

# Аномальная оптическая нелинейность диэлектрических нанодисперсий\*

В.А.Миличко, В.П.Дзюба, Ю.Н.Кульчин

*Представлены результаты исследования методом z-сканирования нелинейно-оптического отклика нанодисперсий на основе полупроводниковых ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) и диэлектрических ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) наночастиц сферической, сфероидной и чешуйчатой форм, взвешенных в полярных и неполярных диэлектрических матрицах (вода, изопропанол, полиметилсилоксан и трансформаторное масло), в поле слабого лазерного излучения видимого диапазона. Обнаружено, что, в отличие от полупроводниковых наночастиц и частиц сферической формы, чешуйчатые наночастицы  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , взвешенные в неполярных матрицах, проявляют нелинейно-оптический отклик в интервале интенсивностей излучения 0–500 Вт/см<sup>2</sup>, исчезающий при более высоких интенсивностях. Предложены схемы энергетических состояний оптических электронов наночастиц, позволяющие объяснить различия в нелинейно-оптических свойствах нанодисперсий. Наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными и теоретическими зависимостями спектров поглощения, а также нелинейных показателей преломления и поглощения от интенсивности и длины волны излучения.*

**Ключевые слова:** диэлектрические наночастицы, оптическая нелинейность, низкоинтенсивное лазерное излучение, энергетический спектр оптических электронов.

## 1. Введение

В настоящее время оптические свойства и особенно электронная энергетическая структура ряда полупроводниковых ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ) и диэлектрических ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ) наночастиц позволяют успешно использовать их для создания материалов [1–8] с уникальными оптическими свойствами, проявляемыми под действием УФ, видимого и ИК излучений с интенсивностями не менее 1 МВт/см<sup>2</sup>. В то же время оптические свойства полупроводниковых и диэлектрических наночастиц практически не исследовались в полях низкоинтенсивного видимого лазерного излучения ( $I \ll 1$  кВт/см<sup>2</sup>), поскольку считалось, что в таких слабых полях величина отклика будет относительно малой. Это связано с тем, что, во-первых, диэлектрические наночастицы с небольшой объемной концентрацией, не уменьшающей прозрачность наносистемы, поглощают крайне малое число фотонов в единицу времени; во-вторых, время жизни электронов в возбужденных состояниях мало ( $t < 10^{-6}$  с), что не позволяет материалу нелинейно реагировать на падающее излучение с интенсивностью менее 1 кВт/см<sup>2</sup>; в-третьих, для диэлектрических наночастиц ширина запрещенной зоны (более 7 эВ) давала основания полагать, что такие материалы просто не будут иметь оптического отклика на низкоинтенсивное излучение с энергией фотонов от 2 до 3 эВ.

\* Доложена на симпозиуме «Полупроводниковые лазеры. Физика и технология», Россия, С.-Петербург, ноябрь 2012 г.

В.А.Миличко, В.П.Дзюба, Ю.Н.Кульчин. Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Россия, 690041 Владивосток, ул. Радио, 5; Дальневосточный федеральный университет, Россия, 690950 Владивосток, ул. Суханова, 8; e-mail: ariesval@mail.ru, vdzyuba@iacp.dvo.ru, director@iacp.dvo.ru

Поступила в редакцию 5 марта 2013 г., после доработки – 30 апреля 2013 г.

Однако на существование большого нелинейно-оптического отклика диэлектрических наночастиц на слабые оптические поля, имеющего фотоиндуцированную, а не тепловую природу, было указано в работах последних десяти лет [9–12], что позволяет надеяться на создание диэлектрических наносистем (как жидких, так и твердых) на основе диэлектрических наночастиц с уникальными нелинейно-оптическими свойствами, управляемыми слабым излучением. При этом остается неясным, в частности, как влияют диэлектрические проницаемости матрицы и материала наночастиц на схему энергетических состояний оптических электронов наночастицы, а также какова роль ширины запрещенной зоны и формы наночастиц в формировании нелинейно-оптического отклика. Отсутствуют оценки населенности дефектных донорных уровней, наличие которых в наночастицах – один из ключевых моментов физической модели и теории данного явления [13–15].

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований нелинейно-оптических свойств нанодисперсий на основе полупроводниковых ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) и диэлектрических ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) наночастиц различной формы (сферическая, сфероидная, чешуйчатая) и размера (от 15 до 50 нм), взвешенных в жидких диэлектрических матрицах (вода, изопропанол, полиметилсилоксан (ПМС) и трансформаторное масло (ТМ) на основе органической смолы) с разной статической диэлектрической проницаемостью (от 2.5 до 80), в полях видимого лазерного излучения с интенсивностью не более 0.5 кВт/см<sup>2</sup>. Проведено сравнение этих результатов с теоретическими. Показано, что при изменении интенсивности излучения в диапазоне 0–0.5 кВт/см<sup>2</sup> возникают нелинейные изменения показателей преломления и поглощения нанодисперсий на основе наночастиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , взвешенных в ПМС и ТМ соответственно. Эти изменения имеют нетипичную для нелинейных явлений зависимость от интенсивности лазерного излучения в видимом диапазоне. Прослеживается существенное влияние формы наночастиц и шири-

ны запрещенной зоны их материала, а также соотношения диэлектрических проницаемостей матрицы и материала наночастицы на возникновение нелинейно-оптического отклика. Приводятся возможные схемы энергетических состояний оптических электронов, которые определяют наличие и характер оптического отклика массива наночастиц на внешнее низкоинтенсивное видимое лазерное излучение.

## 2. Объекты исследования

Для формирования нанодисперсий использовались нанопорошки (Sigma Aldrich)  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Навеска 0.1 г каждого порошка была растворена в 30 мл изопропанола, далее полученные взвеси подвергались обработке ультразвуком в диспергаторе в течение часа. Затем, для осаждения слипшихся наночастиц, взвеси отстаивались сутки при температуре  $10^\circ\text{C}$ . После осаждения верхний слой каждой взвеси объемом 2 мл добавлялся в 25 мл воды, ПМС или ТМ, которые были заранее нагреты до  $30^\circ\text{C}$ . Кипение смесей в течение двух минут приводило к испарению изопропанола и равномерному распределению наночастиц по объему. Оценка объемной концентрации наночастиц в полученных жидких нанодисперсиях составила 0.01%–0.1%.

Определение формы и размера наночастиц, осажденных на атомарно гладкой поверхности слюды, выполнялось на атомно-силовом микроскопе PNI Nano-DST. Было установлено, что наночастицы  $\text{TiO}_2$  (рис.1,*a*) имели чешуйчатую форму (сфероид со средними значениями длин его полуосей 7.5, 7.5 и 2.5 нм),  $\text{ZnO}$  – сфероидную форму (25, 25 и 20 нм) (рис.2,*a*),  $\text{SiO}_2$  – чешуйчатую форму (10, 10 и 5 нм) (рис.3,*a*);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – форму сферы радиусом 25 нм (рис.4,*a*), а также чешуйчатую (22, 22 и 6 нм) (рис.5,*a*) и сфероидную (7, 7 и 5 нм) (рис.6,*a*) формы.

Нелинейный отклик массивов наночастиц на внешнее оптическое излучение возникает на тех частотах, ко-

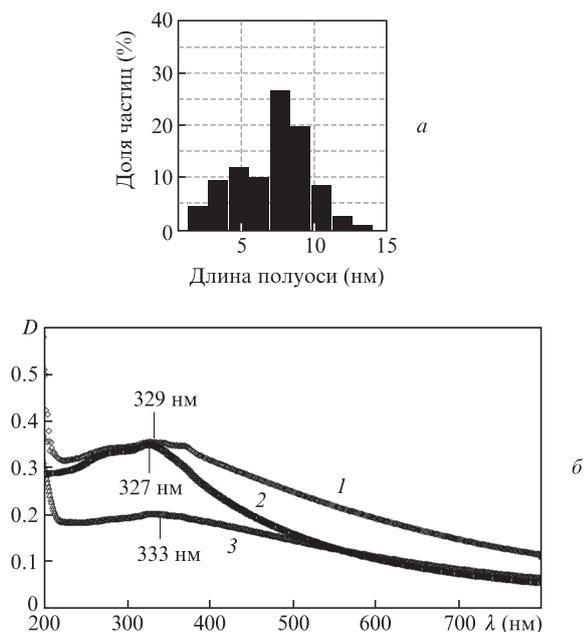


Рис.1. Гистограмма распределения по длинам больших полуосей чешуйчатых наночастиц  $\text{TiO}_2$  (*a*) и спектры поглощения массивов этих частиц, взвешенных в изопропанолe (1), воде (2) и ПМС (3) (*b*);  $D = \alpha L / \ln 10$ , где  $\alpha$  – показатель поглощения, а  $L$  – длина образца (5 мм).

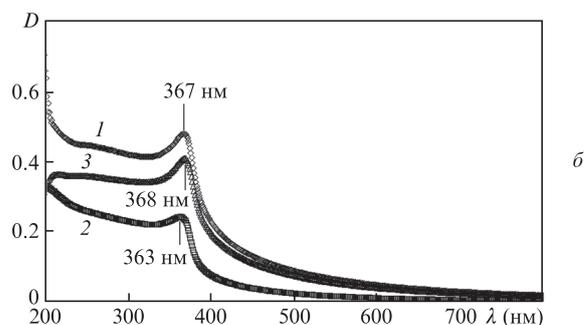
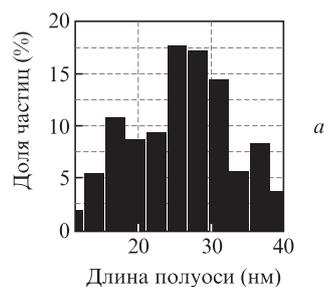


Рис.2. Гистограмма распределения по длинам больших полуосей сфероидных наночастиц  $\text{ZnO}$  (*a*) и спектры поглощения массивов этих частиц, взвешенных в изопропанолe (1), воде (2) и ПМС (3) (*b*).

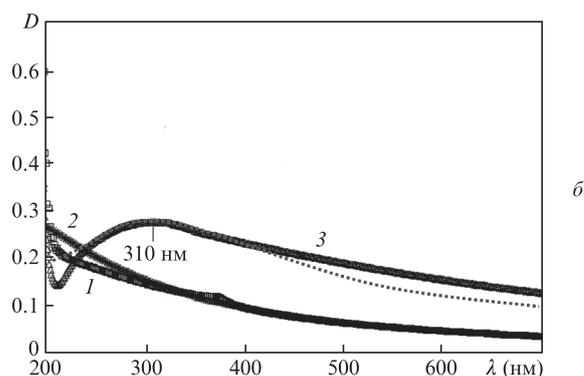
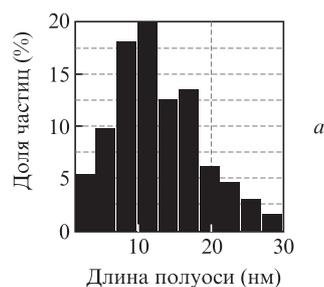


Рис.3. Гистограмма распределения по длинам больших полуосей чешуйчатых наночастиц  $\text{SiO}_2$  (*a*) и спектры поглощения массивов этих частиц, взвешенных в изопропанолe (1), воде (2) и ПМС (3) (*b*). Пунктирная кривая – аппроксимация спектров по формуле (5).

торые лежат в полосе нелинейного поглощения. Вид этой полосы, ее ширина и положение непосредственно определяются формой, размером и химической природой наночастиц, а также материалом матрицы, в которой они находятся [16–19]. В настоящей работе с помощью спектрофотометра Varian Cary 5000i при энергии фотонов 0.62–6.2 эВ были исследованы спектры поглощения приготовленных нанодисперсий на основе широкозонных полупроводниковых наночастиц  $\text{TiO}_2$  (ширина запрещен-

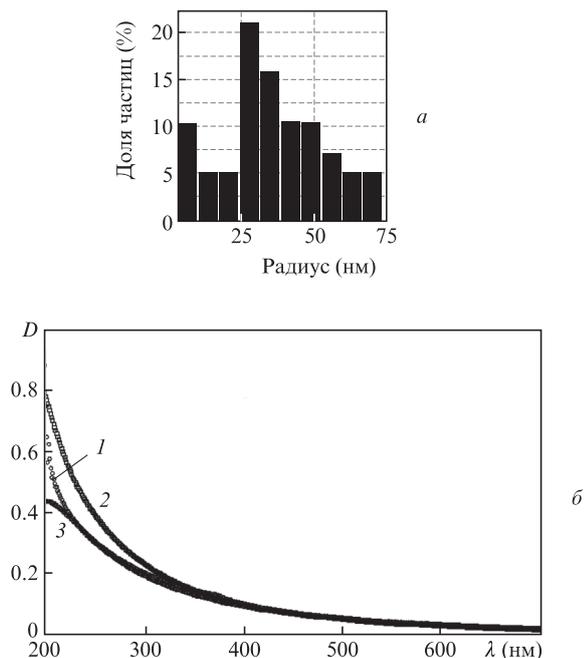


Рис.4. Гистограмма распределения по радиусу сферических наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) и спектры поглощения массивов этих частиц, взвешенных в изопропанол (1), воде (2) и ПМС (3) (б).

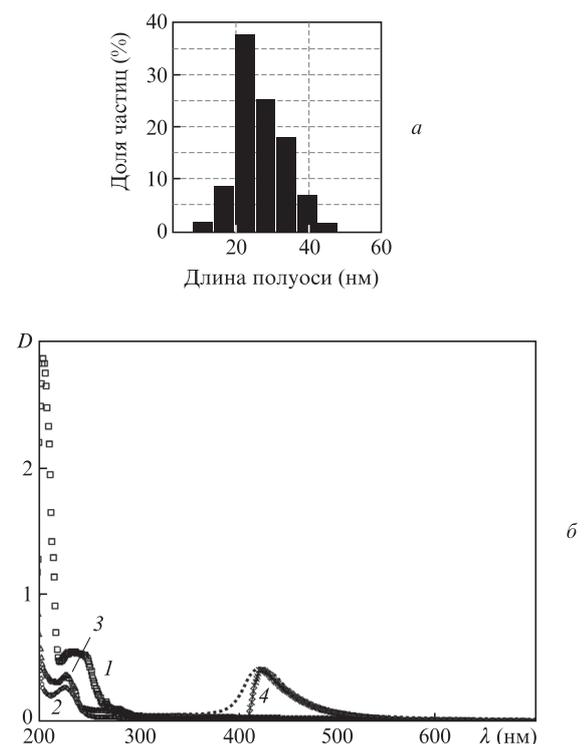


Рис.5. Гистограмма распределения по длинам больших полуосей чешуйчатых наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) и спектры поглощения массивов этих частиц, взвешенных в изопропанол (1), воде (2), ПМС (3) и ТМ (4) (б). Пунктирная кривая – аппроксимация спектров по формуле (5).

ной зоны объемного материала  $E_g \approx 3.3$  эВ, статическая диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{st} \approx 86$ ) и  $\text{ZnO}$  ( $E_g \approx 3.4$  эВ,  $\epsilon_{st} \approx 8.8$ ), а также диэлектрических наночастиц  $\text{SiO}_2$  ( $E_g \approx 8$  эВ,  $\epsilon_{st} \approx 4.5$ ) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $E_g \approx 7.2$  эВ,  $\epsilon_{st} \approx 10$ ), взвешенных в полярных (вода ( $E_g \approx 6.5$  эВ,  $\epsilon_{st} \approx 80$ ) и изопропанол ( $E_g \approx 5.9$  эВ,  $\epsilon_{st} \approx 24$ )) и неполярных (ПМС ( $E_g \approx 6.2$  эВ,  $\epsilon_{st} \approx 2.5$ ))

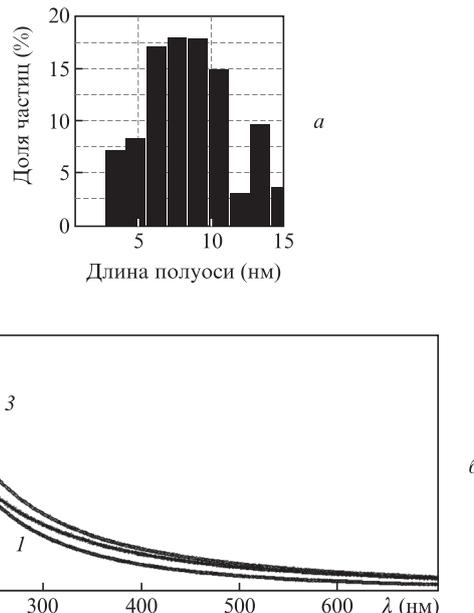


Рис.6. Гистограмма распределения по длинам больших полуосей сферидальных наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) и спектры поглощения массивов этих частиц, взвешенных в изопропанол (1), воде (2) и ПМС (3) (б).

и ТМ ( $E_g \approx 3.3$  эВ,  $\epsilon_{st} \approx 2.5$ )) диэлектрических матрицах [20, 21].

Исследования показали (рис.1,б и 2,б), что края фундаментальных полос поглощения массивов широкозонных полупроводниковых наночастиц  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  размыты. Наблюдается тенденция синего смещения края этих полос с увеличением диэлектрической проницаемости матрицы. Это смещение мало ( $\sim 1\%$ ) и вполне может быть обусловлено дисперсией размеров наночастиц и отсутствием полной идентичности образцов (каждый образец изготавливался отдельно).

На рис.3–6 приведены спектры поглощения массивов диэлектрических наночастиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  различной геометрической формы и размера. Видно, что наночастицы несферической формы, взвешенные в неполярных матрицах ( $\text{SiO}_2$  в ПМС и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в ТМ), имеют полосы поглощения в видимой и ближней УФ областях (рис.3,б и 5,б). Наночастицы, взвешенные в полярных матрицах, а также наночастицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  сферической (рис.4,б) и сфероидальной (рис.6,б) форм, взвешенные в неполярной матрице, таких полос поглощения в видимом диапазоне спектра не имеют, однако для них наблюдается пологий край фундаментальной полосы поглощения.

### 3. Нелинейно-оптические свойства нанодисперсий и механизмы их формирования

Исследование оптических свойств нанодисперсий, а именно изменения нелинейных показателей преломления  $\Delta n$  и поглощения  $\Delta \alpha$  в полях оптического излучения, осуществлялось методом z-сканирования (рис.7) с открытой и закрытой диафрагмами в соответствии с методикой, изложенной в работе [22].

Источниками непрерывного излучения служили полупроводниковый лазер Melles Griot 56RCS 005/HV с длиной волны 442 нм и мощностью излучения 35 мВт и твердотельный лазер Melles Griot 85GCB 020-100 с длиной волны 532 нм и мощностью излучения 22 мВт. Линзы с фо-

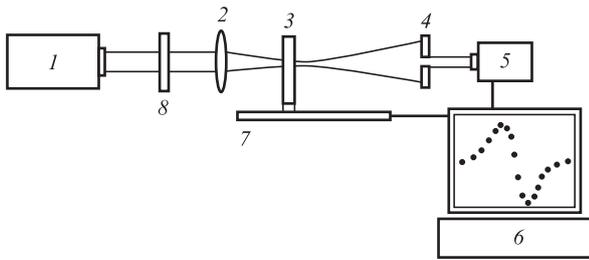


Рис.7. Схема экспериментальной установки для  $z$ -сканирования: 1 – лазер; 2 – линза; 3 – образец (чистая матрица либо нанодисперсия); 4 – диафрагма; 5 – детектор оптической мощности; 6 – ПК; 7 – механическая подвижка; 8 – светофильтр.

кусными расстояниями 50 и 75 мм создавали перетяжки, радиусы  $w$  которых определялись профилометром и составили 71–96 мкм в зависимости от фокусного расстояния, диаметра пучка и длины волны излучения. Значения радиусов позволили оценить рэлеевскую длину  $z_0 = \pi w^2/\lambda$ , которая в наших экспериментах варьировалась от 5.5 до 9.6 см. Поскольку  $z_0$  больше длины образцов (5 мм), то оценка изменения показателей преломления и поглощения проводилась по формулам

$$\Delta\alpha(I) = \frac{2\sqrt{2}\Delta T}{L}, \quad (1)$$

$$\Delta n(I) = n_2 I_0 = \frac{\lambda \Delta T_{pv} [\alpha + \Delta\alpha(I)]}{0.812\pi(1-S)^{0.27}(1 - \exp\{-[\alpha + \Delta\alpha(I)]L\})}, \quad (2)$$

где  $\Delta T$  и  $\Delta T_{pv}$  – нормированные интегральная интенсивность прошедшего излучения и разность интенсивностей в максимумах (пики) и минимумах (долины) зависимостей  $T_{pv}(z)$  (рис.8);  $\lambda$  – длина волны излучения;  $L$  – длина образца;  $S$  – доля излучения, проходящего через диафрагму в отсутствие наносистемы (для образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , взаимодействующих с «зеленым» и «фиолетовым» излучениями,  $S = 0.04$  и  $0.06$ , а для остальных образцов, взаимодействующих с этими излучениями,  $S = 0.22$  и  $0.35$  соответственно);  $\alpha$  – показатель поглощения массива наночастиц при интенсивности излучения  $1 \text{ мВт/см}^2$ , определяемый из спектров поглощения (рис.1–6).

Серия  $z$ -сканирований (передвижение образца вдоль оси пучка, сфокусированного линзой) нанодисперсий выполнялась для различных значений входной мощности излучения. Изменение мощности излучения, а следовательно, и его интенсивности в области перетяжки пучка для каждого  $z$ -сканирования выполнялось светофильтром.

Экспериментально установлено, что  $\Delta T$  и  $\Delta T_{pv}$  для чистых матриц (вода, изопропанол, ПМС) не зависят от интенсивности излучения в диапазоне  $0\text{--}0.5 \text{ кВт/см}^2$ , т.е. данные матрицы не изменяют показателей поглощения и преломления в полях низкоинтенсивного лазерного

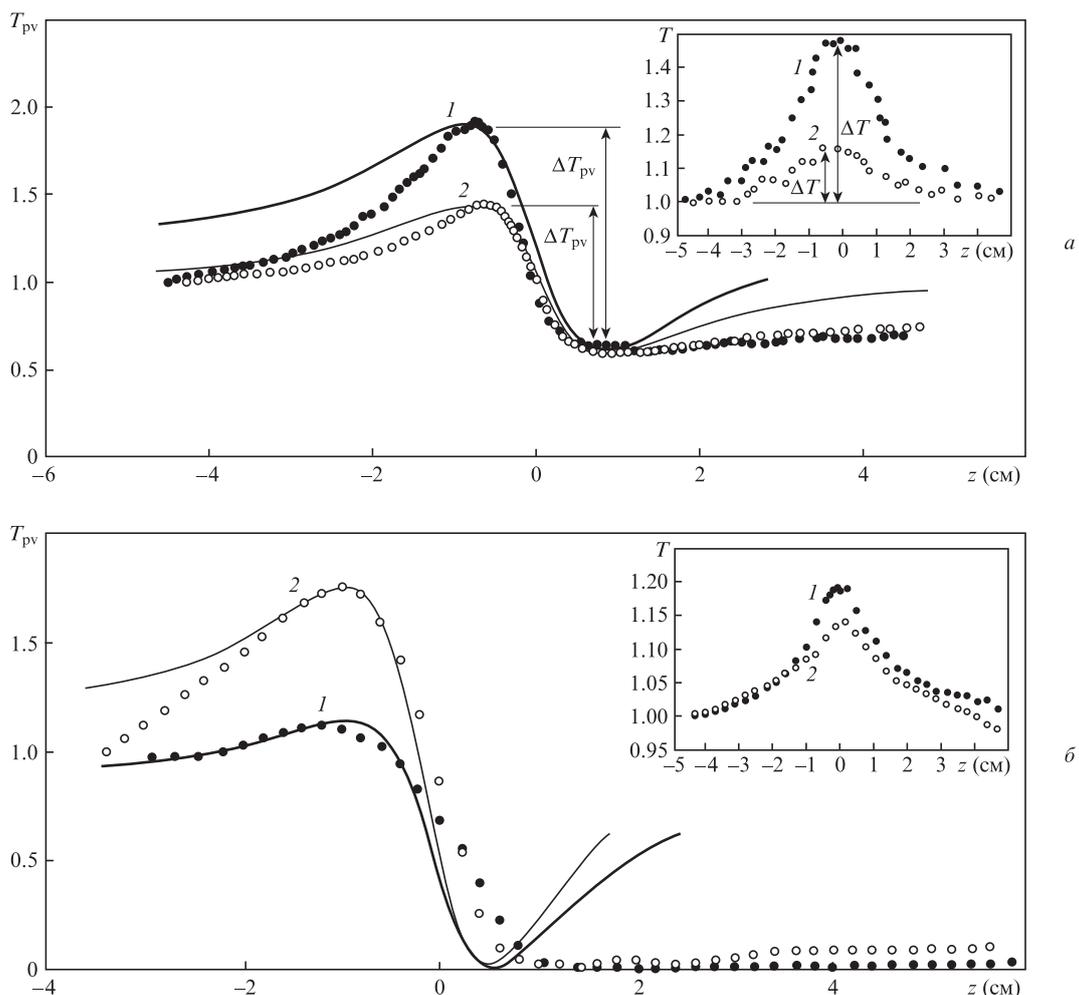


Рис.8. Кривые  $z$ -сканирования нанодисперсии на основе наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , взвешенных в ТМ (1), и чистой матрицы ТМ (2) с закрытой диафрагмой при входной интенсивности  $I = 10$  (а) и  $90 \text{ Вт/см}^2$  (б) излучения с длиной волны 442 нм. На вставках – то же в случае открытой диафрагмы. Точки – эксперимент, сплошные кривые – аппроксимация, выполненная в [10].

излучения. Однако для ТМ проявляются линейные зависимости  $\Delta T$  и  $\Delta T_{\text{pv}}$  от интенсивности излучения, соответствующие температурному коэффициенту показателя преломления  $\sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Повышение температуры нанодисперсий на оси лазерного пучка, найденное при непосредственных измерениях, не превышало 1 К для «фиолетового» и не более 0.5 К для «зеленого» излучений.

Эксперименты показали также, что  $\Delta T$  и  $\Delta T_{\text{pv}}$  для нанодисперсий на основе наночастиц  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  не зависят от интенсивности излучения в диапазоне  $0-0.5 \text{ кВт/см}^2$ , а это говорит об отсутствии нелинейно-оптического отклика данных наночастиц на низкоинтенсивное видимое излучение. Также не зависят от интенсивности излучения  $\Delta T$  и  $\Delta T_{\text{pv}}$  для нанодисперсий на основе наночастиц  $\text{SiO}_2$ , взвешенных в полярных матрицах, и наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  различной формы и размера, взвешенных в полярных матрицах и ПМС. Однако  $z$ -сканирование показало, что для нанодисперсий на основе чешуйчатых наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в ТМ и наночастиц  $\text{SiO}_2$  в ПМС наблюдается ярко выраженная зависимость  $\Delta T$  и  $\Delta T_{\text{pv}}$  от интенсивности излучения, т. е. нанодисперсии являются нелинейными средами с нетипичной зависимостью показателей поглощения и преломления от интенсивности излучения. Эта нетипичность проявляется в малой величине интенсивности возбуждающего излучения ( $0-0.5 \text{ кВт/см}^2$ ) и характере зависимостей  $\Delta\alpha$  и  $\Delta n$  от интенсивности: нелинейно-оптический отклик быстро нарастает с ростом интенсивности света, достигая максимума, а затем спадает до значений, близких к нулю (рис.9, 10).

Зависимости  $\Delta\alpha(I)$  и  $\Delta n(I)$ , полученные с помощью выражений (1), (2) и с учетом зависимостей  $\Delta T$  и  $\Delta T_{\text{pv}}$  от интенсивности света для чистых матриц, нельзя объяснить тепловым эффектом. Опираясь на результаты работ [13–15], можно считать, что наблюдаемый нелинейно-оптический отклик диэлектрических наночастиц и их нанодисперсий в слабом поле видимого лазерного излучения вызван возникновением нетепловой разности населенностей энергетических состояний при фотопереходах оптических электронов в экситонные состояния с дефектных донорных уровней. Этим переходам соответствует гигантская сила осцилляторов [23] и большой дипольный электрический момент, пропорциональный размерам наночастиц [15, 24–27]. Указанный механизм эффективен при соответствующей схеме энергетических состояний оптических электронов: донорные дефектные уровни должны лежать внутри запрещенной зоны [28, 29], а электроны наночастиц должны иметь широкую полосу экситонных состояний, погруженную в глубь запрещенной зоны на единицы электронвольт [30]. Величина энергии связи экситонов в диэлектрических и полупроводниковых наночастицах обусловлена их малыми размерами (не более десятков нанометров), формой и пространственным разделением электрона и дырки, возникающим в поверхностном слое наночастицы [13, 30]. Все это должно формировать полосу поглощения в спектрах пропускания или поглощения света наночастицами, лежащую в области энергий, меньшей ширины запрещенной зоны материала наночастиц. Подобные полосы мы наблюдаем в спектрах поглощения массивов диэлектрических наночастиц (кривая 3 на рис.3,б и кривая 4 на рис.5,б). Поскольку для наночастиц широкозонных полупроводников дефектные уровни являются в основном акцепторными [31–34], то и в спектре поглощения оптического излучения будут проявляться лишь края фундаментальной полосы поглощения (рис.1,б и 2,б).

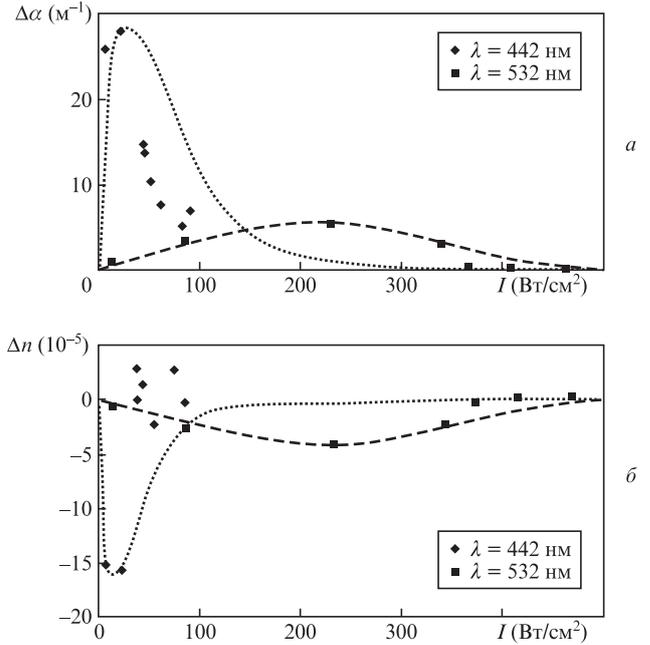


Рис.9. Зависимости изменений показателей поглощения (а) и преломления (б) массива чешуйчатых наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , взвешенных в ТМ, от интенсивности лазерного излучения. Пунктирные кривые – аппроксимация экспериментальных результатов по формулам (4) и (6).

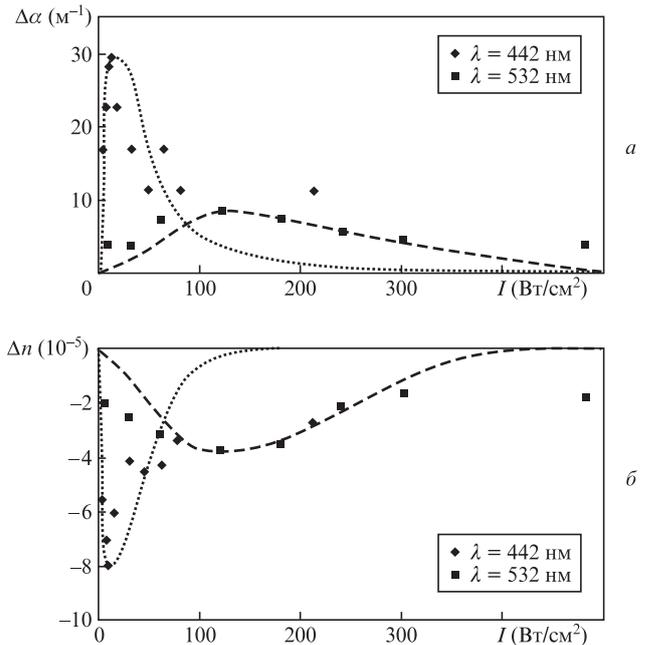


Рис.10. Зависимости изменений показателей поглощения (а) и преломления (б) массива наночастиц  $\text{SiO}_2$ , взвешенных в ПМС, от интенсивности лазерного излучения. Пунктирные кривые – аппроксимация экспериментальных результатов по формулам (4) и (6).

Существенное влияние на спектр оптических электронов должна оказывать матрица [24–27]. Если статическая диэлектрическая проницаемость матрицы меньше, чем у материала наночастицы, в спектрах пропускания нанодисперсий наблюдаются широкие полосы поглощения света с энергией фотонов, меньшей ширины запрещенной зоны материала наночастиц (кривая 3 на рис.3,б и кривая 4 на рис.5,б). В противном случае такие полосы отсутствуют. Это связано с тем, что в первом случае скачок статической диэлектрической проницаемости на границе раз-

дела наночастица–матрица приводит к концентрации положительных зарядов молекул матрицы на внешней поверхности диэлектрической наночастицы и электронов дефектного слоя вблизи ее внутренней поверхности. При этом формируется высокая плотность экситонных состояний в дефектном слое с большой энергией связи, что приводит к образованию широкой полосы их энергий внутри запрещенной зоны. Во втором случае у внутренней поверхности наночастицы повышается концентрация положительных зарядов и это вызывает уменьшение ширины экситонных полос, уменьшение энергии их связи и плотности состояний, а также увеличение потенциального барьера для электронов донорных состояний [35, 36]. При этом в основном наблюдаются переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости и в экситонные состояния с малой энергией связи под действием фотонов УФ диапазона.

Вид спектров поглощения наночастиц (рис.1–6) и сказанное выше позволяют предложить возможную схему энергетических состояний оптических электронов исследуемых наночастиц (рис.11, 12) и объяснить тот факт, что только нанодисперсии на основе чешуйчатых наночастиц SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, взвешенных соответственно в ПМС и ТМ, проявляют оптическую нелинейность в слабых оптических полях.

Используя результаты работы [14], можно оценить минимальную населенность донорных уровней наночастиц, которая обеспечит наблюдаемые нелинейные добавки к показателям поглощения и преломления. В данной работе указывается, что изменение показателя преломления  $\Delta n \sim 10^{-4} - 10^{-5}$  для используемых концентраций наночастиц (0.1%–0.01%) и их размеров (~40 нм) обеспечивается двумя электронами, находящимися в экситонном состоянии в каждой наночастице. Учитывая объем наночастицы (~10<sup>-17</sup> см<sup>3</sup>), получаем, что минимальная концентрация оптических электронов, находящихся на донорных дефектных уровнях, должна быть не менее 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>. Используя коэффициент поглощения нанодисперсии, можно показать, что число фотонов, поглощаемых всеми наночасти-

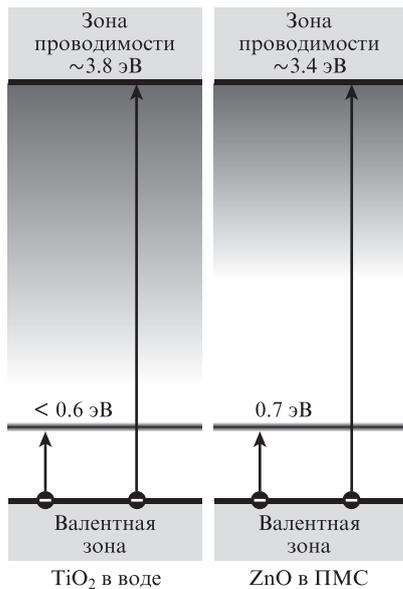


Рис.11. Схема энергетических состояний оптических электронов наночастиц полупроводников TiO<sub>2</sub> и ZnO с шириной запрещенной зоны ~3.8 и 3.4 эВ, взвешенных в полярных и неполярных диэлектрических матрицах. Градация цвета в запрещенной зоне характеризует плотность экситонных и дефектных состояний.

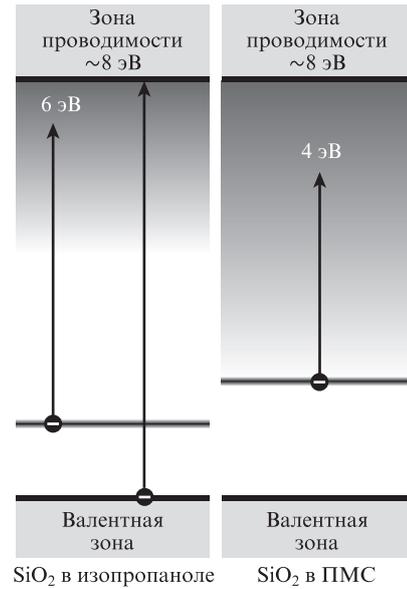


Рис.12. Схема энергетических состояний оптических электронов наночастиц диэлектрика SiO<sub>2</sub> с шириной запрещенной зоны объемного материала ~8 эВ, взвешенных в полярных и неполярных диэлектрических матрицах. Градация цвета в запрещенной зоне характеризует плотность экситонных и дефектных состояний.

цами в пучке за 1 с в поле слабого непрерывного лазерного излучения ( $P \approx 1$  мВт), составляет ~10<sup>17</sup>. Поскольку общее число наночастиц в объеме пучка равно 10<sup>10</sup>, то одна частица за 1 с поглощает 10<sup>7</sup> фотонов, а среднее время жизни электрона в возбужденном состоянии составляет ~10<sup>-7</sup> с.

Экспериментальные зависимости  $\Delta\alpha(I)$  и  $\Delta n(I)$  сравнивались с теоретическими, взятыми из работ [14, 15], из которых следует, что нелинейная часть показателя преломления нанодисперсии (массива наночастиц) при переходах электронов из невозбужденных в экситонные состояния шириной  $\Delta\omega_1$  под действием света с частотой  $\omega$  определяется следующим образом:

$$\Delta n(I, \omega) = \frac{\hbar}{2} \sum_n \left\{ A_n(Q_1, Q_2) \Delta\rho^0 \times \left[ g \ln \frac{[\omega - (\omega_n - \Delta\omega_1)]^2 + \Gamma_n^2(1 + I/I_s)}{(\omega - \omega_n)^2 + \Gamma_n^2(1 + I/I_s)} \right] \right\}. \quad (3)$$

Выражения для нелинейного изменения показателя поглощения единицей объема нанодисперсии при этих переходах и оптической плотности нанодисперсии имеют вид

$$\Delta\alpha(I, \lambda) = \frac{d\sigma_a(\omega, I)}{dI} \Delta I = \frac{d}{dI} \left\{ \frac{4\pi\omega N a^2}{c\hbar} F(I) \times g R \arctan \left[ \frac{\Delta\omega_1 \Gamma_n F(I)}{\Gamma_n^2 + F^2(I) \Delta\omega_n (\Delta\omega_n + \Delta\omega_1)} \right] \right\} \Delta I, \quad (4)$$

$$D \approx \text{const} \cdot \omega F(I) \arctan \left[ \frac{\Delta\omega_1 \Gamma_n F(I)}{\Gamma_n^2 + F^2(I) \Delta\omega_n (\Delta\omega_n + \Delta\omega_1)} \right]. \quad (5)$$

В этих выражениях  $A_n(Q_1, Q_2)$  – параметр, описывающий ориентацию наночастицы вдоль вектора напряженности электрического поля излучения;  $Q_{1,2}$  – параметры ориентации наночастиц во внешнем поле;  $\Delta\rho^0$  – тепловая раз-

ность населенностей энергетических состояний;  $g$  – плотность экситонных состояний;  $\omega_n$  – центральная частота полосы поглощения;  $\Gamma_n$  – полуширина оптического перехода;  $I_s$  – интенсивность насыщения, при которой половина носителей зарядов находится на верхнем энергетическом уровне;  $\sigma_a(\omega, I)$  – сечение поглощения единицей объема наночастицы;  $N$  – концентрация наночастиц;  $a$  – размер наночастицы; величина  $R$  определяется формой наночастицы [15];  $F(I) = [I_s/(I + I_s)]^{1/2}$ ;  $\Delta\omega_n = \omega - \omega_n$ .

В случае низких интенсивностей непрерывного излучения и концентраций наночастиц выражение (3) можно переписать следующим образом [12]:

$$\Delta n(I, \omega) \approx \text{const} \cdot [1 - \exp(-\alpha I)] \times \ln \frac{[\omega - (\omega_n - \Delta\omega)]^2 + \Gamma_n^2(1 + I/I_s)}{(\omega - \omega_n)^2 + \Gamma_n^2(1 + I/I_s)}. \quad (6)$$

Из этого уравнения видно, что с ростом интенсивности добавка к показателю преломления сначала достигает максимального значения, а затем стремится к нулю.

Для согласования теоретических и экспериментальных зависимостей параметры в формулах (3)–(6) выбирались следующим образом: параметр  $\Gamma_n$  был взят из спектров поглощения (рис. 3, б и 5, б), а параметры  $I_s$ ,  $\alpha$  и  $\Delta\omega_1$  определялись из экспериментальных результатов (рис. 9 и 10). Полученные теоретические кривые приведены на рис. 3, б, 5, б, 9 и 10 пунктирными кривыми.

#### 4. Выводы

Как показали эксперименты, нанодисперсии на основе чешуйчатых наночастиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , взвешенных в неполярных диэлектрических матрицах, в полях низкоинтенсивного видимого лазерного излучения проявляют нетипичные для ранее известных материалов оптические свойства: нелинейные изменения показателей преломления и поглощения массива наночастиц при изменении интенсивности лазерного излучения в диапазоне 0–0.5 кВт/см<sup>2</sup>, причем при больших интенсивностях оптическая нелинейность исчезает.

Согласие между теоретическими и экспериментальными зависимостями спектров поглощения массивов наночастиц, а также их нелинейных показателей поглощения и преломления от интенсивности и длины волны излучения позволяет заключить, что возможными физическими механизмами наблюдаемой оптической нелинейности являются формирование гигантского электрического дипольного момента наночастиц при оптических переходах электронов из донорных в экситонные состояния и нетепловая разность населенностей этих состояний.

Отсутствие нелинейно-оптического отклика нанодисперсий на основе полупроводниковых и диэлектрических наночастиц, взвешенных в полярных матрицах, объясняется особенностями энергетических состояний электронов, ответственных за оптические свойства массивов наночастиц.

Работа выполнена при поддержке ГК 11.519.11.6045 РФФИ (грант № 12-02-31058 мод\_а) и программ ОФН и

Президиума РАН (проекты № 12-I-ОФН-04, 12-I-ОФН-05, 12-I-П24-05, 12-II-УО-02-002).

1. Bawendi M.G., Carroll P.J., Wilson W.L., Brus L.E. *J. Chem. Phys.*, **96** (2), 946 (1992).
2. Major A., Yoshino F., Aitchison J.S., Smith P.W.E. *Appl. Phys. Lett.*, **85** (20), 4606 (2004).
3. Daobao Chu, Ximei Yuan, Guoxu Qin, Mai Xu, Peng Zheng, Jia Lu, Longwu Zha. *J. Nanopart. Res.*, **10**, 357 (2008).
4. Hensel J., Wang Gongming, Li Yat, Zhang Jin Z. *Nano Lett.*, **10**, 478 (2010).
5. Redel E., Mirtchev P., Huai C., Petrov S., Ozin G.A. *ACS Nano*, **5** (4), 2861 (2011).
6. Hitoshi Ogihara, Sakae Takenaka, Ichiro Yamanaka, Eishi Tanabe, Akira Genseki, Kiyoshi Otsuka. *Chem. Mater.*, **18** (4), 996 (2006).
7. Fu Tang, Fang He, Huicong Cheng, Lidong Li. *Langmuir*, **26** (14), 11774 (2010).
8. Hyun Suk Jung, Jung-Kun Lee, Nastasi M., Sang-Wook Lee, Jin-Young Kim, Jong-Sung Park, Kug Sun Hong, Hyunho Shin. *Langmuir*, **21** (23), 10332 (2005).
9. Михеев О.П., Сидоров А.И. *ЖТФ*, **74** (6), 77 (2004).
10. Dzyuba V., Milichko V., Kulchin Yu. *J. Nanophotonics*, **5**, 053528 (2011).
11. Кульчин Ю.Н., Щербаков А.В., Дзюба В.П., Вознесенский С.С., Микаелян Г.Т. *Квантовая электроника*, **38**, 154 (2008).
12. Dzyuba V., Kulchin Yu., Milichko V. *Photonics of Heterogeneous Dielectric Nanostructures in Nanocomposites – New Trends and Developments* (Rijeka: InTech, Ch. 15, 2012).
13. Кульчин Ю.Н., Дзюба В.П., Щербаков А.В. *ФТП*, **43** (3), 349 (2009).
14. Дзюба В.П., Краснок А.Е., Кульчин Ю.Н. *Письма в ЖТФ*, **36** (21), 1 (2010).
15. Дзюба В.П., Краснок А.Е., Кульчин Ю.Н., Дзюба И.В. *ФТП*, **45** (3), 306 (2011).
16. Hengzhong Zhang, Bin Chen, Yang Ren, Waychunas G.A., Banfield J.F. *Phys. Rev. B*, **81**, 125444 (2010).
17. Moreels I., Lambert K., Smeets D., Muynck D., Nollet T., Martins J.C., Vanhaecke F., Vantomme A., Delerue C., Allan G., Hens Z. *ACS Nano*, **3** (10), 3023 (2009).
18. Kwang-Hyon Kim, Husakou A., Herrmann J. *Opt. Express*, **18** (7), 7488 (2010).
19. Dzyuba V., Kulchin Yu., Milichko V. *J. Nanopart. Res.*, **14**, 1208 (2012).
20. Wakaki M., Kudo K., Shibuya T. *Physical Properties and Data of Optical Materials* (New York: CRC Press, 2007).
21. Перевалов Т.В., Гриценко В.А. *УФН*, **180** (6), 587 (2010).
22. Van Stryland E.W., Sheik-Bahae M. *Z-scan Measurement of Optical Nonlinearities in Characterization Techniques and Tabulation for Organic Nonlinear Materials* (New York: Marcel Dekker Inc., 1998, с. 655).
23. Dagenais M. *Appl. Phys. Lett.*, **43** (8), 742 (1983).
24. Покутний С.И. *ФТП*, **40** (2), 223 (2006).
25. Покутний С.И. *ФТП*, **37** (6), 743 (2003).
26. Покутний С.И. *ФТП*, **44** (4), 507 (2010).
27. Покутний С.И. *ФТП*, **46** (2), 174 (2012).
28. Evans B.D., Pogatshnik G.J., Chen Y. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **91**, 258 (1994).
29. Attacalite C., Bockstedte M., Marini A., Rubio A., Wirtz L. *Phys. Rev. B*, **83**, 144115 (2011).
30. Покутний С.И. *Письма в ЖТФ*, **39** (5), 11 (2013).
31. Teklemichael S.T., McCluskey M.D. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 17248 (2012).
32. Noh Soo Han, Hyeong Seop Shim, Joo Hee Seo, Sun Young Kim, Seung Min Park. *J. Appl. Phys.*, **107**, 084306 (2010).
33. Haibo Zeng, Guotao Duan, Yue Li, Shiluan Yang, Xiaoxia Xu, Weiping Cai. *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 561 (2010).
34. Kaftelen H., Osakoglu K., Thomann R., Suyan Tu, Weber S., Erdem E. *Phys. Rev. B*, **86**, 014113 (2012).
35. Milichko V.A., Dzyuba V.P., Kulchin Yu.N. *Appl. Phys. A*, **11** (1), 319 (2013).
36. Блохинцев Д.И. *Основы квантовой механики* (М.: Наука, 1976).