

УДК 533.92:57.083.3

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ,  
ПОЛУЧЕННЫЕ В ПЛАЗМЕННОМ РАЗРЯДЕ  
В ЖИДКОЙ ФАЗЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ  
КАВИТАЦИИ. 3. ОПТИЧЕСКИЕ НЕЛИНЕЙНОСТИ  
КОЛЛОИДОВ НАНОЧАСТИЦ**

И. Н. Феофанов<sup>1</sup>, Н. А. Булычев<sup>1</sup>, М. А. Казарян<sup>1</sup>,  
Л. Л. Чайков<sup>1,2</sup>, И. С. Бурханов<sup>1</sup>, А. С. Аверюшкин<sup>1</sup>, В. И. Красовский<sup>2,3</sup>,  
С. И. Расмагин<sup>3</sup>, Д. А. Задорин<sup>4</sup>, Ч. Чен<sup>5</sup>

*Измерен нелинейный отклик в водных дисперсных системах наночастиц оксидов металлов, полученных акустоплазменным методом, на длине волны 532 нм. В дисперсных системах  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3$  и  $\text{ZnO}$  было обнаружено наведённое поглощение, а в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – просветление. Определены значения действительной и мнимой частей нелинейных восприимчивостей третьего порядка.*

**Ключевые слова:** наночастицы оксидов металлов, оптические нелинейности, z-сканирование, акустоплазменный метод синтеза.

*Введение.* Оксиды металлов широко используются в различных областях науки и техники. Физико-химические свойства наноразмерных частиц этих материалов позволяют рассматривать их как перспективные для применения в электронике, спинтронике, сенсорике. Свойства наночастиц обусловлены не только материалом, типом кристаллической решётки и размерами, но также видом и количеством дефектных состояний в объёме и на поверхности наночастиц, поэтому активно исследуются оптические и химические свойства наночастиц оксидов металлов, полученных различными методами и развиваются новые методы их формирования.

<sup>1</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: chaik@sci.lebedev.ru.

<sup>2</sup> НИЯУ МИФИ, 115409 Россия, Москва, Каширское ш., 31.

<sup>3</sup> ИОФ РАН им. А.М. Прохорова, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38.

<sup>4</sup> Тарусский филиал ИОФ РАН им. А.М. Прохорова, 249100 Россия, г. Таруса, Калужская обл., ул. Энгельса, 6.

<sup>5</sup> Центр исследования генома, Тайбэй, Тайвань.

Наиболее распространённым методом получения наночастиц является коллоидно-химический синтез. Однако наличие микропримесей, неизбежно остающихся в частицах после их синтеза, приводит к тому, что данные экспериментальных исследований таких наноматериалов сильно расходятся в разных публикациях и с результатами теоретических работ.

Лазерная абляция (в вакууме и жидкости) и плазменный (в электрических разрядах) методы синтеза позволяют получать наноразмерные объекты с более стабильными свойствами за счет использования всего двух компонентов: материала и растворителя.

Развитый в последнее время акустоплазменный (в электрических разрядах под действием ультразвука) метод синтеза [1, 2] позволяет получать наночастицы оксидов металлов со специфическими поверхностными свойствами и повышенной коллоидной стабильностью [3]. Целью настоящей работы было исследование нелинейно-оптических свойств таких частиц.

Прямозонный оксид цинка ZnO, различные модификации которого имеют ширину запрещенной зоны от 3.1 до 3.3 эВ, широко используется для создания излучателей и детекторов сине-ультрафиолетового диапазона, элементов электроники высокой мощности и пьезоэлектрических преобразователей. Он обладает низким порогом оптической накачки и энергией связи экситона  $\sim 60$  мэВ. Множество работ было посвящено синтезу, исследованию его механических, химических, тепловых и оптических свойств [4], двухфотонного поглощения, нелинейной рефракции, процессов, индуцированных двухфотонным возбуждением носителей [4–6], что обусловлено использованием двух- и трёхфотонного возбуждения в полупроводниковых квантовых точках для визуализации в медицине и биологии [4].

Одновалентный оксид меди (I) –  $\text{Cu}_2\text{O}$  является непрямозонным полупроводником  $p$ -типа с шириной запрещенной зоны  $E_g = 2.0–2.2$  эВ. В последние годы  $\text{Cu}_2\text{O}$  интенсивно исследуется для применения в преобразователях солнечной энергии в электрическую. Теоретически эффективность этого процесса для  $\text{Cu}_2\text{O}$  составляет 9–11%.  $\text{Cu}_2\text{O}$  считается перспективным материалом для создания ячеек Бозе благодаря высокой энергии связи экситона ( $\sim 150$  мэВ). Кроме того,  $\text{Cu}_2\text{O}$  является фотокатализатором [5], и может быть использован для разложения воды и для борьбы с органическими загрязнениями. Управление шириной запрещенной зоны за счёт размерного эффекта позволяет управлять фотокаталитической активностью в различных диапазонах длин волн.

Наночастицы оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $E_g \sim 2.2$  эВ) активно исследуются благодаря возможности применения в качестве элементов нелинейных оптических схем, оптиче-

ских сенсоров, магнитооптических компонентов запоминающих устройств [7], для биомедицинских применений [8], создания магнитных жидкостей.

Оксид вольфрама (триоксид вольфрама, вольфрамовый ангидрид)  $WO_3$  ( $E_g \sim 2.8$  эВ) [9] широко применяется в промышленности. В последнее время газочувствительные свойства плёнок  $WO_3$  широко используются при создании резистивных и полупроводниковых сенсоров взрывоопасных ( $H_2$ ,  $C_xH_y$ ) и токсичных газов ( $CO$ ,  $NO_2$  и др.) [10, 11].

Влияние ультразвукового воздействия на размеры и устойчивость наночастиц в суспензиях описаны ранее в работах [3, 12–16].

В данной работе приводятся результаты измерения нелинейного поглощения четырёх типов наночастиц оксидов металлов, полученных акустоплазменным методом.

*Эксперимент.* Для измерения нелинейного поглощения и преломления применялась методика  $z$ -сканирования [17, 18], которая заключается в измерении амплитуды и фазы гауссова пучка, проходящего через нелинейный образец. Схема измерений приведена на рис. 1. Использовалось излучение второй гармоники импульсного Nd:YAG лазера ( $\lambda = 532$  нм, энергия фотона 2.3 эВ) с длительностью импульса 7 нс. Частота повторения импульсов составляла 5 Гц. Энергия отдельных импульсов регистрировалась с помощью лазерного измерителя энергии “Ophir”. Использовалась линза с фокусным расстоянием 10 см. Регистрация сигналов производилась кремниевыми фотодиодами ФД-24К. Управление экспериментом и сбор данных производилось при помощи персонального компьютера, контроллера шагового двигателя и восьмиканального АЦП с пиковыми детекторами на входах. Для каждого положения образца на оси  $z$  проводилось усреднение по 20 измерениям. Интенсивность излучения в области фокальной перетяжки линзы составляла  $1.1$  ГВт/см<sup>2</sup>.

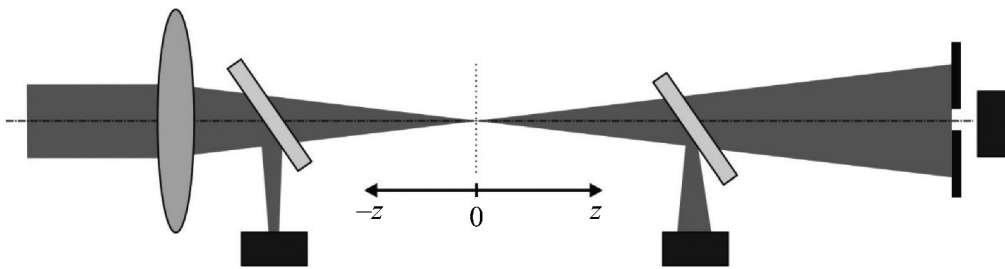


Рис. 1: *Схема установки для z-сканирования. Пояснения в тексте.*

Радиус перетяжки  $w_0$  составлял 18.4 мкм. Остальные параметры, используемые в расчётах, приведены в табл. 1 и 2.

*Экспериментальные образцы.* Экспериментальные образцы представляли собой водные дисперсные системы наночастиц, полученные акустоплазменным методом. Такие коллоидные системы содержат как моночастицы, так и их агрегаты [2, 3]. Поэтому все образцы подвергались центрифугированию в течение 40 мин при 8 тыс. об/мин для устранения крупных фракций.

Средний размер наночастиц определялся из линейных спектров оптического поглощения суспензий по сдвигу края оптического поглощения относительно его положения в объемном материале (табл. 1). При энергии фотона возбуждающего импульса 2.3 эВ в образцах  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{WO}_3$  положение края поглощения делает возможным двухфотонное поглощение, в то время как в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  положение края поглощения соответствует однофотонному переходу, таким образом, можно ожидать просветления образца.

Для расчетов средних радиусов наночастиц из энергетического сдвига использовалось выражение [19]:

$$\Delta E = \hbar^2 \pi^2 / 2R^2 [m_e^{-1} + m_h^{-1}] - 1.786e^2 / \varepsilon R - 0.248E_{Ry}^*, \quad (1)$$

где  $R$  – радиус кластера,  $E_{Ry} = e^4 / 2\varepsilon^2 \hbar^2 (m_e^{-1} + m_h^{-1})$  – эффективная энергия Ридберга. Первый член выражения (1) связан с энергией локализации частицы в потенциальной яме и имеет простую зависимость  $R^{-2}$ , второй член связан с кулоновским потенциалом взаимодействия и имеет зависимость  $R^{-1}$ , третий член – ридберговская энергия.

Ширина запрещённой зоны во всех образцах определялась из зависимости  $(\alpha \hbar \omega)^2$  от  $\hbar \omega$  в соответствии с [20],  $\alpha$  – коэффициент поглощения. В табл. 1 приведены средние размеры наночастиц. Можно видеть, что во всех образцах обнаруживается сдвиг края поглощения в область коротких волн, что указывает на размерное квантование энергии носителей.

Т а б л и ц а 1

*Линейные параметры наночастиц оксидов металлов*

Образец	$\alpha$ , $\text{см}^{-1}$	Положение края поглощения объемного материала $E_g$ , эВ	Положение края поглощения в экспери- ментальных образцах, эВ	Средний радиус частиц $\bar{r}$ , нм
$\text{Cu}_2\text{O}$	0.21	2.0	3.5	8
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.21	2.2	2.7	4.3
$\text{ZnO}$	0.36	3.0	3.5	6
$\text{WO}_3$	0.46	2.8	3.9	6.8

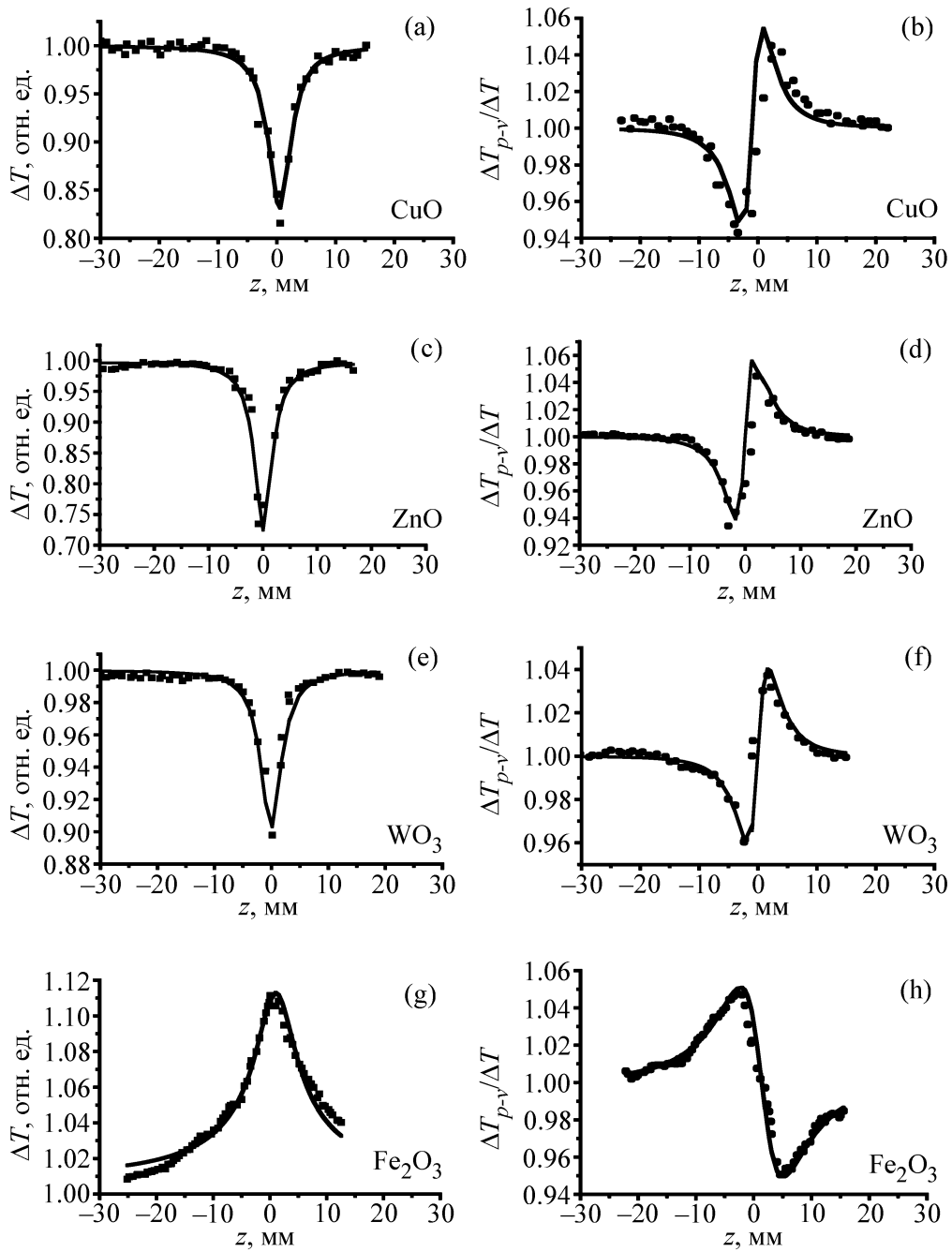


Рис. 2: Зависимости пропускания образца от его положения относительно фокуса линзы в схеме  $z$ -сканирования без апертуры (слева) и отношение пропускания через апертуру к пропусканию без апертуры (справа). Точки – эксперимент, сплошная кривая – результат аппроксимации.

Экспериментальные кривые  $z$ -сканирования приведены на рис. 2. Слева приведено пропускание без апертуры, справа – пропускание с апертурой, нормированное на пропускание без апертуры. Точками показаны результаты измерения, сплошная кривая – результат аппроксимации стандартной моделью процесса двухфотонного поглощения [17].

Коэффициент нелинейного поглощения  $\beta$  получен методом наименьших квадратов с использованием выражения для нормированного пропускания:

$$T(z) = \frac{c}{q_0\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \ln(1 + q_0 e^{-t^2}) dt, \quad (2)$$

где  $q_0(z, r, t) = \beta I_0(t) L_{\text{eff}}$ ,  $L_{\text{eff}} = 1 - \exp(-\alpha l)/\alpha$  – эффективная толщина образца.

Мнимая часть восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}$  связана с  $\beta$  через соотношение:

$$\text{Im}\chi^{(3)} = \frac{n_0^2 \varepsilon_0 c^2 \beta}{\omega}. \quad (3)$$

Значение разности максимума и минимума пропускания через апертуру  $\Delta T_{p-v}$  было получено из аппроксимации результатов  $z$ -сканирования с апертурой методом наименьших квадратов. Нелинейный показатель преломления  $n_2$  определялся из выражения:

$$n_2(esu) = \frac{cn_0}{40\pi^2} \frac{\lambda \Delta T_{p-v}}{0.812(1-S)^{0.25} L_{\text{eff}} I_0}, \quad (4)$$

где  $S$  – доля света, проходящая через апертуру в отсутствие образца, а действительная часть нелинейной восприимчивости определялась из соотношения:  $\text{Re}\chi^{(3)}(esu) = \frac{n_0 n_2(esu)}{3\pi}$ . Результаты вычислений приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

*Нелинейные параметры водных дисперсных систем наночастиц,  
синтезированных акустоплазменным методом*

Образец	$\tau$ , нс	$\beta \times 10^{-9}$ , см/Вт	$\text{Im}\chi^{(3)} \times 10^{-12}$ , СГСЭ	$n_2 \times 10^{-14}$ , см <sup>2</sup> /Вт	$\text{Re}\chi^{(3)} \times 10^{-12}$ , СГСЭ	Погрешность аппроксимации
Cu <sub>2</sub> O	7	12	17	-1.2	-41	$1.53 \times 10^{-3}$
WO <sub>3</sub>	7	6.1	9.7	0.9	30	$3.9 \times 10^{-4}$
ZnO	7	15	4.3	-1.38	46	$1.7 \times 10^{-4}$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.35	-1.3	-6.0	-1.8	-68	$8.9 \times 10^{-4}$

В зависимости пропускания без апертуры для суспензий  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{WO}_3$  наблюдалось потемнение, а в зависимости пропускания с апертурой наблюдалась самофокусировка. В суспензии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , напротив, наблюдалось насыщение поглощения (просветление) в зависимости пропускания без апертуры и самодефокусировка в зависимости пропускания через апертуру, что можно было ожидать из анализа спектров поглощения. Следовательно, наиболее вероятным механизмом нелинейности в водных дисперсных системах наночастиц  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ , и  $\text{WO}_3$  является двухфотонное поглощение [21], а в коллоиде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  динамический эффект Бурштейна–Мосса [22].

*Заключение.* Таким образом, в данной работе был измерен нелинейный отклик в водных дисперсных системах наночастиц оксидов металлов, полученных акустоплазменным методом, на длине волны 532 нм. В суспензиях  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3$  и  $\text{ZnO}$  было обнаружено наведённое поглощение, а в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – просветление. Определены значения действительной и мнимой части нелинейных восприимчивостей третьего порядка.

Работа поддержана грантами РФФИ 15-29-01154 офи\_м, 14-02-00602\_а, 14-02-31515 мол\_а, 14-02-92019 ННС\_а, 15-02-03559\_а.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Н. А. Булычев, М. А. Казарян, Л. Л. Чайков и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **41**(9), 33 (2014).
- [2] N. Klassen, O. Krivko, V. Kedrov, et al., IEEE Transactions on Nuclear Science **57**(3), 1377 (2010).
- [3] И. С. Бурханов, Л. Л. Чайков, Н. А. Булычев и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **41**(10), 39 (2014).
- [4] U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005).
- [5] Lei Huang, Feng Peng, Hao Yu, and Hongjuan Wang, Solid State Sciences **11**, 129 (2009).
- [6] X. J. Zhang, W. Ji, and S. H. Tang, J. Opt. Soc. Am. B **14**, 1951 (1997).
- [7] M. Mikhaylova, D. K. Kim, N. Bobrysheva, and M. Osmolowsky, Langmuir **20**, 247 (2004).
- [8] L. Merhari, Springer Science + Business Media LCC **2009**, 488 (2009).
- [9] S. J. Hong, H. Jun, P. H. Borse, and J. S. Lee, Int. J. Hydrogen Energy **34**, 3234 (2009).
- [10] О. В. Анисимов, В. И. Гаман, Н. К. Максимова и др., ФТП **44**(3), 383 (2010).

- [11] A. Trinchì, S. Kandasamy, and W. Wlodarski, *Sensors Actuators B* **133**, 705 (2008).
- [12] Р. Ф. Ганиев, Н. А. Бульчев, В. Н. Фомин и др., *ДАН* **407**(4), 35 (2006).
- [13] N. A. Bulychev, E. V. Kisterev, I. A. Arutunov, and V. P. Zubov, *Journal of the Balkan Tribological Association* **1**(14), 30 (2008).
- [14] Н. А. Бульчев, *Неорганические материалы* **46**(4), 451 (2010).
- [15] N. Bulychev, B. Dervaux, and K. Dirnberger, *Macromolecular Chemistry and Physics* **9**(211), 971 (2010).
- [16] N. Bulychev, O. Confortini, and P. Kopold, *Polymer* **48**(9), 2636 (2007).
- [17] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **14**, 955 (1989).
- [18] M. Sheik-Bahae, A. Said, and E. Van Stryland, *IEEE J. Quantum. Electron.* **26**, 760 (1990).
- [19] Y. Kayanuma, *Solid State Commun* **59**, 405, (1986).
- [20] Н. Р. Кулиш, В. П. Кунец, М. П. Лисица, *Физика твердого тела* **39**(10), 1865 (1997).
- [21] L. Irimpan, V. P. N. Nampoory, P. Radhakrishnan, et al., *Journal of Applied Physics* **103**, 033105 (2008).
- [22] Т. Мосс, *Оптические свойства полупроводников* (Иностранная литература, М., 1961).

Поступила в редакцию 27 апреля 2016 г.