

## Насыщающийся поглотитель на основе серебряных наночастиц для лазеров с пассивной синхронизацией мод

Д.А.Глубоков, В.В.Сычев, А.С.Михайлов, А.Е.Корольков,  
Д.А.Чубич, Б.И.Шапиро, А.Г.Витухновский

*Исследован насыщающийся поглотитель на основе стабилизированных серебряных плоских (табулярных) нанокристаллов, являющийся перспективным для пикосекундных лазерных систем диапазона 650–900 нм. Исследуемый материал имеет время релаксации плазмонного возбуждения около 2 пс, а просветление при интенсивности излучения накачки 10 МВт/см<sup>2</sup> составляет 1.6%, что достаточно для его применения для пассивной синхронизации мод.*

**Ключевые слова:** насыщающийся поглотитель, пассивная синхронизация мод, серебряные наночастицы, метод «возбуждение – зондирование», нелинейное поглощение.

В последние годы растет интерес к лазерам с пассивной синхронизацией мод, находящим широкое применение в оптической связи, медицине, обработке материалов и фундаментальных исследованиях [1]. Такие лазеры выгодно образом выделяются своей компактностью, относительной простотой конструкции и более низкой ценой по сравнению с лазерами с активной синхронизацией мод. Ключевым элементом лазеров с пассивной синхронизацией мод является насыщающийся поглотитель. Его материал должен обладать следующими оптическими свойствами: большим коэффициентом поглощения при малых интенсивностях оптического излучения, малым коэффициентом поглощения при больших интенсивностях, малым временем релаксации просветленного состояния. Такими свойствами обладают, например, полупроводниковые зеркала с нелинейным отражением (SESAM) [2]. Однако их применение в лазерных системах не столь удобно и дешево, как применение насыщающихся поглотителей на основе наночастиц серебра, предлагаемых нами. Плазмонные насыщающиеся поглотители могут быть изготовлены в виде органических пленок с распределенными по объему наночастицами заданной формы и размера, помещенными в матрицу фотографического желатина, а также созданы с помощью метода прямой лазерной фотолитографии. Учитывая перспективность изготовления наноструктур на основе серебра на сколах оптических волокон методами STED-нанолитографии

(двулучевой прямой лазерной литографии с применением люминесцентных фотоинициаторов), актуальным является исследование таких материалов для их использования в волоконных лазерных системах [3, 4].

Исследовался насыщающийся поглотитель из материала на основе плоских нанокристаллов серебра, помещенных в матрицу из фотографического желатина. Данный материал обладает высокой устойчивостью к лазерному излучению, является оптически прозрачным и исключительно химически стабильным, что важно для пассивации полигональных наночастиц серебра и что обеспечивает возможность его эффективного применения в лазерной технике.

В работе использовался многостадийный метод синтеза, который заключается в последовательном введении азотнокислого серебра и восстановителей – гидрохинона и Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> – в щелочной водный раствор желатина при повышенной температуре. Для синтеза применяли AgNO<sub>3</sub> квалификации «хч», а также щелочной раствор желатина фотографического качества. Для приготовления водных растворов золь серебра использовалась двукратно дистиллированная вода. Синтез суспензии проводился в термостатированном реакторном стакане из нержавеющей стали емкостью 500 мл. Реакционная смесь перемешивалась механической мешалкой с регулируемым числом оборотов. Общее время синтеза составляло 26 мин. После синтеза суспензию помещали в холодильник для образования студня, который затем измельчали и многократно промывали охлажденной дистиллированной водой. По окончании промывания суспензию расплавляли при 43–45 °С, добавляли 50%-ный раствор фенола в количестве 1.0 мл и хранили в холодильнике. Для изготовления окрашенных желатиновых слоев суспензию наночастиц разбавляли водой в 70 раз и поливали на стекло из расчета 5 мл суспензии на 100 см<sup>2</sup>. Массовая доля серебра в растворе, используемом для изготовления пленок желатина с внедренными наночастицами, составляла 0.23 г/л.

Для анализа формы и определения размеров полученных серебряных наночастиц были проведены исследования их морфологии методом электронной просвечивающей микроскопии с использованием микроскопа LEO 912 AB Omega, а также методом электронной сканирующей

Д.А.Глубоков, А.Е.Корольков, Д.А.Чубич. Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141700 Долгопрудный, Институтский пер., 9; Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, ГСП-1, Ленинский просп., 53; e-mail: daglubokov@gmail.com, wm.nn.gp@gmail.com, chubich@sci.lebedev.ru

В.В.Сычев, А.Г.Витухновский. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, ГСП-1, Ленинский просп., 53; e-mail: vladivas@list.ru, alexei@sci.lebedev.ru

А.С.Михайлов, Б.И.Шапиро. Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Россия, 119571 Москва, просп. Вернадского, 86; e-mail: m5483@yandex.ru, bishapiro@mail.ru

Поступила в редакцию 25 ноября 2013 г., после доработки – 26 декабря 2013 г.

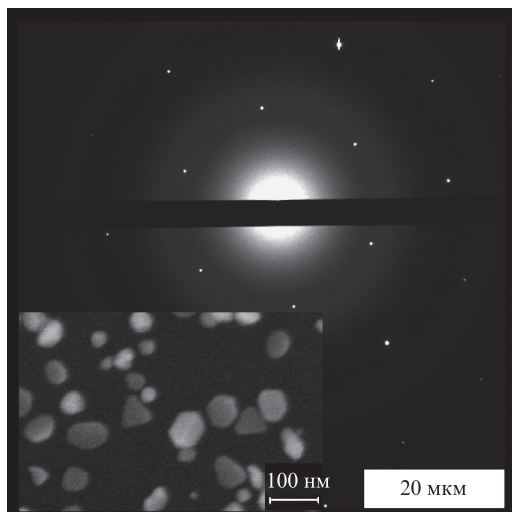


Рис.1. Результат дифрактометрического измерения, подтверждающий монокристалличность наночастиц в образце. На вставке – SEM-изображение наночастиц серебра исследуемого образца.

шей микроскопии с использованием микроскопа NVision 40-38-50. На рис.1 представлено характерное изображение электронной дифракционной картины, подтверждающее монокристалличность наночастиц в образце. Исследование морфологии показало наличие в слое желатина плоских нанокристаллов различной формы. Важным критерием качества синтеза является существенное количество полигональных нанопризм (вставка на рис.1) и отсутствие серебряных наностержней.

Механизм образования и последующего роста полигональных плоских нанокристаллов обеспечивает получение монокристаллических наночастиц серебра, что было подтверждено данными эксперимента по дифракции электронов.

Возможность управления геометрическими размерами и формой синтезируемых серебряных плоских нанокристаллов позволяет получать наночастицы с заданным спектром поглощения и тем самым оптимальным образом подбирать необходимые наночастицы для разных типов волоконных лазеров. Спектр поглощения наночастиц, исследуемых в настоящей работе, приведен на рис.2. Он имеет максимум на длине волны 700 нм и оптическую плотность в максимуме 3.5. Положение максимума поглощения, соответствующего возбуждению локализованных плазмонов в наночастице, существенно образом зависит от ее формы, поэтому широкий максимум поглощения для исследуемого образца обусловлен вкладом серебряных плоских наночастиц различной формы. Ввиду

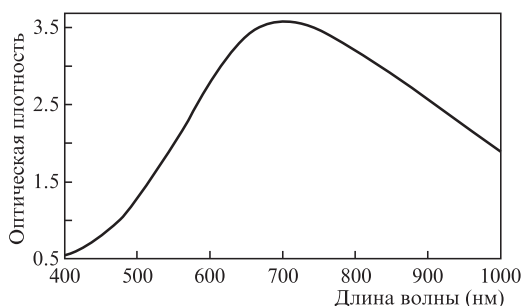


Рис.2. Спектр поглощения исследуемого образца плоских наночастиц серебра, помещенных в матрицу из фотографического желатина.

достаточной ширины спектра поглощения исследуемого образца измерения нелинейного поглощения проводились на длине волны 785 нм, доступной для генерации фемтосекундной лазерной установкой на основе кристалла титан-сапфира. Существенным является то, что поглощение на этой длине волны обусловлено вкладом треугольных плоских наночастиц серебра, в то время как наночастицы другой формы имеют максимумы на более коротких длинах волн и практически не вносят вклад в поглощение на 785 нм.

Время релаксации плазмонного возбуждения в наночастицах серебра было измерено методом «возбуждение–зондирование» при возбуждении на длине волны 392.5 нм и зондировании на длине волны 785 нм. Длина волны возбуждающего излучения влияет не на саму возможность возбуждения плазмонного резонанса и разогрева электронной подсистемы, а лишь на эффективность данного процесса. Длина волны излучения накачки выбрана с учетом того, что мощности накачки на этой длине волны вполне достаточно для создания плазмонного возбужденного состояния в наночастицах при относительно малых (по сравнению с интенсивностью просветления) интенсивностях излучений накачки и зондирования. Полоса межзонного поглощения в серебре, длинноволновая граница которой (310 нм) значительно меньше длины волны излучения накачки, используемого в работе, не оказывает влияния на процесс поглощения в наночастицах. Заметим, что межзонная релаксация возбужденного состояния происходит за характерные времена порядка единиц фемтосекунд [5], что значительно меньше характерных времен исследуемых процессов.

Схема используемой в работе экспериментальной установки приведена на рис.3. В качестве основного источника лазерного излучения использовался фемтосекундный лазерный генератор с непрерывной накачкой излучением лазера Verdi V10 на длине волны 532 нм. Излучение второй гармоники фемтосекундного генератора модулируется акустооптическим модулятором, проходит через автоматизированную оптическую линию задержки с шагом 0.156 мкм, что соответствует временной задержке 0.52 фс, и используется в качестве возбуждающего излучения. Зондирующее излучение, также проходя линию задержки, разделяется для регистрации при помощи балансного фотоприемника на два равных по мощности пучка, один из которых совмещен на исследуемом образце с пучком излучения накачки. Средняя мощность возбуждающего излучения составляла 8 мВт при диаметре пятна на образце 1 мм, мощность излучения в зондирующем канале – 3 мВт при диаметре пятна 0.5 мм, частота повторения импульсов лазера равнялась 74 МГц. Интенсивность возбуждающего излучения в данном случае выбиралась значительно меньшей, чем в эксперименте по исследованию нелинейного поглощения, ввиду необходимости проведения измерения в режиме малых возмущений исследуемого образца. Длительность импульса излучения фемтосекундного лазера на кристалле титан-сапфира составляла не более 100 фс. Частота модуляции возбуждающего импульса акустооптическим модулятором была выбрана из условия минимизации шумов и равнялась 86 кГц. Разностный усиленный сигнал балансного фотоприемника детектировался синхронным детектором SR-830 на частоте модуляции излучения накачки. Релаксация плазмонного возбуждения, проявляющаяся в уменьшении пропускания (рис.4), происходила за характерное

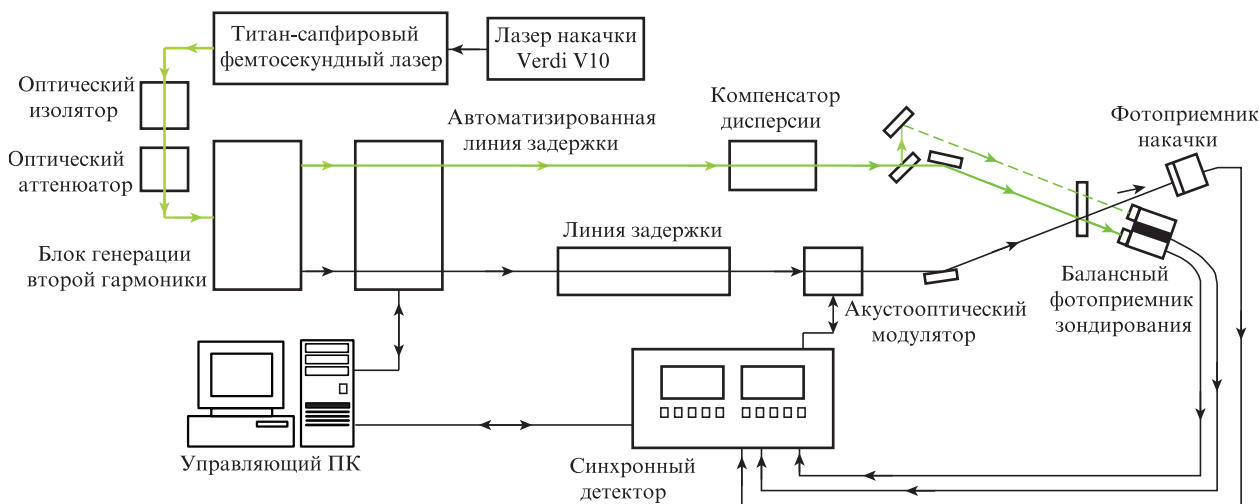


Рис.3. Схема экспериментальной установки для измерения времени жизни плазмонного возбуждения методом «возбуждение–зондирование».

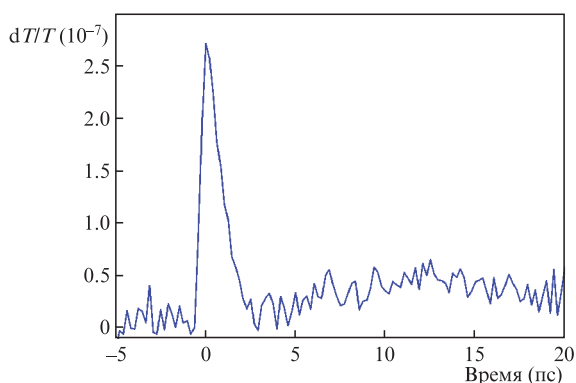
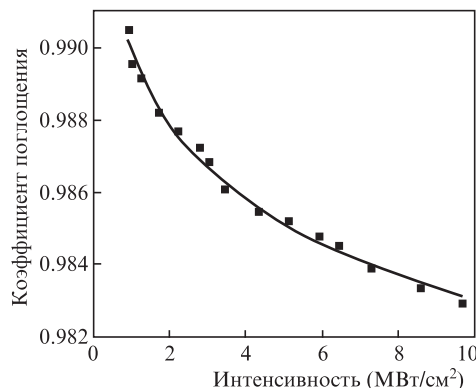
Рис.4. Релаксация плазмонного возбуждения в плоских наночастицах серебра на длине волны 785 нм, измеренная методом «возбуждение–зондирование»;  $T$  – коэффициент пропускания образца.

Рис.5. Зависимость нормированного коэффициента поглощения на длине волны 785 нм от пиковой интенсивности излучения накачки для исследуемых наночастиц серебра в матрице фотографического желатина.

время  $\sim 2$  пс, что позволяет использовать этот материал для генерации пикосекундных импульсов методом пассивной модуляции добротности.

Исследование нелинейного поглощения образца проводилось путем измерения зависимости оптического поглощения от интенсивности излучения титан-сапфирового лазера на длине волны 785 нм. Длительность импульса лазера в данном случае составляла 150 фс. Измерения средней мощности падающего и проходящего излучения проводились калиброванным фотодиодом с точностью  $\pm 1$  мкВт. Кривая нелинейного поглощения, приведенная на рис.5, показывает, что при увеличении интенсивности излучения накачки до  $10 \text{ МВт}/\text{см}^2$  образец просветляется на  $1.6 \pm 0.07\%$ . Это позволяет использовать такой материал в качестве насыщающегося поглотителя для пассивной синхронизации мод в лазерных системах с большой интенсивностью излучения, характерной для волоконных лазеров [6].

Предполагается, что процесс нелинейного поглощения в наночастицах серебра связан с кратковременным разогревом электронной подсистемы в металле наночастиц, приводящим к уширению плазмонного резонанса [7], и последующим смещением длины волны плазмонного резонанса в длинноволновую область [8].

Таким образом, в работе показано, что исследуемые полигональные плоские наночастицы серебра обладают необходимыми свойствами для их использования в ка-

честве нелинейного поглотителя в лазерах с пассивной синхронизацией мод: нелинейным поглощением с просветлением до  $1.6 \pm 0.07\%$  при интенсивности излучения  $10 \text{ МВт}/\text{см}^2$ , временем жизни возбужденного состояния около 2 пс. Возможность синтеза наночастиц с полосами поглощения в разных спектральных диапазонах позволяет использовать этот класс материалов в лазерах с различной длиной волны генерации видимого и ближнего ИК диапазонов.

Работа частично поддержана программой фундаментальных исследований Президиума РАН «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов».

Авторы благодарят В.К.Иванову (ИОНХ им. Курнакова РАН) за проведение электронной микроскопии наночастиц серебра.

1. Haus H.A. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **6**, 1173 (2000).
2. Keller U., Weingarten K.J., Kartner F.X., Kopf D., Braun B., Jung I.D., Fluck R., et al. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **2**, 435 (1996).
3. Wise F.W., Chong A., Renninger W.H. *Laser Photonics Rev.*, **2**, 58 (2008).
4. Kim Ch., Bae S., Kieu Kh., Kim J. *Opt. Express*, **21** (22), 26533 (2013).
5. Baida H., Mongin D., Christofilos D., Bachelier G., Crut A., Maioli P., Del Fatti N., Valleé F. *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 057402 (2011).
6. Kang Zhe, Xu Yang, Zhang Lei, Jia Zhixu, Liu Lai, Zhao Dan, Feng Yan, Qin Guanshi, Qin Weiping. *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 041105 (2013).
7. Doremus R.H. *J. Chem. Phys.*, **40**, 2389 (1964).
8. Elim H.I., Yang Jian, Leea Jim-Yang. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 083107 (2006).