

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. Феофанов¹, Н. А. Булычев¹, М. А. Казарян¹,
Л. Л. Чайков^{1,2}, И. С. Бурханов¹, А. С. Аверюшкин¹, В. И. Красовский^{2,3},
С. И. Расмагин³, Д. А. Задорин⁴, Ч. Чен⁵

Измерен нелинейный отклик в водных дисперсных системах наночастиц оксидов металлов, полученных акустоплазменным методом, на длине волны 532 нм. В дисперсных системах Cu_2O , WO_3 и ZnO было обнаружено наведённое поглощение, а в Fe_2O_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.

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

² НИЯУ МИФИ, 115409 Россия, Москва, Каширское ш., 31.

³ ИОФ РАН им. А.М. Прохорова, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38.

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

⁵ 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 ~ 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) – Cu₂O является непрямозонным полупроводником *p*-типа с шириной запрещённой зоны $E_g = 2.0–2.2$ эВ. В последние годы Cu₂O интенсивно исследуется для применения в преобразователях солнечной энергии в электрическую. Теоретически эффективность этого процесса для Cu₂O составляет 9–11%. Cu₂O считается перспективным материалом для создания ячеек Бозе благодаря высокой энергии связи экситона (~ 150 мэВ). Кроме того, Cu₂O является фотокатализатором [5], и может быть использован для разложения воды и для борьбы с органическими загрязнениями. Управление шириной запрещённой зоны за счёт размерного эффекта позволяет управлять фотокаталитической активностью в различных диапазонах длин волн.

Наночастицы оксида железа Fe₂O₃ ($E_g \sim 2.2$ 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/см².

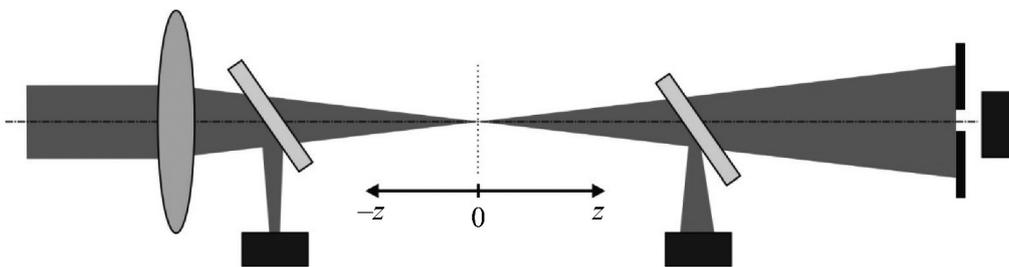


Рис. 1: *Схема установки для z-сканирования. Пояснения в тексте.*

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 Cu_2O , ZnO и WO_3 положение края поглощения делает возможным двухфотонное поглощение, в то время как в Fe_2O_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 запрещенной зоны во всех образцах определялась из зависимости $(\alpha \hbar \omega)^2$ от $\hbar \omega$ в соответствии с [20], α – 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	α , см^{-1}	Положение края поглощения объемного материала E_g , эВ	Положение края поглощения в экспери- ментальных образцах, эВ	Средний радиус частиц \bar{r} , нм
Cu_2O	0.21	2.0	3.5	8
Fe_2O_3	0.21	2.2	2.7	4.3
ZnO	0.36	3.0	3.5	6
WO_3	0.46	2.8	3.9	6.8

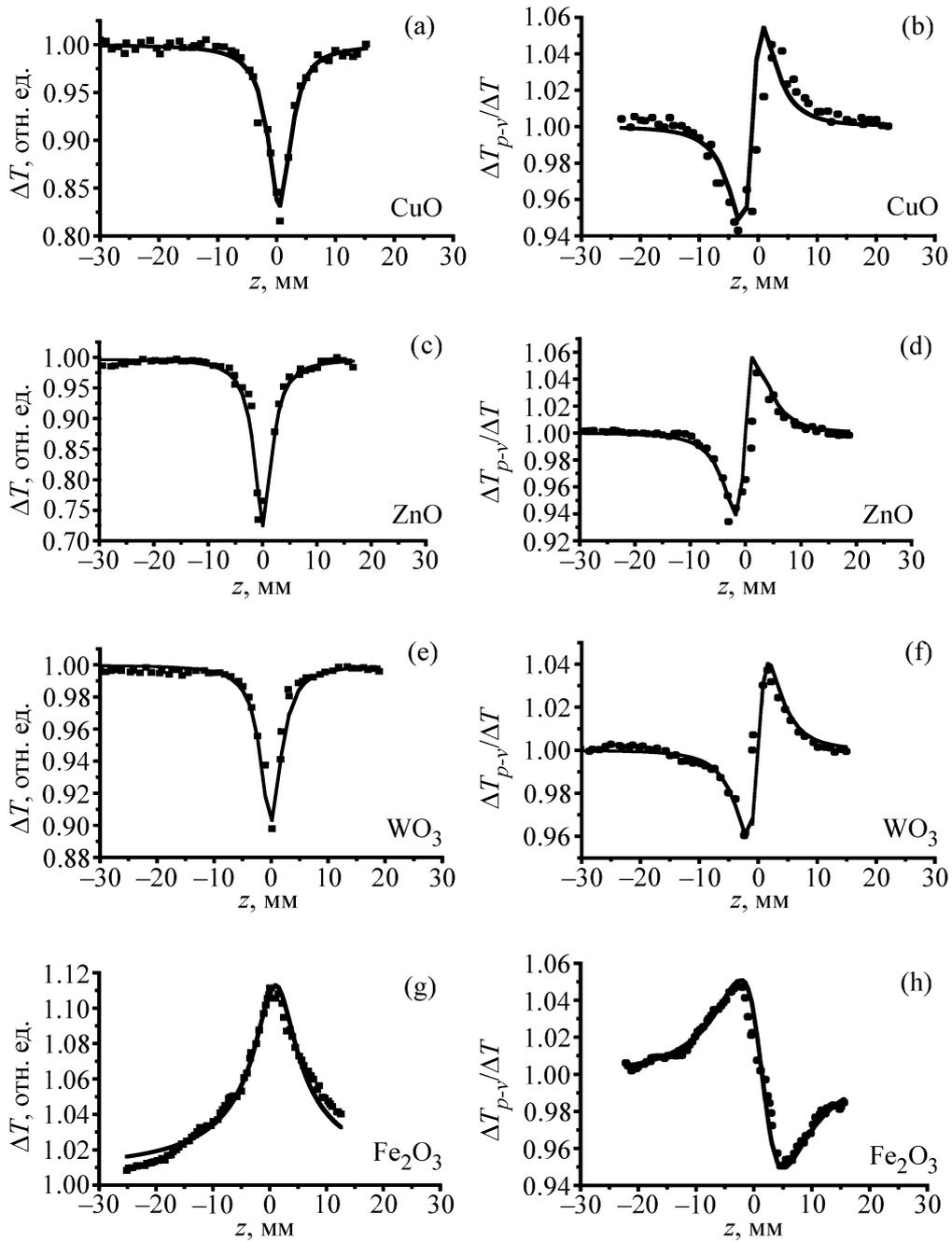


Рис. 2: Зависимости пропускания образца от его положения относительно фокуса линзы в схеме z -сканирования без апертуры (слева) и отношение пропускания через апертуру к пропусканию без апертуры (справа). Точки – эксперимент, сплошная кривая – результат аппроксимации.

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

В зависимости пропускания без апертуры для суспензий Cu_2O , ZnO и WO_3 наблюдалось потемнение, а в зависимости пропускания с апертурой наблюдалась самофокусировка. В суспензии Fe_2O_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 Cu_2O , ZnO , и WO_3 является двухфотонное поглощение [21], а в коллоиде Fe_2O_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 Cu_2O , WO_3 и ZnO было обнаружено наведённое поглощение, а в Fe_2O_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.