

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ**Исследование нелинейно-оптических свойств нанокompозитных пленок TiO_2 –полистирол*****М.Зейнали, Б.Джалех, М.Р.Рашидян Вазири, А.Омидвар**

Рассмотрен приготовленный ex-situ нанокompозит TiO_2 –полистирол (TiO_2 –ПС) с различной концентрацией наночастиц TiO_2 , который наносился методом центрифугирования на кварцевые подложки. Нелинейно-оптические свойства нанокompозитных пленок TiO_2 –ПС были изучены методом Z-сканирования, а структурные свойства пленок – методами сканирующей электронной микроскопии и дифракции рентгеновского излучения. Ширина запрещенной зоны пленок TiO_2 –ПС определялась по спектрам оптического поглощения. Установлена связь между оптическими нелинейностями и шириной запрещенной зоны как микроскопического электронного свойства полупроводникового нанокompозита. Показано, что увеличение содержания наночастиц TiO_2 в нанокompозитных пленках приводит к сужению запрещенной зоны и к сопутствующему увеличению оптических нелинейностей, и предполагается, что все это можно объяснить появлением состояний с энергией внутри запрещенной зоны в результате образования поверхностных дефектов наночастиц TiO_2 . Результаты работы показывают, что включение наночастиц TiO_2 в полимерную матрицу ПС может стать новым способом сужения запрещенной зоны наночастиц TiO_2 в сторону видимого диапазона, что представляет большой интерес для их применения. Кроме того, усиление оптических нелинейностей пленок TiO_2 –ПС, нанесенных методом центрифугирования, за счет увеличения содержания наночастиц TiO_2 может открыть новые возможности для их использования в качестве нелинейных оптических пленок в приложениях для фотоники.

Ключевые слова: наноструктуры, тонкие пленки, оптические свойства, приложения для фотоники.

1. Введение

Синтез полимерных матриц с внедренными в них полупроводниковыми наночастицами (НЧ) в последнее время вызывает большой интерес в области изучения наноматериалов [1]. Полупроводниковые НЧ широко исследуются в связи с их многообещающими применениями в оптоэлектронике и фотонике [2]. В частности, оксидные полупроводниковые НЧ активно изучаются с учетом возможности изменения их электронных и оптических свойств, а также потенциальных применений в автоэмиссионных дисплеях, в солнечных батареях, в светодиодах, оптических переключателях и газовых датчиках [3]. Интерес к исследованиям концентрации полупроводниковых НЧ с широкой запрещенной зоной в полимерных матрицах также обусловлен возможностью перестройки их оптических свойств [4]. Полимерные цепи в полимерных нанокompозитах не только стабилизируют наночастицы, но и действуют как линкеры и способствуют созданию их протяженного каркаса в полимерной матрице [5].

Детальное изучение наночастиц TiO_2 среди НЧ оксидных полупроводников связано с их многообещающими применениями в различных областях, таких как фото-

вольтаика, фотоэлектроника и датчики [6]. Полимерные нанокompозитные пленки TiO_2 в последние годы вызывают большой интерес из-за возможности перестройки их физических свойств [7], а полистирол (ПС) как полимер с низкой удельной массой отличается механической гибкостью и высокой химической стойкостью [8]. Целый ряд исследований был посвящен синтезу высококачественных прозрачных пленок, включая полимерные нанокompозиты TiO_2 , и изучению их оптических характеристик [9], в том числе нелинейно-оптических свойств [10–13]. Большое обратное насыщение поглощения, т.е. рост оптического поглощения при увеличении мощности падающего света, было обнаружено в нанокompозите поли(стирол-со-малеиновый ангидрид)/ TiO_2 [10], однако нелинейный показатель преломления этих нанокompозитов в упомянутой работе исследован не был. Кроме того, сообщалось об увеличении нелинейного показателя преломления и коэффициента поглощения для нанокompозитов TiO_2 (наностержни)/сополимер ПММА [11] и поли(метилметакрилат)/ TiO_2 [12]. И хотя пленки полимерных нанокompозитов TiO_2 изучались в течение длительного времени, активные нелинейно-оптические устройства с использованием этих материалов фактически не реализованы, поскольку для практического использования пленок в устройствах такого типа требуется дальнейшее улучшение их нелинейно-оптических свойств.

Нелинейно-оптические тонкие пленки очень привлекательны для таких приложений в области обработки информации и фотоники, как оптические переключатели, высокоскоростные электрооптические модуляторы, интегральные оптические компоненты и оптические волноводы для преобразования частоты с помощью полупроводниковых лазеров малой мощности [14, 15]. Как уже указывалось [16], для таких применений толщина пленки должна

* Перевод с англ. В.Л.Дербова.

M.Zeinali, B.Jaleh, A.Omidvar. Department of Physics, Bu-Ali Sina University, P.O. Box 65174, Hamedan, Iran
M.R.Rashidian Vaziri. Photonics and Quantum Technologies Research School, Nuclear Science & Technology Research Institute, Tehran, Iran; e-mail: rezaeerv@gmail.com

Поступила в редакцию 3 декабря 2018 г., после доработки – 21 апреля 2019 г.

составлять ~ 1 мкм, и она должна иметь хорошее оптическое качество при больших (порядка сантиметров) размерах. Метод центрифугирования является одним из наиболее распространенных методов равномерного нанесения нанокompозитных растворов на подложки большой площади при подготовке высококачественных тонких пленок для технологических применений [17]. Изменяя скорость вращения, этим методом можно получать пленки толщиной от нескольких нанометров до нескольких микрометров. Следовательно, метод центрифугирования представляется наиболее удачным для получения нелинейно-оптических тонких пленок из нанокompозитных растворов.

Полупроводники являются привлекательными нелинейно-оптическими материалами из-за их большой нелинейности и быстрого отклика на возбуждающий свет. Измерение оптической нелинейности и определение ее зависимости от микроскопических свойств электронных материалов, таких как энергетическая ширина запрещенной зоны, могут быть весьма полезными для практических применений [18]. Полученные табличные данные позволяют не только выбрать материал с большой нелинейностью для конкретного применения, но и помогают прогнозировать конкретные параметры материала, которые определяют эту высокую нелинейность, что при поиске сильно нелинейного материала весьма важно [18]. В ряде экспериментальных исследований была изучена связь между оптическими нелинейностями и микроскопическими электронными свойствами полупроводниковых материалов [18–21]. Однако из-за быстрого развития физики и техники полупроводников представляются необходимыми дальнейшие исследования, касающиеся определения зависимости нелинейно-оптических свойств вновь разработанных полупроводниковых материалов от их микроскопических электронных свойств.

В литературе сообщалось о различных подходах к получению НЧ-полимерных композитов. Как хорошо известно, существуют два основных метода их приготовления: *in-situ* и *ex-situ* [22]. В методе *in-situ* НЧ генерируются в присутствии полимера, а в методе *ex-situ* отдельно приготовленные НЧ добавляются к полимерной матрице. По сравнению с первым, метод *ex-situ* обеспечивает лучший контроль над количеством НЧ, загружаемых в полимерную матрицу. Для НЧ-полимерных композитов, приготовленных в растворе, покрытие методом центрифугирования является одним из самых простых способов их нанесения в виде тонких пленок на различные подложки [23].

В настоящей статье мы сообщаем о получении нанокompозита TiO_2 -ПС с использованием метода *ex-situ* и о нанесении нелинейно-оптических тонких пленок из этого нанокompозита с различным процентным содержанием наночастиц TiO_2 (2%, 4% и 6%) посредством центрифугирования. Нелинейно-оптические свойства нанокompозитных пленок TiO_2 -ПС изучались методом Z-сканирования. Увеличение содержания наночастиц TiO_2 в пленках ПС приводит к сужению запрещенной зоны наночастиц TiO_2 и к улучшению нелинейно-оптических свойств пленок. Сужение запрещенной зоны наночастиц TiO_2 способствует разработке фотонных устройств с этими типами наночастиц для их успешного применения в видимой части спектра. Кроме того, усиление оптических нелинейностей пленок TiO_2 -ПС, полученных методом центрифугирования, за счет увеличения содержания наночастиц TiO_2 может открыть новые возможности их использова-

ния в качестве нелинейно-оптических пленок в приложениях для фотоники.

2. Эксперимент

2.1. Приборы и реагенты

Высокочистые химические реагенты приобретены у компаний Merck и Aldrich. Все материалы были товарного класса. Для приготовления нанокompозитов использовались порошок диоксида титана (Degussa, P-25), полистирол и толуол.

Измерения по методу дифракции рентгеновского излучения (ДРИ) проводили с использованием порошкового дифрактометрического гониометра PW 1373 (Philips) ($\text{Cu K}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$). Сканирование проводилось в диапазоне $10^\circ - 50^\circ$ со скоростью $2^\circ/\text{мин}$ в течение 2 ч. Спектры экстинкции в УФ и видимом диапазонах регистрировались двухлучевым спектрофотометром (PerkinElmer 550ES) с разрешением 1 нм. Морфология и дисперсия частиц исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (JEOL 4000-EX). Толщины подготовленных пленок измерялись профилометром Veeco Dektak-3. С помощью импульсного Nd:YAG-лазера (1064 нм, 12 нс) был измерен порог повреждения тонких пленок, индуцированных лазером, в режиме «1 на 1» в соответствии со стандартом ISO 11254-1.

2.2. Приготовление нанокompозитных пленок

Тонкие пленки нанокompозита TiO_2 -ПС получали методом центрифугирования. Сначала ПС растворяли в толуоле в концентрации 3 масс. % (2 г ПС и 65 г толуола). Затем к раствору добавляли НЧ TiO_2 с процентным содержанием 2%, 4% и 6% (0.04, 0.08 и 0.12 г соответственно). Полученный коллоидный раствор интенсивно перемешивали ультразвуком в течение 15 мин для достижения гомогенной дисперсии наночастиц TiO_2 в матрице ПС. Раствор наносили методом центрифугирования на кварцевые подложки при скорости вращения 2000 об/мин в течение 2 мин и отверждали при 70°C в течение 30 мин в вакуумной печи. Перед осаждением пленки кварцевые подложки тщательно очищали путем помещения их в хромовую кислоту на 20 мин и последующего ультразвукового воздействия на них (несколько раз) в ацетоне и деионизованной воде. Для краткости нанокompозитные пленки, полученные с содержанием наночастиц TiO_2 2%, 4% и 6%, будут соответственно называться ПС-2% TiO_2 , ПС-4% TiO_2 и ПС-6% TiO_2 . Для сравнения с нанокompозитными пленками, полученными на первом этапе, из приготовленного раствора ПС при точно таких же условиях осаждения были также нанесены пленки без наночастиц, которые мы будем называть чистыми ПС-пленками.

2.3. Измерения методом Z-сканирования

Коэффициент нелинейного поглощения, а также нелинейный показатель преломления всех полученных пленок измеряли методом Z-сканирования. Схема использованной экспериментальной установки показана на рис. 1. Источником излучения служил He-Ne-лазер непрерывного действия (Melles Griot, 50 мВт, 632.8 нм). После светоделиителя (СД) половина исходного лазерного пучка,

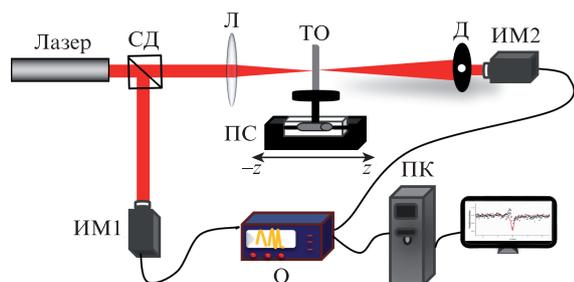


Рис.1. Схема установки для измерений методом Z-сканирования: СД – светоделитель; Л – фокусирующая линза; ТО – тонкопленочный образец; ПС – подвижный столик; Д – диафрагма; ИМ1 и ИМ2 – измерители мощности; ПК – персональный компьютер; О – осциллограф.

играющая роль опорного, направлялась на измеритель мощности ИМ1. Другая половина в качестве сигнального пучка фокусировалась в пятно размером 22 мкм с помощью выпуклой линзы Л с фокусным расстоянием $f = 20$ см и затем пропусклась через тонкую пленку. Размер пятна лазерного пучка определялся методом сканирующего острья. Ячейка с образцом пленки перемещалась вдоль оптической оси z с одной стороны от фокуса линзы на другую сторону. При измерениях Z-скана с закрытой апертурой действительная часть нелинейного показателя преломления измерялась путем записи и анализа сигнала измерителя мощности ИМ2 в дальней зоне излучения диафрагмы Д. Использовалась диафрагма диаметром 1.5 мм, который находился в желательном диапазоне диаметров для Z-сканирования с закрытой апертурой [24]. Поскольку при высокой интенсивности лазерного пучка материал действует как слабая z -зависимая линза [25], апертура позволяет обнаруживать небольшие искажения исходного пучка.

В измерениях Z-скана с открытой апертурой мнимая часть нелинейного показателя преломления определялась путем измерения полного сигнала с помощью ИМ2. При этом небольшие искажения пучка, вызванные вкладом действительной части нелинейного показателя преломления, становятся несущественными, а изменения мощности пучка обусловлены только величиной мнимой части показателя преломления, т. е. коэффициентом нелинейного поглощения [26]. В измерениях с закрытой и открытой апертурой мощность сигнального пучка делилась на мощность опорного пучка в каждом положении z , чтобы получить нормированные значения коэффициента пропускания T_{closed} и T_{open} .

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Спектр оптической экстинкции дисперсии наночастиц TiO₂ в воде и спектры экстинкции пленок чистого ПС, ПС–2% TiO₂, ПС–4% TiO₂ и ПС–6% TiO₂ показаны на рис.2. Видно, что наночастицы TiO₂ сильно поглощают свет в УФ диапазоне. Пик поглощения чистого TiO₂ расположен вблизи 324 нм, что хорошо согласуется с ранее определенными положениями пиков поглощения наночастиц TiO₂ в кристаллической фазе анатаза [27, 28]. Как известно, в нанокompозитных материалах экстинкции способствуют поглощение и рассеяние света от наноразмерных структур, и, следовательно, сечение экстинкции σ_{ext} можно записать [29, 30] как

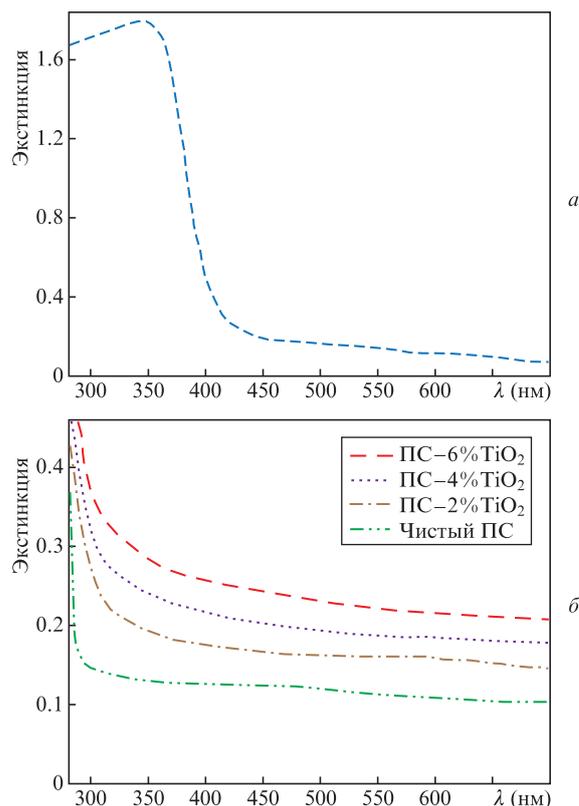


Рис.2. Измеренные спектры оптической экстинкции наночастиц TiO₂ в воде (а) и тонких пленок чистого ПС, ПС–2% TiO₂, ПС–4% TiO₂ и ПС–6% TiO₂ (б).

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{sca}}, \quad (1)$$

где σ_{abs} и σ_{sca} – сечения поглощения и рассеяния соответственно. Следовательно, увеличение экстинкции за счет увеличения процентного содержания наночастиц TiO₂ в нанокompозитных пленках можно объяснить более интенсивным рассеянием света от наночастиц. Более или менее монотонное увеличение экстинкции во всем диапазоне измерений указывает на то, что сечение рассеяния наночастиц TiO₂ не сильно зависит от длины волны.

Измеренный порог повреждения пленок приведен в табл.1. Видно, что при увеличении содержания наночастиц TiO₂ в нанокompозитных пленках их порог повреждения несколько уменьшается. Это согласуется с данными оптического поглощения на рис.2,б, которые указывают на более высокую экстинкцию за счет увеличения содержания НЧ в пленках.

Коэффициент линейного оптического поглощения нанокompозитов с TiO₂ вблизи края полосы может быть выражен [27] как

$$\alpha_0 h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2)$$

Табл.1. Измеренный порог повреждения тонких нанокompозитных пленок.

Образец	Порог повреждения (Дж/см ²)
ПС–2% TiO ₂	7.31 ± 0.11
ПС–4% TiO ₂	7.11 ± 0.21
ПС–6% TiO ₂	6.87 ± 0.10

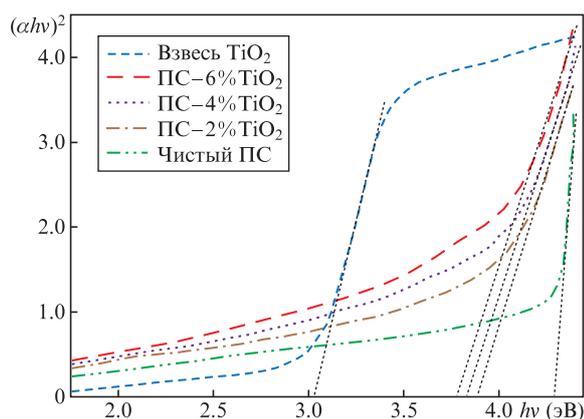


Рис.3. Оценка ширин запрещенных зон путем экстраполяции линейных частей кривых к $\alpha = 0$.

где E_g – энергетическая ширина запрещенной зоны; A – постоянная; $h\nu$ – энергия фотона. Ширину запрещенной зоны можно оценить путем экстраполяции линейных областей на графиках зависимости величины $(\alpha_0 h\nu)^2$ от энергии фотона (рис.3). Значения ширины запрещенной зоны образцов приведены в табл.2. Расчетное значение E_g для дисперсии наночастиц TiO_2 в воде очень близко к зарегистрированным значениям для объемного TiO_2 (~ 3.2 эВ для фазы анатаза [27]). Различие можно объяснить тем, что ширина запрещенной зоны TiO_2 и других полупроводниковых наночастиц зависит от размера из-за квантоворазмерного эффекта [31]. Кроме того, водная среда также может изменять электрические свойства НЧ [32].

Табл.2. Оценка оптических ширин запрещенной зоны дисперсии TiO_2 и нанокompозитов TiO_2 . Средние значения рассчитывались путем усреднения ширин запрещенных зон, полученных для всех подготовленных образцов (по 8 образцов в каждом случае).

Образец	E_g (эВ)
Вводная TiO_2 -суспензия	3.03 ± 0.02
ПС-2% TiO_2	3.89 ± 0.01
ПС-4% TiO_2	3.83 ± 0.01
ПС-6% TiO_2	3.78 ± 0.02

Другим примечательным моментом на рис.3 является то, что при увеличении содержания наночастиц TiO_2 в нанокompозитных пленках ширина их запрещенной зоны смещается в сторону видимого диапазона. Сужение запрещенной зоны наночастиц TiO_2 представляет большой интерес для смещения края их поглощения в видимую область [33–35]. Предыдущие исследования указывали на доминирующую роль поверхностных нарушений [35] и точечных дефектов, таких как кислородные вакансии [36] и титановые междоузлия [37], в процессе сужения запрещенной зоны в TiO_2 . Уменьшение E_g в наших нанокompозитных пленках ПС- TiO_2 также можно отнести на счет возникновения поверхностных нарушений у наночастиц TiO_2 , вызванных матрицей ПС, которое усиливается с ростом числа наночастиц TiO_2 . Как уже сообщалось [35], гидрирование наночастиц TiO_2 также может создавать неупорядоченный слой на их поверхности и уменьшать энергетическую ширину их запрещенной зоны.

Информация о структурах наночастиц TiO_2 , а также пленок ПС и ПС-6% TiO_2 была проанализирована по результатам рентгеноструктурных измерений (рис.4). Рент-

геновский спектр наночастиц TiO_2 (рис.4, кривая 1) показывает, что их основной кристаллической фазой является анатаз, о чем свидетельствуют пики при углах $2\theta = 25.3^\circ$, 37.8° и 48.1° , согласующихся со стандартными данными по дифракции рентгеновских лучей (JCPDS 21-1272). Более слабый пик при $2\theta = 27.4^\circ$ указывает на одновременное присутствие небольшого количества фазы рутила (JCPDS 21-1276) [38]. Фазовое содержание наночастиц TiO_2 рассчитывалось с помощью следующего уравнения [39]:

$$f = \frac{1}{1 + 1.265(I_R/I_A)}, \quad (3)$$

где I_A и I_R – интегральные интенсивности пиков анатаза и рутила; f – массовая доля фазы анатаза в соединении TiO_2 . Содержание фазы анатаза и рутила было оценено в 81% и 19% соответственно. Эти результаты согласуются с предыдущими сведениями о том, что анатаз является основной фазой в фотокатализаторе TiO_2 (Degussa, P-25) [40]. Отсутствие острых брэгговских пиков и большой выступ в широком интервале значений 2θ ясно указывают на аморфную природу пленок ПС (рис.4, кривая 2). В пленке ПС-6% TiO_2 (рис.4, кривая 3) на интенсивности пиков анатаза и рутила влияет присутствие ПС. Снижение интенсивности кристаллических фаз в пленке ПС-6% TiO_2 частично подтверждает сужение ширины запрещенной зоны, обусловленное появлением поверхностных нарушений в НЧ под действием матрицы ПС.

Анализ сечений нанокompозитной пленки ПС-6% TiO_2 с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС) (рис.5) показывает, что методом центрифугирования действительно были получены пленки с равномерно внедренными наночастицами TiO_2 . Химическое взаимодействие между поверхностью наночастиц TiO_2 и окружающим полимером ПС может привести к появлению поверхностных структурных дефектов и изменить полупроводниковые свойства нанокompозитных пленок [41]. Это подтверждают рентгенограммы на рис.4 и рассчитанные значения ширин запрещенной зоны (табл.2).

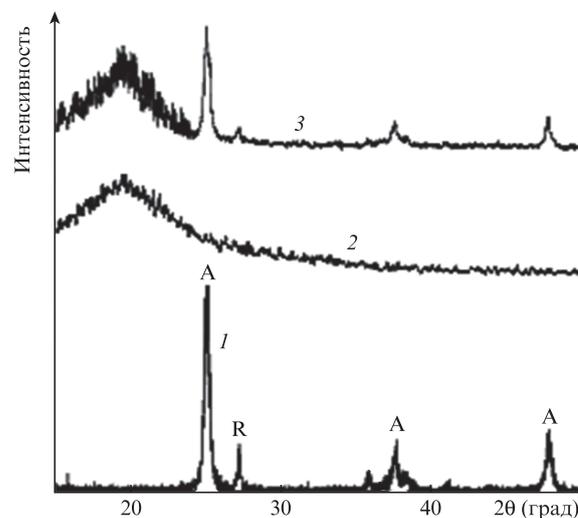


Рис.4. Рентгенограммы наночастиц TiO_2 (1), пленки ПС (2) и нанокompозитной пленки ПС-6% TiO_2 (3). А и R – фазы анатаза и рутила.

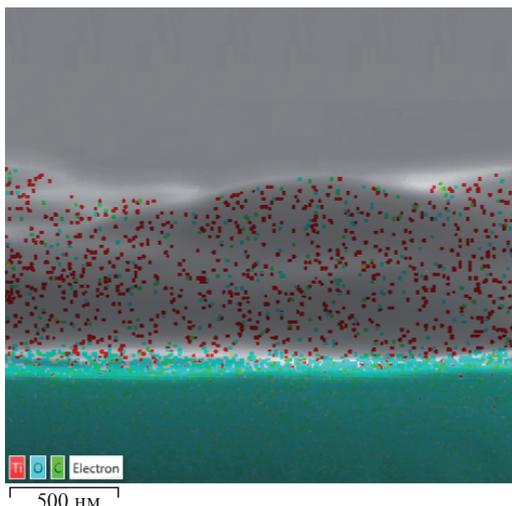


Рис.5. Результат СЭМ/ЭРС-анализа поперечного сечения нанокompозитной пленки ПС–6% TiO₂.

Полученные сигналы Z-сканирования с открытой и закрытой апертурами для пленок ПС–2% TiO₂, ПС–4% TiO₂ и ПС–6% TiO₂ представлены на рис.6 и 7 соответственно. Сплошные кривые являются подгоночными, основанными на использовании теории Z-сканирования [42]. Коэффициенты нелинейного поглощения β определялись путем однопараметрической подгонки сигнала Z-сканирования с открытой апертурой с использованием следующего соотношения:

$$T_{\text{open}}(z) = \frac{\ln[1 + q_0(x)]}{q_0(x)}, \quad (5)$$

где

$$q_0(x) = \frac{\beta I_0 d_{\text{eff}}}{1 + x^2}; \quad (6)$$

$x = z/z_0$; $d_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 d)]/\alpha_0$ – эффективная толщина, которая определяется геометрической толщиной образца d и коэффициентом линейного поглощения α_0 ; I_0 – интенсивность на оси пучка в фокусе линзы; z_0 – рэлеевская длина лазерного пучка.

Значения нелинейного показателя преломления n_2 также получались путем подгонки нелинейного уравнения пропускания к сигналам Z-сканирования с закрытой апертурой [43]:

$$T_{\text{closed}}(z) = 1 - \frac{[4kn_2x + \beta(x^2 + 3)]I_0 d_{\text{eff}}}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \quad (7)$$

где k – волновое число. Для подгонки уравнений (5) и (7) к измеренным сигналам Z-сканирования с открытой и закрытой апертурами соответственно использовалась нелинейная аппроксимация методом наименьших квадратов в среде MATLAB. Полученные нелинейные оптические постоянные некомпозитных пленок представлены в табл.3. Приведенные значения стандартного отклонения для нелинейных величин были получены с использованием шести одинаково приготовленных пленок путем повторного Z-сканирования в пяти точках, случайно выбранных по всей поверхности каждой пленки.

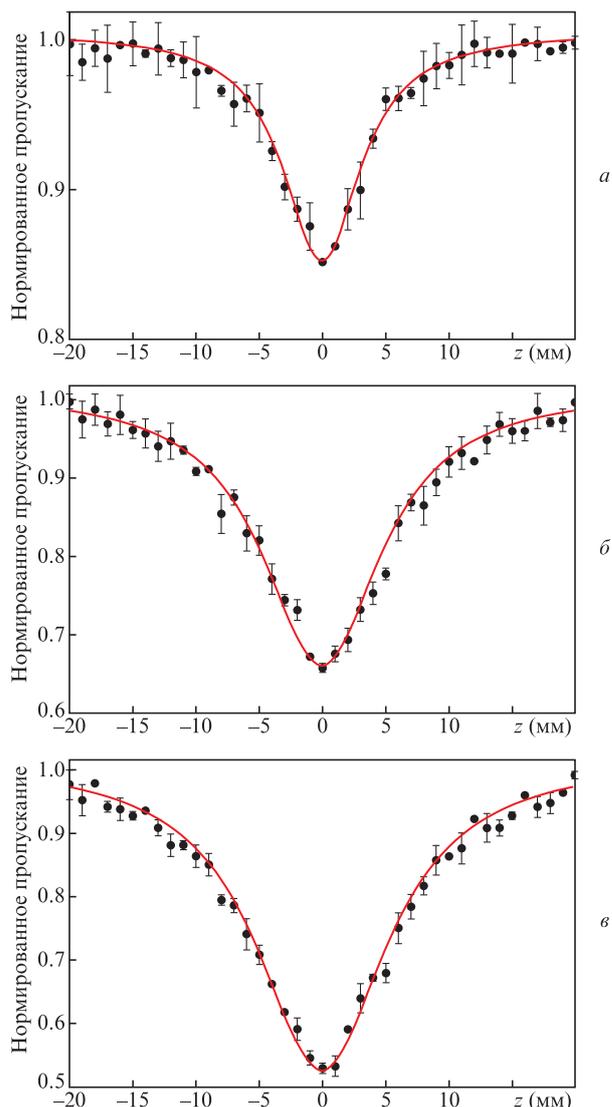


Рис.6. Сигналы Z-сканирования с открытой апертурой (точки) и результаты подгонки (сплошные кривые) для нанокompозитных пленок ПС–2% TiO₂ (а), ПС–4% TiO₂ (б) и ПС–6% TiO₂ (в).

Положительные значения коэффициента нелинейного поглощения β согласуются с выраженными провалами в сигналах Z-сканирования с открытой апертурой на рис.6 и указывают на обратнасыщенное поглощение в образцах, что, как сообщается в некоторых работах [12, 44, 45], характерно для нанокompозитов TiO₂. Положительные значения нелинейного показателя преломления n_2 согласуются и с наблюдаемым чередованием провалов и пиков на рис.7, которые также определяют нелинейный отклик нанокompозитов TiO₂ [44, 45]. Наиболее примечательным в табл.3 является то, что увеличение содержания наночастиц TiO₂ в пленках приводит к сопутствующему усилению их нелинейно-оптических свойств, которое также видно на рис.6 и 7 по углублению провалов и увеличению разности пропускания от пика к провалу с ростом содержания наночастиц TiO₂ в пленках [46].

На данном этапе было бы полезно оценить влияние мощности лазера на тонкие пленки. Действительно, при интенсивном освещении среда с керровской нелинейностью во время измерений методом Z-сканирования ведет себя как слабая z-зависимая линза. Фокусное расстояние

Табл.3. Нелинейные оптические постоянные нанокompозитных пленок n_2 и β , полученные путем Z-сканирования; d – измеренная толщина пленок.

Образец	n_2 (10^{-12} м ² /Вт)	β (10^{-5} м/Вт)	d (мкм)
ПС–2%TiO ₂	1.14 ± 0.13	0.69 ± 0.18	1.06 ± 0.22
ПС–4%TiO ₂	8.22 ± 0.16	2.45 ± 0.12	1.09 ± 0.13
ПС–6%TiO ₂	14.43 ± 0.10	3.76 ± 0.08	1.05 ± 0.20

этой слабой нелинейной линзы зависит от мощности лазера и физических констант среды [25]:

$$f_{\text{eff}}(z) = \frac{a\pi w^4(z)}{8n_2 P d_{\text{eff}}}, \tag{8}$$

где a – поправочный коэффициент ($3.77 < a < 6.4$), который учитывает пропущенные члены более высокого порядка в разложении экспоненты нелинейного фазового сдвига в ряд Тейлора, а $w(z) = w_0 \sqrt{1 + (z/z_0)^2}$ – радиус лазерного пучка на расстоянии z от перетяжки [25]. Если взять для a типичное значение, равное пяти, то фокусное расстояние нелинейной линзы в точке $z = 0$ (соответству-

ющей фокусу выпуклой линзы, используемой в экспериментальной установке для Z-сканирования, см. рис.1) будет равно 7.61, 1.03 и 0.61 м для пленок ПС–2%TiO₂, ПС–4%TiO₂ и ПС–6%TiO₂ соответственно. Следовательно, при увеличении содержания TiO₂ в пленках будут формироваться более сильные нелинейные линзы и, как показано на рис.7, будут генерироваться более сильные сигналы Z-сканирования.

Зависимости оптических нелинейностей нанокompозитных материалов от энергетической ширины их запрещенной зоны представлены на рис.8. Рисунок демонстрирует оба эффекта: сужение запрещенной зоны и усиление оптических нелинейностей за счет увеличения содержания НЧ. Следует отметить, что этот рисунок четко показывает, что наблюдаемый рост оптического поглощения при увеличении интенсивности света на рис.6 происходит из-за однофотонного обратного насыщения в этих пленках. Вероятность двухфотонного поглощения уменьшается по мере удаления энергии фотона от значения, необходимого для этого процесса (3.92 эВ), энергия же падающих на исследуемые материалы фотонов составляет всего 1.96 эВ, что соответствует длине волны ~ 632.8 нм. Следовательно, наблюдаемое усиление нелинейного поглощения при увеличении содержания наночастиц TiO₂ в нанокompозитных пленках ПС–TiO₂ обусловлено обратным насыщением однофотонного поглощения [47].

Как уже отмечалось, матрица ПС может создавать различные типы поверхностных дефектов наночастиц TiO₂ и уменьшать энергетическую ширину запрещенной зоны. Мы считаем, что усиление оптических нелинейностей при увеличении содержания наночастиц в нанокompозитных пленках ПС–TiO₂ также можно отнести на счет возникновения поверхностных дефектов наночастиц TiO₂ вследствие взаимодействия с матрицей ПС. Как уже сообщалось, дефекты и нарушения порядка могут вызывать сужение запрещенной зоны TiO₂ за счет появления примесных состояний, энергии которых лежат в запрещенной зоне [35–37]. Кислородные вакансии вносят состояния с энергиями ниже минимальной энергии зоны проводимости TiO₂ на 0.75–1.18 эВ [36]. Это подтверждает результаты наших измерений нелинейного поглощения, которые указывают на увеличение коэффициента нелинейного поглощения пленок ПС–TiO₂ при внесении большего количества наночастиц TiO₂. При увеличении содержания НЧ

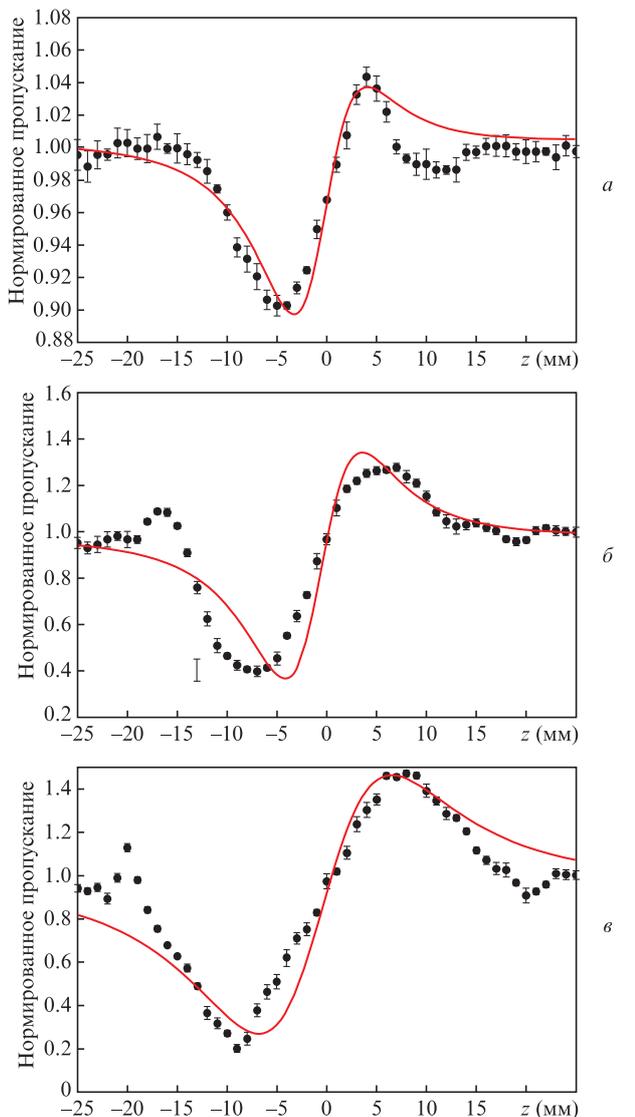


Рис.7. Сигналы Z-сканирования с закрытой апертурой (точки) и результаты подгонки (сплошные кривые) для нанокompозитных пленок ПС–2%TiO₂ (а), ПС–4%TiO₂ (б) и ПС–6%TiO₂ (в).

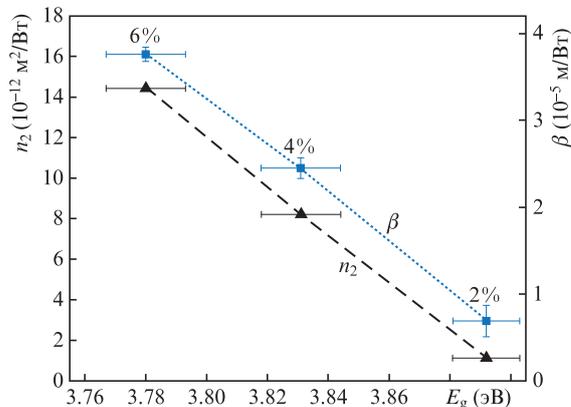


Рис.8. Зависимости оптических нелинейностей нанокompозитных пленок от энергетической ширины их запрещенной зоны; 2%, 4% и 6% соответствуют нанокompозитным пленкам ПС–2%TiO₂, ПС–4%TiO₂ и ПС–6%TiO₂.

в этих пленках плотность состояний дефектов в запрещенной зоне TiO₂ также увеличивается, что способствует процессу обратного насыщения однофотонного поглощения. Возможность создания состояния с энергией, лежащей в запрещенной зоне, в нанокompозите ПС–TiO₂ с помощью поверхностных дефектов различных типов, таких как кислородные вакансии, требует отдельного анализа в будущих исследованиях, например с помощью расчетов теории функционала плотности из первых принципов, чтобы иметь возможность конкретно объяснить роль дефектов в усилении оптических нелинейностей этого материала.

4. Заключение

В настоящей работе методом центрифугирования получены нанокompозитные пленки TiO₂-ПС и исследовано влияние концентрации наночастиц TiO₂ на их оптические свойства. Показано, что с ростом содержания наночастиц TiO₂ энергетическая ширина запрещенной зоны нанокompозитных пленок уменьшается, а оптическая нелинейность растет. Обнаружено, что нанокompозитные пленки TiO₂-ПС проявляют нелинейную самофокусировку, а также обратное насыщение при поглощении. Результаты работы показывают, что включение наночастиц TiO₂ в полимерную матрицу ПС может стать новым способом сужения запрещенной зоны наночастиц TiO₂ в сторону видимого диапазона, что представляет большой интерес для их применения в этой части спектра [33–35]. Кроме того, усиление оптических нелинейностей пленок TiO₂-ПС, нанесенных методом центрифугирования, за счет увеличения содержания наночастиц TiO₂ может открыть новые возможности для их использования в качестве нелинейно-оптических пленок для ряда приложений фотоники [14, 16].

Как предлагается в настоящей работе, усиление оптических нелинейностей за счет увеличения содержания наночастиц в нанокompозитных пленках TiO₂-ПС можно объяснить возникновением поверхностных дефектов в наночастицах TiO₂ из-за взаимодействия с матрицей ПС. Чтобы более четко подтвердить роль поверхностных дефектов, возможность создания состояний различных поверхностных дефектов с энергией внутри запрещенной зоны в нанокompозите ПС–TiO₂ может быть дополнительно исследована в будущих работах, например путем расчетов из первых принципов с применением теории функционала плотности [37]. Связь между сужением запрещенной зоны и усилением оптических нелинейностей также может быть дополнительно изучена для других типов недавно разработанных полупроводниковых материалов.

- Dilag J., Kobus H., Ellis A.V. *Forensic Sci. Internat.*, **228**, 105 (2013).
- Tripathi S., Sharma M. *Mater. Research Bull.*, **48**, 1837 (2013).
- Corcoran B., Monat C., Grillet C., Moss D.J., Eggleton B.J., White T., O'Faolain L., Krauss T.F. *Nature Photon.*, **3**, 206 (2009).
- Wang Z.L., Song J. *Science*, **312**, 242 (2006).
- Bala V., Sharma M., Tripathi S., Kumar R. *Mater. Chem. Phys.*, **146**, 523 (2014).
- Chen X., Mao S.S. *Chem. Rev.*, **107**, 2891 (2007).
- Xu Q.F., Liu Y., Lin F.-J., Mondal B., Lyons A.M. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 8915 (2013).
- Zan L., Tian L., Liu Z., Peng Z.A. *Appl. Catal. A: General*, **264**, 237 (2004).
- Chau J.L.H., Tung C.-T., Lin Y.-M., Li A.-K. *Mater. Lett.*, **62**, 3416 (2008).
- Wang S., Zhang L., Su H., Zhang Z., Li G., Meng G., Zhang J., Wang Y., Fan J., Gao T. *Phys. Lett. A*, **281**, 59 (2001).
- Sciancalepore C., Cassano T., Curri M., Mecerreyes D., Valentini A., Agostiano A., Tommasi R., Striccoli M. *Nanotechnol.*, **19**, 205705 (2008).
- Elim H., Ji W., Yuwono A., Xue J., Wang J. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2691 (2003).
- Long H., Chen A., Yang G., Li Y., Lu P. *Thin Sol. Films*, **517**, 5601 (2009).
- Facchetti A., Annoni E., Beverina L., Morone M., Zhu P., Marks T.J., Pagani G.A. *Nature Mater.*, **3**, 910 (2004).
- Фарманфармае Б., Рашидиан Вазирӣ М., Хаджиисмаилбанджи Ф. *Квантовая электроника*, **44**, 1029 (2014) [*Quantum Electron.*, **44**, 1029 (2014)].
- Rashid A.N., Erny C., Gunter P. *Advanc. Mater.*, **15**, 2024 (2003).
- Jiang P., McFarland M.J. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13778 (2004).
- Van Stryland E.W., Vanherzeele H., Woodall M.A., Soileau M., Smirl A.L., Guha S., Boggess T.F. *Opt. Eng.*, **24**, 244613 (1985).
- Said A., Sheik-Bahae M., Hagan D.J., Wei T., Wang J., Young J., Van Stryland E.W. *JOSA B*, **9**, 405 (1992).
- Van Stryland E.W., Woodall M., Vanherzeele H., Soileau M. *Opt. Lett.*, **10**, 490 (1985).
- DeSalvo R., Said A.A., Hagan D.J., Van Stryland E.W., Sheik-Bahae M. *IEEE J. Quantum Electron.*, **32**, 1324 (1996).
- Sarkar S., Guibal E., Quignard F., SenGupta A. *J. Nanopart. Res.*, **14**, 715 (2012).
- Gupta S., Zhang Q., Emrick T., Balazs A.C., Russell T.P. *Nature Mater.*, **5**, 229 (2006).
- MR R.V. *Chinese Phys. B*, **24**, 114206 (2015).
- Vaziri M.R. *Opt. Commun.*, **357**, 200 (2015).
- Fakhri P., Vaziri M.R., Jaleh B., Shabestari N.P. *J. Opt.*, **18**, 015502 (2015).
- Vijayalakshmi R., Rajendran V. *Arch. Appl. Sci. Res.*, **4**, 1183 (2012).
- Manikandan K., Ahamed A., Thirugnanasundar A., Brahmanandhan G. *Dig. J. Nanomater. Biostruct.*, **10**, 1427 (2015).
- Vaziri M.R., Omidvar A., Jaleh B., Shabestari N.P. *Opt. Mater.*, **64**, 413 (2017).
- Omidvar A., RashidianVaziri M., Jaleh B., Shabestari N.P., Noroozi M. *Chinese Phys. B*, **25**, 118102 (2016).
- Koole R., Groeneveld E., Vanmaekelbergh D., Meijerink A., de Mello Donegá C. *Nanoparticles* (Springer) pp. 13-51 (2014).
- Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C. *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: the Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment* (ACS Publications, 2003).
- Umebayashi T., Yamaki T., Itoh H., Asai K. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 454 (2002).
- Zhu W., Qiu X., Iancu V., Chen X.-Q., Pan H., Wang W., Dimitrijevic N.M., Rajh T., Meyer III H.M., Paranthaman M.P. *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 226401 (2009).
- Chen X., Liu L., Peter Y.Y., Mao S.S. *Science*, **331**, 746 (2011).
- Zuo F., Wang L., Wu T., Zhang Z., Borchardt D., Feng P. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11856 (2010).
- Wendt S., Sprunger P.T., Lira E., Madsen G.K., Li Z., Hansen J.O., Matthiesen J., Blekinge-Rasmussen A., Lægsgaard E., Hammer B. *Science*, **320**, 1755 (2008).
- Li W., Ni C., Lin H., Huang C., Shah S.I. *J. Appl. Phys.*, **96**, 6663 (2004).
- Spurr R.A., Myers H. *Analyt. Chem.*, **29**, 760 (1957).
- Shiraishi Y., Hirakawa H., Togawa Y., Sugano Y., Ichikawa S., Hirai T. *ACS Catalysis*, **3**, 2318 (2013).
- Marino E., Kodger T.E., Crisp R.W., Timmerman D., MacArthur K.E., Heggen M., Schall P. *Angewandte Chem.*, **129**, 13983 (2017).
- Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T.-H., Hagan D.J., Van Stryland E.W. *IEEE J. Quantum Electron.*, **26**, 760 (1990).
- Vaziri M.R. *Appl. Opt.*, **52**, 4843 (2013).
- Divya S., Nampoore V., Radhakrishnan P., Mujeeb A. *Chinese Phys. B*, **23**, 084203 (2014).
- Divya S., Nampoore V., Radhakrishnan P., Mujeeb A. *Appl. Phys. A*, **114**, 1079 (2014).
- RashidianVaziri M., Hajiesmaeilbaigi F., Maleki M. *J. Opt.*, **15**, 025201 (2013).
- Vivas M., Shih T., Voss T., Mazur E., Mendonca C.R. *Opt. Express*, **18**, 9628 (2010).