



OPTİK MALZEMELER ARAŞTIRMA GRUBU

Metal Oksit Nano Parçacıkların 3. dereceden Doğrusal Olmayan Optik Özellikleri

Tuğçe YİĞİT

- **Nanoparçacık nedir?**

- Nanoboyut Özellikleri

- **Metal-oksit nanoparçacık nedir?**

- Yapısı ve Özellikleri

- Metal-nanoparçacıklara göre üstün yönleri

- Kullanım şekilleri

- **Metal-oksit nanoparçacıkların doğrusal olmayan optiksel özelliklerini inceleme yöntemleri**

- **Kolloidal sıvı içerisinde**

- Etkiler

- Topaklanma

- Çökme

- Çözümler

- **Nanokompozit içerisinde**

- Etkiler

- Parçacık boyutu etkisi

- Konsantrasyon etkisi

Nanoparçacıklar:

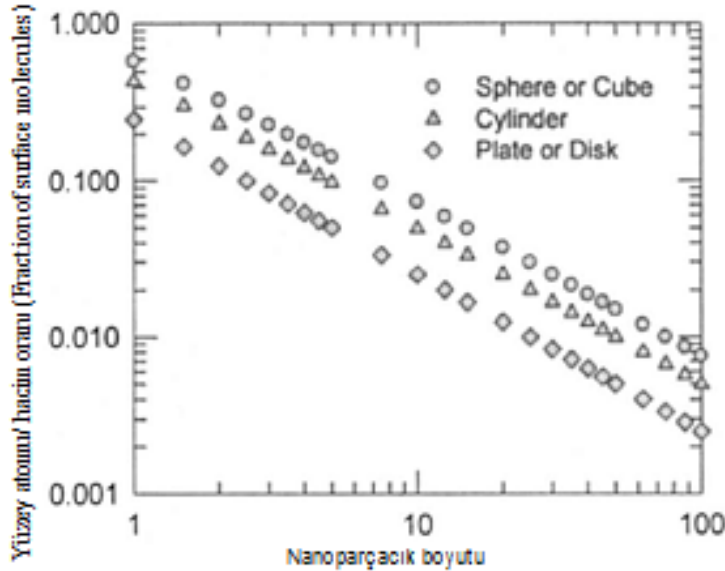


Nanoparçacık üretimine ve çeşitli amaçlarla kullanıldığı uygulama alanlarına katkıda bulunan parametreler.

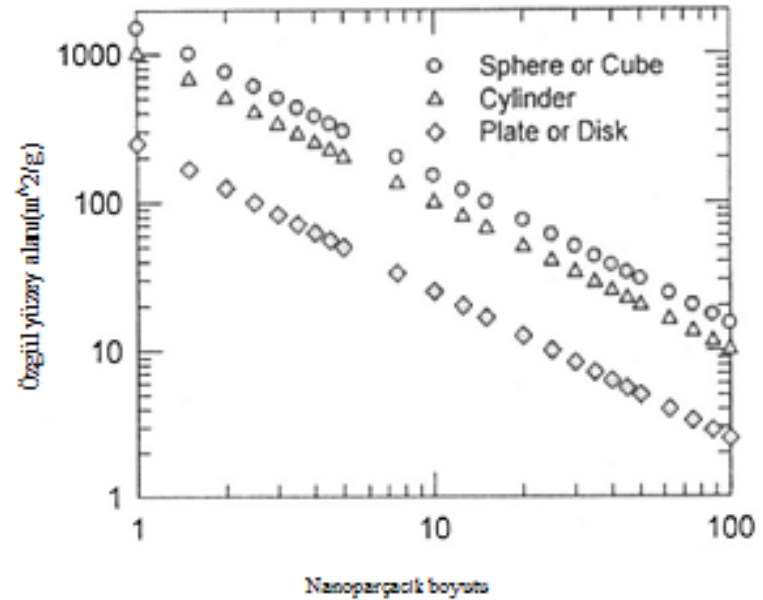
In Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization; Nagarajan, R., et al.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2008.

Nano-ölçek özellikleri:

Nanoparçacıkları külçe hallerinden ayıran en önemli özellik; özgül yüzey alanı



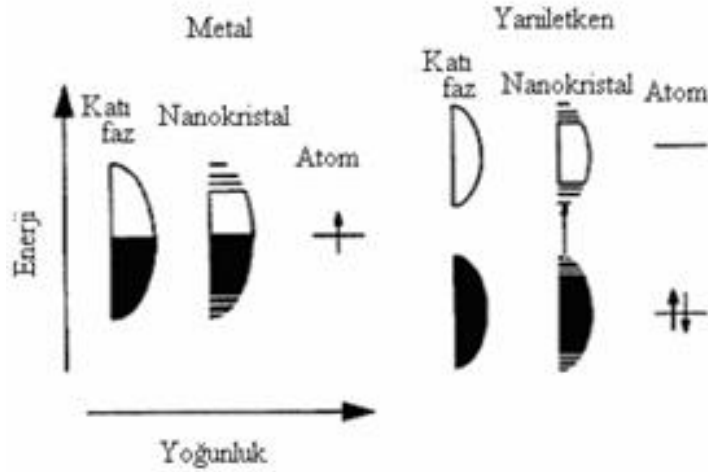
Farklı şekillerdeki nanoparçacıkların boyutlarının fonksiyonu olarak (nm), yüzey molekülleri çeşitliliği . Atomik/moleküler boyut 0.5 nm



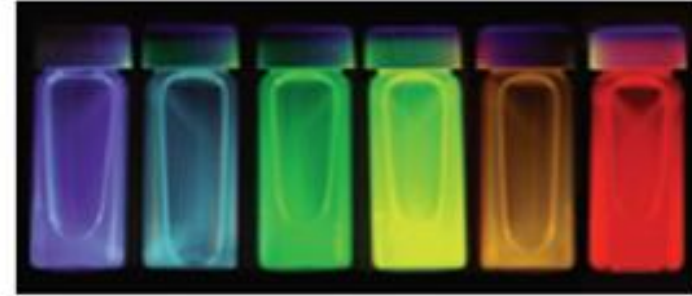
Farklı şekillere sahip nanoparçacıkların boyutlarının fonksiyonu olarak (nm), birim hacim başına düşen yüzey alanı. Atomik/moleküler boyut 0.5 nm, ve parçacık yoğunluğu 1 g/cm³

In Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization; Nagarajan, R., et al.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2008.

Metaloksit nanoparçacıklar:



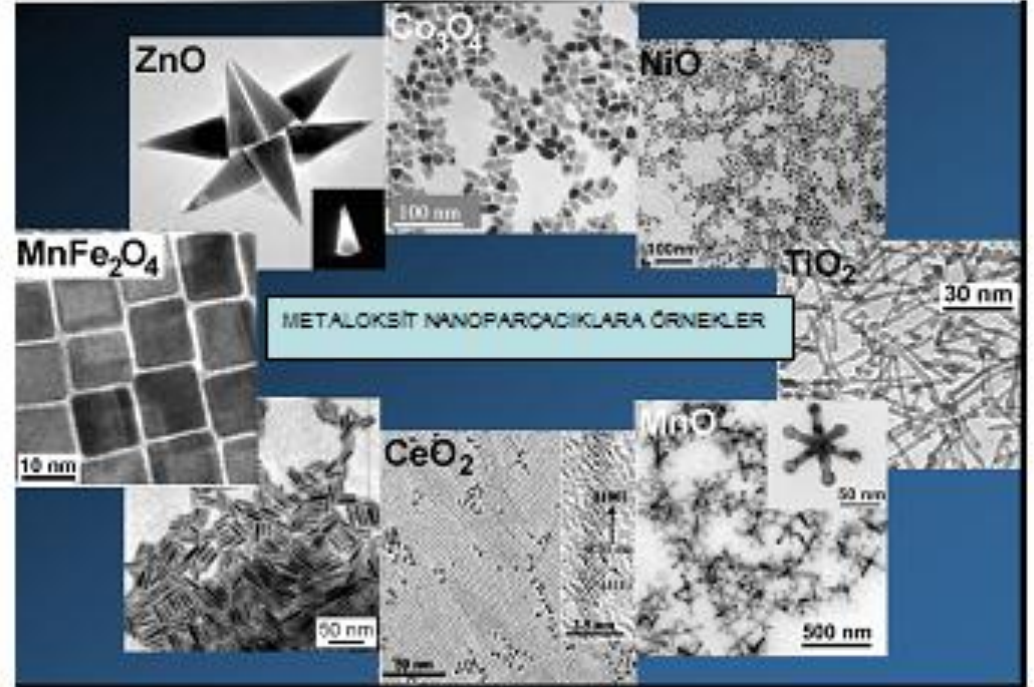
Metal ve yarıiletkene ait enerji değişimleri



Hegzan içerisinde dağıtılmış farklı boyutlardaki ZnS kaplanmış CdSe Nano parçacıkları (mavi şişedeki parçacık boyutu= 2.5 nm, kırmızı şişedeki parçacık boyutu=4.2 nm)

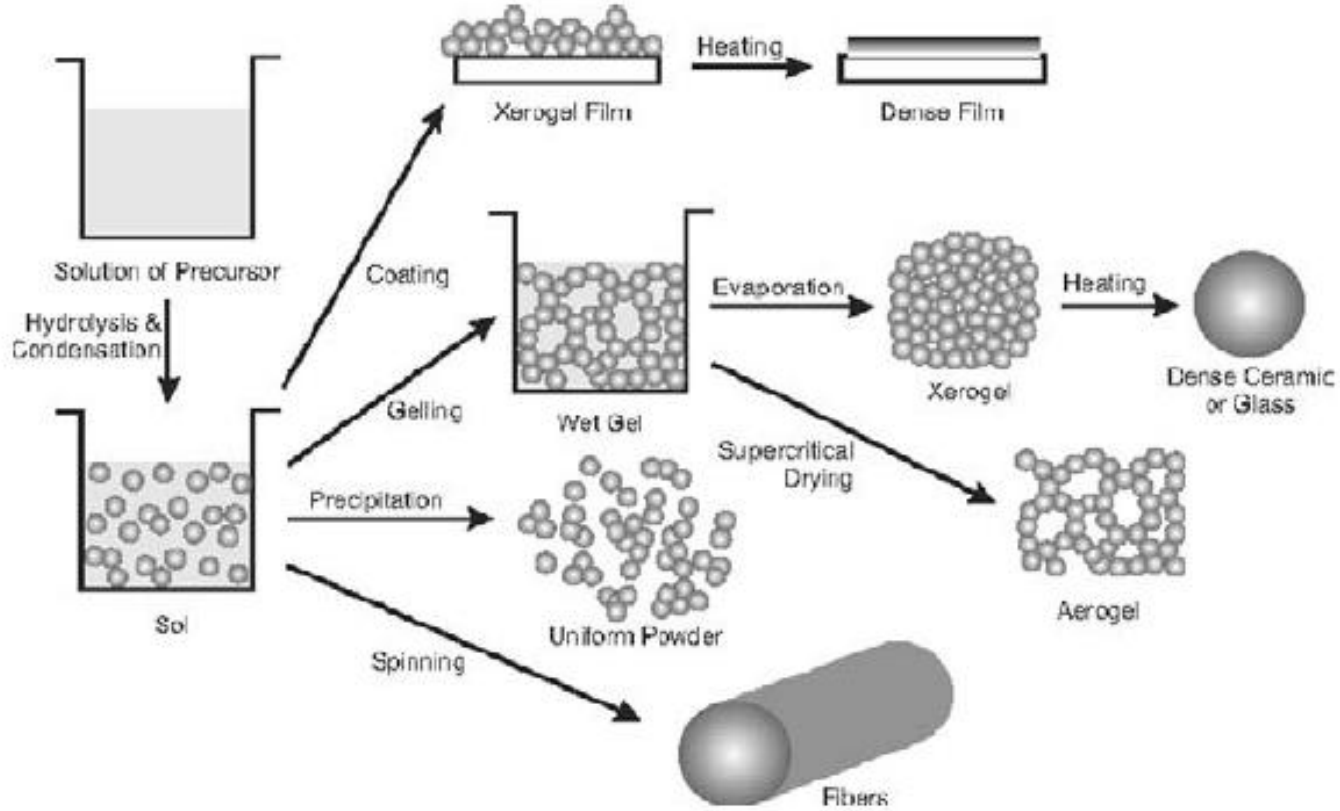
Metaloksitler:

- Boyut, şekil ve bağlanma parametreleri çok çeşitli.
- Çok geniş bir skalada üretim yapmak söz konusu.
- Yapıdaki oksijen, iyonikten kovalente ve metalik bağlara kadar geniş bir spektrumda çeşitlilik katıyor.
- Yapıdaki ve bağlardaki bu çeşitlilik, metal oksit nano yapıların fiziksel, manyetik ve optik özelliklerini oldukça ilginç kılıyor.
- Buna oranla kullanım alanları genişliyor.



Rao, C.N.R.: Transition metal oxides. Annu. Rev. Phys. Chem. 40, 291–326 (1989)

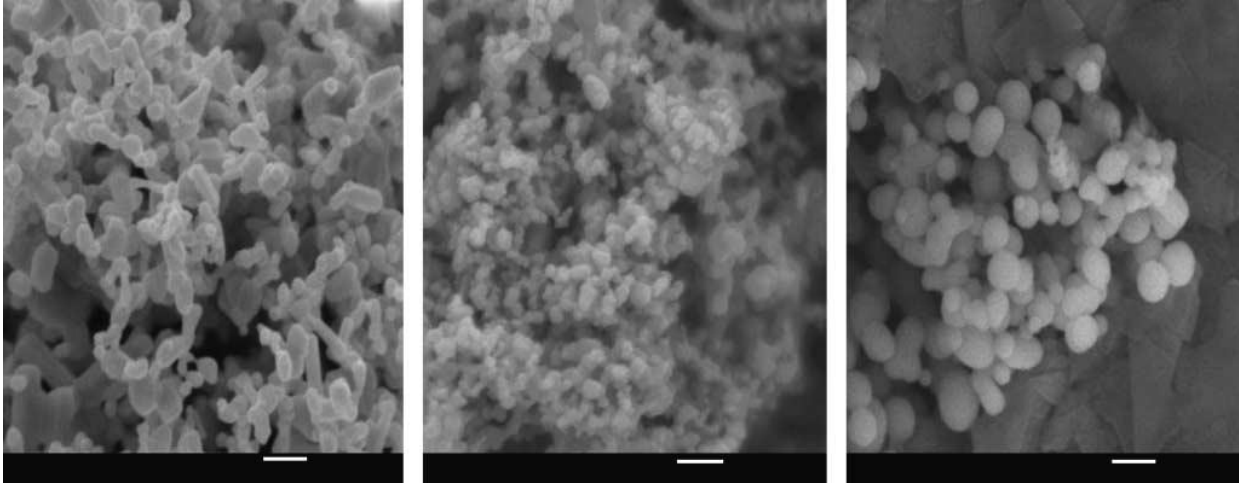
Kullanım şekilleri:



Sol-gel yöntemiyle oluşturulan nanoparçacıkların, uygulanan farklı basamaklarla şekil kontrolü

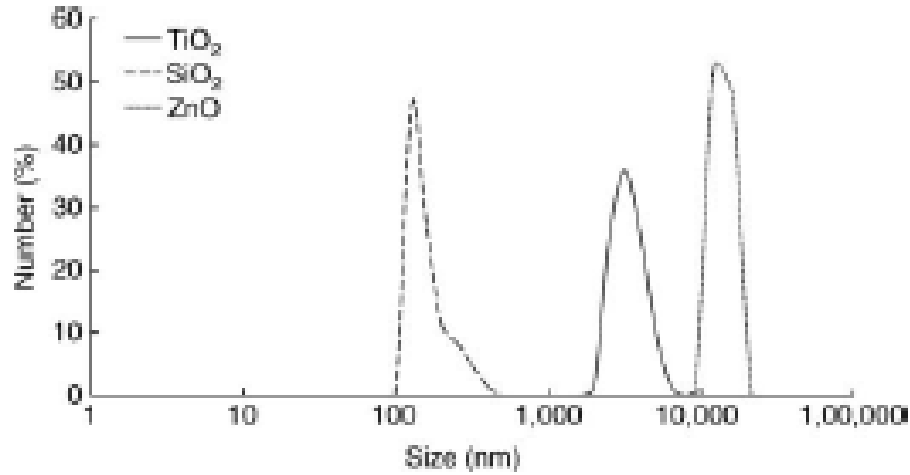
Metaloksit nanoparçacıkların 3. dereceden doğrusal olmayan optik özelliklerini inceleme yöntemleri:

- Koloid içerisinde
 - Koloid nedir?

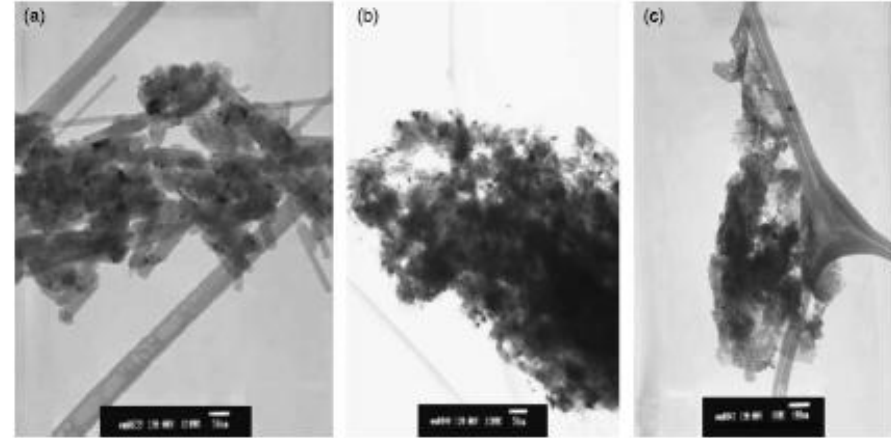


Kolloid içerisindeki TiO₂ (anataz), SiO₂(amorf) ve ZnO(wurtzite) nanoparçacıklarının FE-SEM görüntüleri

Topaklanma etkisi:

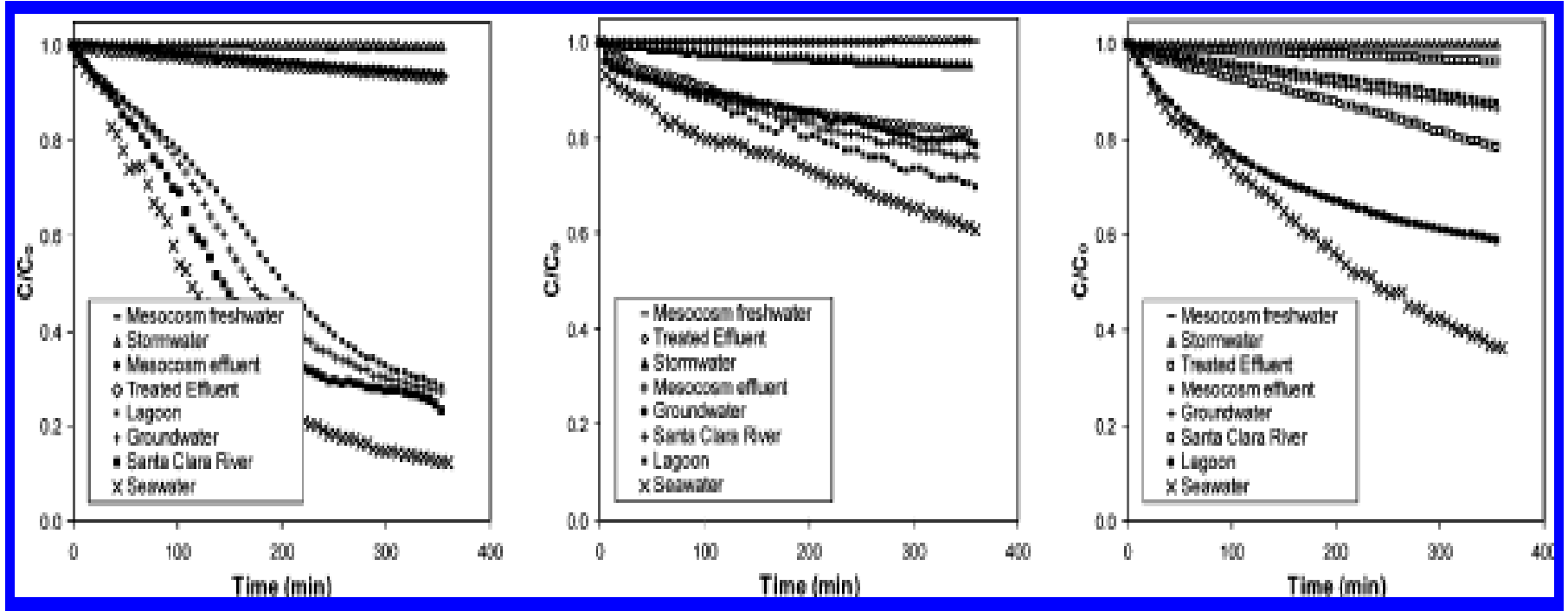


Toz TiO₂ SiO₂ ve ZnO nanoparçacıklarının su içerisindeki dağılımları. Toz nanoparçacık boyutları TiO₂=25nm ZnO=20nm ve SiO₂ = 40nm



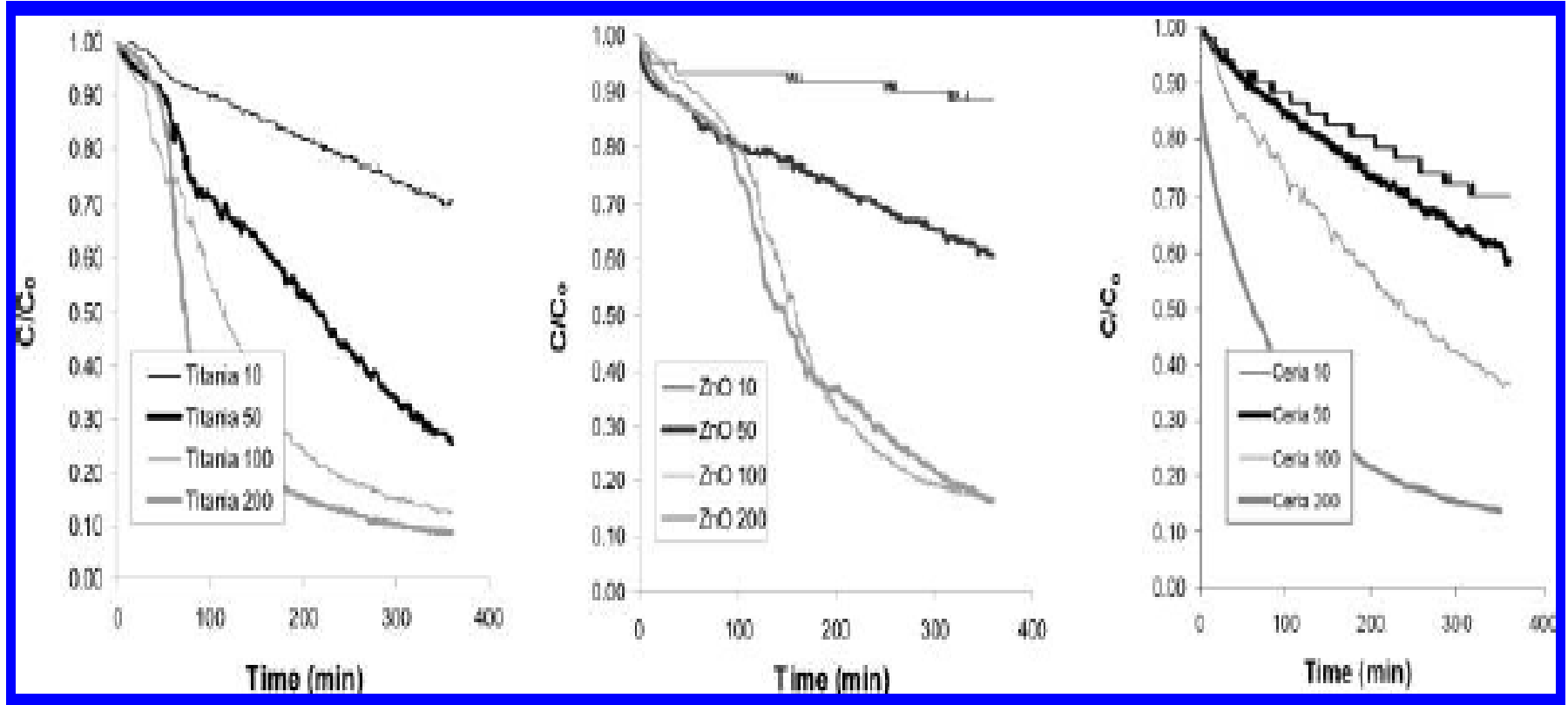
(a)TiO₂,(b)SiO₂ ve (c)ZnO parçacıklarının su içerisinde topaklanmaları-TEM görüntüleri

Çökme(sedimentasyon) etkisi:

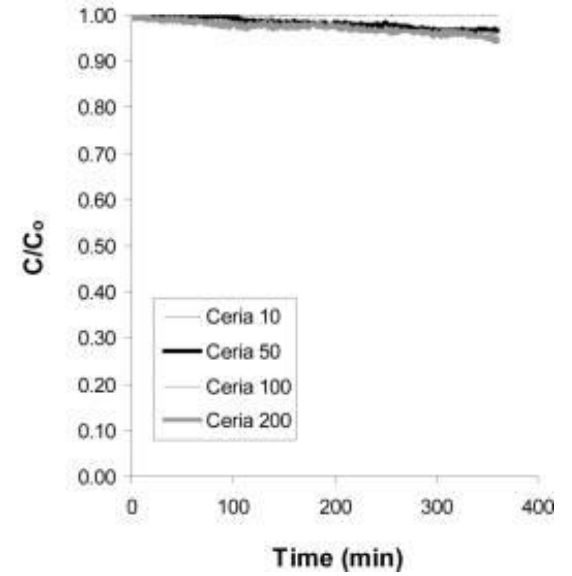
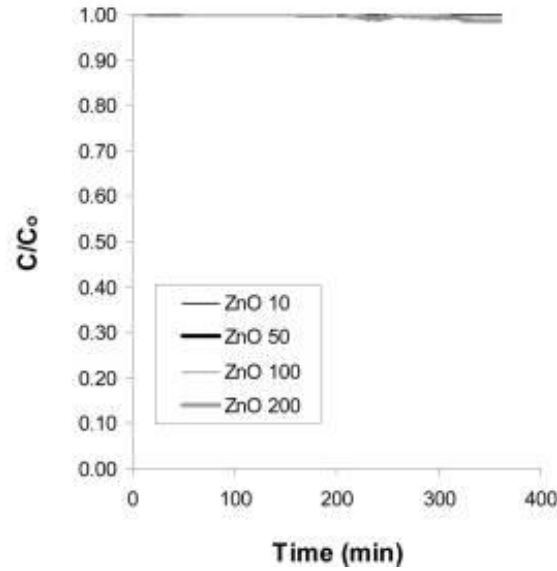
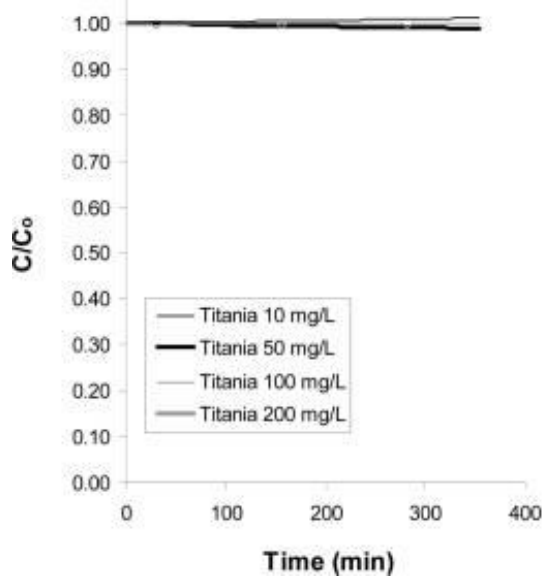


9 farklı su ortamında TiO₂, ZnO, CeO₂ nanoparçacıklarının çökmeleri

Çökme(sedimentasyon) etkisi:



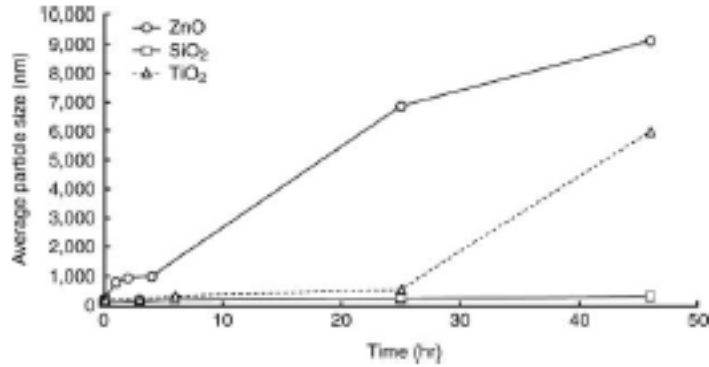
Deniz suyu içerisindeki TiO₂, ZnO, CeO₂ NP ların farklı konsantrasyondaki çökmeleri. C/C_0 =normalize konsantrasyon



TiO₂ , ZnO ve CeO₂ nanoparçacıklarının mezokozm su ortamı içerisindeki çökmeleri

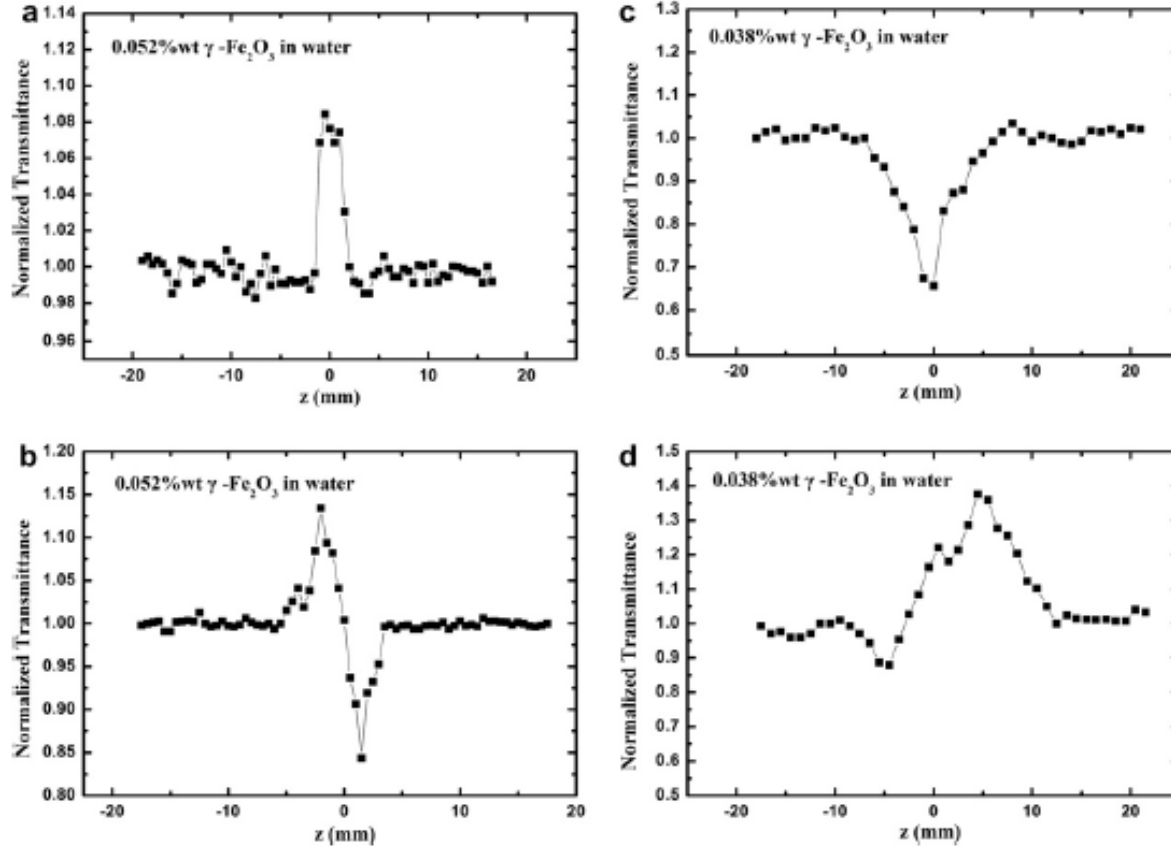
Çözüm yöntemleri:

- Sonar Banyo-(en uzun süre seçildiğinde bile parçacık boyutu $1\mu\text{m}$ nin üzerinde)
- Magnetik Stir (15.000 rpm)-sadece SiO_2 160 nm civarında kalabiliyor.
- Ultrasonik dağıtıcı



Solüsyon içerisindeki üç nanoparçacığın, 10 mg/L de 10 dakika ultrasonik dağıtıcıdan sonraki ortalama tanecik boyutları. TiO_2 = 146nm, SiO_2 =225nm ZnO =244nm.

Koloidal sıvı ortamı içerisindeki Metal oksit nano parçacıkların 3. dereceden doğrusal olmayan optik özellikleri:



Deiyonize su içerisinde dağılmış farklı konsantrasyondaki Fe_2O_3 nanoparçacıklarının açık yarık (a-c) ve kapalı yarık(b-d) Z-tarama sonuçları. Enerji; sol tarafta 4.1 mJ 532nm, sağ tarafta 40mJ 1064 nm, atma süreleri 35 ps

Excitation (nm)		Concentration (3/wt)	$Re\chi^{(2)}$ ($\times 10^{-12}$ esu)	$Im\chi^{(2)}$ ($\times 10^{-12}$ esu)	$\chi^{(2)}$ ($\times 10^{-12}$ esu)	n_2^i ($\times 10^{-14}$ cm ² /W)
<i>Nonlinear optical properties of naked and NaPSS-covered γ-Fe₂O₃ nanoparticles</i>						
532	Covered	0.052	-5.4 ± 1.57	-3.6 ± 0.65	6.48 ± 1.29	47.3 ± 13.8
		0.036	-4.5 ± 1.67	-2.8 ± 0.55	5.3 ± 1.44	39.2 ± 14.7
		0.028	-3.6 ± 1.27	-1.8 ± 0.65	4.02 ± 1.17	31.4 ± 11.2
	Naked	0.052	-0.943 ± 0.5	-0.486 ± 0.2	1.065 ± 0.56	8.42 ± 4.73
		0.036	-0.91 ± 0.52	-0.22 ± 0.07	0.942 ± 0.52	1.23 ± 0.68
		0.028	-0.63 ± 0.24	-0.19 ± 0.06	0.663 ± 0.34	0.98 ± 0.51
1064	Covered	0.038	4.7 ± 0.14	0.29 ± 0.026	4.7 ± 0.14	41.0 ± 1.20
		0.018	3.1 ± 0.94	0.21 ± 0.04	3.1 ± 0.94	27.3 ± 8.00
		0.052	0.62 ± 0.33	-0.23 ± 0.04	0.66 ± 0.33	5.60 ± 3.00
	Naked	0.036	0.37 ± 0.08	-0.15 ± 0.04	0.4 ± 0.1	3.30 ± 0.80
		0.028	0.25 ± 0.03	-0.24 ± 0.04	0.34 ± 0.05	2.5 ± 0.30

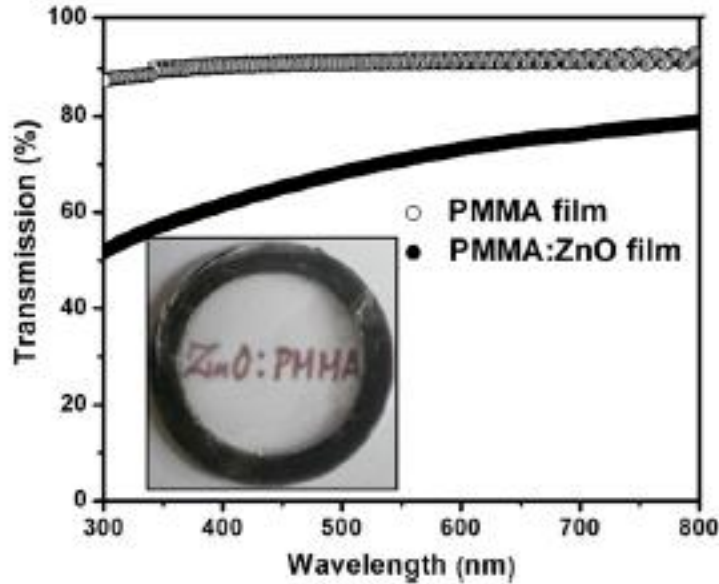
Çıplak ve NaPSS-kaplı γ -Fe₂O₃ parçacıklarının 532 ve 1064 nm'deki $Re\chi^{(2)}$, $Im\chi^{(2)}$, $\chi^{(2)}$ ve n_2^i değerleri. Dinamik ışık saçınımı (DLS) ölçümlerinde çıplak parçacıkların boyutu, 100 nm iken; kaplı nanoparçacıkların boyutu 113 nm olarak saptandı.

Neden kompozit ortam daha kullanışlı?

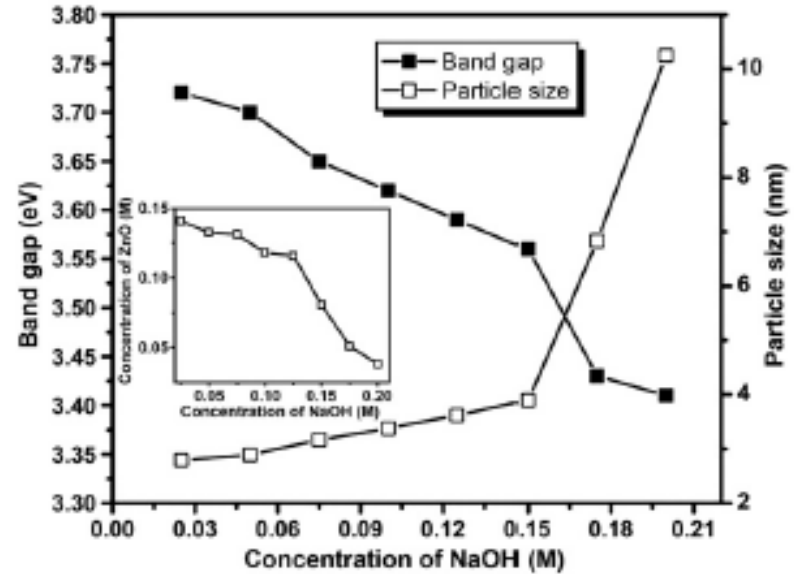
- Koloid ortamında parçacıkları sabitlemek zorlu aşamalar gerektiriyor,
- Kompozit matris içerisinde parçacıkları sabitlemek daha kolay,
- Kompozit içerisinde dolgu maddesi olarak kullanılan polimerin, kırılma indisi veya geçirgenliği, optiksel uygulamalar için uygun,
- Polimetrik sabitleyicilerle verimli sonuçlar alınabiliyor.

Metaloksit nanoparçacıkların 3. dereceden doğrusal olmayan optik özelliklerini inceleme yöntemleri:

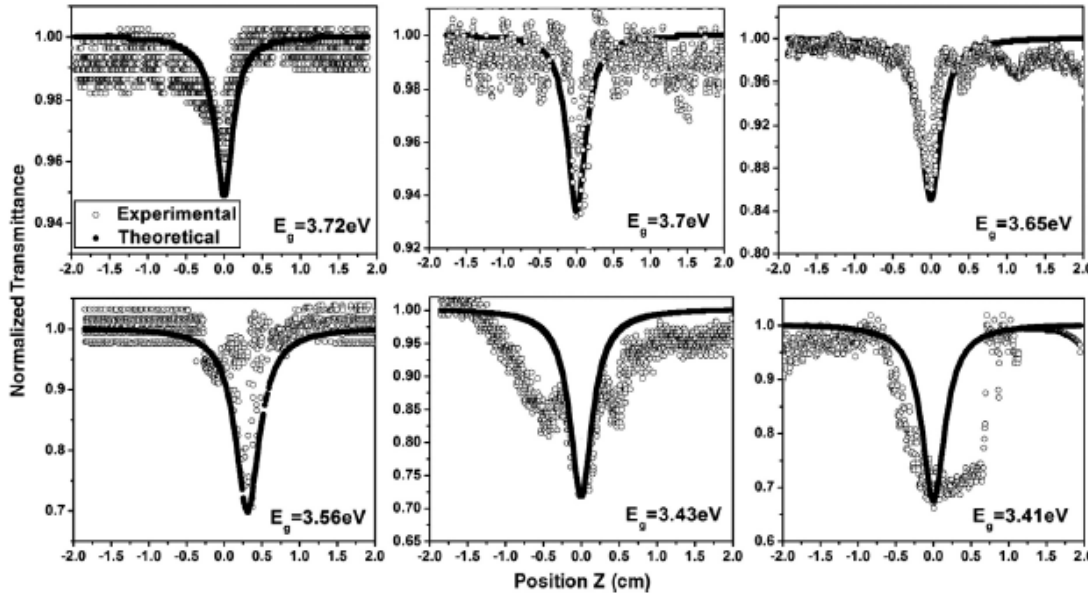
- Kompozit içerisinde



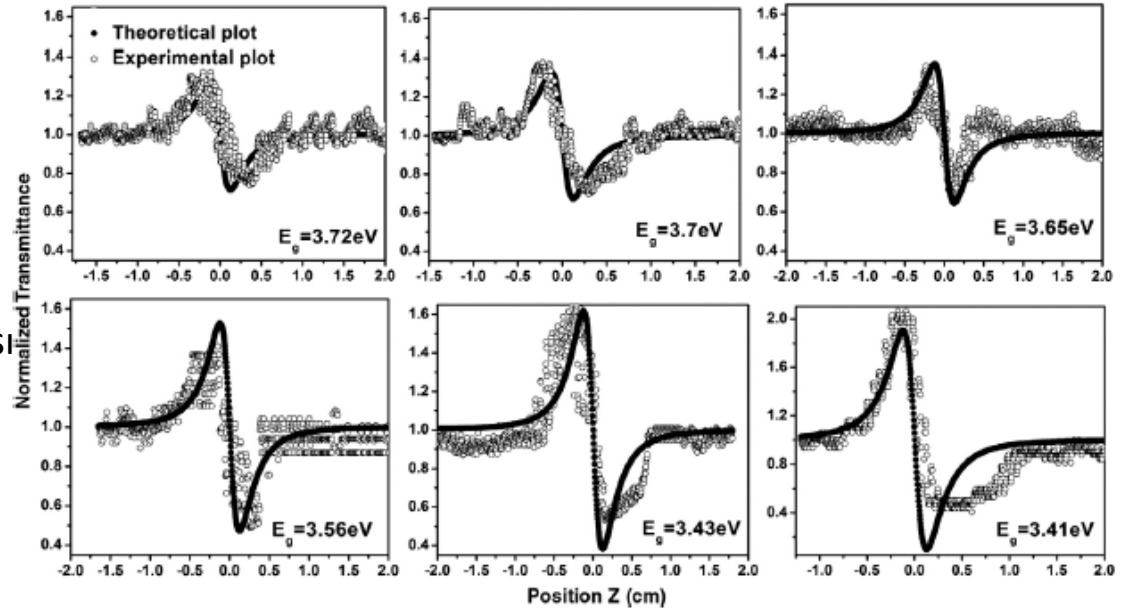
Saf PMMA ve ZnO:PMMA filmlerin geçirgenlik spektrumları



Reaksiyon karışımı içerisindeki NaOH miktarına bağlı olarak değişen ZnO parçacık boyutu ile bant aralığı arasındaki değişim. İçerideki grafik NaOH konsantrasyonuna bağlı olarak değişen ZnO konsantrasyonunu gösterir.



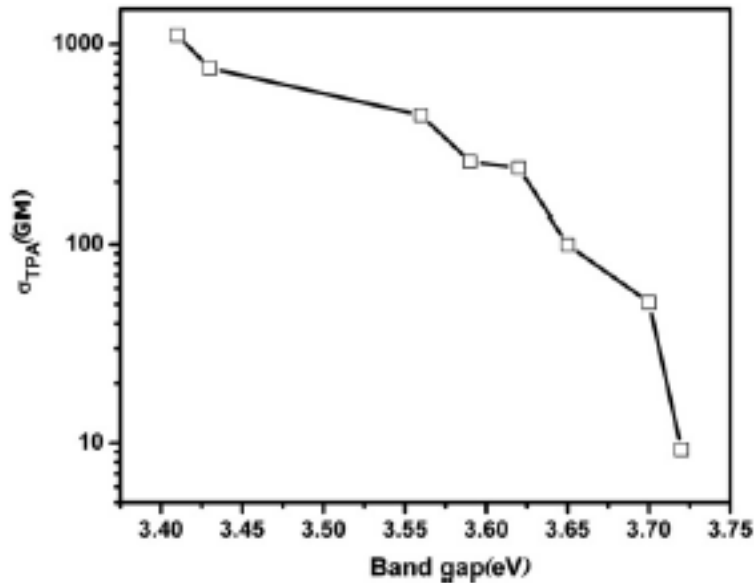
Farklı bant aralıklarına (E_g) sahip ZnO parçacıkları içeren ZnO:PMMA filmlerin açık yarık Z-tarama sonuçları. Laser akısı 0.325 J/cm^2 , dalgaboyu 532 nm , atma süresi $6-7 \text{ ns}$



Farklı bant aralıklarına (E_g) sahip ZnO parçacıkları içeren ZnO:PMMA filmlerin kapalı yarık Z-tarama sonuçları. Laser akısı 0.325 J/cm^2 , dalgaboyu 532 nm , atma süresi $6-7 \text{ ns}$

Concentration of NaOH (M)	Particle size (nm)	Band gap (eV)	Concentration of ZnO (M)	β (cm/GW)	σ_{TPA} (GM)
0.025	2.79	3.72	0.141	21.1	9.28
0.05	2.89	3.7	0.133	109.3	51.1
0.075	3.17	3.65	0.131	210.7	99.6
0.1	3.37	3.62	0.118	448.5	236
0.125	3.61	3.59	0.116	475.8	254
0.15	3.81	3.56	0.081	567	436
0.175	6.83	3.43	0.051	622	755
0.2	10.25	3.41	0.038	682	1110

ZnO nanoparçacıkların çeşitli parçacık boyutu, bant aralığı, konsantrasyon, TPA katsayıları ve TPA tesir kesiti parametreleri ve NaOH konsantrasyonu ile değişim tablosu



ZnO nanoparçacıkların bant aralıklarının TPA tesir kesitine göre grafiği

<u>Nanoparçacık ve ortamı</u>	<u>materyalin durumu</u>	<u>parçacık boyutu</u>	τ	$\lambda(nm)$	$\chi^{(3)}10^{-10}esu$	$\gamma/m^2.W^{-1}$	$\beta/m.W^{-1}$	<u>metod kay.</u>
Çıplak SnO ₂	koloidal sıvı	5nm	18ns	1064	1,8	2.1×10^{-17}	0	Z-tarama [8]
Stearik asit kaplı SnO ₂	koloidal sıvı	8.5nm	18ns	1064	4.4	2.8×10^{-17}	3.5×10^{-10}	Z-tarama [8]
Çuk katkılı Al ₂ O ₃	kompozit film		6 ps	596	2.06	2,930		Z-tarama [9]
Cu katkılı Al ₂ O ₃	kompozit film		30ps	590	1000	8,000		Z-tarama [10]

Kolloid ve kompozit ortamlarındaki bazı metal oksit nanoparçacıkların, kaplama veya katkılanmalarına bağlı değişen doğrusal olmayan tepki $\chi^{(3)}10^{-10}esu$, doğrusal olmayan kırılma indisi $\gamma/m^2.W^{-1}$ ve doğrusal olmayan soğurma $\beta/m.W^{-1}$ değerleri τ lazerin atma süresi, $\lambda(nm)$ ise lazer kaynağının dalga boyudur.

Referanslar

- [1]- In nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation and Functionalization; Nagarian, R., et al.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2008
- [2]- Optical properties and spectroscopy of nanomaterials_ Jin Zhong Zhang, University of California, Santa Cruz, USA
- [3]- Rao, C.N.R. : Transition metal oxides. *Annu Rev. Phys. Chem.* **40**, 291-326
- [4]- IWA Publishing 2010-Water Science & Technology-WST/61.1/2010
- [5]- *Environ. Sci. Technol.* 2010, **44**, 1962-67
- [6]- G. Chatzikyriakas et al./ *Chemical Physics Letters* 493 (2010) 314-318
- [7]- R. Streeja et al. / *Optics Communications* **283** (2010) 2908-2913
- [8]- Y. Bao-Long et al./ *Chin. Phys. Soc.* **Vol.5, No.5**, May. 1996
- [9]- L.Yang et al./ *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 458 (1994)
- [10]- D. Cotter, M.G. Burt and R.J. Manning, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1200 (1992)

Teşekkürler.