленню смуг плазмонного резонансу в склах $97,0Li_2B_4O_7-1,0Gd_2O_3-2,0Ag_2O$ (скорочений запис: $Li_2B_4O_7:Gd,Ag$) зі сформованими термічною обробкою у вакуумі і в атмосфері повітря МНЧ Ag.

2. Методика експерименту

Для приготування скла $Li_2B_4O_7:Gd,Ag$ використовували карбонат літію Li_2CO_3 , борну кислоту H_3BO_3 , оксид гадолінію Gd_2O_3 і азотнокисле срібло $AgNO_3$ високої ступені чистоти. Підготовлену за стехіометричним складом $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ суміш вихідних хімічних речовин поміщали в керамічний тигель і методом багатоступінчастого температурного синтезу за хімічною реакцією:



отримували порошок $Li_2B_4O_7$ з $T_{пл} = 1198$ К. У цей порошок добавляли $AgNO_3$ і Gd_2O_3 з розрахунку 2 і 1 ваг.%, відповідно. Скло готували методом стоплювання у Al_2O_3 тиглі в атмосфері повітря при температурі 1270 К. Розтоп гомогенізували впродовж 0,5 год, швидко охолоджували до температури ~ 670 К з подальшим інерційним охолодженням до кімнатної температури. Із отриманого скла вирізалися пластинки розміром $\sim 10 \times 7 \times 1$ мм і їх поверхні шліфували та полірували.

Для формування МНЧ Ag зразки відпалювали за температури 710 ± 5 К впродовж 1–2 год в атмосфері повітря або у вакуумі ($< 10^{-4}$ мм рт. ст. з титановим геттером).

Спектри пропускання вимірювалися 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 [31, 32]. Вимірювання

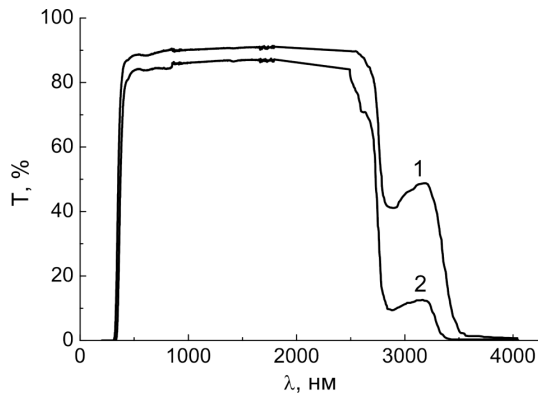


Рис. 1. Область прозорості скла: 1 – $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 2 – $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$

проводилися при кімнатній температурі 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 гауссівського пучка в фокусі); $b = \frac{n\pi\omega_0}{\lambda} = 1,197$ мм (b – довжина дифракції в діапазоні Релея), густина потужності лазерного пучка у фокусі $I_0 = 1,04 \cdot 10^4$ Вт/см².

Z-scan експеримент дозволяє розрахувати нелінійний показник заломлення n_2 , який входить у відомий вираз для загального коефіцієнта заломлення:

$$n = n_0 + n_2|E|^2, \quad (1)$$

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 [32]:

$$n_2 = \frac{\Delta\Phi_0}{kL_{\text{eff}}I_0}, \quad (2)$$

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

$$L_{\text{eff}} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}, \quad (3)$$

де α – лінійний коефіцієнт поглинання на довжині хвилі 532 нм, L – товщина зразка.

Нелінійне фазове спотворення $\Delta\Phi_0$ емпірично пов'язане зі зміною нормалізованого пропускання $\Delta T_Z = T_{+Z} - T_{-Z}$, отриманого з експериментального Z-scan спектра:

$$|\Delta\Phi_0| \cong \frac{\Delta T_{pv}}{0,406(1 - S)^{0,27}}, \quad (4)$$

де 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

Перед тим, як приступити до термічної обробки стекол $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd},\text{Ag}$ для формування в них МНЧ Ag, варто було дослідити оптичні властивості самої скляної матриці і зафіксувати зміни оптичних властивостей скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, спричинені легуванням. Тому були записані і проаналізовані спектри поглинання стекол відразу після отримання, тобто, без додаткової термічної обробки: чистого $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd}$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ і $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd},\text{Ag}$.

Область прозорості нелегованого скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ знаходиться в межах 350–3500 нм (тобто, 3,54–0,35 еВ) (рис. 1, спектр 1). Причому, якщо з короткохвильового боку ніяких чітких виражених додаткових смуг поглинання не спостерігається, то в довгохвильовій області спектра виразно виділяється інтенсивна смуга поглинання з максимумом в області 2,8–2,9 мкм ($\sim 0,43$ еВ). Положення цієї смуги поглинання визначається матрицею скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, бо домішки Gd і Ag не впливають на це положення. Але інтенсивність цієї смуги відчутно залежить від домішок: так, якщо домішка Ag приводить до різкого зростання її інтенсивності (рис. 1, спектр 2), то, як показали додаткові дослідження поглинання стекол $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd}$ і $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd},\text{Ag}$ в області 2,5–3,5 мкм, інтенсивність поглинання скла з однією домішкою Gd, чи Gd в парі з Ag (скло $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd},\text{Ag}$) знаходиться посередині між нелегованим склом $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ і склом $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$.

На рис. 2 показано спектри поглинання невідпалених стекол: нелегованого $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (а),

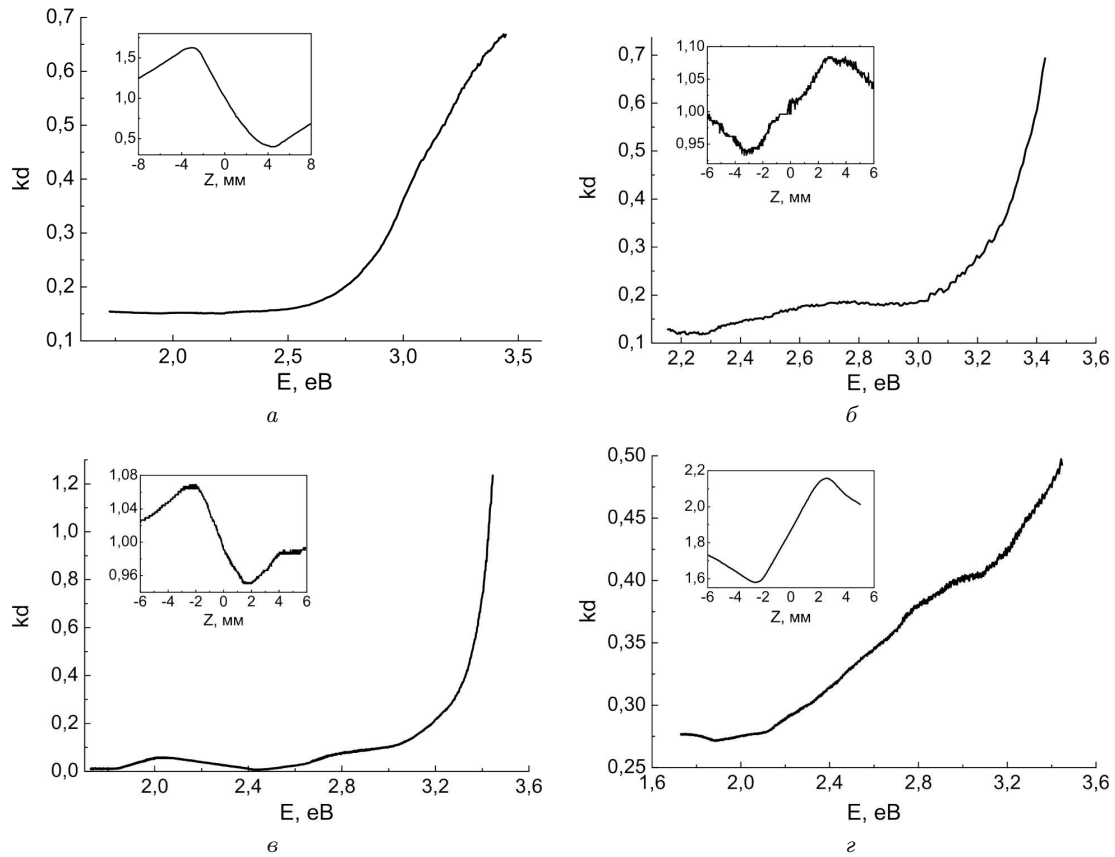
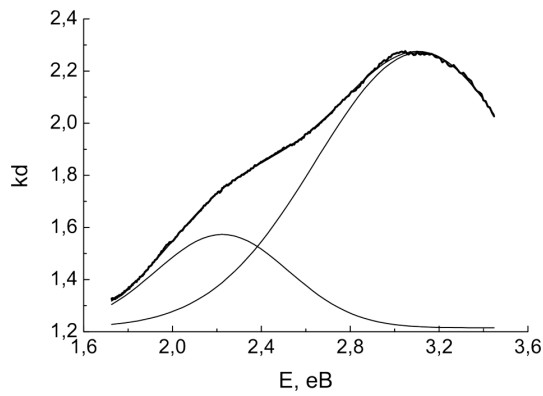


Рис. 2. Спектри поглинання невідпалених стекел: *a* – $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$; *б* – $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd}$; *в* – $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$; *г* – $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$. На вставках показані спектри нормалізованого пропускання, отримані з експериментальних *Z*-scan спектрів цих зразків

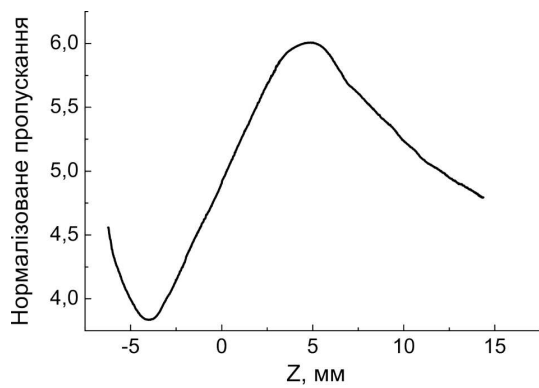
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd}$ (*б*), $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ (*в*) і $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ (*г*) в спектральній області 360–720 нм ($\approx 3,4$ – $1,7$ eV), де якраз повинні проявлятися смуги плазмонного резонансу від МНЧ Ag [33]. Як видно з рис. 2, основні відмінності між спектрами поглинання всіх 4-х стекел спостерігаються в спектральній області 2,8–3,3 eV (443–376 нм).

Щоб оцінити нелінійні властивості всіх чотирьох варіантів невідпалених стекел, на них були записані спектри в режимі *Z*-сканування на довжині хвилі 532 нм і, відповідно, побудовані спектри нормалізованого пропускання (рис. 2, вставки). Ці спектри нормалізованого пропускання показують, що $\Delta T_Z = T_{+Z} - T_{-Z}$ для нелегованого скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (рис. 2, *a*) і скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ (рис. 2, *в*) мають від'ємні значення, тоді як для стекел $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd}$ і $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ вони додатні (рис. 2, *б* і *г*).

Зовсім іншого вигляду набирають спектри поглинання скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ після термічної обробки. На рис. 3, *a* показаний спектр поглинання (різниця екстинцій до і після відпалу) зразка скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ після відпалу за температури 710 ± 5 К впродовж 1 год у вакуумі ($< 10^{-4}$ мм рт. ст. з титановим геттером). Аналогічно до того, що ми спостерігали раніше для відпаленого у вакуумі скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ [29], даний спектр демонструє дуже широку неелементарну смугу поглинання, пов'язану з плазмонним резонансом на МНЧ Ag. Цей спектр легко розкладається, принаймні, на дві складові з максимумами 3,1 і 2,2 eV (400,4 і 564,2 нм, відповідно). Спектр нормалізованого пропускання (рис. 3, *б*) показує, що $\Delta T_Z = T_{+Z} - T_{-Z}$ для відпаленого у вакуумі скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ з МНЧ Ag є додатним.

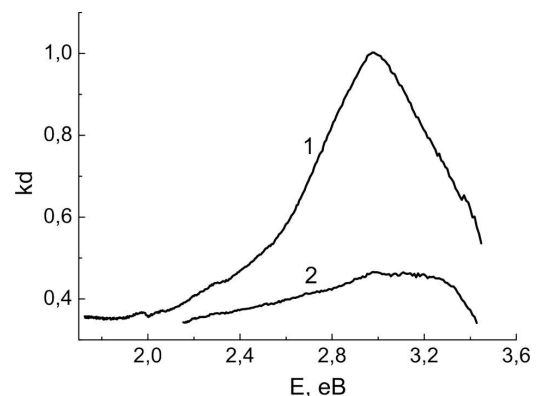


а

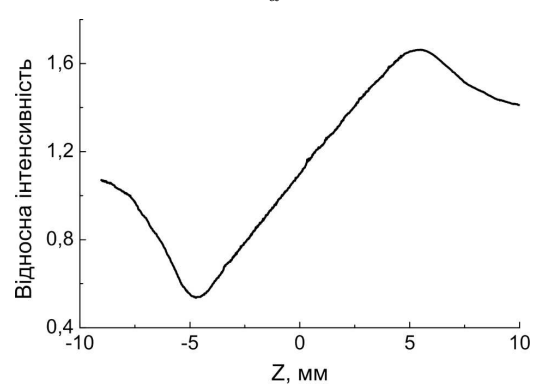


б

Рис. 3. Різницевий спектр поглинання з розкладом на складові (а) та спектр нормалізованого пропускання, отриманий з експериментального Z-scan спектра (б) для скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$, відпаленого у вакуумі



а



б

Рис. 4. Різницеві спектри поглинання (а) та спектр нормалізованого пропускання (б) відпаленого у повітрі зразка скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ (спектри 1 і 2 – поглинання до і після видалення інтерфейсного шару, відповідно)

Але на відміну від відпаленого на повітрі скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ [29], що не призвело до відчутних змін в його спектрі поглинання, відпал на повітрі скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ за температури 710 ± 5 К впродовж 1 год призвів до появи інтенсивної смуги поглинання з дуже виразним максимумом близько 3,0 еВ (413,7 нм) (рис. 4, а), пов'язаної з плазмонним резонансом на МНЧ Ag. При розкладі цього спектра на гауссіани можна було виділити слабеньку смугу близько 2,3 еВ (539,6 нм). Спектр нормалізованого пропускання (рис. 4, б) показав, що $\Delta T_Z = T_{+Z} - T_{-Z}$ для відпаленого в повітрі скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ з МНЧ Ag є також додатним.

Варто зазначити, що поверхня відпаленого скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ у вакуумі і в повітрі відрізняється навіть за зовнішнім виглядом: відпалений у вакуумі зразок темнуватий на вигляд з неблискучою по-

верхнею, тоді як відпалений у повітрі має жовтуватий відтінок з блискучими поверхнями. З цього був зроблений висновок про те, що МНЧ Ag у відпаленому у вакуумі склі $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ знаходиться, в основному, на поверхні, тоді як у відпаленому в повітрі поверхня практично вільна від МНЧ Ag. Щоб переконатись в цьому, поверхні зразків були спочатку просто акуратно протерті. І дійсно, з поверхні зразка, відпаленого у вакуумі, темний “наліт” легко видалявся, тоді як зразок, відпалений у повітрі, залишився незмінним. Щоб переконатись, чи МНЧ Ag знаходяться у всьому об'ємі відпаленого в повітрі зразка, з його обох поверхонь було зішліфовано по ~ 1 мкм і знову відполіровано. І, як показує записаний наново спектр поглинання (рис. 4, а, крива 2), після видалення 2 мкм з поверхонь зразка, інтенсивність смуги поглинання з

максимумом близько 3,0 еВ, пов'язаної з МНЧ Ag, стає дуже слабкою. Збільшення зішліфованої товщини вже практично не змінює спектра поглинання. Таким чином, можна припустити, що ця залишкова смуга поглинання (рис. 4, а, крива 2) пов'язана плазмонним резонансом на МНЧ Ag в об'ємі скляної матриці.

4. Обговорення результатів

У попередніх наших дослідженнях відпалених у відновлюючій атмосфері стекел $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ [16, 29] було встановлено, що сформовані при цьому МНЧ Ag зосереджуються, в основному, на поверхні, звідки їх досить легко можна механічно видалити. Аналогічні результати отримані при відпалі зразків скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ у вакуумі. Однак при відпалі зразків у повітрі цього скла ситуація зовсім інша. Виявилось, що МНЧ Ag на поверхні цих зразків практично відсутні, а цілком зосереджені в тонкому приповерхневому шарі, який ми назвали інтерфейсним шаром. І усунути їх простим механічним протиранням поверхні неможливо, бо для цього необхідно зішліфувувати весь інтерфейсний шар.

Важливими питаннями, які закономірно виникають при аналізі отриманих результатів є: 1) механізм формування МНЧ Ag; 2) розмір сформованих МНЧ Ag і товщин активного інтерфейсного шару з МНЧ Ag; 3) вплив інтерфейсного шару з МНЧ Ag на нелінійні властивості, зокрема, на нелінійний показник заломлення n_2 скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ з МНЧ Ag.

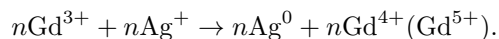
4.1. Механізм формування МНЧ Ag

Проведені дослідження, зокрема, шляхом механічного шліфування поверхонь зразків, дозволили зробити висновок: 1) МНЧ Ag, сформовані відпалом стекел $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ у вакуумі, зосереджені частково на поверхні (більша частина), а частково у тонкому приповерхневому шарі; 2) сформовані ж МНЧ Ag відпалом стекел $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ у повітрі зосереджені фактично повністю у тонкому приповерхневому шарі. Таким чином, ми можемо заявляти про утворення на поверхні скляного зразка так званої тонкої інтерфейсної області з МНЧ Ag.

Формування МНЧ Ag на поверхні зразків скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$, при відпалі у вакуумі, відбувається, в основному, шляхом відновлення йонів срі-

бла біля поверхні за процесом, який можна записати у вигляді $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 \uparrow + 2\text{Ag}^0$, як це спостерігалось для стекел $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ [29]. Цей процес стає можливим за підвищеної температури завдяки виходу у вакуум атомів кисню з поверхні зразка скла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$, де їх поглинає геттер. Позаяк завдяки цьому процесу концентрація Ag^+ біля поверхні зменшується, то відбувається процес дифузії цих йонів з об'єму зразка до поверхні.

Формування інтерфейсної області з МНЧ Ag при відпалі стекел $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ у повітрі відбувається за зовсім іншим сценарієм, бо наявний O_2 в повітрі перешкоджає виходу атомів кисню з поверхні зразка у вакуум, де його поглинає геттер. 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, оскільки ми додаємо до скла Gd_2O_3 , то це передбачає, в нашому склі повинні переважати йони Gd^{3+} . Однак, виявляється, що для Gd встановлено існування нестійких перекисних похідних сполук з валентністю 4^+ (Gd^{5+}) і 5^+ (Gd^{5+}), наприклад, $\text{Gd}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Gd}_2\text{O}_5 \times 2\text{H}_2\text{O}$ [34]. Тобто, в певних умовах гадоліній може змінювати свою валентність. І, очевидно, такі умови реалізуються в структурі нашого скла $97,0\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-1,0\text{Gd}_2\text{O}_3-2,0\text{Ag}_2\text{O}$, завдяки чому йони Gd^{3+} виступають в ньому як відновлювачі. Цей процес відновлення за підвищеної температури можна представити так:



Нейтральні атоми Ag^0 , які досить легко можуть мігрувати по каркасній структурі боратного скла, мають можливість об'єднуватись в кластери з наступним формуванням МНЧ Ag на цих зародках. Зародки, у свою чергу, найімовірніше ефективно можуть утворюватись біля структурних дефектів скляної матриці. Зрозуміло, що структурних дефектів в об'ємі скла набагато менше, ніж біля поверхні. 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. Тому кількість зародків МНЧ Ag на поверхневих дефектах має переважаючий характер.

Це якраз підтверджують результати наших досліджень плазмонних спектрів для відпаленого в повітрі зразка скла (рис. 4, а, спектр 1) і записано на тому самому зразку з пропліфонованими обома його поверхнями, щоб зняти інтерфейсні шари (рис. 4, а, спектр 2). Оскільки інтенсивність плазмонної смуги безперечно залежить від концентрації МНЧ Ag, то рис. 4, а однозначно свідчить про величезну різницю в концентраціях МНЧ Ag в приповерхневому шарі та в об'ємі зразка, відпаленого в повітрі скла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$.

Отже, зафіксований факт утворення інтерфейсного шару в зразках нашого скла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ під час відпалу в повітрі пояснюється так: невеликій частині нейтральних атомів Ag^0 , які утворюються в об'ємі зразка внаслідок відновлення з участю йонів гадолінію, вдається об'єднатися в кластери на об'ємних дефектах, тоді як більшість їх мігрує до поверхні, де цей процес відбувається набагато інтенсивніше. А формування МНЧ Ag тут відбувається шляхом додавання одиночних атомів Ag^0 до зародку. Отже, запропонований нами метод росту МНЧ Ag в приповерхневому шарі скла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$, під час відпалу на повітрі належить до класу методів “знизу–вгору” (“bottom-up”). При відпалі ж у вакуумі процес утворення нейтральних атомів Ag^0 на поверхні суттєво переважає процес відновлення з участю йонів гадолінію в об'ємі, тому утворення зародків і формування МНЧ Ag відбувається активніше на самій поверхні зразка.

4.2. Розрахунок радіусів МНЧ Ag

Те, що плазмонні смуги поглинання для відпалених зразків скла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ чітко розкладаються на дві складові, свідчить про деяку невизначеність зі сформованими в них МНЧ Ag. Бо

Таблиця 1. Розрахунок радіусів МНЧ Ag за півшириною плазмонних смуг відпаленого скла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$

Атмосфера відпалу	$\varepsilon_{\text{макс}}$, еВ	$\Delta\varepsilon$, еВ	$\Delta\omega$, 10^{15}с^{-1}	R , нм
Вакуум	смуга 1	3,1	1,0	0,9
	смуга 2	2,2	0,65	1,5
Повітря	3,0	0,65	1,0	1,4

відомо [12], що сферичні МНЧ 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 МНЧ Ag може визначатись також іншими факторами, зокрема, відхиленням форми МНЧ Ag від сферичної, мультипольними ефектами (коли $R > 20$ нм) або електромагнітною взаємодією між наночастинками (коли відстань між ними < 10 нм). В нашому випадку найімовірніше, все-таки, дві плазмонні смуги поглинання свідчать про те, що ми маємо справу з МНЧ Ag двох різних радіусів.

За півшириною плазмонних смуг поглинання можна оцінити радіус R МНЧ Ag [35]:

$$R = \frac{V_F}{\Delta\omega}, \quad (5)$$

де V_F – швидкість Фермі, $\Delta\omega$ – півширина смуги плазмонного поглинання. Для металічного Ag швидкість Фермі $V_F = 1,39 \cdot 10^6$ м/с [36]. Розраховані радіуси R наночастинок Ag у наших відпалених у вакуумі і повітрі склах $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ наведені в табл. 1.

Як видно з табл. 1, МНЧ Ag у нашому боратному склі мають досить малі розміри. І це, звичайно, за умови, що застосований нами метод розрахунку радіусів МНЧ Ag достатньо коректний. Але розраховані нами за півшириною плазмонних смуг радіуси добре корелюють з радіусами (2,8–6,0 нм), отриманими для МНЧ Ag в різних склах іншими авторами [30, 37, 38]. Однак, наші попередні АСМ дослідження МНЧ Ag, сформованих відпалом у відновлювальній атмосфері H_2 [16] чи вакуумі [29] на поверхні скла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Ag}$, показали, що R знаходиться в межах від 7 до 25 нм, з максимумом близько 15 нм. Така розбіжність в розмірах МНЧ Ag, отриманими різними методами для стекол $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ і $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ може бути пояснена тим, що різні методики визначення радіусів можуть давати дещо відмінні результати, зокрема, що методом АСМ ми не змогли зафіксувати наявність МНЧ Ag розміром < 7 нм.

4.3. Нелінійні властивості скла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ з МНЧ Ag

Оскільки розміри наночастинок срібла є набагато меншими від довжини хвилі лазерного випро-

мінювання, то скло $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ з МНЧ Ag можна розглядати як гомогенний композитний матеріал, що описується деякими ефективними параметрами. Якщо для такого середовища використати стандартну дворівневу схему, то вираз для нелінійного показника заломлення n_2 із співвідношення (1) матиме такий вигляд [39]:

$$n_2(\omega_i) = -2\pi N \frac{|\mu_{i0}|^4}{n_0 \hbar (\omega_{i0} - \omega)^3}, \quad (6)$$

де N – концентрація активних центрів нелінійного збудження, індекс i визначає одно- або двофотонний процес збудження, μ_{i0} – дипольний момент переходу на частотах ω_{i0} . Параметри ω_{i0} та ω описують, відповідно, частоти лазерного випромінювання та осциляторів, які формують нелінійний відгук.

Як видно з наведеного співвідношення (6), знак нелінійного показника n_2 не залежить від N та μ_{i0} , і визначається тільки знаком величини $\Delta = \omega_{i0} - \omega$, яка описує відхилення частоти осциляторів від резонансу. Оскільки дійсна частина комплексної сприйнятливості третього порядку $\chi^{(3)}$ є лінійно пропорційною до n_2 [39], то співвідношення, яке визначає знак нелінійності композитного середовища, запишеться у вигляді:

$$\text{Re}\chi^{(3)} \sim (\omega_{i0} - \omega). \quad (7)$$

У нашому випадку частота лазерного випромінювання, що використовується у роботі, становить $\omega_{i0} = 18796 \text{ см}^{-1}$, або $2,33 \text{ eV}$ ($\lambda = 532 \text{ нм}$). Тому у формуванні від'ємного значення n_2 невідпалених стекол $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ і нелегованого $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ (рис. 2, а і в) повинні брати участь осцилятори з частотами $\omega < \omega_{i0}$. Як видно на спектрах пропускання стекол $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ і нелегованого $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ (рис. 1) в області $\sim 4000 \text{ см}^{-1}$ ($2,5\text{--}3,0 \text{ мкм}$) існує інтенсивна широка смуга поглинання з максимумом близько $2,8 \text{ мкм}$. Тому цілком реально припустити, що саме осцилятори, які спричиняють поглинання наших стекол в цій області формують від'ємний нелінійний відгук. Це може пояснити і той зафіксований факт, що домішка Gd в невідпалених склах $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd}$ і $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ приводить до деякого зменшення інтенсивності смуги $2,8 \text{ мкм}$.

Після відпалу у вакуумі чи на повітрі, в об'ємі і біля поверхні зразків скла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ формуються МНЧ Ag. Як видно з рис. 3, максимуми

складових смуг поверхневого плазмонного резонансу для відпалених у вакуумі стекол з МНЧ Ag розміщені по різні боки робочої частоти лазера ω_{i0} : одна смуга $400,4 \text{ нм}$ ($3,1 \text{ eV}$), тобто, з частотою $\omega > \omega_{i0}$, і друга смуга $564,2 \text{ нм}$ ($2,2 \text{ eV}$), тобто з частотою $\omega < \omega_{i0}$. Як видно з виразу (7), плазмонні смуги з $\omega > \omega_{i0}$ мають давати додатний внесок у значення нелінійного показника заломлення n_2 , тоді як смуги з $\omega < \omega_{i0}$ – у від'ємний. А це означає, що в наших відпалених у вакуумі склах плазмонна смуга $400,4 \text{ нм}$ вносить додатний внесок в n_2 , тоді як плазмонна смуга $564,2 \text{ нм}$ дає від'ємний внесок в n_2 . Отже, остаточно величина і знак нелінійного показника заломлення n_2 , спричиненого МНЧ Ag у відпаленому у вакуумі склі $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$, буде визначатись співвідношенням цих внесків.

Для зразка, відпаленого у повітрі, домінуючою є одна смуга $413,7 \text{ нм}$ ($3,0 \text{ eV}$), тобто з частотою $\omega > \omega_{i0}$, яка вносить відповідно суттєвий додатний внесок в значення нелінійного показника заломлення n_2 . Згадана вище дуже слабенька смуга $539,6 \text{ нм}$ ($2,3 \text{ eV}$), яка за частотою незначно перевищує ω_{i0} , очевидно, не дає ніякого відчутного від'ємного внеску в n_2 . І це може бути зафіксоване експериментально.

Внесок нелінійного показника заломлення n_2 в загальний коефіцієнт заломлення n , представлений виразом (1), для відпалених у вакуумі і у повітрі стекол $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ можна розрахувати, використовуючи спектри нормалізованого пропускання, отримані з експериментальних Z-scan спектрів (рис. 3, б і 4, б), та використовуючи наведені вище співвідношення (2)–(4). Незважаючи на відсутність плазмонних смуг поглинання (рис. 2), були проведені розрахунки значень n_2 нелегованого $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ і легованих $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd}$, $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ і $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ стекол без МНЧ Ag, щоб оцінити внески самої матриці в n_2 відпалених стекол $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ з МНЧ Ag. Оскільки в зразках невідпалених стекол без МНЧ Ag розподіл домішки можна вважати однорідним і внесок в n_2 визначається нелінійними властивостями цілої матриці, то для розрахунків L_{eff} і, відповідно, n_2 , враховували всю їхню товщину. Результати таких розрахунків зібрані в підсумковій табл. 2. Як видно з табл. 2, нелеговане скло $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ і леговане сріблом $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Ag}$ (без відпалу) мають від'ємні значення n_2 на рівні від $-1,44 \cdot 10^{-9}$ до $-3,8 \cdot 10^{-9}$, тоді як леговані $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd}$ і $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ мають

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

Зразки	L , см	α , см ⁻¹	L_{eff} , см	$\Delta\Phi_0$	ΔT_Z	n_2 , см/Вт
Li ₂ B ₄ O ₇	0,11	0,68	2,42	-4,282	-1,70	-1,4 · 10 ⁻⁹
Li ₂ B ₄ O ₇ :Gd	0,2	1,525	0,175	0,369	0,147	1,2 · 10 ⁻⁹
Li ₂ B ₄ O ₇ :Ag	0,12	0,4	0,48	-2,26	-0,90	-3,8 · 10 ⁻⁹
Li ₂ B ₄ O ₇ :Gd,Ag, невідпалене	0,074	4,12	0,0648	1,445	0,575	1,5 · 10 ⁻⁸
Li ₂ B ₄ O ₇ :Gd,Ag, відпалене у вакуумі	0,074	15,11	2* $L_1 = 2,0 \cdot 10^{-4}$ 2* $L_2 = 1,0 \cdot 10^{-5}$	1,173 1,173	0,467 0,467	3,2 · 10 ⁻⁶ 6,4 · 10 ⁻⁵
Li ₂ B ₄ O ₇ :Gd,Ag, відпалене на повітрі	0,074	2,79	2* $L_1 = 2,0 \cdot 10^{-4}$ 2* $L_2 = 1,0 \cdot 10^{-5}$	2,81 2,81	1,118 1,118	7,6 · 10 ⁻⁶ 1,1 · 10 ⁻⁴

П р и м і т к а. 2* L_i – сумарні товщини двох поверхонь активних (інтерфейсних) шарів з наночастинками Ag (L_{eff}) кожного із зразків відпалених стекел Li₂B₄O₇:Gd,Ag.

додатні значення n_2 на рівні 1,15 · 10⁻⁹ і 1,49 · 10⁻⁸, відповідно. Отже, сама скляна матриця без МНЧ Ag, як легувана, так і нелегована, робить свій внесок у нелінійний показник заломлення n_2 на рівні 10⁻⁹–10⁻⁸ см/Вт.

Для того ж, щоб розрахувати нелінійний показник заломлення n_2 зразків скла Li₂B₄O₇:Gd,Ag із сформованими відпалами МНЧ Ag, необхідно оцінити товщину активного (інтерфейсного) шару заповненого цими наночастинками. Адже, в нашій попередній роботі з формування відпалом МНЧ Ag в склі Li₂B₄O₇:Ag [29], вже було однозначно встановлено, що МНЧ Ag формуються в приповерхневому шарі. Про існування таких активних шарів повідомляється також в інших роботах. Так, автори роботи [40] пишуть, що відпалом у вологій атмосфері лужно-силікатного скла з добавками, в якому йонним обміном вводились йони Ag⁺ на глибину до 20 мкм, формувалася активний шар з МНЧ Ag товщиною 1 мкм. А автори роботи [38] повідомили про шар МНЧ 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 [37] оцінили товщину активного шару з МНЧ Ag, отриманого відпалом легovanого AgNO₃ натрій-свинцево-германатного скла, всього в 50 нм. Можливим поясненням таких розбіжностей в оцінці товщини активного шару з МНЧ Ag в різних склах може бути утворення так званих Liesegang-подібних шарів з МНЧ Ag товщиною, що не перевищує 100 нм, які експериментально виявили автори роботи [41] і теоретично обґрунтували автори роботи [42]. Врахувавши той факт, що після зі-

шліфування по 1 мкм з кожної поверхні відпаленого на повітрі зразка Li₂B₄O₇:Gd,Ag, ми повністю видалили активний шар, а також врахувавши результати згаданих вище авторів, ми вирішили провести розрахунки нелінійного показника заломлення n_2 для двох значень товщини * L_i інтерфейсного шару з МНЧ Ag: 1) * $L_1 = 1,0$ мкм; 2) * $L_1 = 50$ нм. Результати цих розрахунків, разом з розрахованими значеннями n_2 для невідпалених стекел – нелегованого Li₂B₄O₇ і легovanого Li₂B₄O₇:Gd, Li₂B₄O₇:Ag і Li₂B₄O₇:Gd,Ag наведені в табл. 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 2* L_i інтерфейсного шару з МНЧ Ag не є цілком коректними. Однак, за порядком величини, отримані значення n_2 , спричинені активними шарами з МНЧ Ag, можна вважати досить надійними.

Отже, як видно з табл.2, після відпалів зразків скла Li₂B₄O₇:Gd,Ag у вакуумі чи на повітрі, з утворенням інтерфейсного шару “Li₂B₄O₇:AgМНЧ”, нелінійні властивості зразків відчутно змінюються. Зокрема, нелінійний показник заломлення n_2 залишається додатним, як і у невідпаленому зразку Li₂B₄O₇:Gd,Ag, але величина його зростає принаймні на 2–4 порядки. Таким чином, можна зробити висновок, що плазмонний резонанс у сформованих на поверхні боратного скла Li₂B₄O₇:Gd,Ag відпалом у вакуумі чи повітрі тонких приповерхневих інтерфейсних шарах “Li₂B₄O₇: AgМНЧ” значно підвищує нелінійні властивості.

5. Висновки

Методом стоплювання попередньо синтезованої сполуки $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ з добавками Gd_2O_3 і AgNO_3 в Al_2O_3 тиглі за температури 1270 К в атмосфері повітря було виготовлено скло складу $97,0\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7-1,0\text{Gd}_2\text{O}_3-2,0\text{Ag}_2\text{O}$ (скорочено $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$). Відпалом за температури 710 ± 5 К впродовж 1 год в атмосфері повітря або у вакуумі ($<10^{-4}$ мм рт. ст. з титановим геттером) в зразках цього скла були сформовані МНЧ Ag.

Запропоновано, що формування МНЧ Ag в склах $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ відбувається методом “знизу–вгору” двома варіантами: 1) при відпалі у вакуумі процес міграції “знизу–вгору” відбувається, в основному, йонами Ag^+ , а процес утворення нейтральних атомів Ag^0 відбувається завдяки виходу атомів кисню у вакуум. Утворення зародків і формування МНЧ Ag в цьому варіанті відбувається вже на самій поверхні зразка; 2) при відпалі у повітрі процес утворення Ag^0 відбувається в об’ємі скла завдяки зміні валентності йонів Gd^{3+} , які виступають відновлювачами, з подальшою міграцією вже нейтральних атомів срібла до поверхні. Утворенням зародків і формуванням МНЧ Ag в цьому варіанті відбувається в приповерхневому шарі з утворенням інтерфейсного шару з МНЧ Ag.

Отримані результати дозволяють зробити висновки, що 1-й варіант формування МНЧ Ag в склах $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ відпалом у вакуумі є набагато інтенсивнішим і не потребує наявності відновлюючих йонів, на відміну від 2-го варіанта з відпалом в атмосфері повітря. Визначальну роль в утворенні зародків МНЧ Ag за підвищених температур в склах $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ відіграють структурні дефекти, особливо їхня концентрація.

В спектрах поглинання відпалених у вакуумі і на повітрі зразків скла $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ (різниць екстинцій до і після відпалу) виявлені інтенсивні плазмонні смуги поглинання з максимумами 400,4 і 564,2 нм та 413,7 нм, відповідно. Розрахунок за півшириною плазмонних смуг показав, що радіуси сформованих на поверхні та в приповерхневому (названому інтерфейсним) шарі МНЧ Ag знаходяться в межах 1,0–1,5 нм.

Із спектрів нормалізованого пропускання і спектрів поглинання розраховані внески нелінійного показника заломлення n_2 в загальний показник заломлення n . Знайдено, що нелінійний показник за-

ломлення n_2 , пов’язаний з плазмонами в МНЧ Ag, є додатним і зростає, принаймні, на 2–4 порядки, в порівнянні з матрицею $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7:\text{Gd,Ag}$ без наночастинок.

1. V.M. Shalaev, Phys. Rep. **272**, 61 (1996).
2. V.A. Markel and V.M. Shalaev, Phys. Rev. B **53**, 2425 (1996).
3. V.A. Markel and V.M. Shalaev, Phys. Rev. B **53**, 2437 (1996).
4. L.A. Blanco and F.J. Garcia de Abajo, J. Quant. Spectr. Rad. Transf. **89**, 37 (2004).
5. M. Moskovits, Rev. Mod. Phys. **57**, 783 (1985).
6. M.I. Stockman, V.M. Shalaev, M. Moskovits *et al.*, Phys. Rev. B **46**, 2821 (1992).
7. S.V. Karpov, V.S. Gerasimov, I.L. Isaev *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 2545 (2005).
8. H. Inouye, K. Tanaka, I. Tanahashi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 5132 (2000).
9. Y.-P. Sun, J.E. Riggs, H.W. Rollins *et al.*, J. Phys. Chem. B **103**, 77 (1999).
10. J. Staromlynska, J. McKay, and P. Wilson, J. Appl. Phys. **88**, 1726 (2000).
11. K. Wundke, S. Pötting, J. Auxier *et al.*, Appl. Phys. Lett. **76**, 10 (2000).
12. M.A. Garcia, J. Phys. D: Appl. Phys. **44**, 283001 (2011).
13. A.B. Редьков, ФТТ **54**, 1758 (2012).
14. П.А. Образцов, А.В. Нащекин, Н.В. Никоноров и др., ФТТ **55**, 1180 (2013).
15. Ed D.P. Perez, *Silver nanoparticles* (In-Tech, Vukovar, Croatia, 2010).
16. I.M. Bolesta, O.O. Kushnir, I.I. Kolych *et al.*, Adv. Sci. Eng. Med. **6**, 326 (2014).
17. W. Soppe, F. Aldenkamp, and H.W. Hartog, J. Non-Cryst. Sol. **91**, 351 (1987).
18. Y. Ebata, H. Suzuki, S. Matsumura *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **22**, 160 (1983).
19. S. Fan, G. Chen, W. Wang *et al.*, J. Cryst. Growth **99**, 811 (1997).
20. B. Padlyak, W. Ryba-Romanowski, R. Lisiecki *et al.*, J. Non-Cryst. Sol. **356**, 2033 (2010).
21. B.V. Padlyak, N.A. Sergeev, M. Olczewski *et al.*, Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B **55**, 25 (2014).
22. R.E. Youngman and J.W. Zwanziger, J. Non-Cryst. Sol. **168**, 293 (1994).
23. R.E. Youngman, S.T. Haubrich, J.W. Zwanziger *et al.*, Science **269**, 1416 (1995).
24. V.T. Adamiv, Ya.V. Burak, I.S. Girnyk *et al.*, Functional Materials **20**, 52 (2013).
25. V.T. Adamiv, Ya.V. Burak, I.S. Girnyk *et al.*, Functional Materials **4**, 415 (1997).
26. K. Terashima, S.-H. Kim and T. Yoko, J. Ceram. Soc. **76**, 1601 (1995).
27. Ch. Chen, Y. Wu and R. Li, Intern. Rev. in Physical Chemistry **8**, 65 (1989).

28. M. Abdel-Baki, F.A. Abdel-Wahab and F. El-Diasty, *J. Appl. Phys.* **111**, 073506 (2012).
29. V.T. Adamiv, I.M. Bolesta, Ya.V. Burak *et al.*, *Physica B: Physics of Condensed Matter C* **449**, 31 (2014).
30. Q. Jiao, D. Zhou and X. Xu, *Mat. Res. Bull.* **51**, 315 (2014).
31. M. Sheik-Bahae, A.A. Said and E.W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **14**, 955 (1989).
32. M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei *et al.*, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-26**, 760 (1990).
33. S.A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, New York, 2007).
34. Б.В. Некрасов, *Основы общей химии* (Химия, Москва, 1969).
35. G.M. Arnold, *J. Appl. Phys.* **46**, 4466 (1975).
36. U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters* (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
37. J. M. Fernández Navarro, J. Toudert, Y. Rodríguez-Lazcano *et al.*, *Appl. Phys. B* **113**, 205 (2013).
38. I.S. Sinev, M. Petrov, A.K. Samasev *et al.*, *Nanoscale Research Letters* **8**, 260 (2013).
39. J.F. Reintjes, *Nonlinear optical processes in liquids and gases* (Academic Press, Orlando, 1984).
40. Yu. Kaganovski, E. Mogilko, A.A. Lipovskii *et al.*, *J. Physics: Conference Serie* **61**, 508 (2007).
41. C. Mohr, M. Dubiel and H. Hofmeister, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 525 (2001).
42. A.V. Redkov, V.V. Zhurina and A.A. Lipovskii, *J. Non-Cryst. Sol.* **376**, 152 (2013).

Одержано 18.06.14

В.Т. Адамив, І.М. Болеста,
Я.В. Бурак, Р.В. Гамерник, Р.М. Дутка,
І.Д. Карбовник, М.В. Перив, І.М. Теслюк

ФОРМИРОВАНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Ag В БОРАТНОМ СТЕКЛЕ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$

Резюме

Сообщается о формировании металлических наночастиц Ag (МНЧ Ag) в приповерхностном слое стекол $97,0\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-}1,0\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}2,0\text{Ag}_2\text{O}$ ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Gd,Ag}$) путем отжига в атмосфере воздуха или вакууме. Предложен механизм формирования МНЧ Ag методом “снизу–вверх”. Сде-

лан вывод, что отжиг в вакууме не требует присутствия ионов-восстановителей, тогда как образование МНЧ Ag в этом стекле отжигом на воздухе невозможен без них. Определяющую роль в образовании зародышей МНЧ Ag играют структурные дефекты. В спектрах поглощения образцов стекла с МНЧ Ag выявлены интенсивные плазмонные полосы поглощения с максимумами 400,4, 564,2 нм и 413,7 нм, соответственно. Найденные за полушириной плазмонных полос радиусы МНЧ Ag находятся в границах 1,0–1,5 нм. Со спектров нормализованного пропускания и поглощения показано, что нелинейный показатель преломления n_2 , индуцированный плазмонами в МНЧ Ag, положителен и возрастает на 2–4 порядка, по сравнению с матрицей $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Gd,Ag}$.

V.T. Adamiv, I.M. Bolesta,
Ya.V. Burak, R.V. Gamernyik, R.M. Dutka,
I.D. Karbovnyk, M.V. Periv, I.M. Teslyuk

FORMATION AND OPTICAL PROPERTIES OF SILVER NANOPARTICLES IN $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$ BORATE GLASS

S u m m a r y

The formation of metallic (silver) nanoparticles (AgNPs) in the near-surface layer of $97,0\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-}1,0\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}2,0\text{Ag}_2\text{O}$ ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Gd,Ag}$) glass at the annealing in vacuum or in air has been reported. The “bottom-up” mechanism of nanoparticle formation is suggested. A conclusion is drawn that the annealing in vacuum does not necessarily require the presence of reducing ions, whereas the formation of nanoparticles at the annealing in air is impossible without reducing agents. Structural defects play a crucial role in the AgNPs nucleation process. The intense plasmon absorption bands peaked at 400.4, 564.2, and 413.7 nm are observed in the absorption spectra of glasses enriched with AgNPs. The average radius of nanoparticles is calculated from the half-width of plasmon bands and falls within the interval of 1.0–1.5 nm. The nonlinear refractive index n_2 related to plasmons in AgNPs is calculated from the normalized transmission and absorption spectra, is positive, and increases approximately 2–4 times as compared to that of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Gd,Ag}$ matrix.