**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ**
**ІНСТИТУТ ФІЗИКИ**

**Гринь Володимир Олександрович**

УДК 535.3, 537.9

# РЕЗОНАНСНІ ТА НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОБ'ЄМНИХ ҐРАТОК, УТВОРЕНИХ ПЕРІОДИЧНИМ РОЗПОДІЛОМ НАНОЧАСТИНОК У ПОЛІМЕРНІЙ МАТРИЦІ

01.04.05 — Оптика, лазерна фізика

**АВТОРЕФЕРАТ**
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2026

Дисертацією є рукопис.
Робота виконана у відділі когерентної і квантової оптики Інституту фізики НАН України.

**Науковий керівник:** доктор фізико-математичних наук, професор **СМІРНОВА Тетяна Миколаївна**, Інститут фізики НАН України, головний науковий співробітник відділу когерентної і квантової оптики

**Офіційні опоненти:**

доктор фізико-математичних наук, професор **ОБУХОВСЬКИЙ Вячеслав Володимирович**, кафедра фізики високих технологій та електроніки Навчально-наукового інституту високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка, професор

доктор технічних наук, професор **ЯРЕМЧУК Ірина Ярославівна**, Національний університет «Львівська політехніка», проректор

Захист відбудеться «19» листопада 2026 р. о 15[00] годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.159.01 Інституту фізики НАН України за адресою: 03028, м. Київ, просп. Науки, 46.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Інституту фізики НАН України.

Автореферат розісланий «19» жовтня 2026 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.159.01 А.М. Добровольський

# ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Нанокомпозити на основі прозорих полімерних матриць із вмістом наночастинок (НЧ) різної природи є сучасними матеріалами для нанофотоніки, які дозволяють проводити субмікровпорядкування і запис об'ємних періодичних структур. Ми запропонували новий напрямок з використання нанокомпозитів – резонансні хвилеводні ґратки (РХҐ). На основі таких ґраток можна створювати підсилювачі люмінесценції і комбінаційного розсіяння та сенсори показника заломлення. Дія таких хвилеводних ґраток заснована на взаємодії (резонансі) між падаючою хвилею і дифрагованою в об'єм структури (хвилеводу). Задля цього мають бути підібрані такі параметри як товщина шару хвилеводу, показники заломлення досліджуваної речовини, хвилеводного шару і підкладки, період і модуляція показника заломлення ($\Delta n$) записаної у хвилеводному шарі періодичної структури. Для хвилеводного шару важливо щоб і показник заломлення шару і $\Delta n$ хвилеводного шару були достатньо високими, що забезпечує значне підсилення локального поля на поверхні хвилеводного шару. Для досягнення цього ефекту було розроблено новий нанокомпозит із вмістом наночастинок REN-X. Він забезпечив зростання модуляції показника заломлення, що дозволило виготовити тонкі об'ємні резонансні хвилеводні ґратки з товщиною до 2 мкм та реалізувати одномодовий режим роботи хвилеводу. Ми також провели модифікацію нанокомпозитів із вмістом наночастинок Ag і Au. Одержані структури мають великий потенціал використання як нелінійно-оптичні елементи для оптичного перемикання, обмеження та модуляції випромінювання, а також для обробки оптичних сигналів. Актуальність виконаної роботи підкреслюється літературними даними, які відображають результати досліджень останніх років багатьох наукових груп у різних країнах світу (Розділ 1. Огляд літератури). Тому дуже актуальними є роботи присвячені комплексним дослідженням оптичних, нелінійно-оптичних і резонансних властивостей нанокомпозитів.

**Мета та завдання дослідження.** Дослідження були спрямовані на пошук методів збільшення Δn ґраток для конкретних цільових застосувань.

Основні напрями досліджень:

1. Вдосконалення голографічних фотополімерних нанокомпозитів, що містять НЧ шляхетних металів та оксидів металів.
2. Дослідження особливостей формування періодичних структур у нанокомпозитах різного складу, оптичних і нелінійно-оптичних властивостей полімерних нанокомпозитів із впорядкованим та хаотичним розподілом НЧ.
3. Створення та дослідження резонансних хвилеводних ґраток (РХҐ) на основі нанокомпозитів.

Для досягнення поставленої мети слід було виконати наступі задачі:

- вдосконалити хімічну формулу голографічних нанокомпозитів,
- оптимізувати схему голографічного запису,
- розробити методи виготовлення тонких фоточутливих шарів для реалізації концепції резонансних об'ємних хвилеводних структур.

**Об'єкт дослідження.** Голографічні фазові ґратки із вмістом наночастинок різної природи, резонансні хвилеводні структури на основі об'ємних голографічних ґраток. Наночастинки металічні (Ag, Au) і діелектричні (REN-X).

**Предмет дослідження.** Оптичні, нелінійно-оптичні і резонансні властивості полімерних шарів із хаотичним і періодичним розподілом наночастинок металів (Ag, Au) і діелектриків (REN-X).

**Методи дослідження.**

Метод голографічної літографії застосовували для формування періодичних структур; ІЧ-спектроскопії – для визначення ступеня фотополімеризації; трансмісійної електронної мікроскопії – для визначення розміру та просторового розподілу наночастинок; Z-сканування та нелінійної рефрактометрії – для дослідження нелінійно-оптичних властивостей нанокомпозитів. Достовірність отриманих результатів забезпечувалась комплексним використанням взаємодоповнювальних експериментальних методів та узгодженням експериментальних даних із теоретичними розрахунками.

**Наукова новизна отриманих результатів.**

1. Вперше розроблено новий голографічний нанокомпозит, що містить НЧ REN-X. У результаті у шарах із товщиною ≤2 мкм досягнуто підвищення модуляції показника заломлення періодичних структур удвічі. Величини $\Delta n$ = 0,034 та оптичних втрат <1% забезпечили виготовлення високоефективних резонансних хвилеводних ґраток.
2. Удосконаленням складу композиту з НЧ Ag підвищено модуляцію показника заломлення в періодичних структурах до 0,062, що є найвищим значенням для таких композитів, яке наведено в академічній літературі.
3. Вперше показано, що для полімерних об'ємних ґраток із просторово періодичним розподілом НЧ Ag величина нелінійно-оптичного відгуку перевищує нелінійно-оптичний відгук хаотичної системи, що пояснюється підсиленням локального поля впорядкованого ансамблю НЧ у результаті збудження локальних поверхневих плазмонів окремих НЧ і виникнення гібридизованих колективних плазмонних мод за рахунок їх диполь-дипольної взаємодії.
4. Вперше запропонована нова стратегія використання голографічних нанокомпозитів з наночастинками REN-X для виготовлення діелектричних резонансних хвилеводних ґраток (РХҐ) із об'ємною модуляцією діелектричної сталої.
5. Вперше розроблено метод виготовлення РХҐ що базується на використанні преса для одержання рідких світлочутливих шарів нанокомпозиту і подальшого запису голографічної ґратки товщиною ≤2 мкм. Це забезпечує одномодовий режим роботи хвилеводу.
6. Вперше показана можливість застосуваня об'ємних РХҐ для підсилення сигналів комбінаційного розсіяння.
7. Вперше одержано накопичення НЧ Ag поблизу підкладок, що обмежують полімерну плівку, зумовлене дифузійним перенесенням розчину металевого прекурсора до підкладок та взаємодією $Ag^+$ із поверхнею під час відновлення. Розміри НЧ всередині полімерної матриці та на межах із підкладками суттєво

відрізняються. При інтенсивності лазерного випромінювання 7 мВт/см$^2$ середній радіус НЧ в об'ємі полімеру становить (3,1±0,4) нм. На межі розділу полімер–скло спостерігаються НЧ двох типів: шар НЧ із радіусом (4,0±0,8) нм та окремі великі НЧ із радіусами (12±1,4) нм.

**Практичне значення отриманих результатів.** Наноструктури з нелінійно-оптичним відгуком можуть використовуватися у якості високошвидкісних нелінійно-оптичних пристроїв, таких як оптичні обмежувачі, надшвидкісні оптичні перемикачі тощо. Також такі періодичні структури можуть використовуватися у якості дифракційних елементів для світлових і нейтронних пучків.

Показано, що РХҐ на основі об'ємних ґраток можуть використовуватися у якості сенсорів біологічних і хімічних речовин. Виготовлено та апробовано сенсор показника заломлення рідин. Встановлено, що чутливість сенсора відповідає, а в деяких випадках перевищує відомі сенсори відповідного типу.

Виготовлені РХҐ протестовано у якості підкладок для підсилення SERS та SEF сигналів.

Запропоновані підходи можуть бути використані для виготовлення фотонних елементів із керованими оптичними властивостями та для подальшої оптимізації резонансних фотонно-кристалічних структур.

**Достовірність та обґрунтованість** поданих у дисертації наукових положень, експериментальних результатів і висновків підтверджуються узгодженням отриманих експериментальних результатів із теоретичними розрахунками та апробацією результатів досліджень на міжнародних конференціях. Достовірність результатів забезпечується застосуванням комплексних сучасних вимірювальних методик для визначення структурних, оптичних та фізико-хімічних характеристик досліджуваних об'єктів, а також надійних аналітичних методів обробки та узагальнення експериментальних даних.

**Особистий внесок здобувача.** Здобувач брав активну участь у виготовленні досліджуваних зразків. Сюди входили як роботи із хімічними речовинами (підготовка фотополімерної композиції), так і робота з обладнанням (підготовка оптичних схем, налаштування і робота з мікроскопами, мікроінтерферометром, профілометром тощо). Також здобувач проводив запис об'ємних ґраток в інтерференційному полі, утвореному двома і більше пучками, а також визначав основні параметри періодичних структур, такі як товщина і модуляція показника заломлення. Зокрема, для обчислення модуляції показника заломлення було написано скрипт мовою Python. Для проведення складніших розрахунків, таких як розподіл світлового поля в інтерференційній картині, були написані скрипти у MatLab.

Здобувач також брав участь в обговоренні результатів експериментів, написанні статтей і підготовці текстів публікацій.

**Апробація матеріалів дисертації.** Основні результати досліджень доповідалися на наукових конференціях різного рівня та наукових семінарах. Це такі конференції і школи:

- 4-а Міжнародна дослідницька та практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2016) (м. Львів, Україна, 2016 р.);
- 5-а Міжнародна дослідницька та практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2017) (м. Чернівці, Україна, 2017 р.);

- 23-я Міжнародна школа-семінар ім. Г. Пучковської «Спектроскопія молекул та кристалів» (м. Київ, Україна, 2017 р.);
- 6-а Міжнародна дослідницька та практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2018) (м. Київ, Україна, 2018 р.);
- 7-а Міжнародна дослідницька та практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2019) (м. Львів, Україна, 2019 р.);
- Міжнародна конференція «Нанонаука та нанотехнології» (nn19) (м. Фраскаті, Італія, 2019 р.);
- 12-а Міжнародна дослідницька та практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2024) (м. Ужгород, Україна, 2024 р.);
- 26-а Міжнародна школа-семінар ім. Г. Пучковської «Спектроскопія молекул та кристалів» (м. Wojanow, Польща, 2024 р.).

Окрім того, результати доповідалися автором на підсумкових наукових конференціях Інституту фізики НАН України. Автор був представлений Інститутом фізики НАНУ і заохочений стипендією НАН України для молодих вчених (2021–2023 рр.) та стипендією Президента України для молодих вчених (2024–2026 рр.), а також був відзначений премією імені І.О. Солошенка для молодих вчених та аспірантів “За досягнення в галузі фізики плазми, прикладної фізики” (2020 р.) та грамотою Ради молодих вчених Національної академії наук України за активну участь та вагомі досягнення у науковій діяльності (2025 р.).

На надруковані з участю дисертанта статті є посилання у світовій науковій літературі. За даними Google Scholar його h-індекс дорівнює 4, найбільша кількість посилань на одну з його статей (яка входить до дисертації) – 42.

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи відображено у 19 публікаціях, із них: 10 статтей у наукових фахових виданнях (4 статті у виданнях 1–2 квартилю, 3 статті у виданнях 3–4 квартилю, 3 статті в інших українських і міжнародних наукових виданнях, що індексуються базами даних Web of Science Core Collection та Scopus), 9 публікацій у матеріалах і тезах конференцій.

**Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами:**

Дисертація виконана у Відділі когерентної і квантової оптики Інституту фізики НАН України згідно з робочими планами в рамках наступних тем НАН України та міжнародного співробітництва:

- ✓ Цільова комплексна програма фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій» (2015–2019 рр., Інститут фізики НАН України) – Проєкт «Атомні, молекулярні та нанорозмірні структури в градієнтних лазерних полях: механізми формування, оптичні та лазерні властивості, застосування у спектроскопії, лазерній техніці й сенсориці». Номер державної реєстрації 0115U004249;
- ✓ Проєкт НАТО SPS G5351 «Фотонно-кристалічні сенсори біологічних та хімічних сполук на основі нанокомпозитів» (Nanocomposite Based Photonic Crystal Sensors of Biological and Chemical Agents). Державна реєстрація від 6.11.2018 р. №9/1207 (2018–2021 рр., Інститут фізики НАН України; Fraunhofer Institute for Applied Polymer Research (IAP Fraunhofer), Potsdam, Німеччина);

- ✓ Цільова комплексна програма фундаментальних досліджень НАН України «Перспективні фундаментальні дослідження та інноваційні розробки наноматеріалів і нанотехнологій для потреб промисловості, охорони здоров'я та сільського господарства» (2020–2024 рр., Інститут фізики НАН України) – Проєкт «Лазерний інжинірінг нанооб'єктів: фізичні основи та застосування». Номер державної реєстрації 0120U102386;
- ✓ Проєкт «Розвиток фізичних основ лазерів з керованими параметрами та дослідження квантових і когерентних явищ при взаємодії їх випромінювання з речови-ною у різному агрегатному стані» (2017–2021 рр., Інститут фізики НАН України). Номер державної реєстрації 0117U002611;
- ✓ Проєкт «Генерація висококогерентних лазерних полів, розробка методів і засобів керування їх характеристиками та дослідження квантових ефектів у взаємодії атомів, молекул, нано- та мікрочасток з лазерними полями з контрольованими параметрами» (2022–2026 рр., Інститут фізики НАН України). Номер державної реєстрації 0122U001723;
- ✓ Проєкт «Дослідження оптичних, полярних та електрофізичних властивостей органічних та неорганічних гібридних наноструктур та наноматеріалів функціонального призначення» (2024–2028 рр., Інститут фізики НАН України). Номер державної реєстрації 0124U001016.

**Структура і об'єм дисертації.** Робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків. Обсяг дисертації 162 сторінки, список використаних джерел (181 найменування) та список публікацій автора (10 найменувань) займають 22 сторінки.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У дисертації досліджено оптичні, нелінійно-оптичні та резонансні властивості фотополімерних нанокомпозитів і об'ємних періодичних структур, утворених у полімерній матриці з наночастинками різної природи. Основну увагу приділено керуванню показником заломлення, просторовим розподілом наночастинок та формуванню на їх основі ефективних дифракційних і резонансних хвилеводних ґраток.

У **першому розділі** проведено огляд сучасних підходів до створення та дослідження фотополімерних нанокомпозитів для формування голографічних оптичних структур. Розглянуто механізми фотополімеризаційного голографічного запису та вплив складу композиту і властивостей наночастинок на формування просторової модуляції показника заломлення. Проаналізовано можливості голографічної літографії для формування одно-, дво- та тривимірних періодичних структур із заданими параметрами та різною симетрією. Розглянуто нелінійно-оптичні властивості нанокомпозитів із металевими наночастинками, зокрема роль локальних поверхневих плазмонних резонансів і просторового впорядкування наночастинок у формуванні нелінійного оптичного відгуку. Проаналізовано фізичні принципи виникнення хвилеводного резонансу в періодичних структурах та основні параметри, що визначають їхні спектральні й сенсорні характеристики. На основі аналізу літературних даних обґрунтовано перспективність використання фотополімерних нанокомпозитів із просторово розподіленими наночастинками для керування оптичними властивостями періодичних структур і сформульовано

завдання щодо вдосконалення таких матеріалів для збільшення модуляції показника заломлення та створення високоефективних резонансних хвилеводних ґраток.

У **другому розділі** описано методи приготування фотополімерних нанокомпозитів і формування на їх основі об'ємних періодичних структур, а також експериментальні методики дослідження їхніх оптичних властивостей. Для запису об'ємних ґраток застосовували метод голографічної літографії, за допомогою якого формували світлочутливі шари заданої товщини та здійснювали їх експонування в інтерференційному полі. Нелінійно-оптичні властивості нанокомпозитів досліджували методом Z-сканування та нелінійної рефрактометрії. Для визначення ступеня фотополімеризації та оптичних характеристик матеріалів використовували методи ІЧ-спектроскопії та спектрофотометрії, а для визначення морфології, розміру і просторового розподілу наночастинок – трансмісійну електронну мікроскопію. Геометричні параметри сформованих структур визначали профілометричним та інтерферометричним методами. Описано також спеціальні методичні підходи, розроблені для багатопроменевого голографічного запису періодичних структур і формування тонких фоточутливих шарів, необхідних для виготовлення резонансних хвилеводних ґраток.

У **третьому розділі** досліджено вплив наночастинок різної природи на формування та оптичні характеристики періодичних структур у фотополімерних нанокомпозитах. Розглянуто два підходи до введення наночастинок у мономерну суміш: *ex situ* — із використанням готових наночастинок Au та REN-X, та *in situ* — із формуванням наночастинок Ag безпосередньо у полімерній матриці. Голографічна фотополімеризація при цьому забезпечує одночасне формування просторової структури та функціонального розподілу наночастинок у полімерній матриці.

Досліджено нанокомпозит із наночастинками REN-X, поверхня яких була функціоналізована органічною оболонкою для забезпечення сумісності з акрилатними мономерами. Середній діаметр наночастинок становив (5,24±1,37) нм (рис. 1). Оптимізація складу нанокомпозиту на основі двокомпонентної суміші моно- та багатофункціонального акрилатних мономерів дала змогу підвищити амплітуду модуляції показника заломлення періодичних структур удвічі. Для шарів товщиною до 2 мкм досягнуто $n_1$ = 0,017 за оптичних втрат менше 1%, що забезпечило можливість виготовлення високоефективних резонансних хвилеводних ґраток.

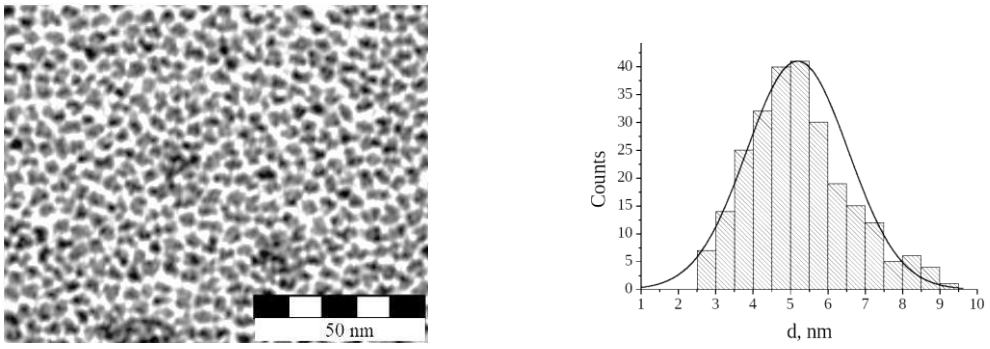


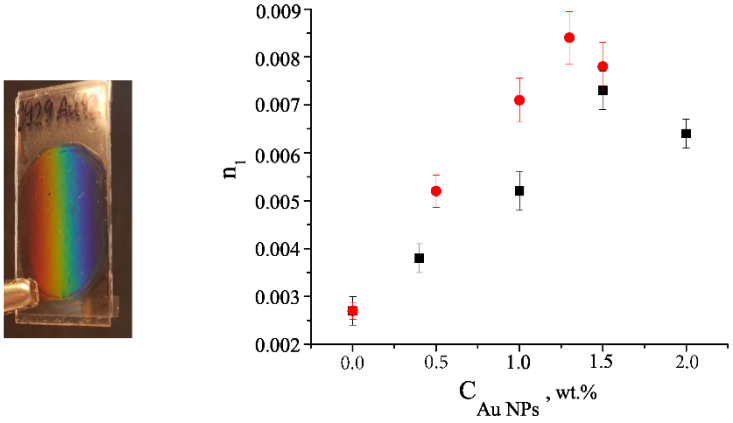

Рис. 1. Електронно-мікроскопічне (ТЕМ) зображення НЧ і гістограма розподілу НЧ за розміром (площа ділянки спостереження 3,5 мкм × 3,5 мкм, середній діаметр 5,24 нм, стандартне відхилення 1,37 нм).

Теоретичні розрахунки для резонансного хвилеводу показали необхідність амплітуди модуляції $n_1$ близько 0,02 та обмеження товщини ґратки до 2,8 мкм для скляної і 1,8 мкм для кварцової підкладки. Розроблений нанокомпозит залишався оптично прозорим у діапазоні 400–800 нм навіть за вмісту НЧ до 32 мас.%. Найвище значення $n_1$ = 0,02 за оптичних втрат на світлорозсіяння OL <1% у шарах товщиною до 2 мкм отримано при вмісті НЧ 28–30 мас.%.

Для нанокомпозитів із наночастинками Au досліджено вплив їх розміру та концентрації на голографічні властивості матеріалу. Встановлено оптимальні концентрації наночастинок різного розміру та показано їх вплив на модуляцію показника заломлення і кінетику формування ґраток. Виявлено, що наночастинки Au впливають на процес запису не лише через дифузійний перерозподіл компонентів, а й через зміну кінетики фотополімеризації.

Аналіз кінетики показав, що присутність НЧ Au знижує швидкість полімеризації суміші та тим самим сприяє перенесенню компонентів. Одночасно НЧ впливають на глибину перетворення полімеру; цей ефект сильніше проявляється для Au2, для яких спостерігається локалізований поверхневий плазмонний резонанс. Отже, у формуванні ґратки поєднуються дифузійні процеси та зміна кінетики фотополімеризації.

Для НЧ Au виготовлено два типи частинок із середніми діаметрами 1,70±0,36 нм та 2,70±0,94 нм. У композиції без НЧ максимальна дифракційна ефективність була близько 0,08 ($n_1 \approx 0{,}0027$), тоді як додавання 1 мас.% НЧ Au підвищувало її приблизно до 0,23 для Au1 та до 0,53 для Au2. За оптимальних концентрацій $n_1$ досягало близько 0,0073 для Au1 та 0,0084 для Au2 (рис. 2).



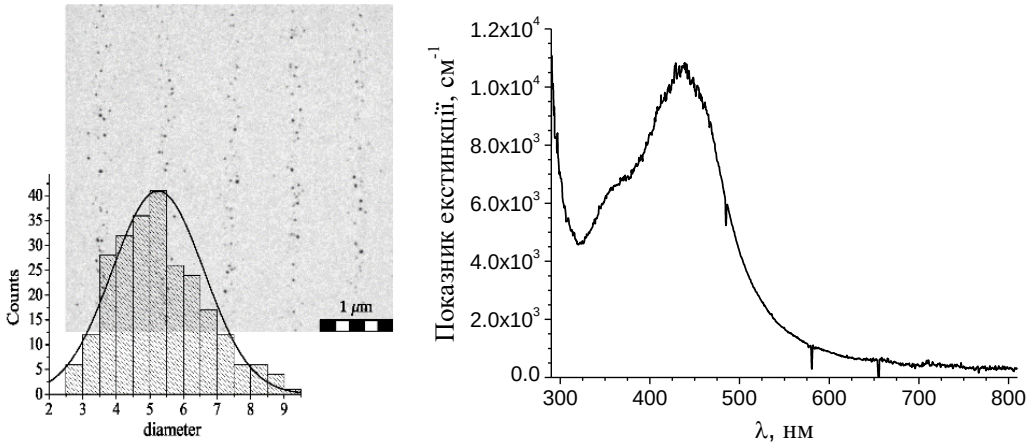

(a) (b)

Рис. 2. Фото ґратки у нанокомпозиті з НЧ Au (a). Максимальні значення $n_1$ як функція концентрації НЧ Au для Au1 (чорні квадрати) та Au2 (червоні круги) (b).

Для нанокомпозитів із наночастинками Ag реалізовано *in situ* формування наночастинок після голографічного запису. Показано можливість отримання періодичного розподілу наночастинок Ag у полімерній матриці; за даними ТЕМ середній діаметр сформованих наночастинок становив близько 5,25 нм (рис. 3). Встановлено, що їх просторовий розподіл визначається дифузійним перенесенням

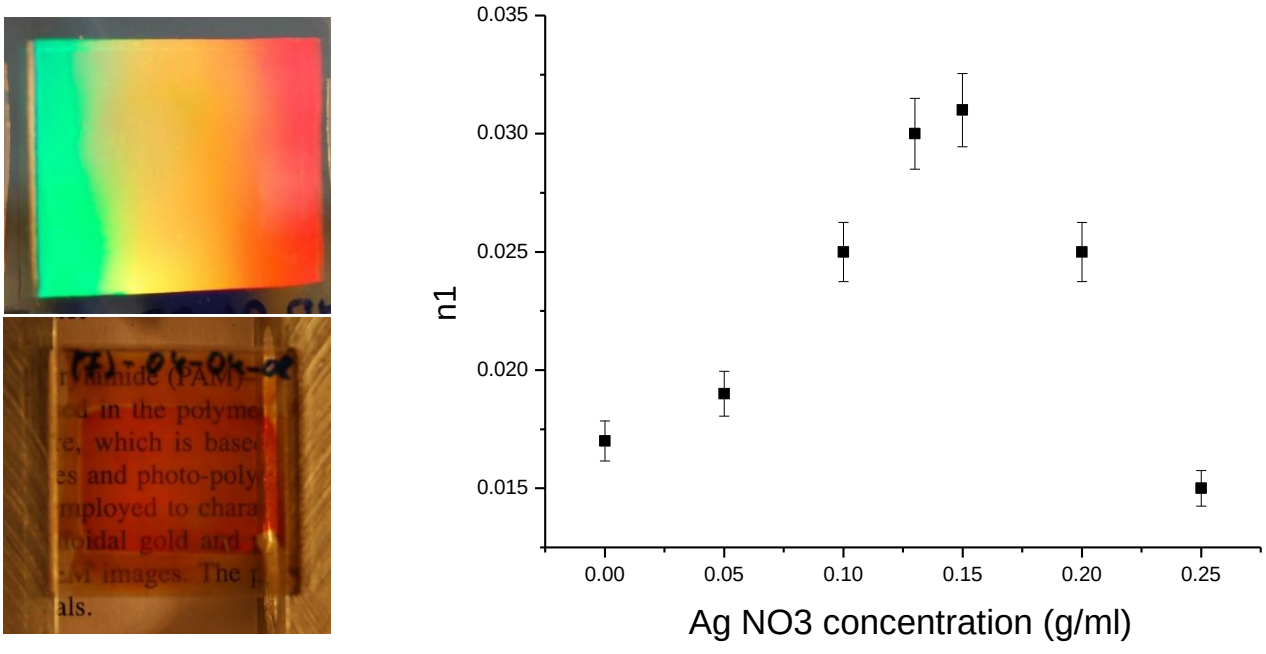
металевого прекурсору та подальшим процесом фотохімічного або термічного відновлення.

Рецептуру *in situ* композиту оптимізували за кінетикою запису ґраток при різних концентраціях $AgNO_3$. Максимальна $n_1$, близька до 0,03, отримана при концентрації $AgNO_3$ близько 0,15 г/мл (рис. 4). Введення металевого прекурсора формує просторовий розподіл, а подальше фотохімічне або термічне відновлення приводить до утворення НЧ Ag переважно в ділянках, де локалізовано прекурсор.




а) б)

Рис. 3. (а) ТЕМ-зображення ґратки з утвореними *in situ* НЧ Ag і гістограма розподілу НЧ за розмірами (площа 3,5 мкм × 3,5 мкм; середній діаметр 5,25 нм; стандартне відхилення становить 1,3 нм); (б) показник екстинкції нанокомпозитної плівки, що містить НЧ Ag.




а) б)

Рис. 4. Фото ґратки, сформованої НЧ Ag в полімерній матриці, її оптична якість (а). Залежність $n_1$ ґратки від концентрації $AgNO_3$ в розчині прекурсору (б).

Для формування двовимірних структур розроблено метод багатопроменевого голографічного запису з використанням просторового модулятора світла.

Застосування амплітудно-фазової маски забезпечило можливість керувати кількістю пучків, фазовими співвідношеннями та геометрією інтерференційного поля без перебудови основної оптичної схеми (рис. 5). Метод використано для формування 2D періодичних структур із просторовим розподілом наночастинок Ag.

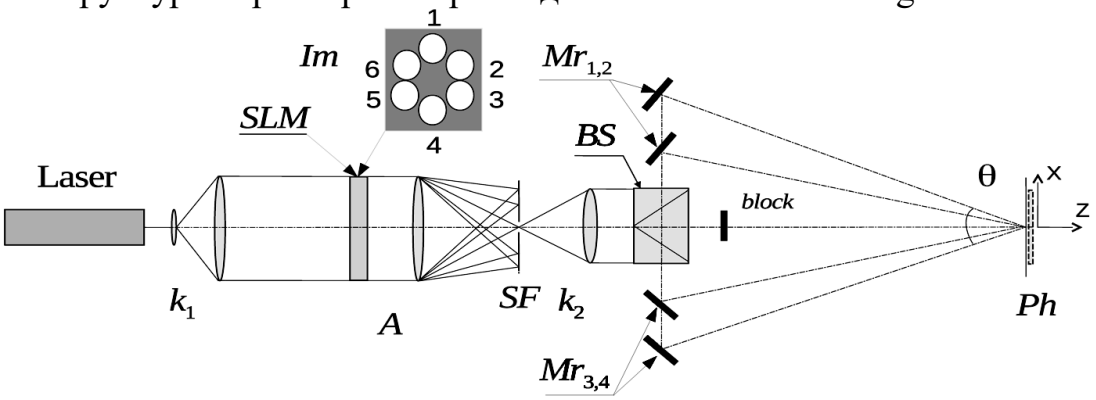


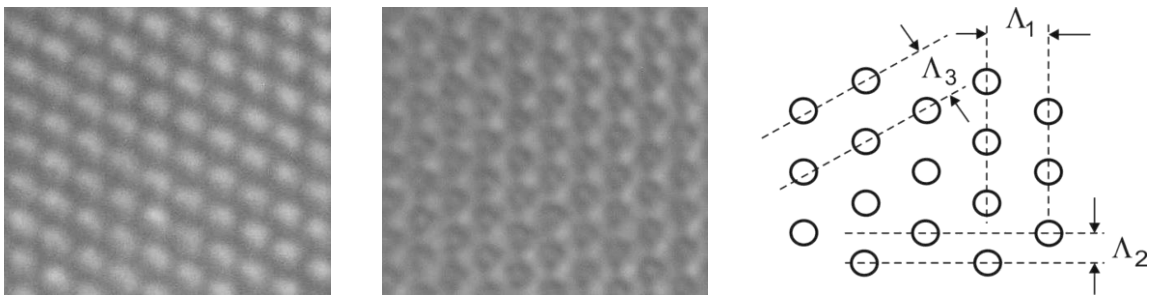

Рис. 5. Схема багатопучкового голографічного запису 2D структур: Laser — Ar+ лазер, $k_1$, $k_2$ — коліматори, *SLM* — просторовий модулятор світла, із заданим просторовим розподілом фаз *Im*, *SF* — просторовий фільтр, *BS* — призмова система розділення лазерного пучка, $Mr_{1-6}$ — дзеркала, $\theta$ — кут між пучками та віссю *Z*, *Ph* — фоточутливе середовище.

Розраховані інтерференційні поля для трьох, чотирьох і шести пучків давали змогу формувати різну симетрію 2D структур. Залежно від фазового співвідношення пучків отримували різні просторові розподіли інтенсивності; експериментальні мікрофотографії підтверджують формування 2D кристалів із розподілом НЧ Ag у полімерній матриці (рис. 6).

Розподіл комплексного поля в декартових координатах може бути записаний у вигляді:

$$\Psi_{N,m} = \Psi_0 \sum_{i \neq j}^{N} \exp\{i(k_{x,j}x + k_{y,j}y + k_{z,j}z + j\frac{\Phi_m}{N})\}$$

де $\Phi_m = 2\pi m$, при $0 \leqslant m < N/2$, $m \in$ R; $N$ — кількість плоских хвиль.




(а) (б) (в)

Рис. 6. Мікрофотографії 2D кристалів (атомно силовий мікроскоп), сформованих розподілом НЧ Ag у полімерній матриці: $\Psi_{3,0}$ (а), $\Psi_{6,3}$ (б); кристалічна ґратка для $\Psi_{3,0}$ (в).

Таким чином, у розділі показано можливість керування формуванням 1D- та 2D-періодичних структур шляхом зміни складу фотополімерного нанокомпозиту, природи та концентрації наночастинок, а також параметрів голографічного запису. Найкращі характеристики отримано для двокомпонентних сумішей моно- та

багатофункціональних акрилатних мономерів, що полімеризуються з суттєво різною швидкістю.

За рівномірного освітлення спостерігалося накопичення НЧ Ag поблизу підкладок. Поверхневі –ОН-групи скла можуть слугувати центрами зародження НЧ, а взаємодія підкладки з розчином металевого прекурсора формує градієнт концентрації та спричиняє дифузію надлишку прекурсора до межі. Для дослідженої системи механізм пов'язаний із полімеризаційно-індукованим фазовим розділенням і нуклеацією та ростом НЧ у діапазоні інтенсивностей 7–14 мВт/см² (рис. 7).

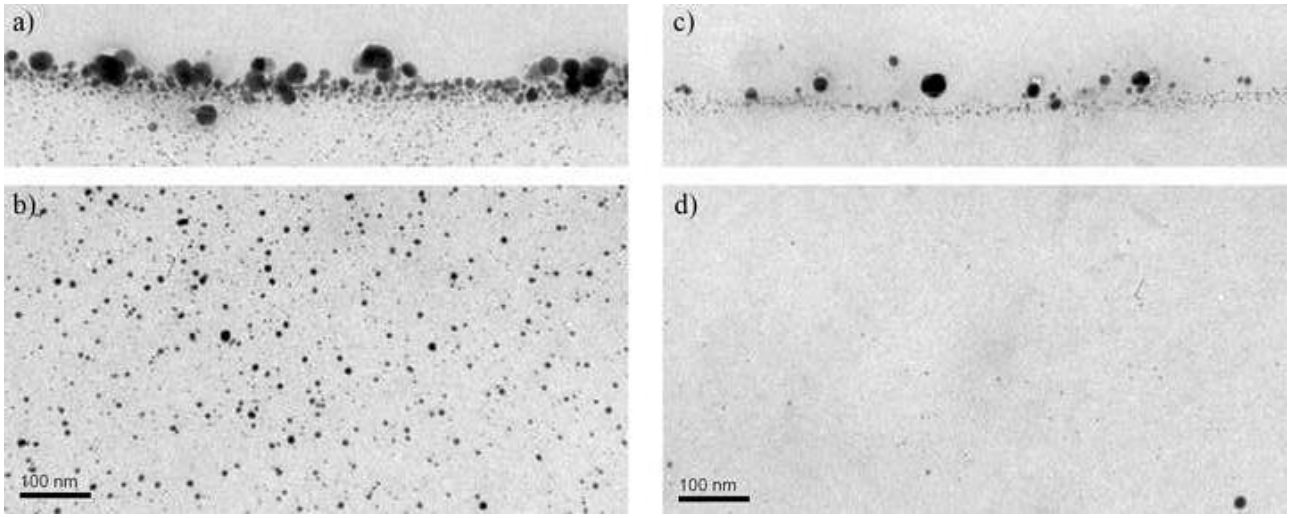



Рис. 7. ТЕМ зображення структури полімерної плівки. (a), (b) – Біля передньої підкладки, зверненої до освітлення. (c), (d) – У центрі шару. (a), (c) – Інтенсивність лазерного випромінювання становить 7 мВт/см$^2$. (b), (d) – Інтенсивність лазерного випромінювання становить 14 мВт/см$^2$.

При інтенсивності лазерного променя 7 мВт/см$^2$ середній радіус наночастинок в об'ємі полімеру становить (3,1±0,4) нм. На межі полімер/скло спостерігаються наночастинки двох типів: шар наночастинок з радіусом (4,1±0,8) нм та окремі великі наночастинки з радіусом (12,0±1,4) нм.

Збільшення інтенсивності лазерного випромінювання до 14 мВт/см$^2$ призводить до зменшення розміру НЧ, як в об'ємі шару, так і поблизу підкладки. У цьому випадку середній радіус НЧ срібла в полімерній матриці становить (1,7±0,3) нм. Поблизу підкладки середній радіус НЧ у шарі становить (2,1±0,4) нм, причому окремі НЧ мають радіус (6,8±0,9) нм.

Таку закономірність можна пояснити тим, що вища інтенсивність опромінення забезпечує більшу швидкість фотополімеризації та сприяє формуванню більш щільно зшитої тривимірної полімерної сітки. Формування такої щільної сітки перешкоджає процесам дифузії, обмежує рухливість низькомолекулярних компонентів, зокрема іонів срібла та продуктів їх відновлення, що стримує ріст наночастинок і призводить до зменшення їх середнього розміру.

Зміна радіуса наночастинок R в об'ємі полімерної матриці добре апроксимується степеневим співвідношенням:

$$R = k \cdot I^{\alpha},$$

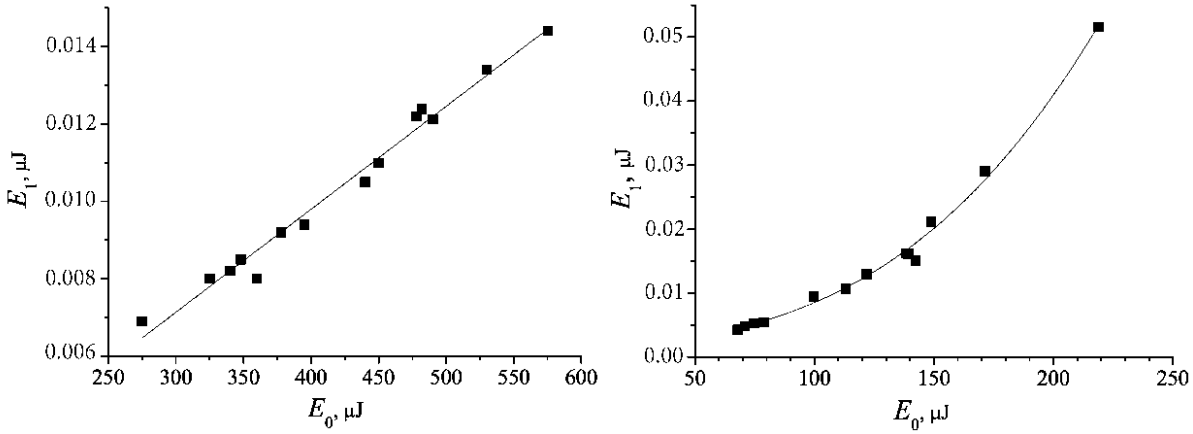
де $k \approx 16{,}74$ та $\alpha \approx -0{,}867$. Степенева модель є широко використовуваним емпіричним інструментом для аналізу світлочутливих процесів, таких як зародження, ріст та

оптична активація в наноматеріалах. Вона особливо актуальна, коли процес залежить від інтенсивності світла, включає багатоступеневі каскадні або нелінійні реакції, не має чіткої теоретичної бази та вимагає точної феноменологічної апроксимації. Маючи лише дві точки даних, статистичні показники надійності, такі як p-значення або коефіцієнт детермінації ($R^2$), неможливо надійно оцінити. Однак, використовуючи емпіричну формулу $R(I) \approx 16{,}74 \cdot I^{-0{,}867}$ для розрахунку R при інтенсивностях 5, 10 та 20 мВт/см$^2$ та побудувавши отриману тенденцію, ми виявляємо, що теоретична модель добре узгоджується з експериментальними даними при $I$ = 7 та 14 мВт/см$^2$ із відхиленнями менше 0,3%.

У **четвертому розділі** досліджено нелінійно-оптичні властивості фотополімерних нанокомпозитів із наночастинками золота та срібла, а також вплив розміру наночастинок і їх просторового впорядкування на нелінійний оптичний відгук. Для визначення нелінійного показника заломлення, коефіцієнта нелінійного поглинання та комплексної сприйнятливості третього порядку використано методи нелінійної рефрактометрії та Z-сканування.

Нелінійну рефрактометрію виконували за залежністю енергії першого дифракційного порядку від енергії падаючого імпульсу; з апроксимації визначали $n_{NL}$ та $\chi^{(3)}$. Для дослідження плазмонного нелінійного відгуку НЧ Au використовували $\lambda$ = 532 нм, яка лежить поблизу смуги локалізованого поверхневого плазмонного резонансу.

Для нанокомпозитів із наночастинками Au встановлено залежність нелінійного відгуку від розміру наночастинок. Для НЧ діаметром (1,7±0,3) нм спостерігалась практично лінійна залежність дифрагованої енергії від енергії падаючого випромінювання, тоді як для НЧ діаметром (2,7±0,8) нм виникав виражений кубічний нелінійно-оптичний відгук (рис. 8). Для останніх визначено $n_{NL} = 1{,}5\times10^{-7}$ см$^2$/кВт та $\chi^{(3)} \sim 10^{-8}$ СГСЕ. Встановлено, що нелінійний відгук пов'язаний із розміром наночастинок, наявністю локалізованого поверхневого плазмонного резонансу та проявом розмірного квантування.




(а) (б)

Рис. 8. Нелінійна рефрактометрія полімерних шарів із $d$ = 20 мкм, які містять НЧ Au різного розміру: (а) діаметр НЧ (1,7±0,3) нм, (б) діаметр НЧ (2,7±0,8) нм.

Для нанокомпозиту з НЧ Ag досліджено нелінійно-оптичні властивості структур із хаотичним та періодично впорядкованим розподілом наночастинок.

За наносекундного збудження на довжині хвилі 532 нм для обох структур спостерігалось насичення поглинання, а позитивний знак нелінійного показника заломлення відповідав самофокусуванню лазерного випромінювання (рис. 9). За фемтосекундного збудження на довжині хвилі 800 нм нелінійний відгук у впорядкованій структурі був суттєвішим, ніж у хаотичній; зокрема, для впорядкованої структури визначено $n_{NL}$ = −(4,1±0,7)×10$^{-11}$ см$^2$/Вт та β = (6,5±1,1)×10$^{-7}$ см/Вт (рис. 10).

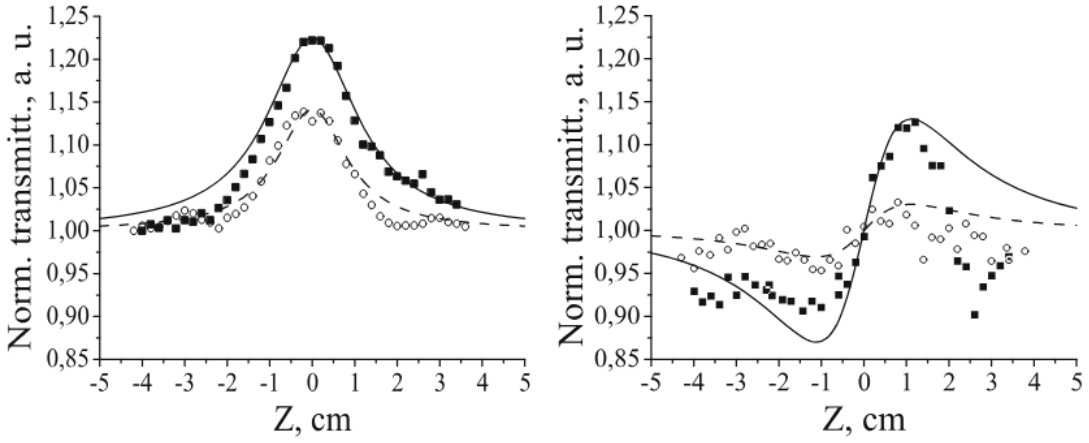



Рис. 9. Нелінійний відгук Ag-нанокомпозиту при збудженні на довжині хвилі 532 нм (τ =20 нс, f = 0,5 Гц, $I_0$ = 5,11 МВт/см$^2$): із відкритою діафрагмою (а) та із закритою діафрагмою (СА/ОА) (б). Результати Z-сканування для хаотичних (незафарбовані кола) і впорядкованих (чорні квадрати) структур. Лінії відповідають теоретичному наближенню.

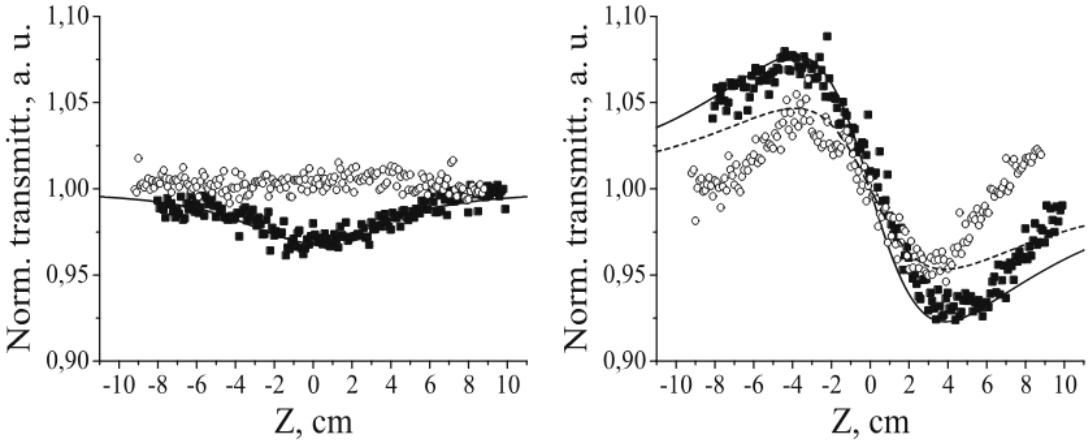



Рис. 10. Нелінійний відгук Ag-нанокомпозиту при збудженні на довжині хвилі 800 нм (τ = 180 фс, f = 75 кГц, $I_0$ = 0,142 ГВт/см$^2$): із відкритою діафрагмою (а) та із закритою діафрагмою (СА/ОА) (б) Результати Z-сканування для хаотичних (незафарбовані кола) і впорядкованих (чорні квадрати) структур. Лінії відповідають теоретичному наближенню.

Показано, що просторове впорядкування наночастинок Ag призводить до посилення нелінійно-оптичного відгуку порівняно з хаотичним розподілом. Це пов’язано з плазмонним підсиленням локального електромагнітного поля та взаємодією локальних плазмонних збуджень окремих наночастинок. Для досліджених структур нелінійний відгук при збудженні поблизу плазмонного резонансу пояснюється внутрішньозонним переходом зі збудженням гарячих

електронів, тоді як при фемтосекундному збудженні на 800 нм внесок нелінійного поглинання пов'язаний також із двофотонним збудженням вільних електронів.

Отримані результати підтверджують можливість керування нелінійно-оптичними властивостями металополімерних нанокомпозитів шляхом зміни розміру наночастинок та їх просторового розподілу в полімерній матриці. Найбільше посилення нелінійного відгуку спостерігалося для просторово впорядкованих структур із НЧ Ag.

У **п'ятому розділі** розроблено та досліджено резонансні хвилеводні ґратки (РХҐ) на основі об'ємних голографічних структур, сформованих у вдосконаленому фотополімерному нанокомпозиті з наночастинками REN-X. На відміну від традиційних резонансних структур із поверхневим рельєфом, досліджено ґратки з об'ємною модуляцією показника заломлення, виготовлені голографічним методом. Показано, що використання нанокомпозиту з високою амплітудою модуляції показника заломлення дає змогу формувати тонкі хвилеводні структури товщиною близько 1,5 мкм та реалізувати одномодовий режим поширення світла.

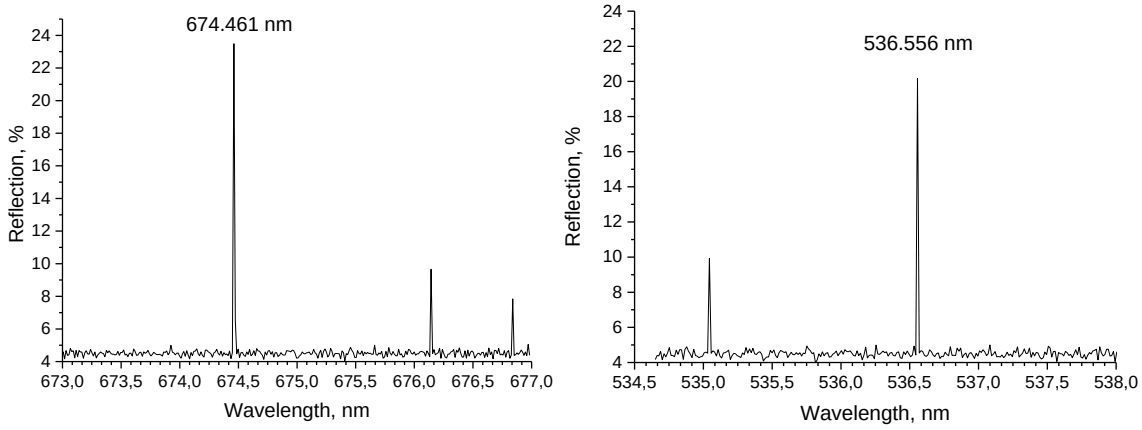
У полімерній ґратці-хвилеводі періодичний розподіл НЧ формує просторову модуляцію показника заломлення. За певних довжин хвиль і кутів падіння дифраговані на ґратці хвилі зв'язуються з власними модами хвилеводу, а у спектрі відбиття виникають інтенсивні резонансні смуги. Їх центральні довжини хвиль визначаються періодом ґратки та показниками заломлення хвилеводу, підкладки й зовнішнього середовища.

Для виготовлення тонких фоточутливих хвилеводних шарів використано метод спінкоатингу та розроблений метод стискання рідкого фотополімерного шару між підкладками. Останній забезпечує контрольовану та відтворювану товщину шару зі збереженням його фоточутливості та можливістю подальшого голографічного формування об'ємної ґратки.

Для запису використовували симетричну двопроменеву схему голографічного запису на основі УФ-лазера із $\lambda_{rec}$ = 355 нм. Період ґратки становив $\Lambda$ = 399 нм. Порівняння технологій нанесення показало, що спінкоатинг може бути неефективним через випаровування леткого нейтрального компонента. Запропоноване стискання рідкого фотополімерного шару між підкладками дає змогу контролювати товщину та зберігати фоточутливість матеріалу до моменту голографічного запису.

Теоретично та експериментально досліджено спектральні й кутові характеристики резонансних хвилеводних ґраток. Для аналізу та уточнення резонансних параметрів застосовано метод точного аналізу зв'язаних хвиль RCWA. Встановлено, що положення резонансних піків визначається параметрами ґратки та кутом падіння випромінювання, а результати експериментальних вимірювань добре узгоджуються з теоретичними розрахунками.

Експериментально підтверджено виникнення вузьких резонансних піків у спектрах відбиття від об'ємних хвилеводних ґраток. За кута падіння 10° спостерігалися резонансні смуги на довжинах хвиль 674,46 нм та 536,56 нм, для яких коефіцієнти відбиття становили відповідно 23% та 20%, а спектральна півширина не перевищувала 0,012 нм (рис. 11). Визначений за експериментальними даними коефіцієнт добротності РХҐ Q перевищував 50 000.




а) б)

Рис. 11. Довгохвильові (а) і короткохвильові (б) резонансні смуги у спектрі відбиття від РХҐ при падінні світлової хвилі під кутом 10°.

Досліджено можливість використання розроблених РХҐ як сенсорів показника заломлення. Вимірювання проводили за спектральним зсувом резонансної довжини хвилі при зміні показника заломлення досліджуваного середовища. Для отриманих структур встановлено чутливість $S = \Delta\lambda/\Delta n = 122$ нм/RIU, показник якості $FoM = S/\lambda_{FWHM} \approx 10167$ $RIU^{-1}$ та мінімальну детектовану зміну показника заломлення $\Delta n_{min} = \Delta\lambda/S \approx 1\times10^{-4}$ RIU, де $\Delta\lambda$ – мінімальне детектоване спектральне зміщення резонансної смуги, $\Delta n$ – зміна показника заломлення середовища, $\lambda_{FWHM}$ – ширина резонансної смуги на половині максимуму

Показано також можливість використання РХҐ як підсилювальних підкладок для спектроскопії комбінаційного розсіювання. Для експериментальної перевірки виготовляли РХҐ із періодом 420 нм на підкладці BOROFLOAT® 33 з показником заломлення $n_D = 1{,}47133$ при 600 нм; структура була розрахована для роботи з лазером 633 нм. Експериментально встановлено значне підсилення сигналу адсорбованих молекул; для модельної речовини тиміну впевнене детектування сигналу продемонстровано при концентрації $10^{-4}$ мг/мл, за якої на вихідній фотополімерній плівці сигнал практично не реєструвався.

Таким чином, у розділі продемонстровано можливість використання фотополімерних нанокомпозитів із НЧ REN-X для виготовлення тонких об’ємних резонансних хвилеводних ґраток із високою спектральною селективністю, а також реалізовано їх функціонування як сенсорів показника заломлення та підсилювальних структур для SERS.

## ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу сучасного стану досліджень фотополімерних нанокомпозитів показано, що введення наночастинок різної природи та їх просторове впорядкування під час голографічної фотополімеризації є ефективним підходом до керування показником заломлення, нелінійно-оптичними властивостями та резонансними характеристиками сформованих періодичних структур. Експериментально реалізовано голографічний метод формування об’ємних періодичних структур із металевими та діелектричними наночастинками, що дозволяє поєднати формування

структури та функціональних властивостей матеріалу в одному технологічному процесі.

2. Вдосконалено фотополімерний нанокомпозит із наночастинками REN-X, що забезпечило підвищення амплітуди модуляції показника заломлення періодичних структур удвічі у шарах товщиною до 2 мкм. Досягнуто значення $n_1$ = 0,017 за оптичних втрат OL <1%, що забезпечило виготовлення високоефективних резонансних хвилеводних ґраток. Показано, що для отримання необхідних характеристик РХҐ визначальними є склад фотополімерного нанокомпозиту, товщина хвилеводного шару та період сформованої структури.

3. Розроблено фотополімерні нанокомпозити на основі акрилатних мономерів із наночастинками Au та Ag, придатні для формування ефективного періодичного 1D- і 2D-розподілу наночастинок у полімерній матриці. Встановлено, що найкращі голографічні характеристики забезпечують двокомпонентні суміші моно- та багатофункціональних акрилатних мономерів, які полімеризуються з суттєво різною швидкістю. Для композита з наночастинками Au встановлено їх подвійну функціональну роль у формуванні ґратки: участь у дифузійних процесах і вплив на фотополімеризацію, що сприяє збільшенню глибини перетворення полімеру та амплітуди модуляції показника заломлення. Для наночастинок Ag отримано значення $\Delta n$ до 0,062, а використання нової суміші фототверднучих мономерів забезпечило збільшення $n_1$ у 1,8 раза.

4. Встановлено можливість керування розміром і локалізацією наночастинок Ag у фотополімерній матриці шляхом зміни фотоініціатора та довжини хвилі голографічного запису. При довжині хвилі запису 488 нм середній розмір наночастинок у ґратці становив (5,2±1,3) нм, тоді як застосування УФ-випромінювання з довжиною хвилі 355 нм забезпечувало утворення наночастинок діаметром близько 3,2 нм. Вперше спостережено накопичення наночастинок Ag поблизу підкладок, що обмежують полімерний шар. Показано, що цей ефект зумовлений дифузійним перенесенням розчину металевого прекурсора до підкладок та взаємодією $Ag^+$ із поверхнею під час відновлення. Для поверхневих шарів із невпорядкованим розподілом наночастинок Ag встановлено можливість формування близько розташованих кластерів, які забезпечують сильне локальне електромагнітне підсилення та перспективність використання таких структур як підкладок для SERS і SEF.

5. Досліджено нелінійно-оптичні властивості нанокомпозитів із наночастинками Au та Ag і встановлено їх залежність від розміру наночастинок та просторового впорядкування. Для нанокомпозиту з наночастинками Au нелінійний відгук спостерігався для частинок розміром (2,7±0,8) нм і був відсутній для частинок розміром (1,7±0,3) нм, що пов’язано з проявом розмірного квантування та наявністю плазмонного резонансу. Для композиту із наночастинками Au визначено $n_{NL}$ = 1,5×10$^{-7}$ см$^2$/кВт і $\chi^{(3)} \sim 10^{-8}$ СГСЕ. Для нанокомпозиту з наночастинками Ag встановлено нелінійний відгук із насиченням поглинання та позитивним нелінійним показником заломлення, що зумовлює самофокусування лазерного випромінювання. Показано, що нелінійний відгук досліджуваних металополімерних нанокомпозитів пов’язаний із локальним посиленням електромагнітного поля та збудженням гарячих електронів у зоні провідності.

6. Експериментально встановлено зростання нелінійно-оптичного відгуку у впорядкованому ансамблі наночастинок Ag порівняно з невпорядкованим розподілом. Показано, що цей ефект зумовлений плазмонним підсиленням локального електромагнітного поля та взаємодією локальних плазмонних збуджень окремих наночастинок. Отриманий результат демонструє можливість використання просторового впорядкування наночастинок як додаткового інструменту керування нелінійно-оптичними властивостями фотополімерних нанокомпозитів.

7. На основі вдосконаленого фотополімерного нанокомпозиту виготовлено резонансні хвилеводні ґратки та експериментально підтверджено виникнення вузьких резонансних піків у спектрах відбиття. Встановлено залежність спектрального положення резонансів від кута падіння випромінювання. Для досліджених РХҐ коефіцієнт відбиття досягав 23%, спектральна півширина резонансного піку не перевищувала 0,012 нм, а коефіцієнт добротності перевищував 50000. Застосування РХҐ як сенсора показника заломлення забезпечило чутливість S = 122 нм/RIU, показник ефективності FoM ≈ 10167 $RIU^{-1}$ та мінімально детектовану зміну показника заломлення $\Delta n_{min} \approx 1\times10^{-4}$ RIU.

8. Показано функціональні можливості розроблених резонансних хвилеводних ґраток для підсилення сигналів комбінаційного розсіювання. Використання РХҐ як підсилювальної SERS-підкладки забезпечило збільшення сигналу адсорбованої молекули, коефіцієнт якого залежить від концентрації аналіту та для досліджених умов сягає $2{,}6\times10^{2}$ разів. Для модельної речовини тиміну продемонстровано можливість упевненого виявлення сигналу при концентрації $10^{-4}$ мг/мл, за якої сигнал на вихідній фотополімерній плівці практично не реєструвався.

Таким чином, розроблені фотополімерні нанокомпозити та сформовані на їх основі періодичні структури забезпечують кероване поєднання голографічних, нелінійно-оптичних і резонансних властивостей та можуть бути використані для створення функціональних оптичних елементів, сенсорів і підсилювальних структур для спектроскопічних методів.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

**Статті в журналах першого та другого квартилів (Q1 та Q2)** за класифікацією SCImago:

1*. Optical and Nonlinear Properties of Photonic Polymer Nanocomposites and Holographic Gratings Modified with Noble Metal Nanoparticles / Sakhno O., Yezhov P., Hryn V., Rudenko V., and Smirnova T. // Polymers. — 2020. — Vol. 12, no. 2. — P. 480. DOI: 10.3390/polym12020480

2*. Resonant and Sensing Performance of Volume Waveguide Structures Based on Polymer Nanomaterials / Smirnova T., Fitio V., Sakhno O., Yezhov P., Bendziak A., Hryn V., and Bellucci S. // Nanomaterials. — 2020. — Vol. 10, no. 11. — P. 2114. DOI: 10.3390/nano10112114

3*. Diffraction of a finite-cross-section light beam by the grating: Theoretical analysis and experimental verification / Fitio V., Bendziak A., Yezhov P., Hryn V., Sakhno O., and Smirnova T. // Optik. — 2022. — Vol. 252. — P. 168550. DOI: 10.1016/j.ijleo.2021.168550

4*. Smirnova T., Hryn V., Klymchuk D., Akimov Y. Features of silver nanoparticle formation in a photopolymer under uniform lighting // Journal of Molecular Structure. – 2026. – Vol. 1349. – Pt. 3. – Art. 143847. DOI: 10.1016/j.molstruc.2025.143847.

**Статті в журналах третього та четвертого квартилів (Q3 та Q4)** за класифікацією SCImago:

5*. Properties of periodic structures formed by ordering silver nanoparticles in a polymer matrix using the holographic lithography method / Hryn V. O., Yezhov P. V., Kutsenko O. S., and Smirnova T. M. // Ukrainian Journal of Physics. — 2018. — Vol. 63, no. 10. — P. 888–897. DOI: 10.15407/ujpe63.10.888

6*. Based on Nanocomposite Resonant Photonic Crystal Structures for Sensing Applications / Smirnova T., Yezhov P., Hryn V., Sakhno O., Fito V., and Bendziak A. // Advanced Technologies for Security Applications / ed. by Palestini C. — Dordrecht, The Netherlands : Springer, 2020. — P. 219–228. DOI: 10.1007/978-94-024-2021-0_20

7*. Investigation of Graphene Flake and Photonic Crystal Structure Enhancement Effect by Raman Spectroscopy of Thymine / A. Yaremkevych, O. Fesenko, V. Hryn, P. Yezhov, S. Bellucci, and T. Smirnova // Molecular Crystals and Liquid Crystals. — 2023. — Vol. 768, no. 4. — P. 130–141. DOI: 10.1080/15421406.2023.2278197

**Інші публікації в українських і міжнародних наукових виданнях, що індексуються базами даних Web of Science Core Collection та Scopus:**

8*. Hryn V. O., Yezhov P. V., Smirnova T. N. Two-dimensional periodic structures recorded in nanocomposites by holographic method: features of formation, applications // Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications / ed. by Fesenko O., Yatsenko L. ; Springer. — Cham : Springer International Publishing. — 2017. — P. 293–304. DOI: 10.1007/978-3-319-56422-7_21

9*. Smirnova T. N., Rudenko V. I., Hryn V. O. Nonlinear optical properties of polymer nanocomposites with a random and periodic distribution of silver nanoparticles // Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications / ed. by Fesenko O., Yatsenko L. — Cham : Springer International Publishing. — 2018. — P. 333–344. DOI: 10.1007/978-3-319-92567-7_21

10*. Development of the waveguide photonic crystal structures formed by distribution of nanoparticles in polymer matrix / Hryn V., Sakhno O., Bendziak A., Fito V., Yezhov P., and Smirnova T. // Nanophotonics, Nanooptics, Nanobiotechnology, and Their Applications / ed. by Fesenko O., Yatsenko L. ; Springer. — Cham : Springer International Publishing. — 2019. — Vol. 222. — P. 73–85. DOI: 10.1007/978-3-030-17755-3_4

а також індексуються публікації [1*,2*,3*,4*,5*,6*,7*].

# АНОТАЦІЯ

**Гринь В.О. Резонансні та нелінійно-оптичні властивості об'ємних ґраток, утворених періодичним розподілом наночастинок у полімерній матриці. —** Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.05 — Оптика, лазерна фізика. — Інститут фізики НАН України, Київ, 2026 р.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню голографічних об'ємних дифракційних ґраток, виготовлених на основі фотополімерних нанокомпозитів із вмістом наночастинок (НЧ) різної природи.

Нанокомпозити на основі прозорих полімерних матриць, що містять наночастинки шляхетних металів, є сучасними матеріалами, які можуть бути спеціально розроблені для фотоніки, лінійної та нелінійної оптики, лазерної фізики і детектування. Ми представляємо вдосконалені фоточутливі нанокомпозити, леговані наночастинками Au та Ag, що дозволяють виготовляти високоефективні субмікронні дифракційні структури за допомогою голографічного методу. Розроблено загальний підхід до виготовлення голографічних структур з використанням двокомпонентної суміші мономерів різної реакційної здатності. Було вивчено два різні методи, *ex situ* та *in situ*, для введення НЧ Ag, Au і REN-X у полімерну матрицю. Розглянуто дифузійну модель формування ґраток при голографічному впливі, а також процес синтезу НЧ Ag у полімерній матриці.

Досліджено властивості об'ємних одно- та двовимірних періодичних структур, утворених наночастинками різної природи у полімерній матриці. Особливістю структур є те, що термо- або фотостимульований синтез наночастинок срібла відбувається у полімерній матриці з попередньо розподіленого методом голографічної літографії прекурсору металу. Для виготовлення 2D структури ми використовували модифікований метод голографічної літографії. Інтерференційні пучки (3, 4 або 6) були сформовані за допомогою просторового модулятора світла, який забезпечує сталий фазовий зсув між записуючими пучками, варіацію симетрії структури, а також локалізацію ділянок збагачених полімерами та наночастинками. Розглядаються механізми формування періодичних структур під дією інтерференційного поля і синтезу наночастинок срібла. Вивчається зв'язок спектральних властивостей отриманих структур із характеристиками наночастинок та їх просторовим розподілом у полімерній матриці. Досліджено вплив розміру НЧ на процес полімеризації, динамічний діапазон матеріалу та нелінійно-оптичні властивості.

Досліджено вплив просторового упорядкування наночастинок Ag у полімерній матриці на нелінійно-оптичні властивості нанокомпозиту. Нелінійно-оптичні властивості хаотичних і впорядкованих структур вимірювали методом Z-сканування з використанням випромінювання з довжиною хвилі ($\lambda_{ex}$) 532 нм і тривалістю імпульсу ($\tau$) 20 нс, а також із $\lambda_{ex}$ = 800 нм і $\tau$ = 180 фс. Виявлено значне збільшення значень нелінійних характеристик для впорядкованих структур порівняно з невпорядкованими як у випадку наносекундного, так і фемтосекундного збудження. Обговорено механізми нелінійного відгуку нанокомпозитів.

Запропоновано нову стратегію застосування нанокомпозитів для виготовлення резонансних хвилеводних ґраток (РХҐ), принцип роботи яких базується на оптичному хвилеводному резонансі. Хвилеводні періодичні структури володіють аномальним резонансним явищем, яке називається резонансом біжучої моди, яке проявляється як серія сильних піків у спектрі відбиття (або пропускання) структури. Центральні довжини хвиль цих піків можна змінити, змінюючи параметри ґратки, такі як товщина, період і модуляція діелектричної проникності середовища. Наш оригінальний фототверднучий нанокомпозит з НЧ REN-X був використаний як матеріал для РХҐ. На відміну від відомих хвилеводних структур із рельєфною поверхнею, ми досліджували хвилеводні ґратки з об'ємною модуляцією показника заломлення (ПЗ), виготовлені голографічним методом, що дозволяє створити великорозмірні структури з високою однорідністю. Товщина РХГ складала 1,5±0,2 мкм. Для створення тонких фоточутливих хвилеводних шарів був розроблений спеціальний метод стиснення. Експериментально досліджено резонансні та сенсорні властивості нових резонансних структур. Об'ємні хвилеводні ґратки демонструють вузькі резонансні піки з шириною смуги менше 0,012 нм. Q-фактор перевищує 50 000. Завдяки своїм резонансним властивостям РХҐ можна використовувати як сенсори хімічнх і біологічних речовин, що осідають на поверхню ґратки (так звані сенсори показника заломлення), та як підсилювачі ближнього поля для спектроскопії, нелінійної оптики тощо.

Було виготовлено зразок сенсора ПЗ. Показники заломлення досліджуваних речовин вимірювались шляхом моніторингу зсуву довжини хвилі резонанса. Встановлено, що сенсор може забезпечити детектування мінімальної зміни ПЗ $1\times10^{-4}$ RIU. Порівняння з пристроями подібного типу вказує на близкість їх характеристик. Датчики ПЗ на основі нанокомпозитів мають потенціал для подальших покращень їх чутливості.

Показана можливість використання РХГ для підсилення сигналів спектроскопії комбінаційного розсіювання (SERS). Відповідно до отриманих експериментальних даних коефіцієнт підсилення для досліджуваної структури становив 5, що показує ефективність розроблених РХҐ як підсилювальних підкладок для SERS

Ключові слова: фотополімерні нанокомпозити, наночастинки, голографічна літографія, об'ємні ґратки, оптичні та нелінійно-оптичні властивості, резонансні хвилеводні структури, голографічні біохімічні сенсори.

## SUMMARY

**Hryn V. O. Resonant and nonlinear optical properties of volume gratings created by periodic distribution of nanoparticles in polymer matrix. —** Qualification scientific work in the form of a manuscript.

Thesis submitted for a scientific degree of Candidate of Sciences in Physics and Mathematics in speciality 01.04.05 — Optics, Laser Physics. — Institute of Physics of the NAS of Ukraine, Kyiv, 2026.

The dissertation is devoted to the investigation of holographic volume diffraction gratings fabricated using photopolymer nanocomposites containing nanoparticles (NPs) of various natures.

Nanocomposites based on transparent polymer matrices containing noble metal nanoparticles are advanced materials that can be specifically designed for applications in photonics, linear and nonlinear optics, laser physics, and sensing. We present improved photosensitive nanocomposites doped with Au and Ag nanoparticles that enable the fabrication of highly efficient submicrometre-scale diffraction structures by holographic techniques. A general approach to the fabrication of holographic structures using a two-component mixture of monomers with different reactivities was developed. Two different methods, *ex situ* and *in situ*, for incorporating Ag, Au, and REN-X NPs into a polymer matrix were investigated. A diffusion model of grating formation under holographic exposure, as well as the process of Ag NP synthesis in the polymer matrix, was considered.

The properties of one- and two-dimensional periodic volume structures formed by nanoparticles of various natures in a polymer matrix were investigated. A distinctive feature of these structures is that the thermally or photo-induced synthesis of silver nanoparticles occurs in a polymer matrix from a metal precursor previously spatially distributed by holographic lithography. A modified holographic lithography technique was used to fabricate the 2D structures. Three-, four-, or six-beam interference patterns were generated using a spatial light modulator, which provided a stable phase shift between the recording beams, enabled variation of the structural symmetry, and allowed localisation of regions enriched in polymer and nanoparticles. The mechanisms of periodic structure formation under an interference field and of silver nanoparticle synthesis were considered. The relationship between the spectral properties of the fabricated structures and the characteristics of the nanoparticles, as well as their spatial distribution within the polymer matrix, was investigated. The influence of nanoparticle size on the polymerisation process, the dynamic range of the material, and its nonlinear optical properties was studied.

The influence of the spatial ordering of Ag nanoparticles in a polymer matrix on the nonlinear optical properties of the nanocomposite was investigated. The nonlinear optical properties of random and ordered structures were measured by the Z-scan technique using radiation with a wavelength ($\lambda_{ex}$) of 532 nm and a pulse duration ($\tau$) of 20 ns, as well as $\lambda_{ex}$ = 800 nm and $\tau$ = 180 fs. A significant increase in the nonlinear characteristics of the ordered structures compared with the disordered structures was observed for both nanosecond and femtosecond excitation. The mechanisms underlying the nonlinear optical response of the nanocomposites were discussed.

A new strategy for applying nanocomposites to the fabrication of resonant waveguide gratings (RWGs), based on optical waveguide resonance, was proposed. Waveguide periodic structures exhibit an anomalous resonant phenomenon known as guided-mode

resonance, which manifests itself as a series of strong peaks in the reflection (or transmission) spectrum of the structure. The central wavelengths of these peaks can be varied by changing grating parameters such as thickness, period, and modulation of the dielectric permittivity of the medium. An original photocurable nanocomposite containing REN-X NPs was used as the material for the RWGs. Unlike conventional waveguide structures with a corrugated surface, we investigated waveguide gratings with volume refractive-index (RI) modulation fabricated by a holographic method, which enables the production of large-area structures with high uniformity. The RWG thickness was 1.5±0.2 μm. A special pressing method was developed to produce thin photosensitive waveguide layers. The resonant and sensing properties of the new resonant structures were experimentally investigated. The volume waveguide gratings demonstrate narrow resonant peaks with a bandwidth of less than 0.012 nm. The Q-factor exceeds 50,000. Owing to their resonant properties, RWGs can be used as sensors for chemical and biological species deposited on the grating surface (so-called refractive-index sensors), as well as near-field enhancers for spectroscopy, nonlinear optics, and other applications.

A refractive-index sensor was fabricated. The refractive indices of the investigated substances were measured by monitoring the resonance-wavelength shift. It was established that the sensor can detect a minimum RI change of $1\times10^{-4}$ RIU. Comparison with devices of a similar type indicates comparable performance. Nanocomposite-based RI sensors have the potential for further improvements in sensitivity.

The possibility of using RWGs to enhance signals in surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) was demonstrated. According to the experimental data obtained, the enhancement factor for the investigated structure was 5, demonstrating the effectiveness of the developed RWGs as enhancing substrates for SERS.

Keywords: photopolymer nanocomposites, nanoparticles, holographic lithography, volume gratings, optical and nonlinear optical properties, resonant waveguide structures, holographic biochemical sensors.