Національна академія наук України
Інститут фізики

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Гринь Володимир Олександрович

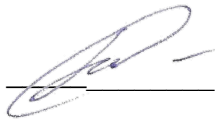
УДК 535.3, 537.9

Дисертація

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

01.04.05 — Оптика, лазерна фізика
Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.



_____ В. О. Гринь

Науковий керівник: Смірнова Тетяна Миколаївна,
доктор фізико-математичних наук, професор

Київ — 2026 р.

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 (λ_{ex}) 532 нм і тривалістю імпульсу (τ) 20 нс, а також із λ_{ex} = 800 нм і τ = 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 1×10^{-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.

ABSTRACT

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 (λ_{ex}) of 532 nm and a pulse duration (τ) of 20 ns, as well as λ_{ex} = 800 nm and τ = 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 1×10^{-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.

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 публікації [1*,2*,3*,4*,5*,6*,7*].

Матеріали та тези конференцій:

11*. Hryn V. O., Yezhov P. V., Smirnova T. N. Formation of 2D structures by holographic method and their application // The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2016) / Lviv, Ukraine. — 2016. — 24–27 August. — P. 88.

12*. Hryn V. O., Smirnova T. N. The properties of volume polymer/Ag nanoparticles gratings formed by holographic method // The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2017) / Chernivtsi, Ukraine. — 2017. — 23–26 August. — P. 55.

13*. Smirnova T. N., Rudenko V. I., Hryn V. O. Optical nonlinearity in polymer nanocomposites with a chaotic and periodic distribution of silver nanoparticles // The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2017) / Chernivtsi, Ukraine. — 2017. — 23–26 August. — P. 298.

14*. Hryn V. O., Kutsenko O. S., Smirnova T. N. The synthesis of silver nanoparticles in holographic photopolymers: mechanism of nanoparticle formation and their optical properties // Spectroscopy of Molecules and Crystals: The Book of Abstracts of XXIII Galyna Puchkovska International School-Seminar / Kyiv, Ukraine. — 2017. — 20–25 September. — P. 172.

15*. Development of the waveguide photonic crystal structures formed by a distribution of nanoparticles in polymer matrix / Hryn V., Sakhno O., Bendziak A., Fito V., and Smirnova T. // The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2018) / Kyiv, Ukraine. — 2018. — 27–30 August. — P. 304.

16*. Nanocomposite sensor of biological and chemical agents based on resonant photonic crystal structure / Smirnova T., Yezhov P., Hryn V., and Sakhno O. // International conference «Nanoscience and Nanotechnology» / INFN–LNF, Frascati, Italy. — 2019. — 15–18 October.

17*. Resonant properties of volume grating-waveguides made in nanocomposite by holographic lithography method / Hryn V., Yezhov P.,

Sakhno O., Bendziak A., Fito V., and Smirnova T. // The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2019) / Lviv, Ukraine. — 2019. — 27–30 August. — P. 392.

18*. Features of the elements production for enhancing the effects of resonance reflection and Raman scattering / Hryn V.O., Yezhov P.V., Sakhno O.V., Fitio V.M., Smirnova T.M. // The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2024) / Uzhhorod, Ukraine. — 2024. — 21–24 August. — P. 328.

19*. Features of the silver nanoparticles formation in a photopolymer under uniform lighting / T.M. Smirnova, V.O. Hryn, D.O. Klymchuk, Y.M. Akimov // XXVIth Galyna Puchkovska International School Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (ISSSMC-2024) / Wojanow, Poland. — 2024. — 22–25 September. — P. 95.

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ 15

ВСТУП 16

Розділ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ 23

1.2. Голографічна літографія 38

1.3. Нелінійно-оптичні властивості 42

1.4 Резонансні властивості 46

1.5 Висновки до розділу 52

Розділ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПРИГОТУВАННЯ ЗРАЗКІВ 55

2.1 Голографічна літографія 55

2.2 Вимірювання нелінійно-оптичних характеристик 58

2.3 Спектральні методи дослідження 59

2.4 Інші методи вимірювання 61

2.5 Авторські методи 62

2.6 Висновки до розділу 62

Розділ 3. ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ І ҐРАТОК НА ЇХ ОСНОВІ 63

3.1 Види модифікацій фотонанокомпозитів 63

3.2 Нанокомпозити з НЧ REN-X 65

3.3 Голографічні нанокомпозити з НЧ Au 69

3.4 Голографічні нанокомпозити з НЧ Ag 77

3.4.1. Механізм запису та властивості періодичних структур 80

3.5 Виготовлення 2D структур методом голографічної літографії на композиті із Ag НЧ 85

3.6 Особливості формування Ag НЧ у фотополімері за рівномірного освітлення 89

3.7 Висновки до розділу 99

Розділ 4. НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР ІЗ НАНОЧАСТИНКАМИ ШЛЯХЕТНИХ МЕТАЛІВ 103

4.1 Вибір об’єктів досліджень 103

4.2 Нелінійно-оптичні властивості полімерних шарів із наночастинками золота 104

4.3 Нелінійно-оптичні властивості полімерних шарів із наночастинками срібла 108

4.4 Висновки до розділу 115

Розділ 5. РЕЗОНАНСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ҐРАТОК-ХВИЛЕВОДІВ 117

5.1 Принцип дії резонансних хвилеводних структур 117

5.2 Методика приготування зразків 126

5.2.1 Модифікація фотокомпозиту 126

5.2.2 Методи приготування хвилеводних шарів 126

5.3 Дослідження резонансних властивостей хвилеводних ґраток 129

5.4 Апробація РХГ в якості сенсора показника заломлення..... 133

5.5 Використання РХҐ як підсилювальних підкладок для спектроскопії комбінаційного розсіювання..... 135

5.6 Висновки до розділу..... 136

ВИСНОВКИ..... 138

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ЦИТУВАННЯ 141

Додаток 1. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ..... 161

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ЛПП — локальні поверхневі плазмони

МК — кетон Міхлера

НЧ — наночастинки

НК — нейтральний компонент

ПЗ — показник заломлення

РХҐ — резонансна хвилеводна ґратка

CQ — камфорхінон

β — константа поширення хвилеводної моди у ґратці

β_{NL} — нелінійний коефіцієнт поглинання

d — товщина шару полімерної плівки, записаної у ній голографічної ґратки

Δn — модуляція показника заломлення

EBPDA — етоксилований бісфенол А диакрилат

η — дифракційна ефективність

FoM — (англ. figure of merit) показник якості сенсора

λ_{FWHM}—повна ширина на половині максимуму (англ. full width at half maximum)

IBA — ізоборніл акрилат

IOA — ізооктил акрилат

n_1 — амплітуда модуляції показника заломлення

n_a, n_g, n_s — показник заломлення аналізованої речовини, ґратки і підкладки

n_{NL} — нелінійний показник заломлення

Λ — просторовий період ґратки

λ, λ_{res} — довжина хвилі випромінювання або резонансу

Q — добротність сенсора

RCWA — (англ. rigorous coupled wave analysis) точний аналіз методом зв’язаних хвиль

S — чутливість сенсора

SLM — (англ. spatial light modulator) просторовий модулятор світла

θ, θ_a — кут падіння світлового пучка у повітрі і в досліджуваній рідині

θ_B, θ_{B0} — кут Брегга у повітрі і в матеріалі ґратки

$\chi^{(3)}$ — комплексна кубічна нелінійна сприйнятливість

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження.

Нанокомпозити на основі прозорих полімерних матриць із вмістом наночастинок (НЧ) різної природи є сучасними матеріалами для нанофотоніки, які дозволяють проводити мікровпорядкування і запис періодичних структур. Ми запропонували новий напрямок з використання нанокомпозитів – резонансні хвилеводні ґратки (РХҐ). На основі таких ґраток можна створювати підсилювачі люмінесценції і комбінаційного розсіяння. 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 записаної у хвиле водному шарі періодичної структури. Для хвилеводного шару важливо щоб і показник заломлення шару і модуляція хвилеводного шару були достатньо високими, тоді можна досягнути 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.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.

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.

Мета і 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 Δn = 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.).

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.

Структура та обсяг 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.

Розділ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Фотополімерні композити для голографічних оптичних елементів

Полімерні реєструючі середовища (фотополімери) для об’ємного фазового запису почали розроблятися наприкінці 60-х років. Полімерним композиціям притаманні різноманітні фотоперетворення, які можуть лежати в основі механізму голографічного запису. Оскільки голографічний запис обумовлюється фоторефракцією в широкому сенсі, тобто зміною комплексного показника заломлення $\tilde{n} = n$-іæ речовини під дією світла, для голографічного запису можуть використовуватися, як відомі оборотні фотоіндуковані процеси: окислювально-відновлювальні та таутомерні реакції, цис-транс ізомерізація, так і необоротні процеси: фотополімеризація, фотоприєднання, фотоструктурування.

Хоча більшість з перерахованих реакцій були в тій чи іншій мірі апробовані як механізм запису, тільки полімеризація характеризується квантовим виходом до 10^6 і призводить до значної зміни показника заломлення (n) середовища (до 5%). Тому матеріали з полімеризаційним механізмом запису забезпечують максимальну (порівняно з іншими фотоіндукованими реакціями) модуляцію показника заломлення (n_1) і мають порівняно високу світлочутливість. Все вищесказане спричинило те, що серед синтетичних полімерних матеріалів для голографії середовища, що фотополімерізуються, є найбільш популярними. З їх використанням вперше було здійснено запис об’ємних голограм, і вони першими досягли рівня комерційного виробництва.

Механізм голографічного запису на ФПК заснований на фотоініційованій ланцюговій реакції радикальної полімеризації. За своєю природою полімеризація, як правило, є незворотним процесом, тому матеріали з полімеризаційним механізмом запису можуть використовуватися у всіх випадках, коли необхідна довготривала стабільність голограм: в образотворчій голографії, для виготовлення голографічних оптичних елементів (ГОЕ),

у системах архівної пам’яті тощо. Вони дозволяють проводити багаторазове зчитування у всьому діапазоні прозорості матеріалу, що для більшості фотополімерів становить 400–1100 нм.

У 1976 р. Томлінсоном зі співавторами із Bell Laboratories [1] було розроблено загальний підхід до створення фотополімерів. Пропонувалося використовувати для голографічного запису суміш двох мономерів з різною реакційною здатністю та різними *n* (як граничний випадок – мономеру та хімічно нейтральної компоненти (НК)). Як показали дослідження, подібні композити забезпечували запис стабільних голограм, які не потребували прояву та фіксації. Автори припустили наступний механізм запису. Експозиція суміші в інтерференційному полі призводить до переважної полімеризації високореактивного мономера у пучності поля. У результаті його однорідний розподіл порушується. Виникає градієнт концентрації, який призводить до дифузії зазначеного мономера у освітлені області та витіснення неактивного мономера (або НК) у неосвітлені. Після повної полімеризації шару формується стабільна полімерна голограма з просторовою модуляцією концентрації компонентів і, відповідно, показника заломлення.

Перевагою зазначеного підходу є те, що голограми формуються безпосередньо в процесі запису, внаслідок чого такі фотополімери можуть використовуватися у голографічній інтерферометрії, системах обробки інформації та розпізнавання образів.

Пізніше були запропоновані багатокомпонентні фотополімерні системи, що містять різноманітні нейтральні молекули як НК. До них належать речовини з високим показником заломлення (наприклад, бромонафталін, пентахлордифеніл та хінолін), молекули з низьким показником заломлення (наприклад, метанол, етанол, гексан та ацетонітрил) [2,3,4] та рідкі кристали [5].

Ця робота присвячена дослідженню фотополімерних композицій, що містять замість НК кристалічні та металічні наночастинки, і в літературі отримали назву фотополімерні нанокомпозити. Тому ми розглянемо тенденції

розвитку зазначених матеріалів і зупинимося на найбільш відомих, які стали основою для досягнутих успіхів.

Дослідження композитів, що містять неорганічні наночастинки, було ініційовано Bunning T.J. *et al.* [6]. З одного боку, використання неорганічних кристалічних наночастинок з великим показником заломлення може суттєво збільшити амплітуду модуляції показника заломлення ґратки n_1 порівняно з органічними домішками. З іншого боку, періодичні структури з наночастинками можуть надати нові властивості, специфічні для наночастинок (оптична нелінійність, люмінесценція, оптичне посилення тощо). Пізніше цей підхід був розвинений далі, головним чином групою Tomita [7,8] та в спільних роботах, що виконувались в ІФ НАНУ групою Смірнової Т.М. і Сахно О.В. [9,10,11,12]. Автори переслідували дві загальні цілі. Перша полягала в розробці фотополімерного нанокомпозиту, придатного для створення високоефективних, великого розміру (з діаметром не менше 2 см), стабільних оптичних голографічних елементів з можливо низькими оптичними втратами. Другий тип нанокомпозиту – це матеріали для специфічних функціональних оптичних пристроїв, функціональність яких визначається додатковими специфічними властивостями неорганічної частини: наночастинок. Зокрема, було показано, що нанокомпозити з наночастинками TiO_2 демонструють нелінійні властивості і можуть використовуватись для створення нелінійних оптичних пристроїв [9].

Група Tomita [7,8] дослідила низку голографічних композитів, що містять наночастинки TiO_2, ZrO_2 та SiO_2. Автори зазвичай використовували спеціально розроблені мономери та наночастинки невизначеного походження. Натомість група Смірнової Т.М. і Сахно О.В. з ІФ НАНУ намагалась використовувати матеріали на основі комерційно доступних акрилатних мономерів та комерційні неорганічні наночастинки, наскільки це було можливо.

Неорганічні наночастинки, придатні для голографічних сумішей мономерів, були обрані відповідно до наступних загальних вимог: показник заломлення, значно вищий за показники заломлення типових полімерів (n = 1,5), безбарвність (відсутність поглинання у видимому та ближньому ІЧ-діапазонах),

малий розмір (< 20 нм) та вузький розподіл за розмірами. Неорганічні наночастинки мають тенденцію до агрегації через високу міжчастинкову взаємодію та питому поверхневу енергію (зазвичай 500–2000 мДж/см^2 для неорганічних матеріалів порівняно з 20–50 мДж/см^2 для полімерів [10]), що призводить до розсіяння світла коли такі наночастинки, навіть дуже малого розміру, диспергуються у мономерній суміші. Тому найважливішою вимогою до підготовки високопрозорих нанокомпозитів є використання наночастинок, сумісних з полімерною матрицею, оскільки вагова частка наночастинок у суміші мономерів повинна бути достатньо високою (не менше 15 мас.%). Для подолання цієї проблеми поверхню наночастинок вкривають спеціально підібраною органічною оболонкою.

У [10] було розроблено вдосконалений синтез наночастинок TiO_2 та ZrO_2, (гідродинамічний діаметр 6–8 нм) спеціально для використання як компонент з високим показником заломлення в голографічних акрилатних фотополімерних нанокомпозитах. Поверхня наночастинок була модифікована n-додецилбензолсульфоновою кислотою, щоб зробити їх високосумісними з органічними мономерними сумішами, уникаючи агрегації. Дослідження нанокомпозитів з НЧ TiO_2, ZrO_2 показало, що найкращою сполукою мономерів, для голографічних експериментів, була суміш, що містила 20 мас.% SR399 та 80 мас.% IOA. Нижче будуть описані відповідні мономери та їх властивості. Використання цієї суміші з 26 мас.% TiO_2 дозволило отримати n_1 до 0,0165, що було найвищим значенням, зареєстрованим на той час для фототверднучих нанокомпозитів. Максимальне значення n_1, для нанокомпозиту з 28 мас.% ZrO_2 також було досить високим (0,0125).

У роботі [11] автори вперше розробили нанокомпозит, що містив люмінесціюючі нанокристали $LaPO_4$, леговані іонами Ce^{3+} та Tb^{3+} (торгова марка REN-X-green), із високим квантовим виходом люмінесценції. Для створення оптимального нанокомпозиту було досіджено вісім сумішей мономерів, що містили два мономери з достатньо різними швидкостями полімеризації. Найкращими виявились суміші: SR444:IBA, SR444:IOA у ваговому

співвідношенні 30:70 та SR399:IBA, SR399:IOA у ваговому співвідношенні 20:80. Найвища можлива модуляція концентрації нанокристалів була отримана для концентрації близько 20 мас.%. У результаті було виготовлено ґратки з дифракційною ефективністю до 80% (n_1 = 0.095) при оптичних втратах (OL) менше 5% (товщина плівки 20 мкм). Було виміряно спектри фотолюмінесценції нанокристалів і пояснено їх структуру. Продемонстровано приклад застосування розробленого нанокомпозиту в голографічній технології захисту.

Досягнення у розробці нанокомпозитів з наночастинками різних типів були підсумовані в огляді [13]. Використовувались наночастинки оксидів металів TiO_2, ZrO_2, SiO_2, а також напівпровідникові CdS, CdSe, ZnS, $CdZnS_2$ Найвище значення n_1 (близько 0,024) разом із прийнятним значенням OL було отримано для композиту, що містить наночастинки ZrO_2 у суміші SR349:IOA = 20:80 мас.%. C_{NP} = 17 мас.% забезпечує дифракційну ефективність близько 99% у плівці товщиною 20 мкм. Напівпровідникові наночастинки вводились у суміш SR444:IBA (30:70). Найкращі результати наразі показали змішані сульфідні наночастинки $CdZnS_2$, що мають квантовий вихід близько 10% та відносно високу голографічну ефективність ґратки (до 72% при C_{NP} = 20 мас.%, d = 20 мкм).

Полімерні композити, що містять металеві наночастинки (НЧ), привернули величезну увагу завдяки їхньому потенційному застосуванню, наприклад, у каталізі, біоінженерії, фотоніці та електроніці. Металеві НЧ демонструють унікальні оптичні властивості завдяки колективному збудженню електронів провідності, відомих як поверхневі плазмони, що супроводжується появою смуг поглинання в УФ та видимому діапазонах спектру. Посилення локального поля сприяє посиленню лінійних та нелінійних оптичних переходів, що призводить до посилення флуоресценції, комбінаційного розсіяння, двофотонного збудження, та модифікації властивостей радіаційного розпаду флуоресцентних молекул. Усі ці властивості можуть бути використані у низці застосувань, таких як безапертурна ближньопольова мікроскопія та

спектроскопія, поверхнево-посилена раманівська спектроскопія, та інженерія радіаційного розпаду [12].

Використання періодично впорядкованих металевих мікроструктур (ґраток) відкриває нові практичні можливості, забезпечуючи зв'язок між світловою хвилею та поверхневими плазмонами. Це дозволяє перетворити світлову хвилю на плазмонну хвилю, що може бути потужною основою для розробки нових оптичних дифракційних елементів з надвисокою спектральною дисперсією [14,15]. Періодичні структури, що слугують резонаторами для лазерного випромінювання, також привертають значну увагу [16]. Використання розподілених резонаторів зворотного зв'язку на основі Au-NP-полімер [17] забезпечує низькопорогове лазерне випромінювання у тонкоплівкових хвилеводних структурах. Іншою важливою сферою застосування металополімерних впорядкованих структур є розробка високочутливих сенсорів для виявлення малих кількостей токсичних речовин [18,19,20,21,22]. Зараз ми маємо велику кількість загроз пов'язану як із забрудненням навколишнього середовища, так і з виникненням нових збудників хвороб. За останні роки захист навколишнього середовища, життя та здоров'я людини набув ще більшого пріоритету.

Оскільки дійсна частина комплексного показника заломлення металевих наночастинок (наприклад, Au, Ag, Cu) у видимому діапазоні є малою порівняно з показником заломлення полімерної матриці, у таких системах виникає значний оптичний контраст, що може приводити до великих значень модуляції показника заломлення n_1. Зокрема, Vaia *et al*. повідомили про одностадійну організацію наночастинок Au (із діаметром ядра 5 нм) та інших більших частинок: мезочастинок полістирольного латексу діаметром 260 нм та шаруватого силікатного порошку мікронного масштабу за допомогою голографічної фотополімеризації [6]. Їхньою мотивацією було реалізувати одностадійне структурування типових частинок (незалежно від їхньої форми, розміру та складу) у складні структури на різних масштабах довжини та з довільною орієнтацією. Вони вперше продемонстрували об'ємний голографічний запис у

композитах з наночастинками Au (до 5 мас.%.), що складалися із суміші 50 мас.% етоксилату триметилпропантриакрилатного ефіру та 17 мас.% пентаакрилату. Як ініціюючу систему використовували барвник бенгальський рожевий та триетиламін. Голографічну ґратку було записано на довжині хвилі 532 нм, період ґратки становив приблизно 0,8 мкм. Зчитування проводилося на довжині хвилі 633 нм Дифракційна ефективність становила 33% для плівки товщиною 6,75 мкм. Вони спостерігали, що записана ґратка була стабільною протягом тривалих періодів часу порядку місяців. Вимірювання за допомогою ТЕМ підтвердило, що наночастинки Au, періодично розташовані у полімерній плівці.

Пізніше Goldenberg *et al.* повідомили про об'ємний голографічний запис у нанокомпозиті на основі суміші акрилатів: ізооктилакрилату (IOA) та етоксильованого діакрилата бісфенолу А (IOA:EBPDA = 80:20 мас.%), що містила наночастинки Au (діаметром ядра 1,5–3 нм) [12]. Довжина хвилі запису 365 нм, довжина хвилі зчитування 633 нм, період ґратки 0,98 мкм. Для об'ємної ґратки товщиною ~ 20 мкм, що містила 1,5 мас.% наночастинок Au було отримано: дифракційна ефективність 60%, n_1 до $7{,}3\times10^{-3}$.

Також повідомлялося, що змішані (рефракційні та поглинаючі) ґратки можуть бути індуковані у фотополімері фенантренхінон/ПММА, диспергованому наночастинками Au [23,24]. Встановлено вплив діаметра наночастинок Au у діапазоні від 12 нм до 26 нм на голографічні властивості нанокомпозиту на основі ПВА/акриламіду [25].

У всіх цитованих дослідженнях наночастинки металів безпосередньо вводились до складу нанокомпозита, так званий *ex situ* метод. Такі нанокомпозити мають значні недоліки Як встановлено у розглянутих дослідженнях, для одержання структур із високою дифракційною ефективністю у нанокомпозит необхідно ввести 10–20 мас.% наночастинок. З одного боку, при такій концентрації НЧ важко досягнути їх рівномірного розподілу в композиті. Для отримання гомогенної суміші на поверхню НЧ необхідно наносити спеціальні оболонки, які перешкоджають їх злипанню. Додатковий процес пасивування поверхні ускладнює технологію виготовлення структур. Окрім

того, для запису структур із субмікронним періодом необхідно використовувати лазерні джерела з довжинами хвиль випромінювання 350–500 нм, які збігаються з діапазоном локалізації смуг плазмонного поглинання найчастіше використовуваних НЧ металів (Ag, Au, Cu). Це суттєво обмежує вікно прозорості композиту, необхідне, як для запису, так і використання виготовлених елементів. Їх можна використовувати лише у червоній та ближній інфрачервоній областях спектра. Остання також обмежується поглинанням полімеру.

Подолати зазначені недоліки дозволяє так званий *in situ* метод, коли у мономерну суміш вводиться прекурсор металу. НЧ формуються після голографічного структурування композиту і стабілізуються полімером, що утворюється. Цей метод був уперше запропонований у [26]. Оскільки розчини прекурсорів золота або срібла поглинають у спектральній ділянці < 350 нм, запис можна проводити у всьому видимому діапазоні. Можна також досягти більш високу концентрацію НЧ, що утворилися, ніж при введенні їх у вихідну суміш мономерів. Був розроблений нанокомпозит, що містив суміш біфункціональних мономерів – триетиленгліколькдиметакрилату (70 мас.%) та α,ω-акрил-біс(пропіленгліколь)2,4-толілен-діуретану (30 мас.%). Як прекурсор срібла використовували розчин $AgNO_3$ в ацетонітилі (30 об.% відносно мономерів). Після оптично або термічно індукованого відновлення наночастинок Ag n_1 дорівнювало $1{,}42\times10^{-2}$, що значно перевищувало відповідне значення при *ex situ* методі. Дослідження структури ґратки за допомогою ТЕМ підтвердили періодичність розподілу НЧ у полімерній матриці. На мікрофотографії видно, що сферичні НЧ із середнім діаметром близько 5 нм утворюють штрихи ґратки.

Порівняльний аналіз різних нанокомпозитів, а також області використання одержаних структур, включаючи захисні технології та виготовлення елементів нейтронної оптики, було представлено в огляді [13] і статті [27].

За минуле десятиліття досягнуто значного прогресу у розробці фотополімерних нанокомпозитних матеріалів для голографічних оптичних елементів. Після фундаментального огляду фотополімерних нанокомпозитних матеріалів від Tomita *et al.* [13], подальші дослідження були спрямовані на

покращення характеристик (як оптичних так і функціональних) голографічних реєструвальних середовищ шляхом модифікації їхнього складу, зокрема через введення наночастинок різної природи, включаючи діелектричні, органічні та металеві (у тому числі наночастинки шляхетних металів).

У 2020 році Луо та співавтори дослідили фотополімерні нанокомпозити, у яких формування голографічної структури відбувається за рахунок фотополімеризаційно-індукованого фазового розділення компонентів [28]. У роботі використовувалися лантаноїд-леговані upconversion-наночастинки, які забезпечують люмінесцентні властивості матеріалу. Отримані голографічні структури застосовувалися як багатофункціональні елементи, зокрема для задач захисту інформації [28].

У 2021 році Narita, Oshima та Tomita розробили нанокомпозитний фотополімер із високим показником заломлення на основі органічних гіперрозгалуджених полімерних наночастинок із надвисоким показником заломлення (до 1,82 на 532 нм) [29]. Голографічний запис здійснювався на довжині хвилі $\lambda = 640$ нм, для ґраток із періодом близько $\Lambda \approx 0{,}5$ мкм, при цьому досягнуто амплітуди модуляції показника заломлення $\Delta n \approx 3\times10^{-2}$. Отримані структури використовувалися як об’ємні бреггівські ґратки у фотонних застосуваннях [29].

У 2022 році Irfan *et al.* дослідили фотополімерні нанокомпозити, леговані різними типами наночастинок [30]. У роботі згадуються як органічні наночастинки (наприклад, гіперрозгалужені полімери), так і неорганічні (TiO_2, ZrO_2, SiO_2), металеві (Au), а також цеоліти та магнітні наночастинки (Fe_2O_3, Fe_3O_4). Було показано, що введення наночастинок дозволяє керувати властивостями матеріалу, включаючи динамічний діапазон, усадку та стабільність голографічного запису. У цій роботі було отримано об’ємні пропускні голографічні ґратки з дифракційною ефективністю до ≈24%, які використовувалися як сенсорні структури [30]. Так, зокрема, наявність магнітних наночастинок дозволяє локально нагрівати полімерну матрицю

під дією змінного магнітного поля, що відкриває перспективи створення голографічних сенсорів для вимірювання розподілу магнітних полів.

У 2023 році була опублікована праця з узагальненими результатами досліджень фотоанізотропних нанокомпозитів, зокрема систем, що містять різні типи наночастинок [31]. У роботі згадуються наночастинки ZnO, TiO_2, квантові точки, а також металеві наночастинки. Показано, що їх введення у азополімерні матриці призводить до підвищення фотоіндукованої двопроменезаломлюваності та дифракційної фективності поляризаційних голографічних ґраток. Отримані структури мають дуже широкий спектр застосувань, зокрема для створення поляризаційно-селективних дифракційних елементів – розщеплювачів пучка, дифракційних лінз та елементів поляризаційного мультиплексування [31].

У 2023 році Murray *et al.* проаналізували вимоги до фотополімерних матеріалів для об’ємних голографічних ґраток [32]. Автори показали, що ефективність голографічних оптичних елементів визначається балансом між модуляцією показника заломлення та товщиною шару, а також такими параметрами, як усадка, чутливість і оптична однорідність матеріалу. Фоточутливі полімерні матеріали у цій роботі використовувалися для виготовлення об’ємних голографічних ґраток, зокрема для роботи зі широкосмуговими джерелами (LED). Ефективні дифракційні елементи потребують матеріалів із достатньо великою модуляцією показника заломлення при відносно малій товщині шару. Нанокомпозитні фотополімери є перспективними кандидатами для таких застосувань, оскільки їхні властивості можна цілеспрямовано регулювати шляхом введення наночастинок та оптимізації складу фотополімерної матриці.

Згодом Alfaro et al. узагальнили властивості фотополімерних матеріалів, що використовуються для запису голографічних лінз [33]. У роботі показано, що ключовими параметрами фотополімерних систем є модуляція показника заломлення, дифракційна ефективність, кутова та спектральна селективність, які визначаються як складом матеріалу, так і умовами голографічного запису. Особливу увагу приділено впливу фотополімерної матриці на формування

об’ємних фазових голограм, зокрема залежності ефективності від просторової частоти інтерференційної картини та стабільності записаної структури . Такі матеріали використовуються для створення голографічних лінз і концентраторів сонячної енергії.

У роботі Tayyab *et al.* [34] узагальнено не лише властивості полімер–металічних нанокомпозитів (зокрема систем із наночастинками Au та Ag), але й методи їх виготовлення, включаючи in situ синтез, осадження та електроспінінг. Показано, що ключовими факторами, які визначають властивості матеріалу, є морфологія та дисперсія наночастинок у полімерній матриці, а також характер міжфазної взаємодії. Окрім оптичних характеристик, розглянуто електричні, теплові та механічні властивості, а також широкий спектр застосувань у енергетиці та електроніці.

У роботі Sirvent-Verdú *et al.* [35] досліджено фотополімер Biophotopol, модифікований наночастинками платини та зшиваючим агентом. Показано, що введення наночастинок призводить до зменшення усадки матеріалу та збільшення модуляції показника заломлення. На основі цього матеріалу реалізовано об’ємні голографічні ґратки та хвилеводні зчеплювачі (in-/out-couplers), що працюють у режимі повного внутрішнього відбиття.

У роботі Zhuo *et al.* [36] розглянуто сучасні підходи до інженерії показника заломлення в оптичних нанокомпозитах. Показано, що керування оптичними властивостями може здійснюватися як через структурну організацію матеріалу (зокрема періодичні та голографічні структури), так і через фізичні ефекти, серед яких електрооптичний ефект (зміна показника заломлення під дією електричного поля), термооптичний ефект (зміна показника заломлення з температурою), а також фазові переходи, що супроводжуються різкою зміною оптичних параметрів. Окремо розглядається використання нанокомпозитів для керування ефективним показником заломлення середовища. На цій основі виділяється клас функціональних («smart») матеріалів, для яких характерна можливість керованої перебудови оптичних властивостей, що визначає їх застосування в адаптивній оптиці та фотонних пристроях.

Таким чином, дослідження останніх років демонструють, що модифікація складу фотополімерних нанокомпозитів є ефективним підходом для покращення характеристик голографічних реєструвальних середовищ. Використання різних типів наночастинок, оптимізація складу фотополімерних матриць та створення багатофункціональних гібридних систем дозволяють розширити можливості застосування голографічних оптичних елементів у фотоніці, сенсорних системах та дисплейних технологіях.

Хоча наночастинки впливають на властивості нанокомпозиту, основні фотохімічні властивості задаються складниками основи композиту – сумішшю мономерів (олігомерів) та ініціюючою системою.

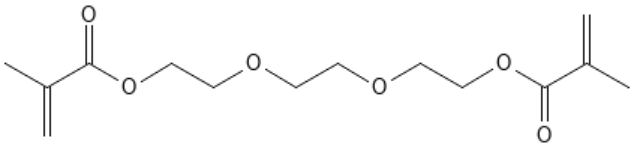
Мономери це низькомолекулярні сполуки, які є будівельними блоками для синтезу полімерів шляхом реакцій полімеризації (наприклад, вільнорадикальної, катіонної чи аніонної). Вони містять реакційноздатні групи, такі як акрилатні, метакрилатні або вінілові, які дозволяють формувати ковалентні зв’язки. У цій роботі використовувалися такі мономери як ізобутилакрилат (IBA, CAS №: 106-63-8), ізооктилакрилат (IOA, CAS №: 29590-42-9), що утворюють лінійні полімерні ланцюги. Інші мономери, наприклад, етоксильований бісфенол А діакрилат (EBPDA, CAS №: 64401-02-1), пентаеритритол триакрилат (Sartomer SR444, CAS №: 3524-68-3) утворюють тривимірні полімерні сітки. При фотополімеризації вони забезпечують швидке затвердіння композиту та адгезію до підкладок [37,38]

Важливо зазначити, що мономери, такі як акрилати та метакрилати, мають низьку токсичність, але можуть викликати подразнення шкіри, очей або дихальних шляхів. Наприклад, ізобутилакрилат і SR444 є легкозаймистими (температура спалаху ~36 °C і >110 °C відповідно) і потребують обережного поводження. Рекомендується використовувати захисні засоби та забезпечувати вентиляцію при роботі. Після затвердіння полімерний матеріал втрачає свої токсичні властивості.

Для дослідження нелінійно-оптичних та резонансних властивостей об’ємних ґраток ми використовували ґратки, що містять кристалічні та металеві

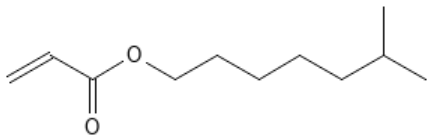
наночастинки. Нижче розглянемо детальніше матеріали, які були використані у досліджуваних фотополімерних нанокомпозитах.

Триетиленгліколь диметакрилат (TGM, CAS №: 109-16-0) — біфункціональний мономер, складний ефір метакрилової кислоти. Це прозора,



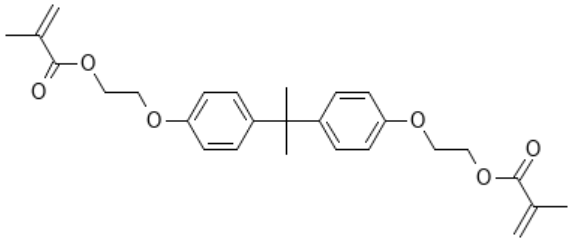
безбарвна або злегка жовтувата рідина з низькою в’язкістю, молекулярною формулою $C_{14}H_{22}O_6$, молекулярною масою 286,32 г/моль, густиною ~1,092 г/см³ і температурою кипіння ~280–300 °C. TGM має високу реакційну здатність [39]. Він характеризується низькою в’язкістю, високою стійкістю до фізичного впливу, низькою усадкою, зносостійкістю, ударною міцністю та водонепроникністю. Використовується як співмономер у вільнорадикальній полімеризації [40].

Ізооктилакрилат (IOA, CAS №: 29590-42-9), також відомий як 2-етилгексил акрилат (2-EHA), є мономером акрилової кислоти, складним ефіром



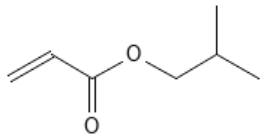
ізооктилового спирту (2-етилгексанолу) із молекулярною формулою $C_{11}H_{20}O_2$ і молекулярною масою 184,28 г/моль. IOA є прозорою, безбарвною рідиною з густиною приблизно 0,88 г/см³, температурою кипіння ~213 °C і низькою в’язкістю. Він має характерний слабкий запах і високу реакційну здатність завдяки акрилатній групі, що дозволяє йому легко полімеризуватися під дією тепла, світла або ініціаторів. Ця сполука належить до класу акрилатів і широко використовується у полімеризації для створення полімерів і співполімерів із гнучкими і адгезивними властивостями. Сполука також не гігроскопічна, стійка до погодних умов, що робить її придатною для водостійких матеріалів [41,42].

Етоксильований бісфенол А діакрилат (EBPDA, 4,4'-(пропан-2,2-діїл)дифенолу, CAS №: 41637-38-1) — біфункціональний акрилатний мономер,



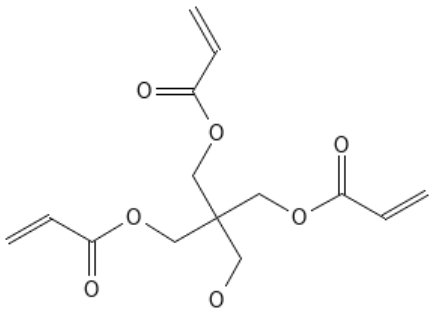
який синтезується шляхом етоксилювання бісфенолу А з подальшим приєднанням акрилатних груп. Використовується у полімеризації для створення зшитих полімерів із високою міцністю, гнучкістю та адгезійними властивостями. EBPDA є прозорою або злегка жовтуватою рідиною з помірною в'язкістю, яка залежить від ступеня етоксилювання (зазвичай 2–30 етоксигруп). Наприклад, для сполуки з низьким ступенем етоксилювання густина становить ~1,1–1,2 г/см³, а температура кипіння перевищує 300 °C через високу молекулярну масу. Акрилатні групи забезпечують високу реакційну здатність у вільнорадикальній полімеризації, зокрема під дією УФ-випромінювання [43].

Ізобутилакрилат (IBA, iso-butyl acrylate, CAS №: 106-63-8) — акрилатний мономер, складний ефір ізобутилового спирту, який належить до класу



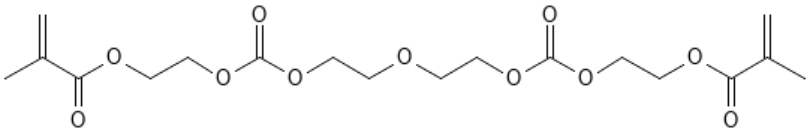
акрилатів, із молекулярною формулою $C_7H_{12}O_2$ і молекулярною масою 128,17 г/моль. Його структура включає ізобутиловий ланцюг, який забезпечує гнучкість кінцевим полімерам. IBA є прозорою, безбарвною рідиною з густиною приблизно 0,89 г/см³, температурою кипіння ~139 °C і низькою в'язкістю. Він має характерний різкий запах і високу реакційну здатність завдяки акрилатній групі (CH2=CH-COO-), що дозволяє йому легко полімеризуватися під дією тепла, світла або ініціаторів. Сполука забезпечує гідрофобність, що робить її придатною для водостійких матеріалів [44].

Sartomer SR444 (пентаеритритол триакрилат, PETA, CAS №: 3524-68-3) — трифункціональний акрилатний мономер із молекулярною формулою $C_{14}H_{18}O_7$



і молекулярною масою 298,29 г/моль. Наявність трьох акрилатних груп дозволяє створювати щільно зшиті полімери з високою міцністю, а гідроксильна група сприяє покращенню адгезії та реакційної здатності [45,46]. SR444 є прозорою рідиною з густиною 1,18 г/мл при 25 °C, і температурою кипіння ~359,71 °C. Він має низьку летючість, рефракційний індекс $n_{20}/D = 1,483$ і не розчиняється у воді. Акрилатні групи забезпечують високу реакційну здатність у вільнорадикальній полімеризації, а гідроксильна група підвищує адгезію до поверхонь.

α,ω-акрил-біс(пропіленгліколь)2,4-толілен-діуретан — належить до класу карбонат-вмісних диметакрилатних олігомерів. Молекула містить дві крайові



метакрилатні групи, які здатні до вільнорадикальної полімеризації з утворенням тривимірних зшитих полімерних сіток. Наявність двох реакційних подвійних зв’язків забезпечує формування жорсткої полімерної сітки з високим ступенем зшивання [47]. Карбонатні групи (–O–CO–O–) у структурі мономера підвищують гнучкість ланцюга та ударну міцність полімеру, одночасно зберігаючи достатню жорсткість зшитої структури. Карбонат-вмісні диметакрилати також можуть зменшувати полімеризаційну усадку та внутрішні напруження, що пов’язано з більшою молекулярною масою і наявністю гнучких ефірних сегментів [48]. Крім того, полімери на їх основі характеризуються доброю оптичною прозорістю, підвищеною хімічною стійкістю

та гідролітичною стабільністю [49], що робить такі мономери придатними для фотополімерних композицій.

Наведені вище сполуки формують основу фотополімерних композицій. Їх співвідношення визначає кінетику полімеризації, ступінь зшивання та здатність системи до формування просторової модуляції показника заломлення. Введення фотоініціаторів забезпечує генерацію активних радикалів під дією випромінювання, що дозволяє ініціювати полімеризацію безпосередньо в інтерференційному полі. Це створює передумови для просторово контрольованого формування полімерних структур, що лежить в основі методу голографічної літографії.

1.2. Голографічна літографія

Серед численних технологій для створення просторово-періодичних структур голографічна фотополімеризація є найгнучкішим, простим та найдешевшим одностадійним методом отримання 1D, 2D та 3D структур великої площі з високою однорідністю. У цьому методі інтерференція двох або більше когерентних лазерних променів призводить до періодичної модуляції інтенсивності експозиції, що викликає процес фотополімеризації з такою ж періодичністю в межах фоточутливого матеріалу.

Основи голографічної літографії, яка базується на принципі інтерференції когерентного світла для створення періодичних структур, були закладені ще у першій половині XX століття, а сам метод став швидко розвиватися у 1960-х роках після появи лазерів, що забезпечували необхідну когерентність світла [50]. При виготовленні голографічних ґраток проводиться запис інтерференційної картини, утвореної при перетині когерентних пучків у придатному для цього матеріалі. Змінюючи кут сходження між пучками, кількість пучків і зсув фаз між ними, можна керувати періодом, розмірністю і симетрією інтерференційного поля, і, відповідно, розподілом фотоматеріалу поміщеного у таке поле.

Перші експерименти з голографією, зокрема в контексті запису голограм, заклали основи методу голографічної літографії.

Від момента винайдення, голографічна літографія використовувалася для створення простих голографічних елементів як дифракційні ґратки, дифракційні лінзи тощо. Наприклад, у 1970-х роках голографічні методи застосовувалися для виготовлення ґраток, які використовувалися у спектроскопії та лазерних системах. У книзі [51] згадується, що голографічний метод використовувся для створення періодичних структур у фоточутливих матеріалах, таких як фоторезист, ще до широкого впровадження нанотехнологій.

У 1990-х роках голографічна літографія почала застосовуватися для створення більш складних структур, таких як двовимірні та тривимірні періодичні структури. Наприклад, у [52] описано використання голографічних методів для створення дифракційних оптичних елементів. Хоча основний акцент був на масках із градієнтом сірого, це свідчить про раннє використання інтерференційних методів у літографії.

До 2000 року деякі дослідники вже експериментували з голографічною літографією для створення фотонних кристалів, але ці роботи були менш систематизованими. Наприклад, проводилися експерименти з формування періодичних структур у фоторезистах для оптичних застосувань, але широке визнання методу для фотонних кристалів прийшло після статті Campbell *et al.* [53], яка продемонструвала створення фотонних кристалів для застосувань у видимому спектрі.

До кінця минулого століття для використання методу існував ряд обмежень у технологічному плані. Ранні системи голографічної літографії мали проблеми зі стабільністю лазерів, обмеженою якістю фоточутливих матеріалів і складністю створення тривимірних структур. Тому застосування переважно обмежувалися простими дифракційними ґратками та голографічними елементами, а не складними наноструктурами. Додатково, обробка великих площ була ускладнена через обмеження в когерентності лазерів і чутливість до вібрацій.

Як вже згадувалося, голографічна літографія базується на принципі інтерференції когерентного світла, де два або більше лазерних променів

створюють періодичний розподіл інтенсивності у фоточутливому матеріалі, відомому як фотокомпозит. Під дією світла у фотополімерному середовищі відбуваються фотохімічні процеси полімеризації та дифузії компонентів, що супроводжуються локальною зміною концентрації мономера, густини та показника заломлення матеріалу. Переважно процес включає експозицію, під час якої інтерференційна картина «записується» у фотокомпозиті, а також подальше хімічне або фізичне проявлення для формування остаточної структури. Теоретична модель, відома як Non-local Photo-polymerization Driven Diffusion (NPDD) [54,55], описує процеси формування голографічних структур у фотополімерах з урахуванням фотополімеризації, дифузії мономера та фотохімічних процесів, зокрема генерації радикалів, інгібування киснем і ланцюгових реакцій, що є важливим для оптимізації фотополімерних матеріалів і процесів фотолітографії.

Процес голографічного запису починається з нанесення фотокомпозиту на підкладку, наприклад, скло чи кремній. Потім лазерні промені спрямовуються для створення інтерференційної картини. У випадку двох лазерних пучків період структури визначається формулою:

$$\Lambda = \lambda / 2\sin(\theta/2),$$

де Λ — період ґратки, λ — довжина хвилі, θ — кут між променями. Просторовий період ґратки визначається геометрією запису та довжиною хвилі записуючого світла і може змінюватися від 100 нм до десятків мікрометрів.

Змінюючи кут сходження між пучками, кількість пучків і зсув фаз між ними, можна керувати періодом, розмірністю і симетрією інтерференційного поля, і, відповідно, розподілом фотоматеріалу поміщеного у таке поле.

Для запису складних струтур, які мають декілька різноспрямованих векторів ґратки (2D і 3D структури), використовуються багатопучкові голографічні схеми. Для реалізації багатопучкової схеми запису зазвичай використовуються спеціальні призми або дифракційні подільники, що складаються з ряду дифракційних ґраток [56].

Параметри ґраток або призм вибираються таким чином, щоб забезпечити необхідну кількість і геометрію пучків, що інтерферують. Результуюче поле для формування 2D гексагональних фотонних кристалів зазвичай отримують у результаті інтерференції трьох і більше лазерних пучків. Наприклад, у [57] використовується дифракційний елемент, який представляє з себе непрозору маску з трьома бреггівськими ґратками, повернутими на 120° одна відносно одної. Слід зазначити, що у наведених випадках для зміни кутів нахилу пучків, що інтерферують і, відповідно, параметрів кристалічної комірки фотонного кристала необхідно заново виготовляти зазначені оптичні елементи із потрібними параметрами.

У огляді від Lu та Lipson [58] автори детально аналізують вплив параметрів запису, зокрема геометрії пучків, їх поляризації, фази та інтенсивності, на морфологію сформованих структур. Окрему увагу приділено методам розширення можливостей голографічного запису, таким як фазово-керована інтерференційна літографія та використання дифракційних елементів. Показано, що сформовані таким чином структури знаходять застосування при виготовленні фотонних кристалів, оптичних хвилеводів та мікрооптичних пристроїв.

Голографічна літографія також широко застосовується для виготовлення антиблікових покриттів та сенсорів. Наприклад, у роботі Yuan та Herman [59] запропоновано метод скануючої голографічної літографії, у якому лазерний пучок переміщується по поверхні зразка, поступово формуючи інтерференційну структуру. Це дозволяє отримувати однорідні тривимірні періодичні структури у фотополімері на значно більшій площі, ніж у класичних схемах. За допомогою цього підходу сформовано тривимірні структури з періодами 560 нм і 1,2 мкм, які можна інтегрувати з мікроканалами та хвилеводами. Показано можливість створення мікрофлюїдних сенсорних чипів, у яких рідина проходить через мікроканал, який містить періодичну мікроструктуру, змінює оптичні властивості структури і це потім фіксується як зміна світлового сигналу із чутливістю до 10^{-9} моль/мл.

Дослідження показують, що голографічна літографія з фотокомпозитами

має низку переваг, зокрема високу роздільну здатність (сотні нанометрів), можливість обробки великих поверхонь (до 50 мм × 50 мм, як показано у [60]) та простоту, оскільки не потрібні складні маски. Наприклад, [59] демонструє продуктивність від ~10^7 до ~10^{10} мкм^2/год, що робить метод ефективним для масового виробництва.

Однак є обмеження. Метод найкраще підходить для періодичних структур, а не для довільних малюнків, через залежність від інтерференції. Також потрібна висока когерентність лазерів і стабільність системи, а дефекти фотокомпозиту можуть вплинути на якість структури, як зазначено у [61].

1.3. Нелінійно-оптичні властивості

Нелінійно-оптичний відгук середовища виникає внаслідок ангармонічного характеру руху зв’язаних електронів у полі електромагнітної хвилі. У цьому випадку поляризація середовища може бути подана у вигляді розкладу в ряд за степенями електричного поля:

$$P = \varepsilon_0 (\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + ...),$$

де $\chi^{(1)}$ є лінійною, а $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ – нелінійними оптичними сприйнятливостями. Поява членів вищих порядків обумовлює виникнення нелінійних ефектів, зокрема генерації гармонік, залежності показника заломлення від інтенсивності, а також нелінійного поглинання. Детальний вивід цього розкладу наведено у роботі [62]. Для ізотропних середовищ із центром інверсії, до яких належить більшість полімерних нанокомпозитів, поляризація є непарною функцією електричного поля внаслідок випадкової орієнтації макромолекул, що призводить до занулення $\chi^{(2)}$, і, відповідно, нелінійно-оптична відповідь визначається $\chi^{(3)}$.

Нелінійна сприйнятливість третього порядку $\chi^{(3)}$ безпосередньо пов’язана з експериментально вимірюваними параметрами нелінійної рефракції та поглинання. У випадку квазінеперервного випромінювання показник заломлення та коефіцієнт поглинання можуть бути записані як:

$$n = n_0 + n_{NL}I, \qquad \alpha = \alpha_0 + \beta I,$$

де n_{NL} – коефіцієнт нелінійної рефракції, β – коефіцієнт нелінійного поглинання, I – інтенсивність випромінювання.

Зв'язок між $\chi^{(3)}$ та параметрами n_{NL} і β визначається співвідношеннями:

$$n_{NL} \propto \mathrm{Re}(\chi^{(3)}), \qquad \beta \propto \mathrm{Im}(\chi^{(3)}),$$

що означає, що дійсна частина $\chi^{(3)}$ відповідає за зміну показника заломлення, тоді як уявна частина визначає нелінійне поглинання.

Експериментально ці параметри визначаються методом Z-сканування, запропонованим Van Stryland *et al*. [63], який дозволяє роздільно вимірювати n_{NL} та β за формою залежності пропускання зразка від його положення відносно фокуса лазерного пучка.

Нанокомпозити на основі оптично прозорих органічних матриць із введеними наночастинками (НЧ) благородних металів є одним із активних напрямів досліджень в оптиці та оптоелектроніці. Їх унікальні оптичні та електронні властивості в основному пов'язані з ефектами розмірного квантування та діелектричного обмеження, а також збудженням локальних поверхневих плазмонів у металічних НЧ [64,65,66,67,68], що супроводжується появою плазмонних смуг поглинання в оптичній області спектра.

Опромінення композитів потужними світловими імпульсами на частотах, близьких до плазмонного резонансу, призводить до значного посилення локального електричного поля біля поверхні металічних НЧ, що є основною причиною сильного нелінійного відгуку металовмісних нанокомпозитів. Високі значення нелінійності та швидкості нелінійного відгуку нанокомпозитів роблять їх перспективними матеріалами для створення високошвидкісних нелінійних пристроїв, наприклад, оптичних обмежувачів і надшвидких оптичних перемикачів. [69,70,71].

Широкого вжитку набули нанокомпозити на основі легованих стекол і полімерів, які використовуються як матеріали для оптоелектроніки, лінійної та нелінійної оптики, лазерної фізики, та сенсорики [18,19,20,64,65,66,67,72]. Полімерні матриці мають низку переваг порівняно зі склом. Вони порівняно

дешеві, методи синтезу полімерів здебільшого добре розроблені і простіші, ніж при роботі зі стеклами, а також забезпечують високу варіабельність їх хімічної структури та властивостей. Окрім того, полімери також можуть діяти як ефективні стабілізатори металічних НЧ, запобігаючи їх агрегації. Що не менш важливо, використання фотополімерних композитів відкриває можливість створення періодичного розподілу НЧ у полімерній матриці простим одностадійним методом голографічної полімеризації [10,73].

Нелінійно-оптичні властивості нанокомпозитів, що містять металічні НЧ, визначаються збудженням у НЧ локальних поверхневих плазмонів, тобто колективних коливань електронів провідності. Спектральне положення та інтенсивність плазмонного резонансу дуже специфічні для різних металів. Через обмежені розміри НЧ їх електронна динаміка суттєво відрізняється від випадку об'ємного середовища і сильно залежить як від властивостей і просторової організації металічних НЧ, так і від властивостей оточуючої діелектричної матриці [68,74,75,76,77,78]. Таким чином, змінюючи форму, розмір і концентрацію НЧ, а також діелектричну проникність матриці, можна керувати оптичними властивостями нанокомпозитів. Для реалізації такого контролю особливо добре підходять полімерні матриці. Окрім того, можна вказати, що у низці теоретичних робіт [79,80] передбачалася висока локалізація поля у фотоннокристалічних одномірних структурах і хвилеводах, яка буде призводити до суттєвого підсилення нелінійності третього порядку, але цей напрямок поки не отримав достатнього експериментального підтвердження.

Нині широко досліджуються нелінійні властивості НЧ різних розмірів і форм, починаючи від металевих кластерів, що складаються з кількох атомів, і закінчуючи наночастинками, що складаються з десятків тисяч атомів, а також нанокомпозитів на їх основі, однак цей науковий напрямок далекий від завершення. Теоретичний опис нелінійно-оптичних властивостей систем металевих наночастинок різного розміру базується на різних фізичних підходах залежно від характеру досліджуваних процесів. Так, П.М. Томчук [81] описував електродинамічний підхід, у межах якого нелінійний оптичний відгук

наночастинок пов’язується із плазмонними резонансами, локальним підсиленням електромагнітного поля та розмірними ефектами. Натомість І.В. Блонський [78] основну увагу приділяв кінетиці нерівноважного електронного газу, процесам електрон-електронної та електрон-фононної релаксації. Обидва підходи є взаємодоповнюючими та дозволяють описувати як спектральні особливості плазмонного резонансу, так і часову еволюцію нелінійного оптичного відгуку нанокомпозитів.

Дослідження нелінійно-оптичних ефектів у нанокомпозитах, що містять металічні наночастинки (Ag, Au та їхні сплави/ядро–оболонка), продовжують залишатися інтенсивною галуззю через сильне локальне підсилення електромагнітного поля біля плазмонних резонансів і можливість інженерного налаштування нелінійної відповіді. Так, до прикладу, у працях Rudenko *et al* [82,83] автори сфокусували увагу на «нетипових» матрицях – склоутворювальних іонних рідких кристалах та метал-алканоатних середовищах, які одночасно грають роль «нанореактора» для формування біметалевих (Ag/Au, Au/Ag) або сплавних наночастинок і як оптична матриця з певними лінійними властивостями. Ці конструкції дають змогу тонко керувати формою спектра плазмонного резонансу та, відповідно, нелінійною сприйнятливістю третього порядку.

Огляд джерел, присвячених нелінійно-оптичним властивостям металевих НЧ, показує широкий діапазон значень $\chi^{(3)}$ і n_{NL}, який залежить від матеріалу матриці, розміру та форми наночастинок, їх концентрації, а також умов вимірювання, зокрема довжини хвилі та тривалості лазерного імпульсу. Для наносекундних імпульсів суттєвий внесок у нелінійний оптичний відгук дають теплові механізми, тоді як для фемто- та пікосекундних імпульсів переважає електронна складова нелінійності. Конкретні значення нелінійно-оптичних параметрів для систем із вмістом Au та Ag НЧ можуть відрізнятися на кілька порядків величини між різними дослідженнями. Коректне порівняння результатів, наведених різними авторами, можливе лише з урахуванням морфології наночастинок, властивостей матриці та умов експерименту, оскільки

всі ці фактори суттєво впливають на механізми формування нелінійного оптичного відгуку [82,83].

Таким чином, незважаючи на багаторічні дослідження металовмісних нанокомпозитів, цей напрям залишається актуальним як з точки зору подальшого розвитку теорії нелінійних процесів, так і пошуку технологічно простих і економічно доцільних методів створення структур із заданими властивостями. Нові знання про наносистеми дозволять створити вдосконалені теоретичні моделі, а також розробити прості, ефективні та недорогі технології виготовлення матеріалів і наноструктур із контрольованими властивостями, що є ключовим кроком до їх реального застосування.

1.4 Резонансні властивості

Резонансні властивості хвилеводних періодичних структур пов’язані з можливістю перетворення падаючого випромінювання у хвилю, що поширюється вздовж шару – хвилеводну моду. Як показано у [84], це відбувається внаслідок дифракції на періодичній модуляції діелектричної проникності, яка змінює тангенціальну складову хвильового вектора падаючої хвилі $k_{\parallel}$.

Тангенціальна складова хвильового вектора $k_{\parallel} = k \cdot \sin\theta$ відповідає компоненті поширення світла вздовж поверхні періодичної структури. Саме ця складова визначає, чи може падаюча хвиля бути узгоджена з хвилеводною модою. У присутності ґратки вона змінюється на величину, кратну вектору ґратки ($2\pi/\Lambda$), що описується співвідношенням:

$$k_{\parallel} + 2\pi/\Lambda \approx \beta,$$

де β – константа поширення хвилеводної моди. Таким чином, періодична структура забезпечує необхідну зміну хвильового вектора для узгодження падаючої хвилі з модою хвилевода.

У результаті при виконанні умов хвильового та фазового узгодження відбувається ефективне збудження хвилеводної моди, що призводить до різкого

перерозподілу енергії між дифрагованими хвилями. Це проявляється у вигляді вузьких резонансних особливостей у спектрах, тобто швидких змін інтенсивності при варіюванні довжини хвилі або кута падіння, що детально проаналізовано у роботі Wang *et al*. [84]. У відповідних умовах можливий майже повний перерозподіл енергії між відбитими та пропущеними хвилями, що лежить в основі використання таких структур як вузькосмугових оптичних фільтрів [85].

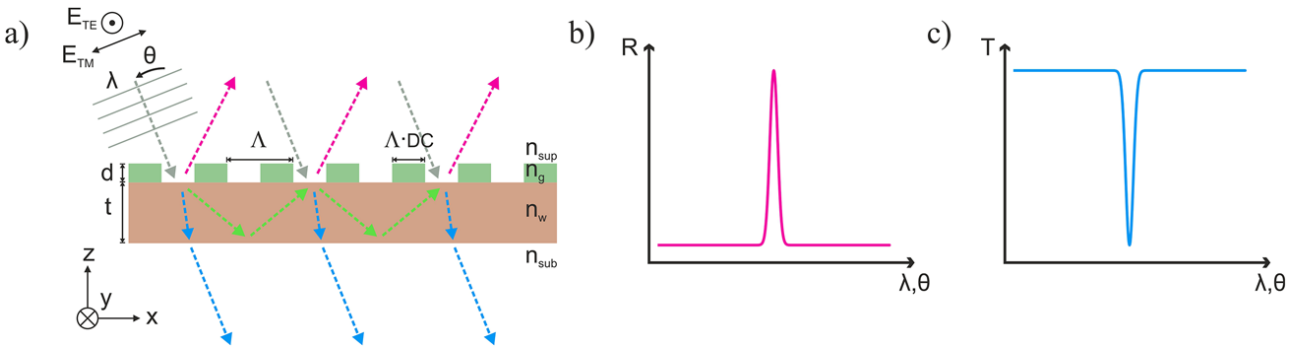


Рис. 1.1. Класична РХҐ за поданням Quaranta *et al.* [86]. Поширення світлових променів у РХҐ (a). Приклад спектрів відбиття (b) та спектрів пропускання (c) для поляризованого світла, що падає перпендикулярно до поверхні РХҐ.

При певних довжинах хвиль і під певними кутами падіння білого світла на резонансну структуру відбувається зв’язок поширюваних хвиль, які дифрагували на періодичній структурі, із хвилеводною модою. За цієї умови одна з дифрагованих хвиль перетворюється з біжучої хвилі на згасаючу, світло не пропускається, і в спектрі відбиття РХС з’являються вузькі піки. Центральні довжини хвиль цих піків залежать від періоду ґратки, а також від показників заломлення (ПЗ) підкладки, ґратки та середовища [85].

Важливими характеристиками резонансних структур є спектральна чутливість *S*, добротність резонансної структури Q (або Q-фактор) та параметр якості сенсора FoM (figure of merit). Спектральна чутливість визначається як зміна резонансної довжини хвилі при зміні показника заломлення досліджуваного середовища:

$$S = \Delta\lambda/\Delta n,$$

де $\Delta\lambda$ – спектральний зсув резонансної смуги, а Δn – зміна показника заломлення середовища. Зміна показника заломлення поблизу поверхні резонансної структури змінює оптичний шлях світла у хвилеводному шарі, що призводить до спектрального зсуву резонансного піка [87].

Q-фактор характеризує спектральну селективність резонансної структури та ступінь локалізації електромагнітного поля, і визначається як відношення резонансної довжини хвилі λ_{res} до ширини резонансної смуги на половині максимуму λ_{FWHM}:

$$Q = \lambda_{res}/\Delta\lambda_{FWHM}.$$

Високі значення Q-фактора відповідають вузьким резонансним смугам і забезпечують високу точність визначення спектрального положення резонансу, що є важливим для сенсорних і фільтрувальних застосувань. У структурах для підсилення люмінесценції високий Q-фактор забезпечує сильну локалізацію електромагнітного поля та збільшення часу взаємодії світла з випромінюючим середовищем. Це може приводити до підсилення люмінесценції, збільшення швидкості спонтанного випромінювання та звуження спектральних смуг випромінювання [88].

Для звичайних рельєфних дифракційних ґраток значення Q-фактора зазвичай лежать у межах 10^1–10^2, для РХҐ – 10^3–10^4, тоді як фотоннокристалічні порожнини можуть досягати 10^5–10^7 [88].

Для оцінки ефективності сенсорної структури використовують параметр FoM, який враховує одночасно чутливість і ширину резонансної смуги:

$$FoM = S/\Delta\lambda_{FWHM}.$$

Високі значення FoM відповідають структурам із великою чутливістю та вузькими резонансними смугами, що забезпечує високу точність визначення спектрального положення резонансу та низьку межу детектування. Для високодобротних резонансних оптичних структур значення FoM можуть досягати 10^3–10^4 RIU^{-1} [89].

Діелектричні рельєфні резонансні хвилеводні структури були темою інтенсивних досліджень від 1960-х років. Завдяки низькому коефіцієнту екстинкції діелектриків такі РХС характеризуються малими втратами і, відповідно, вузькими резонансами У результаті були реалізовані різні РХС для застосування як активні налаштовувані фільтри, лазерні дзеркала, сенсори показника заломлення (ПЗ), підсилювачі ближнього поля для флуоресцентної спектроскопії та спектроскопії комбінаційного розсіювання, підсилювачі нелінійних ефектів тощо. Розвиток цього напряму досліджень всебічно відображено в огляді Quaranta *et al*. [86].

Фазове узгодження хвилі, дифрагованої періодичною структурою, з власною модою хвилеводу в умовах резонансу призводить до сильного посилення поля в хвилеводі, а також поблизу його поверхні (локального поля). Інтенсивність локального поля в цьому випадку може бути в десятки разів більшою за інтенсивність падаючого поля. Таким чином, збудження локального поля, що відповідає спектрам поглинання та/або випромінювання аналіту, може сприяти значному посиленню флуоресценції та комбінаційного розсіювання аналітів (ефект посилення) [90,91,92].

Концепція резонансу є також фундаментальною основою для застосування РХҐ в якості сенсорів ПЗ. Коли досліджуваний аналіт поміщається на поверхню структури, ПЗ середовища змінюється, а резонансний пік зміщується за довжиною хвилі. Таким ПЗ чином, РХС можна використовувати як ~~вбудовані~~ сенсори ПЗ. На сьогоднішній день розроблено широкий спектр плазмонних на основі металів і фотонних на основі діелектриків сенсорів ПЗ, а їх порівняльні характеристики, переваги та недоліки наведені у [86,93,94].

Однією з основних характеристик сенсора ПЗ є мінімальна детектована зміна ПЗ (Δn_{min}, або ліміт детектування): $\Delta n_{min} = \Delta\lambda_{min}/S$, де $\Delta\lambda_{min}$ – мінімальне детектоване спектральне зміщення резонансної смуги, величина якого залежить від ширини цієї смуги і точності визначення максимуму резонансної смуги, а S – чутливість сенсора. Таким чином, межа детектування визначається будовою

сенсора, ПЗ ґратки-хвилеводу, її товщиною, періодом і амплітудою модуляції ПЗ, а також кутом падіння і напрямком поляризації освітлюючої хвилі.

Переважним видом РХС, які зараз реалізуються на практиці, є рельєфні хвилеводні структури. Як приклад можна навести комерційний 384-лунковий біосенсор ПЗ від Corning Epic ([86,93,94] та посилання у них). Чутливість сенсорів ПЗ визначається мінімальною виявленою зміною спектрального положення резонансного піку і, відповідно, залежить від точності, з якою може бути знайдено спектральне положення резонансного піку. Спектральна FWHM (повна ширина на половині максимуму) резонансних піків для рельєфних структур зазвичай перевищує 1 нм. Окрім того, резонансні піки можуть розширюватися через зміну коефіцієнта заповнення та глибини канавок, які можуть виникати під час виготовлення за допомогою методів літографії або ультрафіолетового (УФ) тиснення [95,96], що у свою чергу впливає на точність такого сенсора. Для підвищення точності визначення ПЗ варіюють геометрію і параметри структур, використовують різні методи обробки сигналів. Проте, такий підхід не лише ускладнює технологію виготовлення сенсорів, але і збільшує його вартість. Тому з часом було запропоновано конструкцію повністю діелектричного сенсора ПЗ на основі простої 1D-ґратки, що забезпечує зменшення ширини смуги (FWHM) до 0,02 нм [97]. Запропонована структура досліджувалась методом чисельного моделювання з використанням методу скінченних елементів (FEM), що дозволило проаналізувати вплив геометричних параметрів ґратки на ширину резонансної смуги та параметр FoM.

Розробка голографічних біохімічних сенсорів (огляди [98,99] і посилання у них) є іншим напрямком застосування фотополімерів. У сучасних умовах зростання небезпеки хімічного та біологічного забруднення навколишнього середовища такі сенсори можна виділити як одне з найважливіших застосувань.

Як можна побачити, велика кількість датчиків на основі рельєфних структур була розроблена і досліджена раніше. Наведемо приклад роботи, в якій було змодульовано параметри РХС і умови її використання в якості сенсора, що забезпечують максимальні FoM та $\Delta n_{\min}$ для датчиків такого типу гратку.

Комбінуючи аналітичні моделі і чисельні розрахунки, у [97,100] було змодельовано оптичний відгук датчиків на основі ґратки-хвилеводу. у першому випадку простий одновимірний повністю діелектричний масив нанощілин на підкладці розглядався як чутливий елемент для ТМ поляризованої світлової хвилі. ПЗ ґратки і підкладки складали n_g = 1,6 і n_s = 1,5. Варіюючи параметри структури і кута падіння світлової хвилі, було встановлено, що обравши оптимальний період ґратки, глибину рельєфу, фактор заповнення і кут падіння, FoM може досягти значення до 12000, і, відповідно, межа детектування може бути зменшена до 8×10^{-5} RIU.

У нашій роботі для визначення параметрів РХС, що забезпечує підсилення локального поля на заданій довжині хвилі, використовувався точний метод аналізу зв’язаних хвиль (RCWA), запропонований у роботі [101]. Постановка задачі полягала у визначенні спектральних і кутових характеристик резонансної хвилеводної структури, зокрема положення резонансних піків, їх спектральної ширини, коефіцієнтів відбиття та чутливості до зміни показника заломлення зовнішнього середовища.

Розглядалася хвилеводна ґратка з об’ємною модуляцією показника заломлення (Δn_g), яка не перевищувала 0,025, тоді як середній показник заломлення ґратки був більшим за 1,5. За таких умов хвилеводна мода лише слабко збурюється періодичною структурою, що дозволяє застосовувати наближений опис на основі хвилеводної теорії. Однак для точного визначення спектральних характеристик резонансів та ширини резонансних смуг використовувався саме RCWA-метод.

У межах RCWA електромагнітне поле та діелектрична проникність періодичної структури розкладались у ряди Фур’є вздовж вектора ґратки. Після цього рівняння Максвелла перетворювались у систему зв’язаних диференціальних рівнянь для амплітуд просторових гармонік. Розв’язок цієї системи дозволяв визначати амплітуди відбитих і пропущених дифракційних порядків, а також спектральні залежності коефіцієнтів відбиття та пропускання структури. Метод RCWA застосовувався для розрахунку нескінченної

періодичної ґратки при різних кутах падіння світла, довжинах хвиль і параметрах хвилеводу.

На основі RCWA було визначено резонансні довжини хвиль, при яких коефіцієнт відбиття прямує до одиниці. Було показано, що результати, отримані наближеним аналітичним методом, добре узгоджуються з точними RCWA-розрахунками. Наприклад, для структури з періодом 399 нм розраховані методом RCWA резонансні довжини хвиль становили 581,138 нм та 629,689 нм, що дуже близько до значень, передбачених аналітичною моделлю.

Чисельний аналіз методом RCWA також дозволив визначити спектральну ширину резонансних смуг. Для TE-поляризованої хвилі при нормальному падінні було отримано $\Delta\lambda_{FWHM} \approx 0{,}003$ нм, тоді як для TM-поляризації ширина резонансної смуги зменшувалась майже на два порядки і досягала $3{,}5\times10^{-5}$ нм. Це підтвердило можливість реалізації високодобротних резонансних структур із дуже вузькими спектральними піками.

Крім того, RCWA-моделювання показало, що чутливість сенсора суттєво зростає при збільшенні показника заломлення досліджуваного середовища та при наближенні його значення до середнього показника заломлення хвилеводу. Було також встановлено, що використання буферного шару з низьким показником заломлення під хвилеводною ґраткою може додатково збільшувати чутливість структури у декілька разів.

Таким чином, RCWA-метод дозволив провести точний аналіз резонансних властивостей хвилеводних ґраток, оцінити спектральну селективність, добротність і чутливість структур, а також підтвердити коректність розробленої аналітичної моделі хвилеводного резонансу.

1.5 Висновки до розділу

Багаторічне дослідження голографічних полімерних нанокомпозитів показало нові можливості їх використання. Фотополімерні композити змінюють свої характеристики залежно від хімічного складу, та природи уведених наночастинок. Розглянуто сучасні підходи до інженерії показника заломлення в

оптичних нанокомпозитах. Показано, що керування оптичними властивостями може здійснюватися через фізичні ефекти, серед яких електрооптичний ефект (зміна показника заломлення під дією електричного поля), термооптичний ефект (зміна показника заломлення з температурою), а також фазові переходи, що супроводжуються різкою зміною оптичних параметрів. Також легкість структурування композитів методом голографічної літографії дозволяє створювати дифракційні оптичні елементи різної симетрії та РХС без необхідності подальшої обробки. Це дає можливість швидко отримувати елементи із заданими властивостями. Враховуючи це, **полягає задача у вдосконаленні існуючих композитів для збільшення амплітуди модуляції показника заломлення шару із ґраткою**. Передбачається, що такі структури будуть мати вищий нелінійно-оптичний і резонансний відгук, що дасть змогу виготовляти елементи фільтрів чи сенсорів із кращою ефективністю.

Отримані результати підтверджують перспективність використання фотонанокомпозитів для створення функціональних оптичних елементів із керованими характеристиками. Реалізація зазначених підходів і подальша оптимізація складу композитів та параметрів структур є предметом подальших досліджень.

Велика кількість експериментальних та теоретичних робіт, присвячених дослідженню нелінійних властивостей наноструктур благородних металів, виявили їх високу швидкодіючу кубічну нелінійність при збудженні в околі плазмонного резонансу. Встановлено, що спектральне положення плазмонного резонансу визначається не лише матеріалом, розміром і формою наночастинок, але й параметрами матриці. Не досліджено, як просторове структурування нанокомпозиту впливає на величину кубічної нелінійності.

До цього часу вивчались резонансні властивості головним чином діелектричних рельєфних хвилеводних структур, виготовлених за допомогою методів літографії або ультрафіолетового (УФ) тиснення. Резонансний відгук у ґратці-хвилеводі формується внаслідок взаємодії падаючої, дифрагованої та хвилеводної мод, а його характеристики визначаються параметрами структури,

зокрема показниками заломлення середовищ, геометрією ґратки та умовами збудження. Продемонстровано використання рельєфних структур для підсилення сигналів флуоресценції та комбінаційного розсіювання, а також як сенсорів ПЗ. Для підвищення точності визначення ПЗ варіюють геометрію і параметри структур, використовують різні методи обробки сигналів. Проте, такий підхід не лише ускладнює технологію виготовлення сенсорів, але і збільшує його вартість.

Розділ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПРИГОТУВАННЯ ЗРАЗКІВ

У цьому розділі наведені загальні методи, які використовувалися для досліджень, описаних у розділах 3-5. Авторські методи, які були розроблені під час виконання робіт, описані у відповідних роздах.

2.1 Голографічна літографія

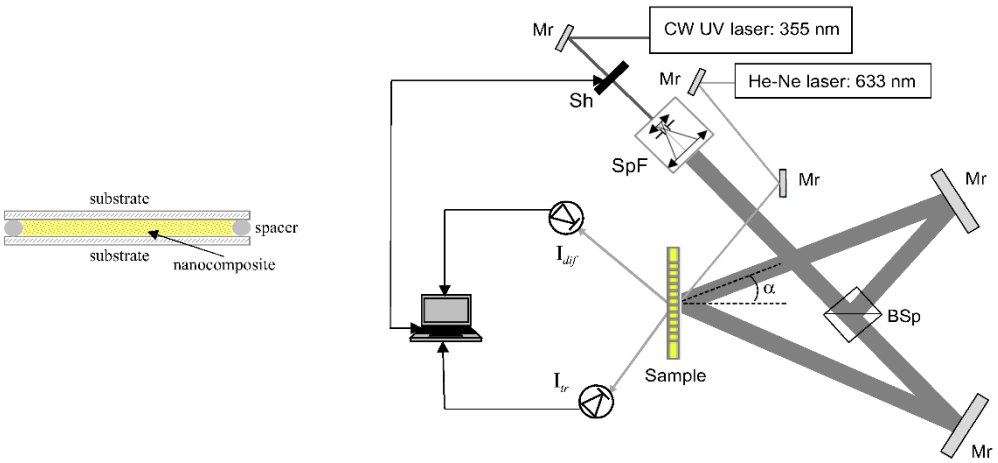
Світлочутливі шари для запису ґраток для нелінійно-оптичних досліджень готували за кімнатної температури. Краплю початково низьков'язкого нанокомпозиту наносили між двома скляними підкладками необхідного розміру. За допомогою тефлонових прокладок товщиною 20 мкм забезпечувалася рівномірна товщина шарів матеріалу (рис. 2.1а). Скло було попередньо очищене в етанолі в ультразвуковій ванні та висушене при 70°C протягом приблизно 30 хвилин в електричній печі. Вимірювання товщини в різних точках шару і для різних шарів показало, що для використовуваних тефлонових прокладок середньоквадратичне відхилення від заданої товщини складає 2 мкм в діапазоні 10 мкм ≤ d ≤ 100 мкм. Діаметр зразків складав 10–15 мм.

Світлочутливі шари піддавалися голографічній експозиції одразу після приготування. Формування світлочутливих шарів для виготовлення РХС описано у Розділі 5.

Основним методом, який використовувався для приготування об'ємних ґраток, була голографічна літографія. Схема експериментальної голографічної установки наведена на рис. 2.1б.

Основою цієї схеми є одномодовий (TEM_{00}) лазер із s-поляризованим неперервним випромінюванням. Довжина хвилі обиралась у діапазоні 350–500 нм відповідно до періоду граток, що виготовлялися для нелінійно-оптичних і резонансних досліджень. Чутливість використовуваних фотополімерних композитів до необхідного спектрального діапазону забезпечувалась відповідним вибором фотоінінціатора. Детальний опис фотокомпозитів для кожного окремого випадку наведено у [102,103,104]. Для

запису ґраток на різних довжинах хвиль λ_r ми використовували лазери з λ_r = 355 нм, λ_r = 460 нм, λ_r = 473 нм (твердотільні лазери з діодною накачкою) і λ_r = 488 нм (Ar^+ лазер).



а) б)

Рис. 2.1. а) Поперечний переріз фоточутливого шару. б) Оптична схема установки голографічної літографії для запису 1D періодичних структур: SpF — просторовий фільтр і блок телескопа, Mr — дзеркала, BSp — світлоподільний кубик, що розділяє вхідний лазерний промінь на два однакових за інтенсивністю пучка, sample — шар, що реєструє інтерференційну картину, He-Ne лазер для зчитування ґратки в процесі експонування. [102]

Для забезпечення максимальної видності інтерференційної картини використовувались записуючі пучки з *s*-поляризацією (вектор $\vec{E}$ перпендикулярний площині падіння світлової хвилі і, відповідно, вектору ґратки $\vec{G}$), які падають на шар з однієї сторони. Для просторової фільтрації пучка у фокусі мікрооб'єктива коліматора SpF розміщувалась точкова діафрагма діаметром 10 мкм. Коліматор служить для розширення пучків до потрібного діаметра. Відфільтрований і колімований лазерний пучок за допомогою світлоподільного кубика BSp було розділено на два пучки однакової інтенсивності, які дзеркалами Mr_1 і Mr_2 зводилися в одну область під однаковими кутами падіння. Діаметр променя становив приблизно (15–20) мм. Оптичні довжини шляхів кожного з плечей схеми вибираються рівними з точністю ±0,5 см (різниця оптичних довжин плечей при цьому набагато менша ніж

довжина когерентності використовуваного лазера). На перетині лазерних променів у шарі композиту утворювалась інтерференційна картина. Трансмісійні ґратки формуються безпосередньо при опромінюванні просторово періодичним лазерним полем.

Залежно від композиту та його спектральних властивостей типовий час експозиції становив 80–200 с із загальною інтенсивністю двох променів від 3 мВт/см^2 до 10 мВт/см^2. При модифікації композиту і варіації умов запису необхідна експозиція підбиралась експериментально за досягненням максимальної ефективності запису. Період ґратки (Λ) змінювався в діапазоні 0,5–3,5 мкм шляхом зміни кута між записуючими променями (2α) (Рис. 2.1б):

$$\Lambda = \lambda_r/2\sin\alpha.$$

Для контролю процесу запису формування ґратки в об'ємі фотокомпозиту в режимі реального часу застосовувався нерозширений промінь He-Ne лазера із довжиною хвилі випромінювання λ_t = 632,8 нм. За такої довжини хвилі лазерний пучок не взаємодіє із фотокомпозитом, але взаємодіє із утворюваною у фоточутливому шарі ґраткою, дифрагуючи на ній. Контрольний лазерний промінь падає на фоточутливий шар під кутом, що відповідає куту Брегга поточного періоду просторової ґратки. Під час голографічної експозиції утворюються щонайменше два пучки, один із них проходить крізь ґратку (0 порядок, I_{tr}), а інший дифрагує на ній (+1 порядок, I_{dif}). Ці пучки потрапляють на фотодетектори, сигнали з яких зчитується за допомогою АЦП і виводяться на екран комп'ютера. Запис періодичної структури можна вважати завершеним коли обидва сигнали виходять на стабільні рівні. Поточна дифракційна ефективність ґратки (η) оцінюється за експериментальними даними як

$$\eta(t) = I_{dif}(t)/(I_{tr}(t) + I_{dif}(t)).$$

Значення кінцевої дифракційної ефективності використовується для розрахунку амплітуди модуляції показника заломлення ґраток n_1.

Для ґраток із заданими параметрами виконуються умови дифракції Брегга. Спостерігалися тільки 0$^{-й}$ і +1$^{-й}$ порядки дифракції. Тому ми використали

формулу Когельника [105] для розрахунку амплітуди модуляції показника заломлення n_1:

$$n_1 = \frac{\lambda_t \cos\theta_B \operatorname{asin}\sqrt{\eta}}{\pi d}$$

де θ_B – кут Брегга в середині матеріалу, λ_t – довжина хвилі зчитувального променя, d – товщина ґратки.

Наведена вище схема дає змогу записувати просту одномірну дифракційну ґратку.

2.2 Вимірювання нелінійно-оптичних характеристик

Для дослідження нелінійно-оптичних властивостей нанокомпозитів, модифікованих НЧ Au та Ag, були застосовані відомі в нелінійній оптиці методи нелінійної рефрактометрії та Z-сканування.

Техніка нелінійної рефрактометрії заснована на записі динамічних голографічних граток у нелінійному середовищі. У цьому випадку два лазерних променя падають на зразок під певним кутом. Під час дії лазерного імпульсу ці промені інтерферують, утворюючи динамічну ґратку. Вимірюючи залежність енергії лазерного імпульсу, дифрагованого в першому порядку, від енергії імпульсу, що падає на ґратку, можна розрахувати нелінійно-оптичні параметри середовища.

Принципова схема Z-сканування показана на рис. 2.2.

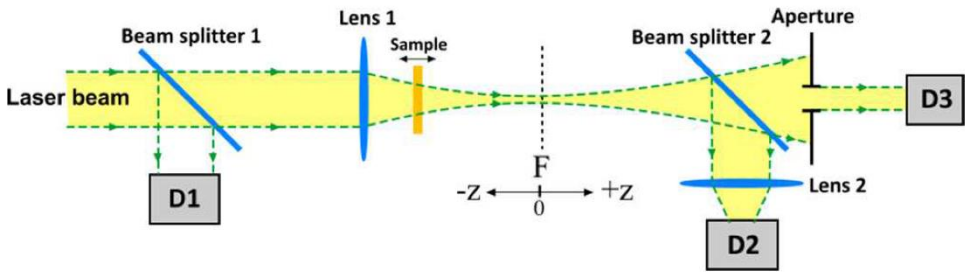


Рис. 2.2. Схема методу Z-сканування: D1, D2, D3 – детектори. [102]

Лазерний пучок фокусується лінзою, створюючи у фокусі перетяжку діаметром близько 60–70 мкм. Інтенсивність випромінювання при цьому досягає максимального значення. Зміщуючи досліджуваний зразок від точки фокусу уздовж лазерного пучка (вісь +Z), інтенсивність випромінювання на ньому буде зменшуватися. Це дає можливість відносно плавно змінювати інтенсивність випромінювання, яке падає на зразок, досліджуючи при цьому зміни в інтенсивності лазерного випромінювання при взаємодії з середовищем (полімерною плівкою), які реєструються за допомогою детекторів D1, D2 і D3.

Використовувалися імпульсні наносекундний і фемтосекундний лазери.

У наносекундному режимі вимірювання проводилися на довжині хвилі другої гармоніки Nd:YAG лазера. Вихідні параметри випромінювання: тривалість імпульсу τ = 20 нс, довжина хвилі λ = 532 нм, частота повторення f = 0,5 Гц. Параметри схеми вимірювання: фокусна відстань лінзи 10 см, діаметр апертурної діафрагми 1 мм, пропускання діафрагми S = 0,14, діаметр пучка у фокальній площині 68 мкм, інтенсивність лазерного пучка у фокусі I_0 = 5 МВт/см^2.

У фемтосекундному режимі вимірювання проводилися за допомогою титано-сапфірового лазера Mira 900F. Вихідні параметри випромінювання: тривалість імпульсу τ = 180 фс, довжина хвилі λ = 800 нм, частота повторення f = 75 кГц. Параметри схеми вимірювання: фокусна відстань лінзи 35 см, пропускання діафрагми S = 0,36, діаметр пучка у фокальній площині 58 мкм, інтенсивність лазерного пучка у фокусі I_0 = 0,14 ГВт/см^2.

Зазначені параметри лазерного випромінювання були обрані так, щоб уникнути впливу ефекту накопичення тепла на результати експерименту.

2.3 Спектральні методи дослідження

FTIR-спектроскопія

FTIR спектроскопія використовувалась для визначення ступеня перетворення фотополімерного матеріалу на основі акрилатних мономерів із вмістом Au НЧ. Для цього проводили спостереження за характерним піком

у спектрі ІЧ поглинання, що відповідає коливанню акрилатного подвійного зв'язку C=C (1640 $см^{-1}$). Вимірювання спектрів відбувалося за допомогою Mattson Instruments RS10000 FTIR у кюветі із CaF_2 товщиною 250 мкм.

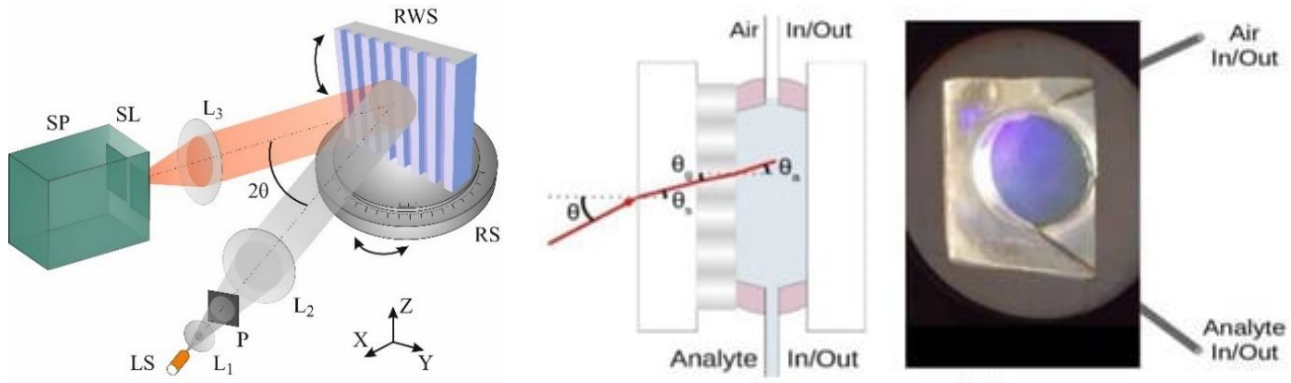
VIS-спектроскопія

Для вивчення резонансних властивостей об'ємних дифракційних хвилеводних ґраток (РХҐ) була застосована спектроскопія у VIS діапазоні. Вимірювалися спектри відбивання від резонансних хвилеводних періодичних структур (схема наведена на рис. 2.3а). Апробація сенсора показника заломлення виконувалась із використанням спеціальної кювети (рис. 2.3б).

У якості джерела світла використовувалися: білий світлодіод із максимумом випромінювання близько 585 нм та галогенова лампа із максимумом інтенсивності у червоній ділянці спектру (близько 670 нм). Використання двох джерел дозволяло забезпечити достатню інтенсивність випромінювання в спектральному діапазоні, де очікувалися резонансні піки досліджуваних структур (близько 600 нм), а також здійснювати їх реєстрацію у ширшому діапазоні довжин хвиль.

Світло від джерела потрапляло на розширювач пучка, який складався із ахроматичних лінз L1 і L2, і формував плоску хвилю спрямовану на зразок під кутом θ, азимутальний кут між падаючим і відбитим пучком становив 2θ. Поляризатор P забезпечував TE чи TM поляризацію світлової хвилі (вектор напруженості електричного поля **E** паралельний або перпендикулярний до осі Z). У наших вимірюваннях була застосована TE поляризація. Для зменшення впливу відбиття Френеля на межі середовищ підкладка/повітря, на зовнішній стороні підкладки з ґраткою за допомогою імерсійної рідини було зафіксовано нейтральний сірий фільтр. Для вимірювання спектру відбиття ґратка-хвилевід кріпилася на платформі з двома осями обертання, що забезпечувало азимутальну/полярну кутову роздільну здатність у 20″/0,2°. Це дозволяло більш точно вимірювати кут падіння θ скануючого випромінювання, а також вирівнювати штрихи ґратки паралельно до осі Z

лабораторної системи координат (нормаль до поверхні оптичної схеми). Відбите світло, зібране циліндричною лінзою L3, потрапляло на вхідну щілину спектрометра ACTON SpectraPro 2500i, обладнаного ґраткою з 2400 штрихами/мм і 16-бітним EEV 256x1024OE CCD30 детектором. Записаний спектральний діапазон становив 12 нм; один піксель CCD детектора відповідав 0,012 нм. Для забезпечення достатньої точності у визначенні коефіцієнту відбиття, спектри було записано шляхом накопичення тридцяти вимірювань.



а) б) в)

Рис. 2.3. Схема спектральної установки для вимірювання спектрів відбиття (а) і вимірювальна кювета у поперечному розрізі (б) та вигляд у зборі зі сторони РХҐ (в).

LS – джерело світла, L1, L2 і L3 – лінзи, P – поляризатор, RS – поворотна платформа, RWS – резонансна хвилеводна структура, SP – спектрометр зі щілиною SL, 2θ – кут між пучками. [104]

2.4 Інші методи вимірювання

Для вимірювання спектрів оптичного поглинання нанокомпозитних плівок використовували спектрометр Perkin–Elmer Lambda 2.

Товщину ґраток і полімерних плівок вимірювали профілометром Dektack 100 після зняття однієї з підкладок обробленої антиадгезивним покриттям.

Показники заломлення мономерів і нанокомпозитів вимірювали за допомогою рефрактометра Аббе.

2.5 Авторські методи

У ході робіт було розроблено декілька методів:

- метод багатопучкової голографії на основі просторового модулятора світла SLM LC2002, (метод детально розглядаєтья у Розділі 3.3 цієї дисертації);
- метод приготування тонких фоточутливих шарів для запису ґраток-хвилеводів (метод детально розглядаєтья у Розділі 5.2.2 цієї дисертації).

2.6 Висновки до розділу

У розділі висвітлено основні експериментальні та теоретичні методи, які використовувалися під час виконання досліджень. Основним методом виготовлення досліджуваних структур була голографічна літографія, що забезпечує можливість швидкого налаштування оптичної схеми та запису дифракційних ґраток із заданим періодом залежно від поставленої задачі. Гнучкість цього методу дозволяє формувати періодичні структури різної конфігурації без необхідності складної багатостадійної обробки.

Для дослідження оптичних властивостей нанокомпозитів використовувалися методи визначення нелінійно-оптичних параметрів полімерних шарів із вмістом наночастинок шляхетних металів. Вони дали змогу оцінити нелінійну рефракцію та нелінійне поглинання матеріалів, а також проаналізувати вплив складу композиту і плазмонних ефектів на нелінійний оптичний відгук.

Окрему увагу приділено методам спектральних вимірювань характеристик резонансних хвилеводних структур, які використовувалися для дослідження положення, ширини та форми резонансних смуг. Це дозволило встановити зв’язок між параметрами структури, умовами збудження резонансів і чутливістю досліджуваних сенсорних елементів. Також використовувалися допоміжні методи досліджень для визначення спектрів оптичного поглинання, товщини плівок і ґраток, а також показників заломлення нанокомпозитів.

Розділ 3. ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ І ҐРАТОК НА ЇХ ОСНОВІ

У третьому розділі викладено результати модифікації нанокомпозитів, які використано для виготовлення резонансних хвилеводних ґраток (РХҐ) та дослідження нелінійно оптичних властивостей граток. Дифракційні властивості ґраток залежать від двох основних параметрів – амплітуди модуляції показника заломлення у шарі полімеру (n_1) і періоду структури. На перший параметр істотно впливає хімічний склад фоточутливої суміші, у якій форується періодична структура.

Ми розглядаємо такі фоточутливі самообробні нанокомпозити, як металічні/діелектричні наночастинки (НЧ)–полімер, які дозволяють отримувати структури з хаотичним або впорядкованим розподілом НЧ за допомогою радикальної фотополімеризації при однорідному або просторово-модульованому світловому полі. Субмікронний періодичний розподіл НЧ в об’ємі полімерної матриці можна створити за допомогою простого одностадійного голографічного методу, який розглянуто вище. Визначено умови, яким повинен задовольняти склад нанокомпозиту, та параметри записуючого випромінювання, необхідні для одержання високоефективних об’ємних ґраток. Також показаний вплив модифікації геометрії схеми голографічного запису на розподіл компонентів фотокомпозиту у фоточутливому шарі.

Основні результати розділу опубліковані у роботах [103,102,104,106, 107].

3.1 Види модифікацій фотонанокомпозитів

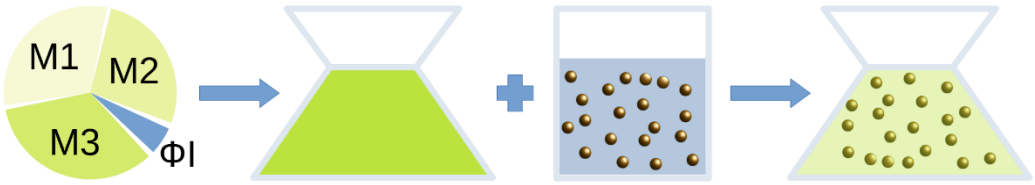
Фоточутливі нанокомпозити – клас матеріалів, які здатні полімеризуватися під впливом випромінювання, утворюючи у шарі полімеру мікро- і наноструктури.

Наночастинки (НЧ) є одним з ключових елементів нанокомпозиту. Вони впливають на характеристики записаних у композиті структур, а також

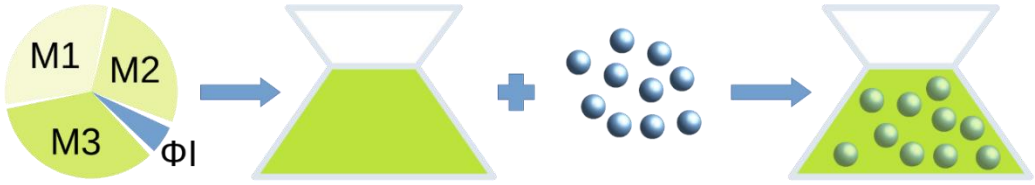
переводять композит до розряду наноматеріалів. Модифікація нанокомпозитів відбувалась шляхом введення НЧ у мономерну суміш (основу). Є два методи введення НЧ, обидва використовувалися у нашій роботі:

In situ – у мономерну суміш вводиться прекурсор НЧ – розчин солі металу, у якому відбувається процес утворення НЧ (Ag у нашому випадку). Перевагою цього методу є те, що полімерна матриця стабілізує НЧ, що формуються, та перешкоджає їх агрегації. НЧ утворюються після голографічного запису із латерально впорядкованого розчину прекурсора у полімерній плівці за допомогою подальшого УФ опромінення або нагрівання. На розмір НЧ можна впливати змінюючи умови постобробки.

Ex situ – у мономерну суміш вводяться вже готові наночастинки (у нашому випадку Au і REN-X). Перевагою цього методу є те, що НЧ вже мають відомий розмір, керувати властивостями нанокомпозиту можна вводячи НЧ іншого розміру, або додаючи більшу їх концентрацію.



(а)



(б)

Рис. 3.1. *In situ* (а) і *ex situ* (б) методи приготування нанокомпозиту. М1, М2, М3 – мономери, ФІ – фотоініціатори.

Фотополімеризація суміші у просторово модульованому світловому полі призводить до просторового впорядкування НЧ у полімерній матриці. Об’ємні дифракційні структури утворюються під час освітлення і стабілізуються після

повного затвердіння шару. Особливості процесів, які відбуваються під впливом періодично розподіленого світлового поля у модифікованих різними методами композитах детально описані у Розділі 3.3.

Обидва методи показані на прикладі нових наноматеріалів, що містять НЧ срібла, золота і REN-X. Описані голографічні, а в наступних розділах також і нелінійно-оптичні та резонансні властивості представлених нанокомпозитів і голографічних періодичних структур.

Вибір основи для нанокомпозиту залежав від наведеного вище методу введення НЧ. Це зумовлено тим, що у нашому випадку для методу *in situ* фотоініціатор бере участь як у процесі полімеризації композиту, так і у відновленні НЧ Ag із прекурсору при впливі випромінювання із довжиною хвилі 460–488 нм. Нанокомпозит із *ex situ* введеними НЧ мав інший фотоініціатор, який забезпечував найбільшу ефективність запису на довжинах хвиль 355–365 нм [103,102,104]. У цьому випадку фотоініціатор впливає лише на процес утворення полімерної сітки.

3.2 Нанокомпозити з НЧ REN-X

Як показали теоретичні розрахунки [104], для високоефективного та одномодового режиму роботи резонансного хвилеводу величина n_1 хвилеводної ґратки повинна складати приблизно 0,02, товщина ґратки на скляній підкладці не повинна перевищувати 2,8 мкм, а при використанні кварцевої підкладки – 1,8 мкм. Кварцева підкладка забезпечує необхідне співвідношення показників заломлення гратки та підкладки (Подробиці у Розділі 5.). Окрім того, елемент повинен мати низькі оптичні втрати.

Оптичні втрати у ґратці (OL) оцінювались згідно балансу енергії пучків, які падають (P_0), відбиваються (P_{Fr}), проходять (P_{tr}) і дифрагують (P_{dif}):

$$OL = 1 - (P_{tr} + P_{dif} + P_{Fr}) / P_0$$

Щоб резонансні умови виконувались у спектральному діапазоні 500–750 нм, період ґратки повинен дорівнювати близько 400 нм. Для виготовлення

ґраток вказаного періоду використовувся УФ-лазер (Genesis SLM, Coherent), що працює на довжині хвилі 355 нм.

Як видно, параметри хвилеводу, які необхідно забезпечити для його ефективного використання, накладають досить жорсткі вимоги на склад нанокомпозиту та умови запису ґраток–хвилеводів.

Для виготовлення РХҐ ми використовували нанокомпозити з REN-X НЧ. Хоча відомо, що кристалічні НЧ можуть забезпечити більш високі значення n_1 (наприклад, n_1 = 0,026 для ZrO_2 НЧ) [108], наш вибір було визначено тим, що композити на основі НЧ Ren-X були найбільш стабільними. Їх голографічні характеристики (швидкість і ефективність запису) залишалися незмінними протягом 2 місяців при зберіганні у темряві за кімнатної температури. При виборі мономерної складової нанокомпозиту ми використовували результати, отримані у [108]. Було встановлено, що найбільша ступінь сегрегації компонент досягається при використанні двомономерної композиції. Суміш повинна включати мономер із одним активним зв'язком, що утворює лінійний полімер, і багатофункціональний мономер (кількість зв'язків $m \geq 2$), що утворює тривимірну полімерну сітку. У результаті, було виокремлено мономерну суміш на основі SR444:IBA у співвідношенні (20:80) мас.%, яка забезпечує ефективне впорядкування НЧ у полімерній матриці з найнижчим рівнем світлорозсіювання. REN-X НЧ були придбані у фірми Nanogate AG (ФРН). Їх гідродинамічний діаметр дорівнював 7±2 нм. Найбільша досягнута величина n_1 складала близько 0,01 при записі на довжині хвилі $\lambda_г$ = 364 нм. Оскільки вказане значення n_1 удвічі меньше необхідного для ефективного функціонування РХҐ, ми провели модифікацію нанокомпозиту.

Механізм формування ґратки наступний. У початковому стані композиція є рівноважною сумішшю обох мономерів. Полімеризація у максимумах інтерференційного поля порушує термодинамічну рівновагу системи і призводить до просторової зміни хімічного потенціалу кожної компоненти, створюючи, відповідно, градієнти хімічних потенціалів, і стимулюючи перенесення компонент між освітленими і неосвітленими областями

середовища. Відомо, що у полімеризаційноздатних середовищах величина n_1 визначається ступенем сегрегації компонент (їхньою термодинамічною спорідненістю) [109], а також співвідношенням характерних часів полімеризації (τ_p) і дифузійного масопереносу (τ_{dif}) на відстань порядку Λ (див., наприклад, [110,111] і посилання у них). Максимальне значення для n_1 досягається при $\tau_p > \tau_{dif}$. Виконання цієї умови визначається умовами голографічної експозиції (I та Λ поля). Залежності n_1 від I та Λ характеризуються наявністю оптимальних діапазонів значень I_{opt} і Λ_{opt}, які забезпечують досягнення максимальних величин n_1, що є типовим для середовищ із полімеризаційно-дифузним механізмом запису

У нашому випадку період ґратки задається вимогами до РХҐ, тому вибір I є критичним для досягнення максимального значення n_1.

Наші дослідження показали, що величина I_{opt} для одного і того ж композиту залежить від використовуваного ініціатора полімеризації і, відповідно, довжини хвилі запису. При використанні ініціатора Irgacure 1700 та λ_r = 355 нм вказаний діапазон складає I_{opt} = 5–11 мВт/см^2. Спад n_1 зі зростанням I обумовлений зростанням швидкості полімеризації, що порушує умову $\tau_p > \tau_{dif}$ і обмежує дифузійне масоперенесення.

Ми залишили найбільш ефективну двокомпонентну суміш мономерів IBA:SR444, але змінили їх вміст у композиції – (75:25) мас.% відповідно. До мономерного розчину було додано фотоініціатор Irgacure 1700 у кількості 1,5 мас.% для забезпечення чутливості до УФ випромінювання. Як відомо, швидкість полімеризації SR444 значно перевищує швидкість полімеризації IBA, тому загальне уповільнення процесу формування гратки сприяє виконанню умови $\tau_p > \tau_{dif}$. Таким чином, вибір оптимального вмісту мономерів у композиті та використання оптималної інтенсивності поля при записі гратки забезпечили максимальний перерозподіл компонент в процесі запису.

Для виготовлення ефективних об’ємних ґраток НЧ повинні мати наступні властивості. Відомо, що у результаті високої поверхневої енергії (близько 500–2000 мДж/см^2) НЧ легко агрегують з утворенням кластерів із розмірами того ж

порядку що і довжина хвилі чи більше, що призводить до сильного світлорозсіювання як у початковій суміші, так і в полімерній матриці. Тому поверхня НЧ має бути покрита органічною оболонкою, яка підбирається із урахуванням фізико-хімічних властивостей використовуваних мономерів і полімерних матриць, які з них формуються. Модифікація поверхні перешкоджає неконтрольованому зростанню і агломерації НЧ. Підбираючи речовину оболонки, можна отримувати нанокомпозити з високим коефіцієнтом наповнення НЧ і низьким рівнем світлорозсіювання. З іншого боку, для отримання високого контрасту структури показник заломлення матеріалу НЧ повинен значно відрізнятися від показника заломлення полімера, тому товщина органічної оболонки повинна мінімізуватися.

НЧ серії REN-X були синтезовані у Фраунгоферівському Центрі Прикладних Нанотехнологій (CAN, Німеччина) спеціально для наших задач. Поверхня НЧ була функціоналізована сполукою на основі органічних амінів (CAN). Це забезпечило хорошу сумісність із низькополярними акрилатними мономерами. На рис. 3.2 наведено ТЕМ зображення НЧ, отримані на трансмісійному електронному мікроскопі JEOL JEM-2200 FS. Середній розмір НЧ становив близько 5,24 нм. Методом термогравіметричного аналізу було встановлено, що неорганічне ядро складало близько 80 мас.%.

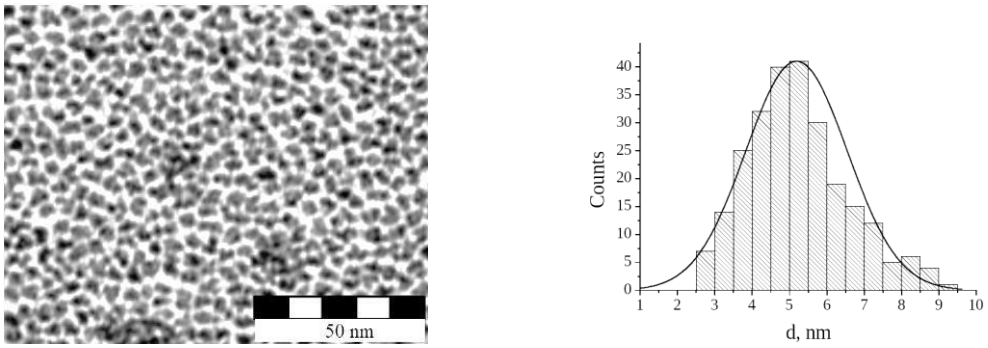


Рис. 3.2. Електронно-мікроскопічне (ТЕМ) зображення НЧ і гістограма розподілу НЧ за розміром (площа ділянки спостереження 3,5 мкм × 3,5 мкм, середній діаметр 5,24 нм, стандартне відхилення 1,37 нм).

Необхідна кількість НЧ спочатку диспергувалася у пентані за допомогою ультразвукової ванни. Після цього дисперсію НЧ у розчиннику додавали до мономерної суміші та перемішували магнітною мішалкою за кімнатної температури. Після повного випаровування розчинника малов'язкий оптично прозорий органо-неорганічний чутливий до ультрафіолету нанокомпозит був готовий.

За даними виробника, смуга поглинання НЧ лежить у спектральному діапазоні 200–300 нм. Це означає, що введення НЧ у світлочутливу мономерну суміш не впливає на поглинання ініціатором актинічного випромінювання (355 нм). Полімерна решітка є практично прозорою в спектральному діапазоні від 400 нм до 800 нм, необхідному для подальшого застосування резонансних структур.

Розроблені нанокомпозити мають відносно високу оптичну прозорість навіть при вмісті НЧ у мономерній суміші 32 мас.% та 2-місячному терміні зберігання у лабораторії. Оптимальний вміст НЧ у полімерній матриці регулювався під час голографічного виготовлення ґраток (подробиці наведено у [112,113]). Найбільше значення амплітуди модуляції показника заломлення ($n_1 = 0{,}02$) періодичних структур разом із найменшим світлорозсіянням (OL<1%) у шарах із товщиною до 2 мкм досягнуто за вмісту НЧ 28–30 мас.%.

3.3 Голографічні нанокомпозити з НЧ Au

У якості основи фотокомпозиту із *ex situ* введеними НЧ Au використовувалася гомогенна суміш акрилатних мономерів і спеціально підготовлених готових до використання наночастинок Au, рецептура якої була запропонована у [114]. В основі суміші були ізооктилакрилат (IOA) та етоксильований бісфенол А діакрилат (EBPDA). Поєднання цих мономерів у масовому співвідношенні IOA:EBPDA = 80:20 забезпечує створення нерозчинної зшитої полімерної сітки. До мономерного розчину було додано 1,5 мас.% фотоініціатора Irgacure 1700, який забезпечував чутливість до УФ випромінювання (365 нм). Перед введенням у фотополімерну суміш НЧ Au

розбавлялися у дихлорметані, а потім змішувалися із основним складом полімеру. Після випаровування розчинника отриманий нанокомпозит містив до 2 мас.% НЧ Au і був готовий до голографічного запису. Хімічні формули використовуваних мономерів і їх показники заломлення показані на Рис. 3.3a-c.

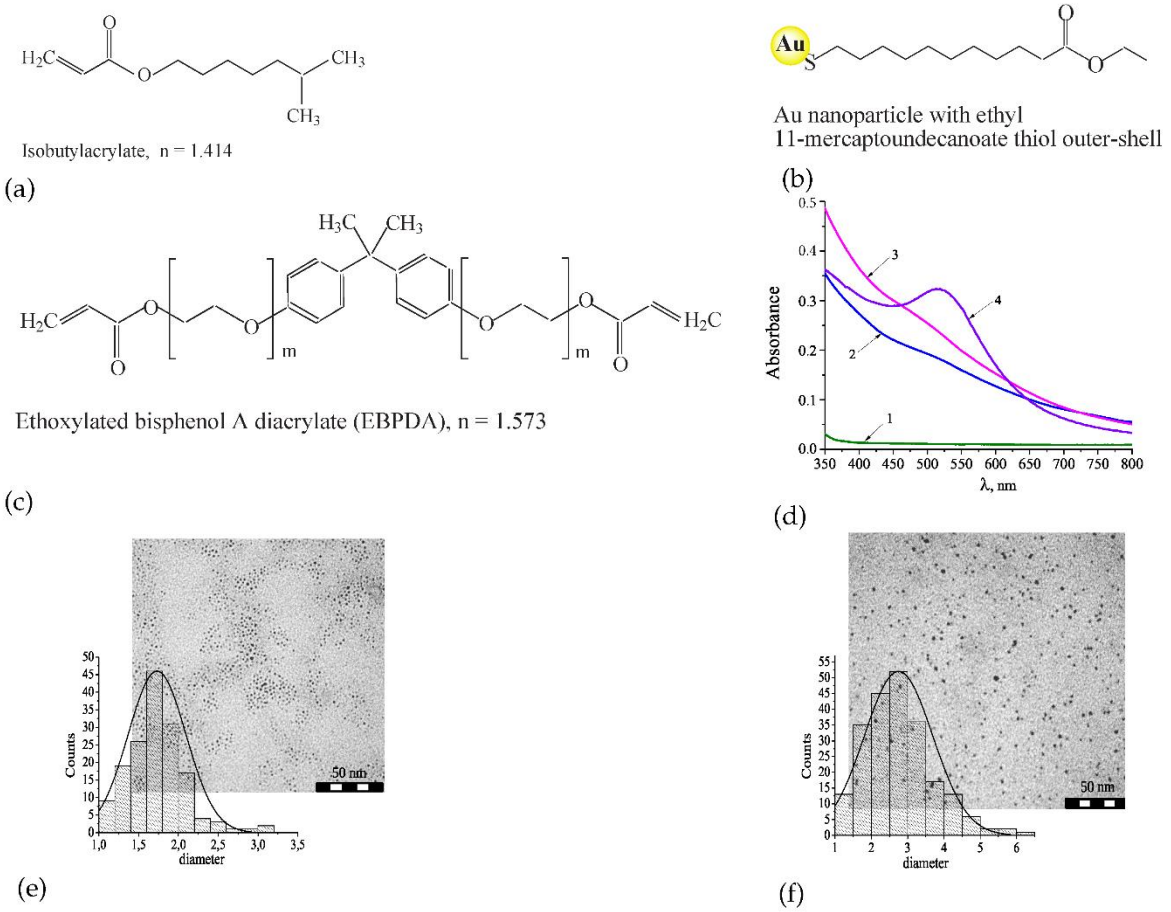


Рис. 3.3. Стуктурні формули компонентів композиту (a-c). Оптичні спектри шарів без та із НЧ Au (d). Мікрофотографії TEM і гістограми розподілу НЧ Au (e-f). [102]

Для дослідження впливу розміру частинок на голографічні та нелінійно-оптичні властивості композитів були виготовлені НЧ двох розмірів (Au1 і Au2). НЧ Au були переважно сферичними; середній діаметр НЧ був оцінений за зображеннями TEM отриманими на FEI Tecnai 12 TEM при 120 кВ. Au1 і Au2 мають діаметр 1,70±0,36 нм і 2,70±0,94 нм, відповідно (рис. 3.3e,f). Синтез наночастинок Au та метод TEM вимірювань детально описано у [114]. Поверхня НЧ Au була функціоналізована етил-11-меркаптоундеканоатом (рис. 3.3b),

що забезпечує їх хорошу розчинність і високу стабільність у розчиннику та у голографічній суміші.

Спектри поглинання шарів без та із НЧ Au наведені на рис. 3.3d. Зразок без НЧ Au майже прозорий у спектральному діапазоні 400–800 нм. Додавання НЧ (Au1) до передполімерної суміші призводить до збільшення поглинання в УФ діапазоні та утворення слабкого плеча на 520 нм. Зі збільшенням розміру НЧ (Au2) з'являється характерна смуга з максимумом біля 520 нм, яка пов'язана зі збудженням локальних поверхневих плазмонів у НЧ Au.

3.3.1. Формування об'ємних ґраток у композитах із вмістом НЧ Au

Залежність кінетики запису ґратки від концентрації НЧ (C_{NP}) досліджували як для НЧ Au1, так і для НЧ Au2. Залежність n_1 від концентрації НЧ Au представлена на рис. 3.4. Загальні особливості формування ґраток у нанокомпозитах з НЧ Au різного розміру залишаються незмінними. У передполімерній суміші без наночастинок спостерігалося утворення стабільних ґраток з максимальним значенням η лише 0,08 ($n_1 \approx 0{,}0027$).

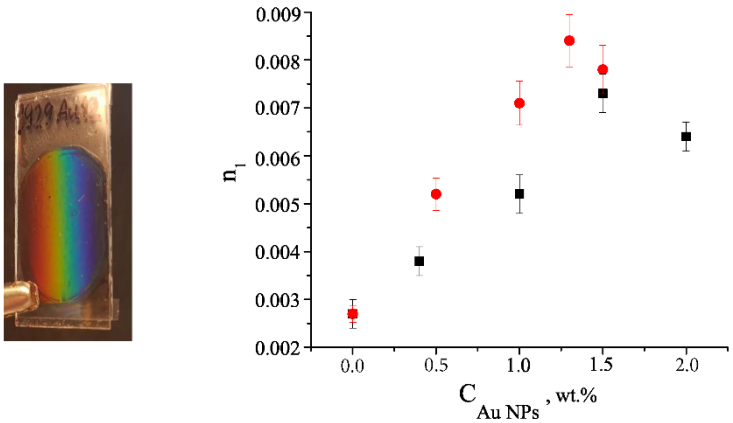


Рис. 3.4. Фото ґратки у нанокомпозиті з НЧ Au (a). Максимальні значення n_1 як функція концентрації НЧ Au для Au1 (чорні квадрати) та Au2 (червоні круги) (b). [102]

Введення 1 мас.% НЧ Au до преполімерної суміші зумовлює значне зростання η ґратки приблизно до 0,23 у випадку НЧ Au1 та до 0,53 у випадку НЧ

Au2. В обидвох випадках збільшення C_{NP} призводить до збільшення n_1, яка досягає свого максимального значення при оптимальній концентрації, а потім зменшується при подальшому збільшенні концентрації НЧ. Ґратка на основі матеріалу із C_{NP} ≈1,5 мас.% Au1 має максимальне значення n_1 приблизно 0,0073 (η = 0,55).

Збільшення розміру НЧ призводить до збільшення n_1 до близько 0,0084 (η = 0,67) і до зменшення оптимального C_{NP} приблизно до 1,3 мас.%.

Отримані результати дають змогу встановити внесок дифузійного масопереносу кожного компонента у формування періодичної структури. Для аналізу застосовувалась феноменологічна модель [111,115]. У вихідному стані композит є рівноважною сумішшю трьох компонентів. Полімеризація у максимумі інтерференційної картини порушує рівновагу системи, створюючи градієнт хімічного потенціалу для кожного компонента, що, у свою чергу, викликає їх дифузійний перерозподіл між освітленими і темними ділянками шару. У результаті ці ділянки відрізняються за хімічним складом і середніми показниками заломлення, формуючи фазове зображення інтерференційної картини. Модель передбачає, що перерозподіл компонентів відбувається при сталому об’ємі системи; усадка полімеру не враховується. Ми припускаємо, що у дифузійному масопереносі беруть участь як мономери, так і НЧ. Рис. 3.5 ілюструє модель, що розглядається.

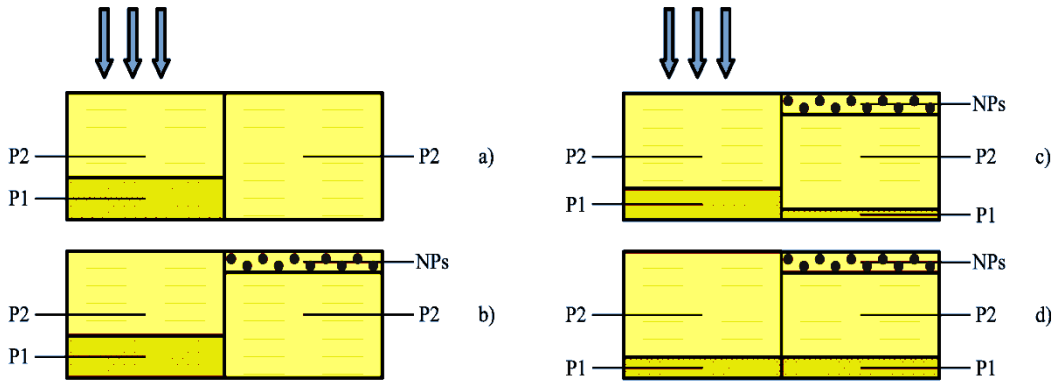


Рис. 3.5. Розгляд моделі полімеризації: Двокомпонентна суміш, без НЧ Au (a); трикомпонентна суміш із вмістом НЧ Au (b–d). [102]

Спочатку розглянемо двокомпонентну суміш, до складу якої входять мономер М1 (EBPDA) і мономер М2 (IOA). Перерозподіл компонентів, який забезпечує максимально можливу модуляцію показника заломлення, показано на рис 3.5а. У цьому випадку полімерна сітка Р1, що походить від М1, буде формуватися в областях високої інтенсивності освітлення. Області, що відповідають мінімумам інтерференційної картини, будуть заповнені полімером Р2, утвореним з М2.

Амплітуду модуляції показника заломлення двокомпонентної суміші можна приблизно описати так:

$$n_1 = {}^1/_2|(n_{P1}-n_{P2})\Delta\upsilon_{P2}|, \qquad (3.1)$$

де n_{P1}, n_{P2} – показники заломлення полімерів, утворених із першого і другого мономерів, $\Delta\upsilon_{P2}$ – різниця між об'ємними частками полімеру Р2 в обох областях. За вказаних масових часток компонентів їх об'ємні частки становлять 0,84 для IOA та 0,16 для EBPDA. Для розрахунків використовували наступні значення показників заломлення полімерів: n_{P1} = 1,573, n_{P2} = 1,475. У випадку, наведеному на рис. 3.5,а, $\Delta\upsilon_{P2}$ = 0,32 і n_1 = 0,0157. Відносна модуляція вмісту компонентів, $\Delta\upsilon^*_i/\upsilon_i$, де $\Delta\upsilon^*_i$ – амплітуда модуляції об'єму і-го компонента, становить 100% для EBPDA і близько 19% для IOA. Отримані значення n_1 і $\Delta\upsilon_{P1}/\upsilon_{P1}$ зібрані у таблиці 3.1.

Максимальне значення n_1, отримане з експериментальних даних і також наведене у таблиці 3.1, становить 0,0027. Використовуючи рівняння (3.1), експериментально отримане значення $\Delta\upsilon_{P1}/\upsilon_{P1}$ було оцінене у 17%. Отримані дані свідчать про те, що у такій суміші не відбувається повного перенесення М1 у бік освітлених ділянок.

Таблиця 3.1

Розраховані значення n_1 і $\Delta v^*_{P1}/v_{P1}$:
порівняння теоретичних і експериментальних результатів

Модель			**Експеримент**	
Опис	n_1	$\Delta v^*_{P1}/v_{P1}$	n_1	$\Delta v^*_{P1}/v_{P1}$
Полімер P1 (EBPDA) повністю локалізований в освітлених областях (композит без НЧ).	0,0157	100%	0,0027	17%
Полімер P1 (EBPDA) повністю локалізований в освітлених областях. НЧ повністю локалізовані у темних областях.	0,0167	100%	0,0073 Au1 0,0084 Au2	38% 42%
Модуляція концентрації полімеру P1 (EBPDA) така ж, як і в композиту без НЧ. НЧ повністю локалізовані у темних областях.	0,0037	17%		
Модуляція концентрації полімеру P1 (EBPDA) відсутня. НЧ повністю локалізовані у темних областях.	0,001	0%	—	—

У випадку трикомпонентної суміші, що включає мономери та наночастинки, n_1 визначається як:

$$n_1 = ½ [|(n_{P2} - n_{P1})\Delta v_{P2}| + |(n_{NP} - n_{P1})\Delta v_{NP}|], \quad (3.2)$$

де n_{NP} – показник заломлення НЧ, $\Delta v_{NP}|$– об'ємна модуляція їх вмісту.

Ми розглянули три випадки для вмісту НЧ у полімері:

(i) полімер EBPDA повністю локалізований в освітлених областях реєструючого шару, НЧ Au локалізовані в темних областях (рис. 3.5b);

(ii) модуляція концентрації EBPDA така ж, як і в композиті без НЧ, НЧ Au локалізовані в темних областях (рис. 3.5c);

(iii) лише НЧ Au беруть участь у дифузійному масопереносі і вони локалізовані в темних областях (рис. 3.5d).

Випадок, коли НЧ Au переміщуються в освітлені ділянки, не розглядався, оскільки в цьому випадку n_1 може лише зменшуватися.

У композиті, що містить 1,5 мас.% НЧ Au1, масова частка мономерів становть 78,8 мас.% для IOA та 19,7 мас.% для EBPDA. Щоб оцінти ці значення використовували показник заломлення та густину матеріалу НЧ. Дійсна частина показника заломлення Au в спектральному діапазоні 500–650 нм становить $n_{NP} = 0,2$ і густина $\rho = 20$ г/мл [116]. Використовуючи рівняння (3.2), ми розрахували n_1 і $\Delta\upsilon^*_{P1}/\upsilon_{P1}$ для всіх моделей (таблиця 3.1). Виміряні n_1 і відповідні значення $\Delta\upsilon^*_{P1}/\upsilon_{P1}$ також зібрані у таблиці 3.1.

У випадку, зображеному на рис. 3.5b, $n_1 \approx 0,0167$, $\Delta\upsilon_{NP} = 0,00148$, а відносна концентрація модуляція НЧ Au і P1 дорівнює 100%. n_1 зменшується до 0,0037, якщо $\Delta\upsilon^*_{P1}/\upsilon_{P1}$ зменшується до 17%, як було експериментально виміряно для двокомпонентного композиту без НЧ Au (рис. 3.5a). Для останнього випадку, коли формування ґратки визначається лише міграцією НЧ Au, $\Delta\upsilon^*_{P1} = 0$, $\Delta\upsilon^*_{P2} \rightarrow 0$, $\Delta\upsilon^*_{NP} = 0,00148$ і n_1 становить приблизно 0,001. Це майже на порядок менше виміряного значення n_1.

Таким чином, на основі отриманих результатів можна зробити наступні висновки. Якщо вміст НЧ Au у композиті <2 мас.%, дифузійний перерозподіл і повна локалізація НЧ Au в темних областях не забезпечує ефективного голографічного запису. Основний внесок у формування періодичної структури досягається за рахунок збільшення сегрегації полімерних фаз. Повної сегрегації M1 і локалізації P1 в освітлених ділянках (коли відносна модуляція концентрації P1 становить 100%) не досягається, однак сегрегація мономерів посилюється при введенні в суміш НЧ Au. У нанокомпозиті з 1,5 мас.% НЧ Au1 із $n_1 = 0,0073$ і $\Delta\upsilon^*_{P1}/\upsilon_{P1} \approx 38\%$ відповідно. Збільшення розміру частинок зменшує оптимальну концентрацію НЧ Au2 до 1,3 мас.%. У цьому випадку n_1 збільшується до 0,0084, а $\Delta\upsilon^*_{P1}/\upsilon_{P1}$, відповідно, до 42%. Таким чином, відносна модуляція концентрації P1 в композиті з НЧ Au більш ніж у 2 рази вища, ніж після голографічної полімеризації суміші без НЧ. Також НЧ Au впливають на процес полімеризації.

3.3.2 Вплив НЧ Au на процес фотополімеризації

Вплив наночастинок Au на фотополімеризацію мономерної суміші досліджували з використанням кінетики фототвердіння композиту без та із наночастинками Au із застосуванням однорідного УФ-освітлення. Ступінь перетворення матеріалу оцінювали за допомогою FTIR-спектроскопії, спостерігаючи за зменшенням інтенсивності смуги поглинання поблизу 1640 $см^{-1}$, що відповідає коливанням подвійних зв'язків C=C. Ступінь перетворення матеріалу була розрахована за формулою:

$$C(t) = (A_0 - A(t))/A_0,$$

де A_0 і A(t) — поглинання плівки до та під час УФ-опромінення (Рис. 3.6).

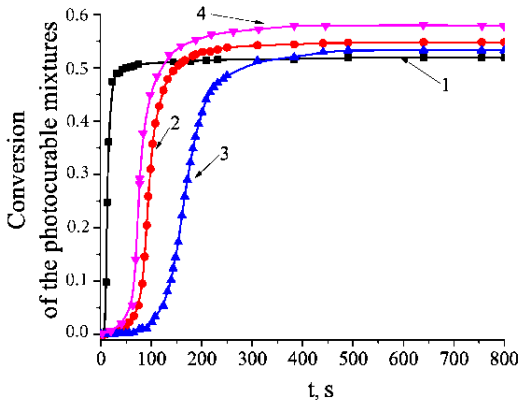


Рис. 3.6.Перетворення: суміші мономерів (1); нанокомпозиту з 1,5 мас.% Au1 (2) і 2 мас.% Au1 (3); нанокомпозиту з 1,3 мас.% Au2 (4).

Були виміряні кінетичні залежності для мономерної суміші та композицій, що містять оптимальну концентрацію НЧ Au різного розміру, а саме 1,5 мас.% і 2 мас.% Au1 і 1,3 мас.% Au2. Швидкість полімеризації максимальна для чистої суміші мономерів і зменшується у випадку суміші мономерів, що містить НЧ Au, а також зі збільшенням концентрації НЧ. Глибина перетворення полімеру в композиті, що містить НЧ Au, вища, ніж у суміші без НЧ. Крім того, при використанні НЧ Au2, які мають більший розмір, збільшується швидкість полімеризації і глибина перетворення полімеру.

Низька сегрегація компонентів у досліджуваній мономерній суміші свідчить про те, що швидкість полімеризації мономерної суміші не відповідає нерівності $\tau_p > \tau_{dif}$ (рис. 3.6, крива 1). Зниження швидкості полімеризації суміші з НЧ Au сприяє перенесенню компонентів і, відповідно, збільшує просторову модуляцію концентрації компонентів. З іншого боку, зміна глибини перетворення полімеру при додаванні НЧ Au підтверджує специфічний вплив НЧ Au на формування полімерної сітки. Існує багато механізмів, які дозволяють змінювати структуру полімерної сітки. Зокрема, добре відомий каталіз радикальних реакцій у присутності колоїдних металів. Оскільки полімеризація акрилатних мономерів відбувається за вільнорадикальним механізмом, то введення НЧ Au може впливати на швидкість елементарних реакцій полімеризації і, відповідно, на кінетику полімеризації та щільність полімерної сітки. Примітно, що незважаючи на невелику різницю в розмірі НЧ Au (1,7 нм і 2,7 нм), більші НЧ Au2 суттєво впливають на кінетику полімеризації (рис. 3.6, крива 4). Наночастинки Au1 і Au2 мають однакову форму і однакову зовнішню оболонку. Проте ці НЧ значно відрізняються через збудження локальних поверхневих плазмонів у НЧ Au2 більшого розміру, тоді як плазмонний резонанс відсутній у НЧ Au1 меншого розміру. Оскільки колективне збудження електронів у НЧ призводить до посилення локального поля біля поверхні НЧ, можна припустити, що це також може впливати на кінетику фотохімічних реакцій. Слід зазначити, що НЧ Au1 значно ближчі до молекулярних кластерів, які не володіють типовими металічними властивостями; однак загальні закономірності фотополімеризації та процесу голографічного запису однакові як для НЧ Au1, так і для НЧ Au2. Загалом, вплив наночастинок Au різного розміру на процес полімеризації та молекулярні структури полімерів, що виникають, потребує спеціальних досліджень.

3.4 Голографічні нанокомпозити з НЧ Ag

Ex situ метод створення періодичних структур з НЧ благородних металів має ряд недоліків. Перш за все, металічні НЧ швидко агрегують у малов’язких

мономерах. Для отримання однорідної суміші поверхня НЧ повинна бути охоплена належною зовнішньою оболонкою, яка запобігає їх агрегації. Така додаткова пасивація поверхні ускладнює виготовлення періодичних структур. Окрім того, для запису періодичних структур із субмікронними періодами необхідно використовувати лазерні джерела з довжинами хвиль випромінювання 350–500 нм, які збігаються зі смугами плазмонного поглинання найбільш часто використовуваних металевих НЧ (Ag, Au, Cu). Це призводить до поглинання реєструючого випромінювання та до неоднорідності структури по глибині шару, тим самим обмежуючи допустиму концентрацію НЧ у вихідній мономерній суміші.

Ці недоліки можна подолати за допомогою *in situ* методу утворення НЧ, коли в мономерну суміш вводиться металевий прекурсор. У цьому випадку металеві НЧ утворюються після голографічного структурування композиту. Це також стабілізує отриману структуру. Оскільки розчини прекурсорів золота або срібла поглинають в спектральній області <350 нм, голографічне експонування може бути виконане у всьому видимому діапазоні. Окрім того, можна досягти більшої концентрації утворюваних НЧ, ніж при введенні готових НЧ у суміш мономерів.

У [117] було запропоновано *in situ* метод упорядкування НЧ Ag у полімерній матриці та розроблено відповідну суміш мономерів. Було описано фототверднучу мономерну суміш, яка забезпечує значне збільшення модуляції показника заломлення періодичних структур полімер–Ag НЧ відносно до *ex situ* методу. Кінцеве значення n_1 становило 0,018.

Вибір компонентів композиції для *in situ* формування періодичного розподілу НЧ Ag у полімері базується на попередніх дослідженнях фотополімерних композитів, що містять нейтральний компонент (НК) [118]. НК є інертним відносно фотохімічних реакцій, але бере участь у дифузійному перерозподілі компонентів під час голографічної експозиції.

Був запропонований критерій вибору компонентів ($\Delta\delta_{П,НК} \leq 2{,}5$, $|n_{П} - n_{НК}| \geq 0{,}1$), який забезпечує високоефективний запис та визначені

оптимальні концентрації ряду НК. Було показано, що використання ацетонітрилу з оптимальним вмістом 25 об.%, параметр розчинності якого становить $\delta_{НК}$ = 12 (кал/см^3)$^{1/2}$, у вказаній композиції ($\delta_{П}$ ≈ 10 (кал/см^3)$^{1/2}$ для полімеру, звідки ($\Delta\delta_{П,НК} \approx 2{,}8$) у якості нейтральної компоненти забезпечує високу дифракційну ефективність η = 95% та швидкість запису.

На основі цих знань, під час виконання дисертаційної роботи у якості основи фотокомпозиту із *in situ* введеними НЧ Ag була розроблена нова суміш мономерів, яка забезпечила значне збільшення модуляції показника заломлення періодичних структур полімер–Ag НЧ. Основа фотополімерної матриці містила у своєму складі суміш біфункціональних мономерів: триетиленгліколь диметакрилат (10 мас.%); α-метакрилоїлокси-ω-метакрилоїлоліго(оксиетилен) (44 мас.%); α,ω-біс-(метакрилоїлоксіетиленоксикарбонілоксиетилен)-оксиетилен (44 мас.%). Структурні формули компонентів композиту наведено на рис. 3.7а.

Для приготування нанокомпозиту до мономерної суміші додавався прекурсор НЧ – розчин $AgNO_3$ в ацетонітрилі в об'ємному співвідношенні основа:прекурсор (70:30) мас.%. Прекурсор відіграє роль нейтральної компоненти, яка не бере участі у процесі полімеризації. Фотоініціююча система, в яку входили кетон Міхлера (МК, 1 мас.%) і камфорхінон (CQ, 1 мас.%), додавалася до основи і забезпечувала чутливість композиту у спектральному діапазоні 440–500 нм.

Світлочутливість складу забезпечується поглинанням CQ. Низькоінтенсивна смуга поглинання при λ_{max} = 450 нм відповідає $n \rightarrow \pi$ переходу в молекулі CQ (рис. 3.7с). Слабка абсорбція при λ_{rec} = 488 нм (коефіцієнт поглинання $k \leq 5$ см$^{-1}$ при оптимальній концентрації CQ) забезпечує однорідність голограм товщиною $d \leq 100$ мкм на всю глибину полімерної плівки. Під час полімеризації смуга CQ майже повністю деградує.

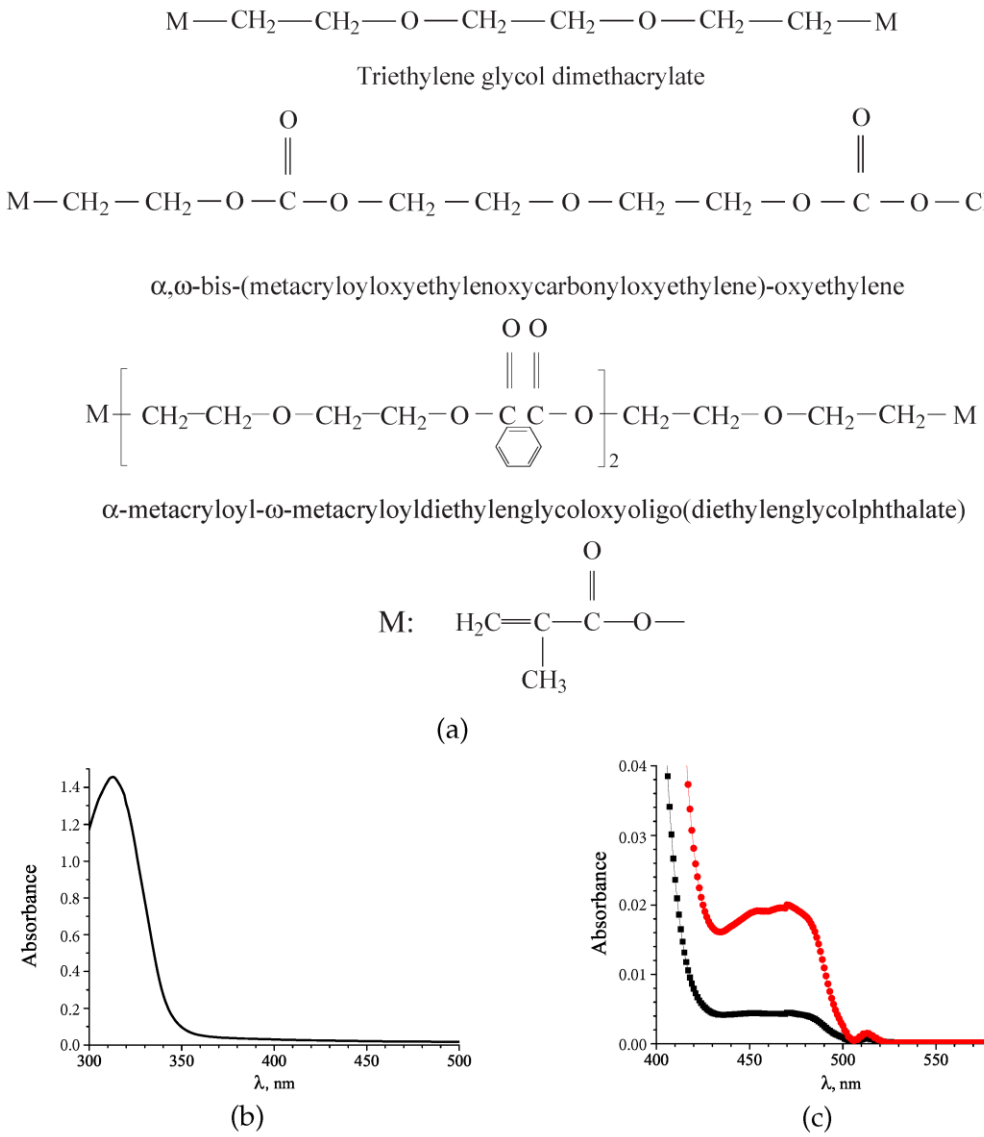


Рис. 3.7. Стуктурні формули компонентів композиту (a). Сперктри поглинання розчину $AgNO_3$ в ацетонітрилі (b), і суміші до (червоні маркери) і після (чорні маркери) полімеризації (c). [102]

3.4.1. Механізм запису та властивості періодичних структур

Як вказувалось вище, максимальне значення для n_1 досягається при $\tau_p > \tau_{dif}$. Виконання цієї умови визначається умовами голографічної експозиції (I та Λ поля). Значення I = 0,5 мВт/см^2 та Λ = 900 нм при записі ґраток задовольняє вказану умову. Характер кінетики запису, а саме плавне зростання дифракційної ефективності ґратки з виходом на стаціонарне значення (рис. 3.8) також підтверджує, що швидкість дифузійного перерозподілу компонент перевищує швидкість полімеризації.

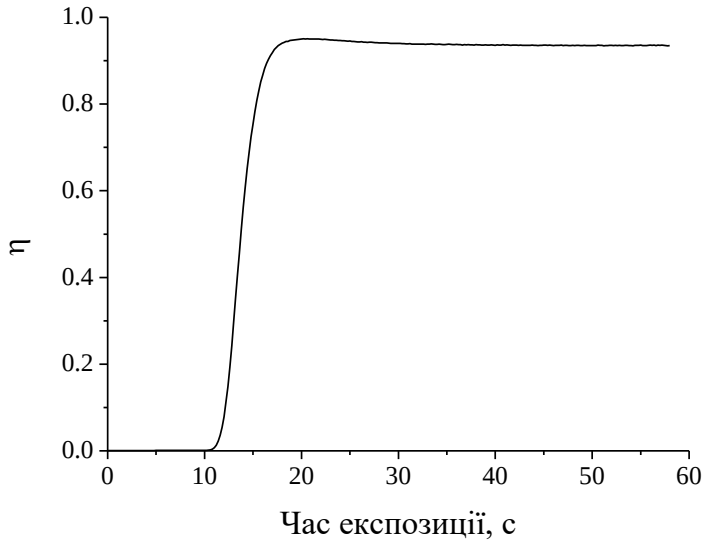
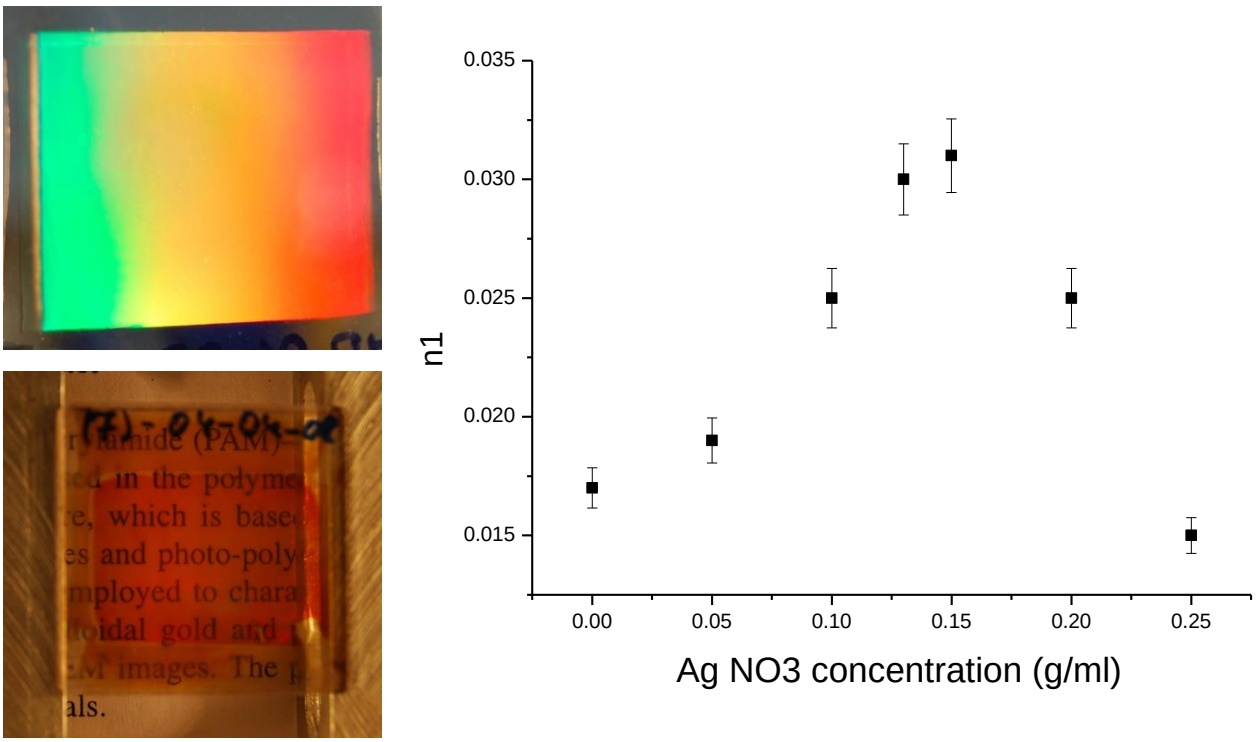


Рис.3.8. Типова крива кінетики дифракційної ефективності при записі ґраток із НЧ Ag.

Оскільки мономери, що входять до складу суміші, співполімеризуються під час голографічного запису, досліджуваний композит можна вважати двокомпонентним. Встановлено, що під час голографічного експонування основні компоненти, такі як суміш мономерів і розчин прекурсора металу, беруть участь у незворотному фотоіндукованому масообміні між освітленими та темними ділянками шару, що забезпечує стабільність структури. Полімерна сітка формується і розміщується в основному в смугах ґратки, що відповідають ділянкам високої інтенсивності інтерференційної картини. Розчин прекурсора витісняється з полімерної сітки і локалізується в основному в слабо освітлених областях інтерференційної картини. Повна полімеризація плівки забезпечує утворення об'ємної структури, що складається з періодично розташованих областей чистого полімеру та полімеру збагаченого металевим прекурсором. Подальша термічна або УФ обробка зразка викликає випаровування розчинника та утворення НЧ Ag переважно в ділянках, що містять металевий прекурсор. Плавне зростання дифракційної ефективності ґратки з виходом на стаціонарне значення

Рецептуру композиту було оптимізовано шляхом вимірювання кінетики

запису ґраток, виготовлених із композитів, що містять розчин прекурсору $AgNO_3$ різних концентрацій (рис. 3.9).



а) б)

Рис. 3.9. Фото ґратки, сформованої НЧ Ag в полімерній матриці, її оптична якість (а). Залежність n_1 ґратки від концентрації $AgNO_3$ в розчині прекурсору (б).

Як видно з рисунку 3.9б, n_1 ґратки, що містить НЧ Ag, зростає, досягаючи максимального значення близького до 0,03 при оптимальній концентрації $AgNO_3$ 0,15 г/мл, а потім зменшується.

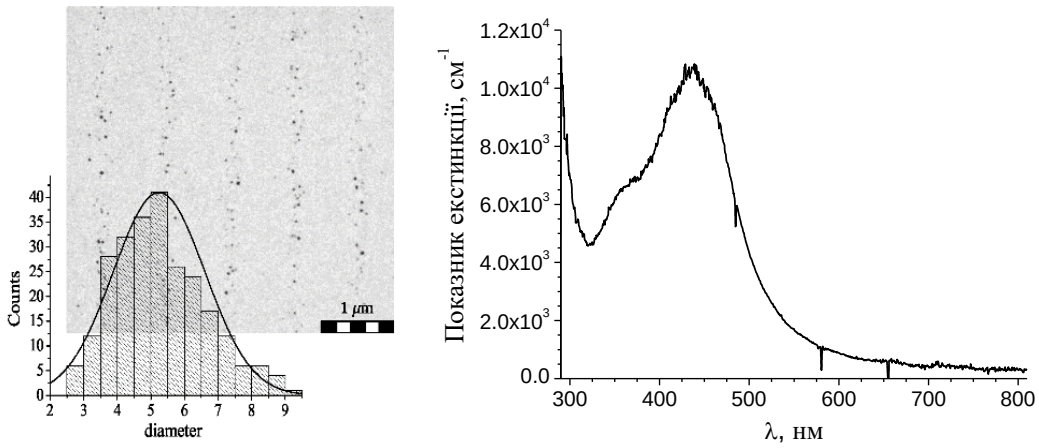
Використовуючи рівняння (3.1) можна оцінити вплив прекурсора металу на фазове розділення компонентів композиту і, відповідно, ефективність формування ґратки полімер–прекурсор. У цьому випадку перший додаток у правій частині рівняння (3.1) є різницею між показниками заломлення полімера та НК (n_{NC}). Другий доданок описує різницю між об'ємними концентраціями НК в освітлених і темних ділянках шару (Δv_{NC}). Показники заломлення полімера і чистого ацетонітрилу n_P = 1,516 і n_{NC} = 1,345 відповідно. Значення n_1 ґратки виготовленої із суміші мономерів з чистим ацетонітрилом без $AgNO_3$ становить 0,012. Це означає, що відносна модуляція концентрації НК приблизно становить

47%. Зі збільшенням концентрації $AgNO_3$ показник заломлення прекурсору зростає до 1,358 при оптимальній концентрації $AgNO_3$ 0,15 г/мл. Відносна модуляція концентрації НК зменшується приблизно до 39%. Зменшення спостережуваного значення $\Delta\upsilon^*_{NC}/\upsilon_{NC}$ є результатом збільшення рівноважної концентрації НК в полімері. Це вказує на те, що розведення $AgNO_3$ призводить до зміни термодинамічної сумісності полімеру і НК та до невеликого зменшення витіснення НК із полімерної сітки. Збільшення концентрації $AgNO_3$ вище 0,15 г/мл призводить до значного зниження $\Delta\upsilon_{NC}$ і збільшення світлорозсіювання у ґратках. Тому всі подальші дослідження були проведені для композиту із оптимальним вмістом $AgNO_3$ (0,15 г/мл), що забезпечує досить високу концентрацію НЧ Ag у полімерній матриці та хорошу прозорість ґратки у видимому спектральному діапазоні. Це забезпечило досягнення максимального значення n_1 при мінімальному розсіянні світла у ґратках.

Наночастинки Ag утворюються переважно під час термічної (або УФ) постобробки ґраток полімер–прекурсор Ag. Після запису одну з підкладок, попередньо оброблену антиадгезивним покриттям, видаляли, а ґратку витримували при температурі 70 °C до досягнення стабільного значення η. Утворення НЧ було підтверджено зображеннями ґратки, одержаними за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа FEI Tecnai 12 TEM при 120 kV, та змінами показника екстинкції ґраток, що містять НЧ Ag. TEM вимірювання підтверджують періодичний розподіл НЧ у полімерній матриці. На мікрофотографії (рис. 3.10а) видно, що сферичні НЧ із середнім діаметром близько 5,25 нм утворюють періодичну ґратку. Роздільна здатність TEM не дозволяє спостерігати НЧ розміром менше 2 нм.

Слід зазначити, що 100% модуляції прекурсору Ag в ґратці не досягнуто, тому очікувався більш рівномірний розподіл НЧ у матриці. Проте у проміжках між ділянками їх основного розташування НЧ не спостерігаються. Відомо, що процеси фотовідновлення та зростання НЧ Ag контролюються дифузією. Таким чином, полімерна сітка високої щільності, що формується в областях високої інтенсивності інтерференційної картини, може запобігати утворенню НЧ

із діаметром більше 2 нм



а) б)

Рис. 3.10. (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.

Спектр поглинання голографічної структури значно змінюється після термічної обробки. Полімерна плівка, що містить прекурсор металу та фотоініціатор, залишається майже повністю прозорою у діапазоні 400–500 нм (рис. 3.7b). Після термічної обробки структура виявляє значне поглинання в тому ж діапазоні. У відповідному спектрі спостерігаються дві смуги. Смуга з максимумом поблизу 360 нм належить фотоініціатору МК. Спектральні смуги з максимумом поблизу 450 нм є характерними для збудження локальних поверхневих плазмонів у НЧ Ag. Наявність відповідної смуги у спектрі підтверджує утворення НЧ Ag у структурі ґратки.

Заміна фотоініціюючої системи у композиті дає можливість отримати періодичні структури за допомогою опромінення з λ_{rec} = 364 нм. УФ голографічний запис і подальша обробка призводять до утворення менших за розміром НЧ Ag із середнім діаметром 3,2 нм.

Розглянемо детальніше механізм синтезу НЧ Ag. Згідно із сучасними уявленнями, процес синтезу НЧ срібла в органічній матриці, що містить прекурсор срібла і відновник, проходить наступні стадії [119]:

- відновлення Ag^+ ($Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$ (атом));
- утворення кластерів Ag_x ($xAg^0 \rightarrow Ag_x$ (НЧ));
- об’єднання кластерів і зростання НЧ Ag.

Аналіз механізму фото- і термовідновлення Ag^+ та впливу різних компонентів композиції на цей процес потребує окремого дослідження. У нашому випадку ми можемо привести ряд міркувань, які узгоджуються з відомими даними з фотовідновлення Ag^+.

Поглинаючи випромінювання, CQ взаємодіє з МК, що призводить до утворення аміноалкільного $МК^{\bullet}_{(-H)}$ і кетильного $CQ^{\bullet}_{(+H)}$ радикалів:

$$МК + CQ \xrightarrow{h\nu} МК^{\bullet}_{(-H)} + CQ^{\bullet}_{(+H)} \quad (4)$$

Аміноалкільні радикали $МК^{\bullet}_{(-H)}$ є активними радикалами, які ініціюють ланцюгову реакцію радикальної полімеризації. У свою чергу, кетильні радикали $CQ^{\bullet}_{(+H)}$ можуть відновлювати Ag^+ за схемою:

$$Ag^+ + H^- + O^- \xrightarrow{h\nu} Ag^0 + H^+ + O^- \quad (5)$$

Дослідження спектрів поглинання композиту і отриманого з нього полімерного шару до і після нагрівання показали, що награвання зразків супроводжується зменшенням інтенсивності смуги поглинання МК, тобто зменшенням його концентрації. Це дозволяє припустити, що утворені радикали $МК^{\bullet}_{(-H)}$ і (або) $CQ^{\bullet}_{(+H)}$ відіграють істотну роль у термостимульованому відновленні срібла. Окрім того, нагрівання стимулює процеси дифузії, що також може сприяти активації процесу відновлення.

3.5 Виготовлення 2D структур методом голографічної літографії на композиті із Ag НЧ

Як вже було сказано в огляді, для зміни геометрії структури використовують багатопучкові схеми запису. Окрім розглянутих методів, багатопучковість може також забезпечуватися за допомогою просторового

модулятора світла, яку ми використовували у нашій роботі. Нижче на рис. 3.11 наведено гнучку схему запису (модифікація схеми показаної у [57]), що дозволяє досить просто змінювати параметри 2D структури.

Розширений і колімований пучок лазерного випромінювання проходив крізь рідкокристалічний просторовий модулятор світла трансмісійного типу SLM LC2003. Модулятор дає можливість задати різну геометрію структури, сформувавши за допомогою амплітудно-фазової маски довільну кількість пучків, а також фазовий зсув між ними. Це дає можливість легко керувати розподілом інтенсивності світлового поля в інтерференційній картині без необхідності заміни чи додаткових налаштувань елементів оптичної схеми. Після просторової фільтрації і виділення основного (інформативного) порядку пучок знову розширюється і системою призм, кількість яких відповідає потрібній кількості пучків (2, 3, 4 або 6), потрапляє на дзеркала, що зводять пучки в площині, де розміщується світлочутливий шар композиту.

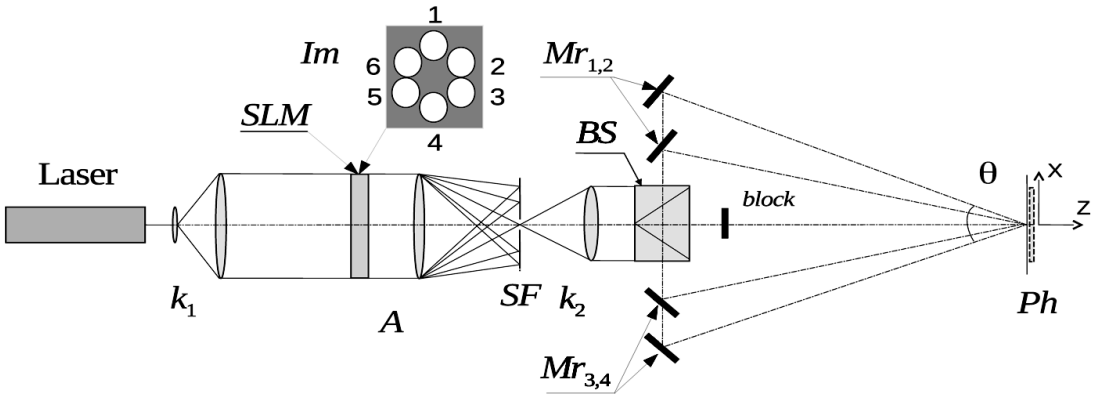


Рис. 3.11. Схема багатопучкового голографічного запису 2D структур: Laser — Ar+ лазер, k_1, k_2 — коліматори, *SLM* — просторовий модулятор світла, із заданим просторовим розподілом фаз *Im, SF* — просторовий фільтр, *BS* — призмова система розділення лазерного пучка, Mr_{1-6} — дзеркала, θ — кут між пучками та віссю *Z*, *Ph* — фоточутливе середовище [106,103]

Використовуючи представлену оптичну схему, є можливість формувати структури різного типу симетрії і за рахунок зміни фазового зсуву між пучками одержувати структури зі значно меншим періодом, ніж ті, що утворюються без

фазового зсуву. Переваги наведеної схеми полягають у тому, що вона дозволяє використовувати рідкокристалічний SLM для формування пучків із заданою фазою. SLM дає можливість формувати, разом із традиційними, також і дискретні бездифракційні світлові пучки [121], інтерференція яких дає періодичні структури, що не змінюють своїх параметрів уздовж осі поширення. Це представляє певний інтерес завдяки тому, що одержані структури можуть служити оптичними елементами, що самі здатні формувати бездифракційні світлові пучки.

Розподіл комплексного поля в декартових координатах може бути записаний у вигляді [57]:

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

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

Застосовуючи вищенаведене рівняння, у [103] були розраховані розподіли інтенсивностей у площині інтерференції 3-х, 4-х і 6-ти пучків. Інтенсивності розраховувались для періоду 3,3 мкм. На рис. 3.12 показано розподіл інтенсивності для випадків 1) $\Psi_{3,0}$ і $\Psi_{6,3}$; 2) $\Psi_{4,0}$ і $\Psi_{4,1}$. Структури отримані в результаті інтерференції $\Psi_{3,0}$; $\Psi_{6,3}$; $\Psi_{4,0}$ реалізовано в експерименті (рис. 3.13).

Двовимірні періодичні структури на основі полімерів можуть застосовуватся як сучасна елементна база оптоелектроніки та квантової електроніки. Такі структури найчастіше досліджуються як ефективні резонатори для лазерів із розподіленим зворотним зв’язком (РЗЗ-лазерів) [122,123]. Окрім того, порівняно з одновимірними резонаторами, використання двовимірних структур із таким самим контрастом показника заломлення дозволяє підвищити селективність резонатора, знизити поріг генерації та покращити диференційну ефективність РЗЗ-лазера. Двовимірні періодичні структури також можуть використовуватися як бреггівські дифракційні елементи для обробки оптичних сигналів [124], а також як сенсори [125,126].

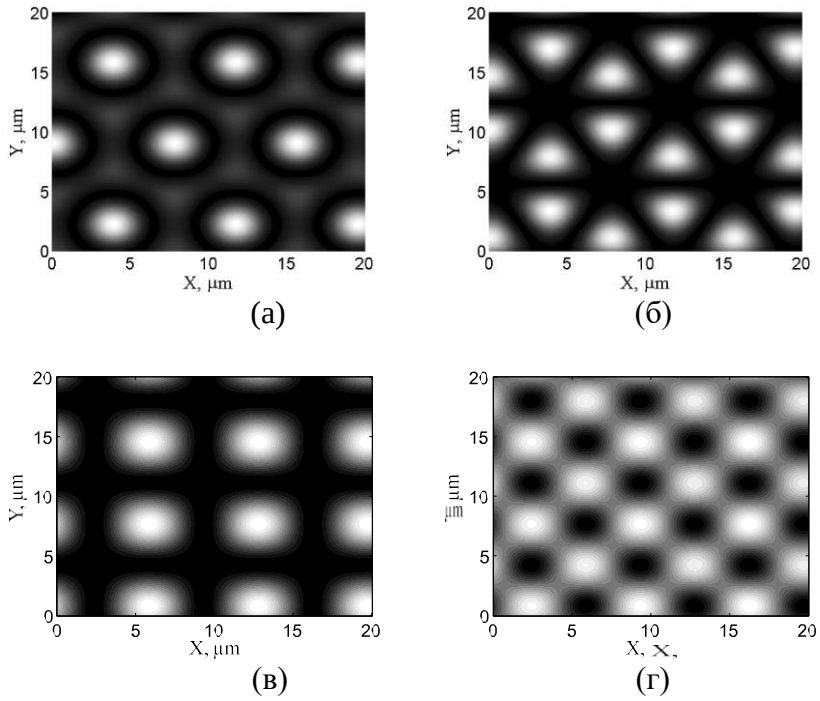


Рис. 3.12. Розподіл інтенсивності в інтерференційній картині для формування 2D фотонних кристалів при: 1) $\Psi_{3,0}$ (а) і $\Psi_{6,3}$ (б); 2) $\Psi_{4,0}$ (в) і $\Psi_{4,1}$ (г). [103]

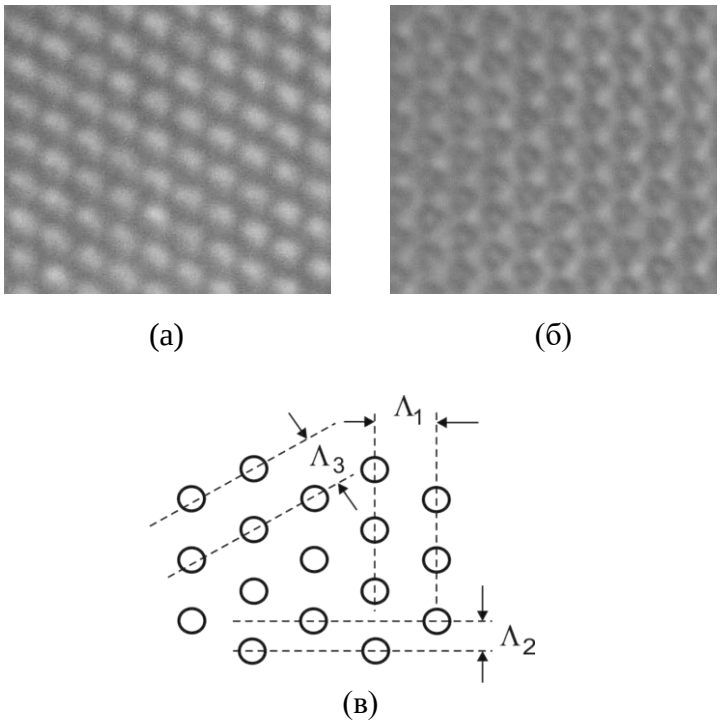


Рис. 3.13. Мікрофотографії 2D кристалів (атомно силовий мікроскоп), сформованих розподілом НЧ Ag у полімерній матриці: $\Psi_{3,0}$ (а), $\Psi_{6,3}$ (б); кристалічна ґратка для $\Psi_{3,0}$ (в). [103]

3.6 Особливості формування Ag НЧ у фотополімері за рівномірного освітлення

Полімерні шари з розподілом наночастинок срібла (Ag НЧ) на поверхні, які ми пропонуємо, називають «хаотичними» або «випадково зібраними», і являють собою невпорядковані ансамблі Ag НЧ. Вони можуть бути використані як спеціалізовані підкладки для посилення сигналів комбінаційного розсіювання та флуоресценції завдяки збудженню локалізованих поверхневих плазмонних резонансів. Колективні коливання електронів у металічних наночастинках під впливом світла генерують локально посилені електромагнітні поля поблизу поверхонь частинок, які в десятки та сотні разів сильніші за падаюче поле. Це явище лежить в основі SERS (поверхнево-посиленого комбінаційного розсіювання) та SEF (поверхнево-посиленої флуоресценції). Срібло є одним із найкращих металів для SERS та SEF завдяки низьким втратам та сильному плазмонному відгуку у видимому діапазоні. Бібліографія з цього питання достатньо повно наведена у нашій роботі [107].

Фоточутливі шари для полімеризації виготовляли шляхом розміщення краплі вихідної рідкої композиції між двома скляними підкладками, які були розділені каліброваними тефлоновими прокладками товщиною 20 мкм. Фоточутливий шар був сформований таким чином, щоб рідкий склад повністю заповнював об’єм між прокладками, та опромінювався однорідним променем DPSS-лазера MBL-III-473 (λ = 473 нм). Схема освітлення зразка паралельним лазерним променем показана на рис. 3.14а. Синтез наночастинок у полімерній матриці відбувався на етапі постобробки шару. Постобробку проводили за допомогою лампи LUF-4 – низьковольтної ртутної УФ-лампи, яка випромінює переважно в діапазоні довжин хвиль 300–400 нм. Зразок розміщувався на відстані 4 см від колби лампи. На цій відстані опромінення становило приблизно 0,2 мВт/см^2. Шар опромінювався послідовно з обох сторін, по 1 годині з кожної сторони.

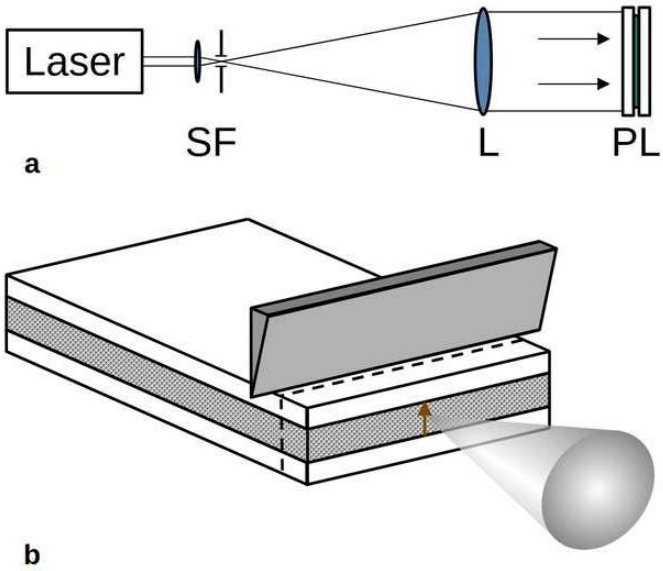


Рис.3.14. Оптична схема освітлення зразка паралельним лазерним променем: SF – просторовий фільтр, L – лінза, PL – фоточутливий шар для полімеризації. (a) Зріз зразка із використанням ультрамікротома Ultrotome III LKB 8800 для вимірювань TEM. Сканування зразка електронним променем. Напрямок сканування показано стрілкою. (b)

Структуру полімерної плівки аналізували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (TEM) JEOL JEM-1230 (Японія) з прискорювальною напругою 80 кВ та роздільною здатністю 0,2 нм. Зображення з мікроскопа отримували за допомогою цифрової камери Roper Scientific 780.CJ03FA із роздільною здатністю 1,4 МП (Gatan Inc., США). Для дослідження структури скляні підкладки видаляли, а полімерну плівку поміщали між шарами епоксидної смоли. Після цього за допомогою ультрамікротома Ultrotome III LKB 8800 робили тонкі зрізи (товщиною 40–50 нм) перпендикулярно до поверхні шару (рис. 3.13b). Розміри зразка становили приблизно 0,2–0,3 мм^2. Зрізи розміщували на предметному столику мікроскопа та сканували електронним променем, починаючи від межі розділу скло/полімер, зверненої до випромінювання, до задньої межі розділу полімер/скло. Всього було отримано двадцять п`ять зображень у напрямку сканування. Вимірювання розміру наночастинок проводили за допомогою програмного забезпечення ImageJ, розробленого в Національних інститутах охорони здоров'я та Лабораторії оптичних та обчислювальних приладів (LOCI, Університет Вісконсина).

На рис. 3.15 показано структурні закономірності полімеру поблизу передньої підкладки, зверненої до освітлення, та в центрі шару. Відмінною особливістю формування наночастинок у полімерному шарі є накопичення групи наночастинок більшого розміру поблизу підкладок. Причому подібні наночастинки утворюються як поблизу передньої підкладки, зверненої до джерела випромінювання, так і поблизу задньої підкладки. Як вказувалось вище, полімеризація у данному випадку відбувається у заданому полі. Таким чином, інтенсивність лазерного поля залишається постійною по всій глибині шару, забезпечуючи рівномірну полімеризацію шару композиції товщиною 20 мкм.

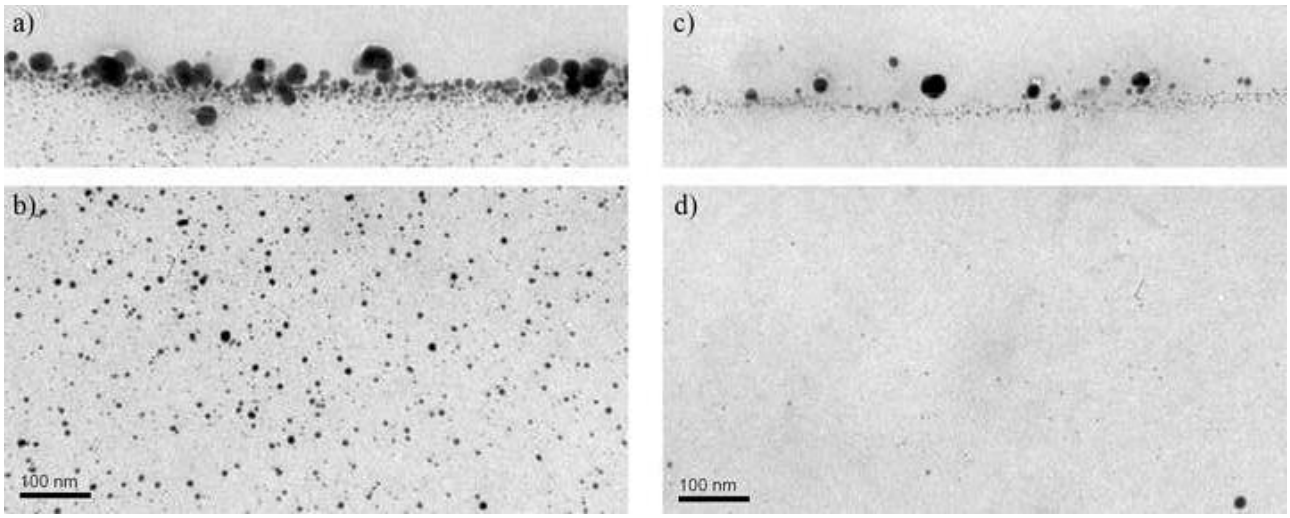


Рис. 3.15. ТЕМ зображення структури полімерної плівки. (a), (b) – Біля передньої підкладки, зверненої до освітлення. (c), (d) – У центрі шару. (a), (c) – Інтенсивність лазерного випромінювання становить 7 мВт/см^2. (b), (d) – Інтенсивність лазерного випромінювання становить 14 мВт/см^2.

Середні розміри наночастинок в об`ємі шару значно менші, ніж на межах. На рис. 3.16а,б і рис. 3.17а,б показано гістограми розподілу наночастинок за розмірами. Як видно з рис. 3.16а, 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 (рис. 3.16б) спостерігаються наночастинки двох типів: шар наночастинок з радіусом (4,1±0,8) нм та окремі великі наночастинки з радіусом (12,0±1,4) нм.

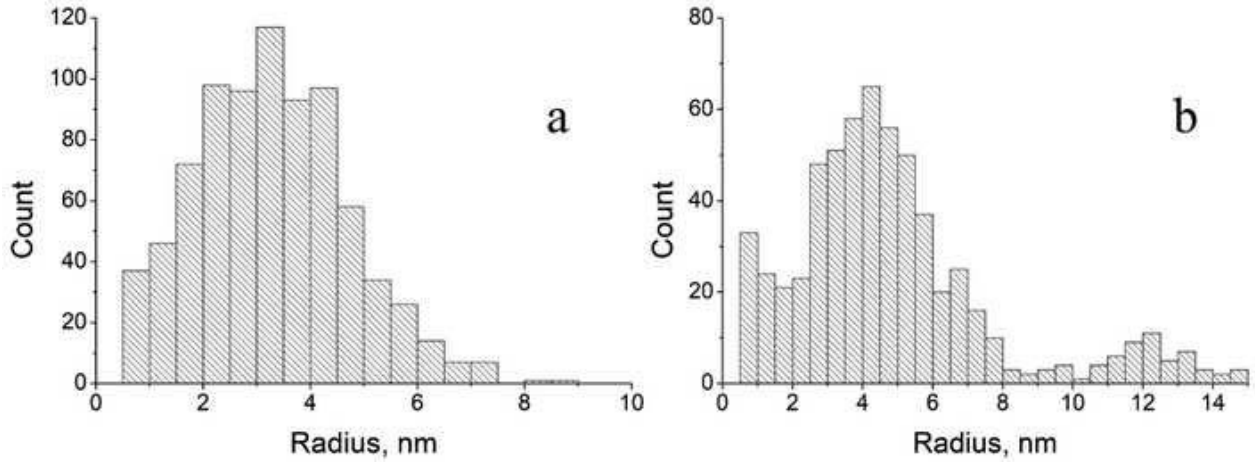


Рис.3.16. Гістограми розподілу розмірів НЧ Ag за інтенсивності полімеризуючого випромінювання I = 7 мВт/см^2. (а) – У полімерному шарі (площа 870 нм × 460 нм; середній радіус 3,1 нм; стандартне відхилення 0,4 нм). (б) – Поблизу підкладок (площа 1250 нм × 200 нм; середні радіуси 4,0 нм та 12,0 нм; стандартні відхилення 0,8 нм та 1,4 нм відповідно)

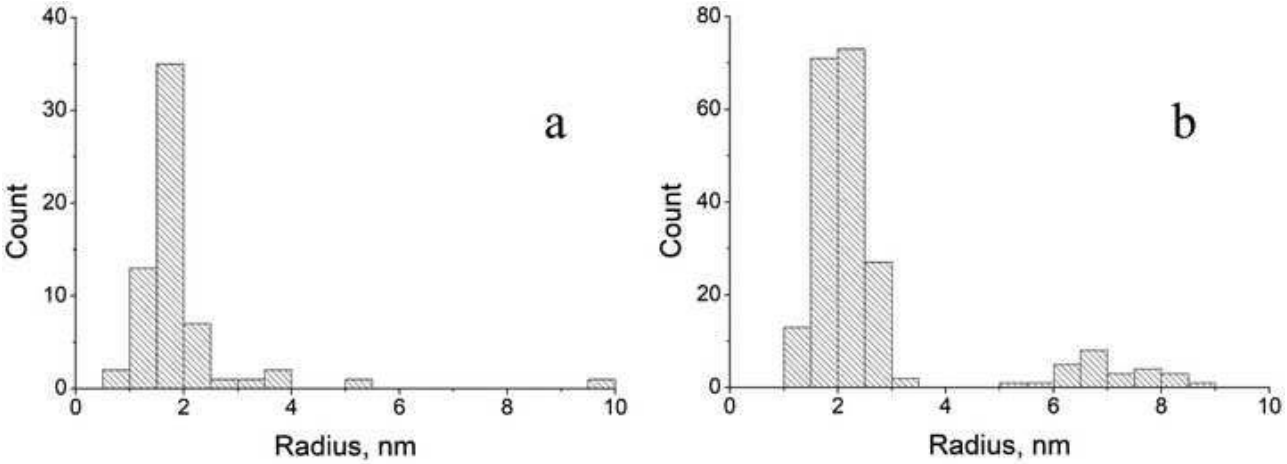


Рис. 3.17. Гістограми розподілу розмірів НЧ Ag за інтенсивності полімеризуючого випромінювання I = 14 мВт/см^2. (а) – У полімерному шарі (площа 1300 нм × 660 нм; середній радіус 1,7 нм; стандартне відхилення 0,3 нм). (б) – Поблизу підкладок (площа 1250 нм × 250 нм; середні радіуси 2,1 нм та 6,8 нм; стандартні відхилення 0,4 нм та 0,9 нм відповідно).

Також було показано, що розміри НЧ залежать від інтенсивності полімеризуючого випромінювання. Збільшення інтенсивності лазерного випромінювання до 14 мВт/см^2 призводить до зменшення розміру НЧ, як в об'ємі шару, так і поблизу підкладки, як показано на рис. 3.17а,б. 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 [127,128]. 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%.

Слід зазначити, що взаємодія розчину срібного прекурсора (РСП) із підкладками також може впливати на розмір НЧ Ag. Як підкладки, що обмежують нанокомпозитний шар, ми використовували слайди з натрієво-кальцієвого скла Roth 0656 [Carl Roth GmbH + Co. KG. Мікроскопічні слайди Corners cut, Art. No. 0656.1 (Roth 0656)]. Скло було знежирене, але не піддавалося

подальшій обробці поверхні. Натрієво-кальцієве скло має гідрофільну поверхню (багату на –ОН групи). Ацетонітрил, що містить прекурсор, добре змочує підкладку Roth 0656, сприяючи міграції прекурсора та осадженню Ag^0 поблизу поверхні.

У результаті, на межі розділу «полімер–скло» утворюються НЧ Ag, і більші наночастинки можуть адсорбуватися на склі. Під час стадії відновлення $Ag^+ \rightarrow Ag^0$ поблизу скла може відбуватися кілька процесів: фізичне осадження НЧ Ag на поверхню; іонний обмін між Ag^+ та Na^+ у поверхневих шарах скла (особливо при високих концентраціях прекурсору та тривалому контакті, особливо якщо скло не покрите захисним шаром). Наночастинки Ag також можуть утворювати зародки на –ОН групах, присутніх на поверхні скла. Це сприяє росту частинок на межі розділу «полімер–скло» та пояснює більший розмір наночастинок Ag поблизу підкладки. Таким чином, скло Roth 0656 може сприяти зародженню та росту наночастинок Ag на своїй поверхні завдяки гідрофільності поверхні, наявності іонів лужних речовин (Na^+, Ca^{2+}) та електростатичній взаємодії з іонами Ag^+. Окрім того, взаємодія між РСП та підкладкою створює градієнт концентрації прекурсора всередині полімерної матриці, що призводить до транспортування прекурсора до підкладок.

Акумуляція НЧ Ag поблизу підкладок є результатом фазового розділення складу під час полімеризації та дифузії надлишку РСП до підкладок.

Механізм нуклеації та росту є одним із двох класичних механізмів фотополімеризації та полімеризаційно-індукованого фазового розділення, на відміну від спінодального розкладу. Цей механізм формування тривимірної полімерної сітки характерний для досліджуваної системи в діапазоні інтенсивності опромінення 7–14 мВт/см^2. Механізми нуклеації і росту та полімеризаційно-індукованого фазового розділення були широко досліджені різними авторами, наприклад, [129,130,131,132,133]., у тому числі для фотополімерних акрилатних систем [134].

Дослідження кінетики полімеризації різних сполук показали, що коли полімеризація відбувається шляхом утворення супрамолекулярних частинок

(мікрогелів), мономери та олігомери з різною реакційною здатністю демонструють подібну кінетичну поведінку. Це вказує на спільний механізм полімеризації, де кінетика визначається поширенням фронту полімеризації від зародків мікрогелів, що утворилися на ранніх стадіях. У результаті, радикальна полімеризація демонструє топологічну подібність до фазових переходів через механізм нуклеації, такий як кристалізація.

Відмінною особливістю олігоефіракрилатів є раннє утворення дискретних мікрогелевих частинок з високою локальною конверсією (>70%), що відбувається коли середня загальна конверсія системи ще низька (1–2%). Оскільки зшиті полімери набухають лише обмежено у своєму мономері, утворення мікрогелю супроводжується мікросинерезисом – витісненням непрореагованого мономеру/олігомеру з частинок мікрогелю. Це призводить до структурної гетерогенності всередині полімеру, що зрештою визначає неоднорідність полімеру.

Подальша полімеризація відбувається переважно шляхом росту макрорадикалів на поверхні мікрогелю, що призводить до росту супрамолекулярних частинок та утворення взаємозв'язків між ними, тобто до формування макрогелю. На ранніх стадіях полімеризації мономер діє як дисперсійне середовище, а мікрогель як дисперсна фаза, тоді як на пізніших стадіях полімер утворює безперервну матрицю, що містить мікродомени непрореагованої речовини.

Додавання РСП до полімеризуючої системи в кількості, що перевищує його рівноважну розчинність у полімері, посилює мікросинерезис та збільшує гетерогенність полімеру. У результаті, після завершення полімеризації, утворюється двофазна структура: (1) полімер, що містить металевий прекурсор у його рівноважній концентрації, та (2) мікродомени, збагачені розчином прекурсора, та лінійні полімерні ланцюги, іммобілізовані всередині матриці. Металевий прекурсор у цьому випадку є так званим нейтральним компонентом, оскільки він не взаємодіє з іншими компонентами складу. Розмір мікродоменів, збагачених РСП, залежить від надлишкової концентрації прекурсора, швидкості

полімеризації та в'язкості системи. Така гетерофазна система є кінетично нерівноважною, оскільки термодинамічна рівновага відповідає стану мінімальної площі міжфазної поверхні, тобто повному макроскопічному розділенню фаз. Однак, через дуже високу в'язкість полімеру (порядку 10^{12}–10^{14} П), який діє як дисперсійне середовище, час релаксації може бути фактично нескінченним. Відновлення Ag^{+} до Ag^{0} є контрольованим дифузією процесом, і тому воно переважно відбувається в мікродоменах, де локалізований РСП. Це забезпечує рівномірний розподіл НЧ Ag у всьому об'ємі полімеру. Отримані НЧ зазвичай мають розмір 5–15 нм із вузьким розподілом розмірів, а їх ріст стабілізується навколишньою матрицею.

Термодинамічний опис фазового розділення під час полімеризації суміші мономер-НК базується на моделі Флорі-Хаггінса, яка забезпечує теоретичну основу статистичної термодинаміки полімерних розчинів [135,136,137]. Згідно з цією моделлю, полімеризація призводить до збільшення молекулярної маси одного з компонентів та до зміни міжмолекулярних взаємодій. У результаті, за певних умов система стає термодинамічно нестабільною щодо флуктуацій складу і відбувається фазове розділення. Фазове розділення, описане бінодальною кривою, являє собою класичний термодинамічний підхід, який використовується для аналізу рівноважних станів багатокомпонентних систем. У контексті полімерних сумішей, включаючи ті, що зазнають фотополімеризації, бінодаль допомагає визначити межу стійкості для гомогенного стану, за якою суміш спонтанно розділяється на дві фази різного складу. Спочатку система є гомогенною (поза бінодаллю), але під впливом світла відбувається полімеризація і склад системи переходить в область фазового розділення. У цьому суть механізму фазового розділення, індукованого полімеризацією. Для досліджуваного тут складу термодинамічна модель була розроблена у [138]. Фазове розділення системи за постійної температури та рівномірного освітлення було описано за допомогою бінодалі, побудованої в координатах ступеня перетворення відносно об'ємної частки РСП. На стан системи впливають два протилежні фактори: хімічна реакція, яка змінює молекулярну масу

полімеризуючого компонента, порушуючи таким чином термодинамічну рівновагу, та взаємна дифузія компонентів реакційної системи, що призводить до встановлення нової рівноваги. Встановлено, що у цьому випадку хімічна реакція протікає досить повільно, що дозволяє дифузії між зародками нових фаз досягти рівноважного розподілу компонентів. У початковому стані, коли глибина перетворення полімеру дорівнює нулю, склад являє собою рівноважну суміш рідких компонентів. Зі збільшенням глибини перетворення термодинамічна сумісність між полімером та РСП зменшується. Це призводить до перенасичення РСП у системі що твердне, а потім до дифузійно-орієнтованої дисипації отриманого перенасичення. У результаті в системі відбувається фазове розділення, утворюючи дві рівноважні фази. Перша фаза складається з полімеру із рівноважним вмістом РСП. Друга – це розчин лінійних молекул полімеру у РСП. Зі збільшенням глибини перетворення різниця між фазовими складами стає більш помітною. Після повної полімеризації шару за рівномірного освітлення утворюється двофазна структура з рівноважним вмістом РСП в обох фазах. Зшиті нерозчинні полімери характеризуються низькою концентрацією РСП у полімерній фазі і, відповідно, низькою концентрацією молекул полімеру у фазі, збагаченій РСП. Фаза, збагачена РСП, утворює дисперсію в полімерній матриці. Розмір мікрочастинок у цій фазі визначається надлишковою концентрацією РСП, а також швидкістю полімеризації та особливостями кінетики полімеризації.

Отже, під час полімеризації досліджуваного складу надлишок прекурсора витісняється з тіла полімеру до підкладок, де під впливом УФ-випромінювання накопичуються наночастинки срібла. Через низьку в'язкість цієї фази, подальша обробка призводить до утворення НЧ срібла більшого розміру поблизу поверхні порівняно з тими, що знаходяться глибше в шарі.

Отримані полімерні шари з розподілом НЧ срібла на поверхні можуть бути використані як спеціалізовані підкладки для посилення сигналів комбінаційного розсіювання (SERS) та флуоресценції (SEF) завдяки збудженню локалізованих поверхневих плазмонних резонансів (ЛППР).

Срібло є одним з найкращих металів для SERS завдяки низьким втратам та сильному плазмонному відгуку у видимому діапазоні. Максимальні коефіцієнти посилення в SERS залежать від будови наноструктури та експериментальних умов [139]. Нещодавні дослідження [140,141,142,143,144] підсумовують досягнення у галузі SERS. Згідно з [142], максимальні коефіцієнти посилення SERS такі: типове середнє посилення в наночастинках на основі розчину коливається від 10^4 до 10^6; У гарячих точках локальні максимуми можуть досягати 10^8–10^{10}, іноді до 10^{11}, а за оптимальних умов – до 10^{14}–10^{15}, що відповідає рівням виявлення окремих молекул. «Гарячі точки» – області сильних електромагнітних полів – виникають у проміжках між наночастинками. Умови для їх утворення включають оптимальні розміри наночастинок від 20 до 100 нм (залежно від матеріалу); занадто великі частинки призводять до розсіювання енергії, тоді як дуже малі створюють слабкі поля. Особливо сильне плазмонне підсилення спостерігається при міжчастинкових зазорах порядку 1–2 нм; подальше зменшення зазору до субнанометрових значень приводить до прояву квантових і нелокальних ефектів, які змінюють характер підсилення [144]. Майбутні напрямки досліджень включають подальше покращення відтворюваності підкладок, масштабування виробництва, інтеграцію з мікро- та біосистемами, біоаналіз та моніторинг клітинних процесів у режимі реального часу [145].

Механізм MEF (Metal-Enhanced Fluorescence) також базується на взаємодії між флуорофорами та поверхневими плазмонами, як описано у [146,147]. Підсилення флуоресценції може досягати 10–100 разів, залежно від відстані, орієнтації та типу металу. Максимальне підсилення флуоресценції спостерігається на відстані приблизно 5–10 нм між молекулою та поверхнею металу. На менших відстанях домінує гасіння; на більших відстанях плазмонний ефект послаблюється. Основний механізм підсилення включає не тільки сильніші поля збудження, але й прискорений радіаційний розпад. Час життя флуорофора зазвичай скорочується з наносекунд до сотень пікосекунд, що зменшує фотознебарвлення та дозволяє забезпечити інтенсивніше

збудження. Подальше дослідження MEF є перспективним для розробки інструментів біоаналізу, методів мікроскопії та діагностичних систем.

Підкладки SERS, отримані у цій роботі, які часто називають «невпорядкованими» або «хаотично упорядкованими», являють собою невпорядковані ансамблі НЧ Ag. У таких ансамблях випадкове утворення «гарячих точок» відбувається у вузьких проміжках (1–5 нм) між наночастинками. Як видно із ТЕМ-зображень, при інтенсивності полімеризуючого світла 7 мВт/см^2 близько розташовані кластери НЧ Ag (відстань між ними становить ≈1 нм) утворюються поблизу поверхні. Ці міжчастинкові проміжки є місцем утворення гарячих точок. Максимальне посилення може досягати значень, характерних для гарячих точок, як згадувалося раніше. Однак контроль над морфологією поверхні обмежений. Змінюючи інтенсивність полімеризуючого випромінювання, ми можемо регулювати розмір НЧ Ag, але не їх розподіл по поверхні, який залежить від умов масопереносу металевого прекурсору до підкладок та властивостей підкладки. Хаотично впорядковані підкладки можуть бути ефективно використані у застосуваннях, де критично важлива чутливість, а не кількісна точність, наприклад, у молекулярній ідентифікації або детектуванні слідів.

Наступним кроком є розробка методів формування структури (патернування) НЧ Ag на поверхні полімерного шару, що має забезпечити високу локальну інтенсивність поля та відтворюваність результатів. Структурування НЧ Ag може бути досягнуто шляхом зміни інтенсивності поля, концентрації металевого прекурсора та використанням підкладок, які мають сформовану поверхневу структуру.

3.7 Висновки до розділу

Вдосконалено нанокомпозит, що містить НЧ REN-X. В результаті у шарах із товщиною до 2 мкм досягнуто підвищення амплітуди модуляції показника заломлення періодичних структур удвічі. Величини n_1 = 0,02 та оптичних втрат

OL <1% забезпечили виготовлення високоефективних резонансних хвилеводних структур.

Запропоновані фотополімерні нанокомпозитні матеріали на основі акрилатних полімерів і наночастинок шляхетних металів підходять для створення ефективного періодичного 1D, 2D розподілу НЧ Au та Ag у полімерних матрицях. Вони демонструють відмінні голографічні характеристики.

Найкращі результати отримано при використанні двокомпонентних сумішей моно- та багатофункціональних акрилатних мономерів, які полімеризуються незалежно і з суттєво різною швидкістю.

Використовуючи теоретичну модель утворення періодичних структур, експериментальні дані щодо кінетики голографічного запису ґраток, а також метод ІЧ-спектроскопії, ми остаточно встановили, що НЧ Au відіграють подвійну функціональну роль у формуванні ґратки. НЧ Au не тільки беруть участь у дифузії, а й суттєво впливають на процес полімеризації, збільшуючи глибину перетворення полімеру. Це призводить до додаткового витіснення монофункціонального мономера з полімерної сітки і, відповідно, до росту Δn. Збільшення розміру частинок призводить до посилення цих процесів. Поява смуг, що відповідають збудженню локальних поверхневих плазмонів у НЧ Au у спектрі поглинання композиту, що містить НЧ Au розміром 2,7±0,94 нм, свідчить про те, що локальне посилення поля також може впливати на процес полімеризації та збільшувати Δn.

Ми розробили новий композит для виготовлення впорядкованих субмікронних структур, що містять НЧ Ag методом *in situ*. Ці структури мають високе, до 0,062, значення Δn. Наскільки нам відомо, це значення є найвищим у науковій літературі для нанокомпозитів, що містять металічні НЧ. Використання в композиті нової суміші фототверднучих мономерів призводить до збільшення n_1 у 1,8 рази. Встановлено вплив утворюючої полімерної матриці на розмір і локалізацію НЧ. Розмір НЧ можна контролювати за допомогою використовуваного фотоініціатора та довжини хвилі голографічного запису. При

довжині хвилі запису 488 нм розмір НЧ у ґратці дорівнює (5,2±1,3) нм. Заміна фотоініціатора у композиції та застосування УФ опромінення із довжиною хвилі 355 нм призводить до утворення менших НЧ Ag, діаметром приблизно 3,2 нм. Таким чином, це дає змогу керувати параметрами періодичних структур і, відповідно, їх плазмонними і нелінійно-оптичними властивостями.

Ми вперше спостерігали накопичення НЧ Ag поблизу підкладок, що обмежують полімерну плівку. 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.

При інтенсивності лазерного випромінювання 14 мВт/см^2 розмір наночастинок у полімері та на межі розділу з підкладкою зменшується. Радіус наночастинок у полімерній матриці дорівнює (1,7±0,3) нм, тоді як на межі розділу з підкладкою середній радіус наночастинок у шарі становить (2,1±0,4) нм, при цьому окремі наночастинки мають радіуси (6,8±0,9) нм.

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.

Встановлено, що причиною утворення НЧ Ag поблизу підкладок є дифузійне перенесення розчину металевого прекурсора до підкладок. У результаті утворення полімерної сітки порушується термодинамічна рівновага системи мономери–прекурсор, що призводить до витіснення надлишку розчину прекурсора з полімерної матриці та його накопичення поблизу підкладок, де під дією УФ-світла утворюються НЧ Ag.

Взаємодія Ag^+ з підкладками під час стадії відновлення $Ag^+ \rightarrow Ag^0$ також сприяє зародженню та росту наночастинок Ag на своїй поверхні і додатково

збільшує транспортування прекурсора до підкладок, створюючи градієнт концентрації прекурсора всередині полімерної матриці.

Найбільш імовірним механізмом фотовідновлення наночастинок срібла є взаємодія іонів срібла з кетильними радикалами $CQ^{\bullet}_{(+H)}$ та $MK^{\bullet}_{(+H)}$.

Показано, що в одержаних полімерних шарах з невпорядкованим розподілом НЧ Ag на поверхні поблизу поверхні утворюються близько розташовані кластери наночастинок срібла (≈1 нм один від одного), які є місцем утворення гарячих точок завдяки значному збільшенню електромагнітного поля поблизу поверхонь частинок. Це забезпечує величезні коефіцієнти посилення сигналу комбінаційного розсіювання порядку 10^{14}–10^{15}, що дозволяє детектувати окремі молекули за кімнатної температури. Посилення флуоресценції може досягати 10–100 разів.

Виготовлені полімерні плівки з хаотичним розподілом НЧ Ag на поверхні можна використовувати як спеціалізовані підкладки для посилення сигналів комбінаційного розсіювання (SERS) та флуоресценції (SEF).

Розділ 4. НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР ІЗ НАНОЧАСТИНКАМИ ШЛЯХЕТНИХ МЕТАЛІВ

У цьому розділі описано вдосконалені фоточутливі нанокомпозити, леговані наночастинками Au та Ag, що дозволяють створювати високоефективні субмікронні дифракційні структури за допомогою голографічного методу. Було досліджено вплив розміру НЧ на нелінійно-оптичні властивості. Обговорюються механізми та характеристики нелінійної оптичної реакції нанокомпозиту. Основні результати розділу опубліковано в статтях [148,149].

4.1 Вибір об’єктів досліджень

Серед наночастинок різної природи саме наночастинки шляхетних металів найбільше впливають на нелінійно-оптичні властивості матеріалів, до складу яких вони входять, що робить їх потенційними кандидатами для застосування у проєктуванні фотонних пристроїв із функціями оптичного перемикання, оптичного обмеження, оптичної модуляції та обробки оптичних сигналів [70,71,150].

Наночастинки срібла та золота найчастіше використовуються для створення функціональних композитних матеріалів. Наночастинки срібла представляють особливий інтерес, оскільки їхні смуги поглинання в оптичній спектральній області характеризуються більшою силою осцилятора, ніж для наночастинок золота ([151] та посилання в ньому). Таким чином, для наночастинок срібла можна очікувати вищих коефіцієнтів нелінійного поглинання, ніж для наночастинок золота за рівних умов. Крім того, перекриття плазмонних та міжзонних смуг поглинання менш виражене для наночастинок срібла. Для цих наночастинок енергія міжзонного переходу становить приблизно 4 еВ (енергія плазмонного резонансу становить близько 2,8 еВ), тоді як для наночастинок золота енергія міжзонного переходу становить 2,3 еВ (енергія плазмонного резонансу близька до 2,4 еВ). Це дозволяє досліджувати нелінійні

оптичні ефекти, спричинені виключно внеском поверхневих плазмонів при помірних інтенсивностях збудження. Існує багато публікацій, пов'язаних із дослідженням нелінійних властивостей нанокомпозитів на основі наночастинок золота (Au) та срібла (Ag). Основні результати досліджень нелінійних властивостей нанокомпозитів, що містять наночастинки золота, які будуть використані в нашій роботі, наведені у [72,153,154,155,156,157,158] та посиланнях у них. Досить повна бібліографія робіт з композитів, що містять срібло, наведена у [149] та посиланнях у ній. Вказані роботи детально розглянуті нами у Розділі 1.

Незважаючи на багаторічні дослідження металовмісних нанокомпозитів, цей напрям залишається актуальним як з точки зору подальшого розвитку теорії нелінійних процесів, так і пошуку технологічно простих і економічно доцільних методів створення структур із заданими властивостями.

4.2 Нелінійно-оптичні властивості полімерних шарів із наночастинками золота

Нелінійно-оптичні властивості композитів із вмістом НЧ Au досліджувалися багатьма авторами, наприклад, [72,149,153,154,155,156,157,158] і посилання в них. Зокрема, у [153] повідомляється про істотне поліпшення нелінійно-оптичних властивостей Nd:YAG кристалів на довжині хвилі 515 нм фемтосекундного лазерного випромінювання при введенні у них НЧ Au. У [154] було показано, що навіть незначна кількість НЧ Au, покритих бромідом тетраоктиламонію (TOAB) і диспергованих у рідкому нематичному кристалі, призводить до значного збільшення коефіцієнта нелінійності показника заломлення n_{NL}.

Визначення нелінійно-оптичних властивостей нанокомпозиту з НЧ Au виконувалося методом нелінійної рефрактометрії під час запису динамічних голографічних ґраток [159]. При цьому зразок опромінюється двома лазерними пучками, які падають під кутом α, і в момент дії лазерного імпульсу

інтерферують, утворюючив нелінійному середовищі ґратку. Виміряши під час експерименту залежність енергії лазерного імпульсу дифрагованого на цій ґратці в перший порядок (E_1) від енергії імпульсу, що падає на ґратку (E_0) (рис. 4.1) і апроксимувавши отримані дані, можна знайти коефіцієнт нелінійності показника заломлення n_{NL} і, відповідно, значення нелінійної сприйнятливості третього порядку $\chi^{(3)}$:

$$n_2 = \frac{\lambda\eta^{1/2}}{\pi d I_0}, \text{ і, відповідно, } \chi^{(3)} = \frac{4\varepsilon_0 c n_0^2}{3},$$

де λ – довжина хвилі збудження, η – дифракційна ефективність динамічної ґратки, d – товщина шару нанокомпозиту, I_0 – інтенсивність пучка, що формує ґратку, ε_0 – діелектрична стала для вакууму, c – швидкість світла у вакуумі, n_0 – показник заломлення нанокомпозиту.

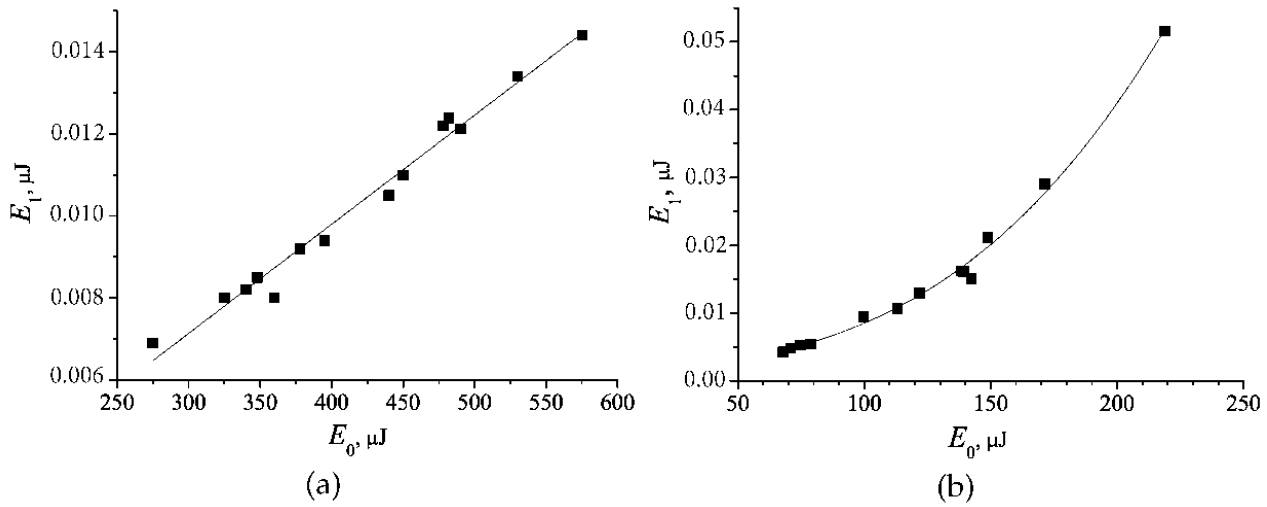


Рис. 4.1. Нелінійна рефрактометрія полімерних шарів із d = 20 мкм, які містять НЧ Au різного розміру: (а) діаметр НЧ (1,7±0,3) нм, (б) діаметр НЧ (2,7±0,8) нм.

Оскільки смуга локалізованого поверхневого плазмонного резонансу для НЧ золота лежить в області 520–530 нм (рис. 3.3d), то для дослідження нелінійного відгуку нанокомпозитів, які містять вказані НЧ, використовувалась друга гармоніка Nd:YAG лазера з довжиною хвилі λ = 532 нм, тривалістю імпульсу 10 нс та частотою повторення 0,5 Гц. Незважаючи на малу концентрацію НЧ золота (1–2 мас.%), чітко спостерігалося утворення

динамічних ґраток у зразках. Видно, що для НЧ, розмір яких становить (1,7±0,3) нм, при вказаних концентраціях (рис. 4.1а), спостерігається лінійна залежність інтенсивності дифрагованого пучка від падаючого. При збільшенні розмірів НЧ до (2,7±0,8) нм характер залежності змінюється і спостерігається типова для кубічного нелінійно-оптичного відгуку в НЧ золота [153,154,155] залежність типу $E_1 = AE^3$ (рис. 4.1б). Таку відмінність в нелінійно-оптичному відгуці можна пояснити залежністю ефекту електронного квантування енергії від розміру НЧ Au. Так, зокрема, у [156] було показано зменшення кубічної нелінійності при зменшенні розмірів НЧ Au від 18 нм до 7 нм. А в [157] розмір ∼2 нм визначено як критичний для електронного квантування енергії. Тобто, при розмірах <2 нм НЧ вже вважаються нанокластерами які, як було показано, мають значно нижчі нелінійно-оптичні параметри.

Обчислена величина n_{NL} складає $1{,}5\times10^{-7}$ см^2/кВт, $\chi^{(3)} \sim 10^{-8}$ СГСЕ. Порівняння її з найкращими значеннями коефіцієнтів кубічної нелінійної сприйнятливості для НЧ металів у різних матрицях, які наведені у [152], говорить про досить велику кубічну оптичну нелінійність досліджуваних нанокомпозитів. Але, беручи до уваги малу концентрацію НЧ Au у досліджуваному нанокомпозиті і можливість за допомогою НЧ впливати на процес фотополімеризації матриці, що покращує ефективність голографічного запису, можемо говорити про перспективність застосування отриманого матеріалу у фотоніці і записі інформації.

Як наведено у [158], у зразках з НЧ Au за різних умов можуть реалізовуватись декілька механізмів кубічної нелінійності, які умовно можна розділити на швидкодіючі електронні або Керівські, та відносно повільніші, які пов’язаніз переносом тепла від нагрітої НЧ Au до оточуючого середовища. Один із електронних механізмів, пов’язаний із внутрішньозонними переходами електронів провідності (The Conduction Electron Intraband Contribution), який, згідно з оцінками у [158], для сферичних НЧ Au складає $\chi^{(3)} \sim 10^{-13}$ СГСЕ, що значно нижче від значень, отриманих нами. Інший механізм пов’язаний із міжзонними переходами (The Interband Contribution), тобто переходами між

d і $s{-}p$ зонами (рис. 4.2) (діаграма енергетичних рівнів золота наведена в [148,149]). Він більшою мірою відображається на процесі нелінійного поглинання, коли відбувається резонансне насичення дворівневого переходу, і, за оцінками у [158], має від'ємний знак. Третім швидким механізмом є внесок гарячих електронів (The Hot Electron Contribution) у нелінійність. Якщо частота лазерного випромінювання близька до максимуму плазмонного резонансу, як у нашому випадку, цей механізм, на відміну від двох попередніх, може давати значний додатній внесок у нелінійне поглинання і впливати на ефективність запису динамічної ґратки. Відсутність нелінійного відгуку за відсутності плазмонного поглинання (НЧ Au1) (в спектрі плазмонного резонансу спостерігається незначне плече) та його значна величина при збудженні плазмонного резонансу (НЧ Au2) свідчать про те, що збудження гарячих електронів робить основний внесок у механізм нелінійності досліджуваного композиту.

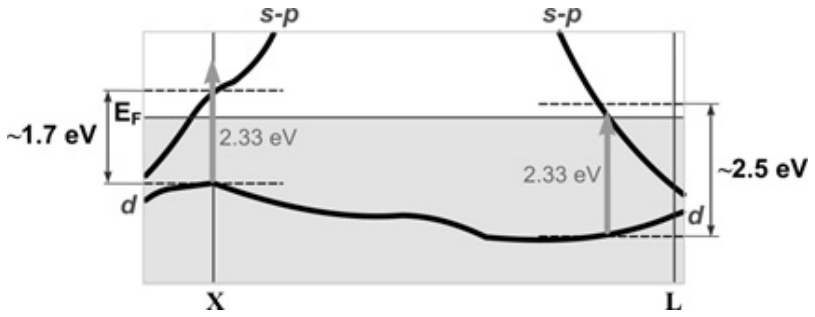


Рис. 4.2. Діаграма енергетичних рівнів, що пояснює механізм оптичної нелінійності нанокомпозиту з НЧ Au [148,149].

При дії лазерного випромінювання на зразок відбувається також нагрів НЧ Au з передачею тепла в оточуюче їх середовище, що призводить до нелінійної зміни показника заломлення зразка. Це порівняно повільний ефект, характерний для теплових механізмів нелінійного відгуку. Оцінки показують, що характерні терміни релаксації у таких системах лежать у наносекундному діапазоні [160]. Оскільки тривалість імпульсу задіяного в експерименті лазера становить 10 нс і є співрозмірною з типовими наведеними термінами теплової релаксації,

тепловий механізм не можна відкидати. Водночас, накопичувальний тепловий ефект можна відкинути через низьку частоту слідування лазерних імпульсів, яка становить ~ 0,5 Гц.

4.3 Нелінійно-оптичні властивості полімерних шарів із наночастинками срібла

У наведених в Огляді літератури джерелах розподіл НЧ Ag у матриці був випадковим для всіх згаданих нанокомпозитів. У нашій роботі ми досліджували вплив упорядкування НЧ Ag у полімерній матриці на нелінійно-оптичні властивості нанокомпозиту. Використано розроблений нами фотополімерний композит, який дозволяє виготовляти періодичні НЧ Ag–полімерні структури методом голографічної літографії. Нелінійно-оптичні властивості шарів із хаотичним та впорядкованим розподілом НЧ Ag досліджували методом Z-сканування за методикою, описаною у Розділі 2. На рис. 4.3 показано фото зразка, що досліджувався, де вказані зони із хаотичним та впорядкованим розподілом наночастинок срібла.

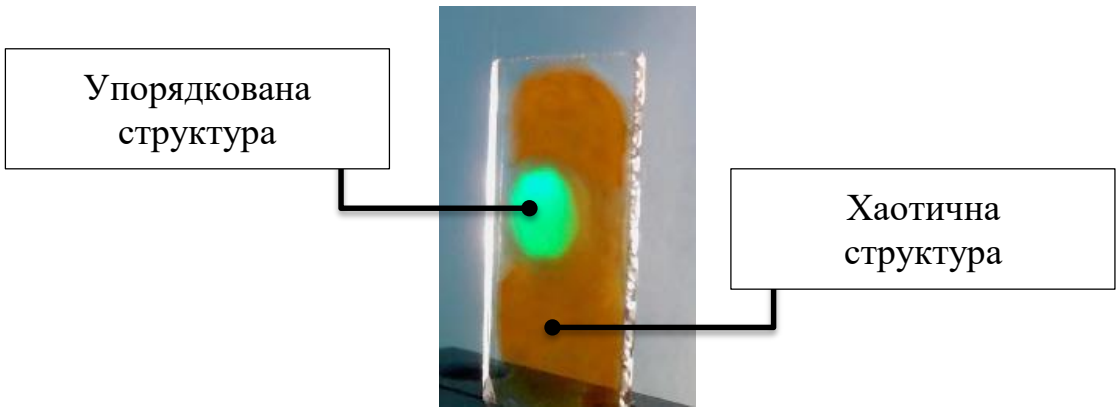
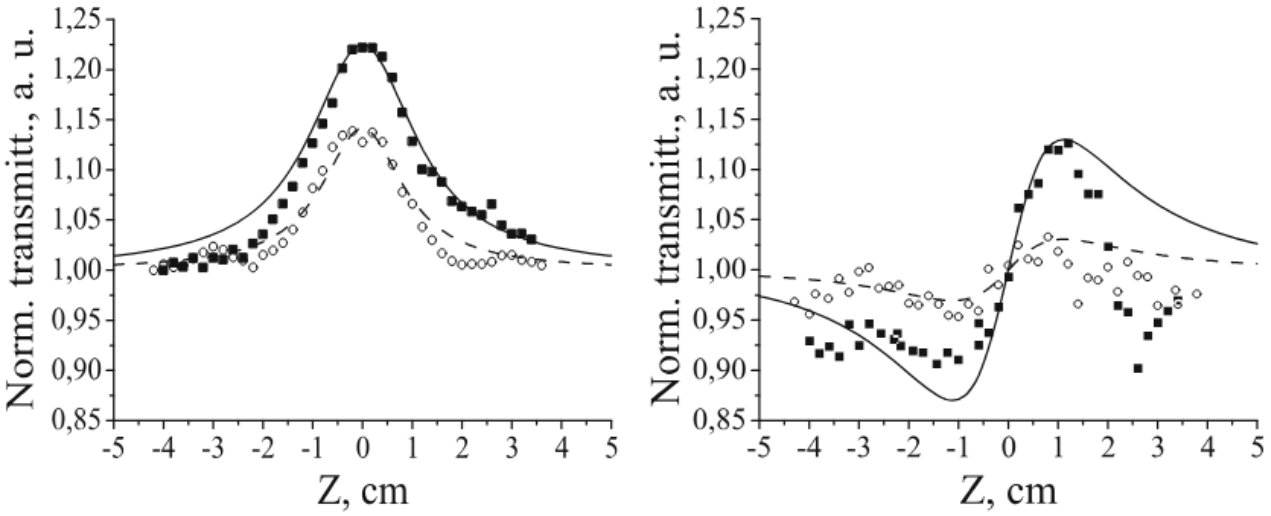


Рис. 4.3. Фотографія зразка з хаотичним і впорядкованим розподілом НЧ Ag.

На рис. 4.4а наведені криві пропускання, отримані методом Z-сканування з відкритою та обмеженою апертурою, коли періодична структура збуджується наносекундним випромінюванням з інтенсивністю $I_0 = 5{,}11\times10^6$ Вт/см^2. Нормований коефіцієнт пропускання збільшується в точці фокусу (Z = 0 мм), що

вказує на насиченість оптичного поглинання. Зменшенню поглинання при сильному оптичному опроміненні відповідає негативне значення $Im\chi^{(3)}$ і β при вказаному I_0 опромінення.

Нормований коефіцієнт пропускання (рис. 4.4б), отриманий за схемою Z-сканування з обмеженою апертурою, відображає чисту нелінійну зміну показника заломлення. Характер кривих свідчить про самофокусування лазерного випромінювання у шарі полімерного нанокомпозиту із вмістом НЧ Ag, тобто про позитивне значення нелінійного показника заломлення. Спостережувана асиметрія кривих пропускання може бути результатом великого нелінійного фазового зсуву, який спричинений дією імпульсного лазерного випромінювання [161]. Це явище потребує додаткового аналізу та перевірки.



(а) (б)

Рис. 4.4. 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 (CA/OA) (б). Результати Z-сканування для хаотичних (незафарбовані кола) і впорядкованих (чорні квадрати) структур. Лінії відповідають теоретичному наближенню.

При фемтосекундному збудженні на довжині хвилі 800 нм нелінійне поглинання для хаотичної структури дуже мале (майже відсутнє), тоді як у впорядкованій структурі з’являється вимірюваний нелінійний відгук (рис. 4.5а).

На відміну від наносекундного експерименту, знак $Im\chi^{(3)}$ змінюється із негативного на позитивнй при фемтосекундному збудженні впорядкованих структур. Це перетворення показує, що нелінійний відгук нанокомпозиту визначається іншим нелінійним ефектом, таким як зворотне насичене поглинання або двофотонне поглинання. Криві пропускання, що відображають чисто нелінійну зміну показника заломлення, вказують на від'ємне значення нелінійного показника заломлення як у хаотичних, так і в упорядкованих структурах (рис. 4.5б).

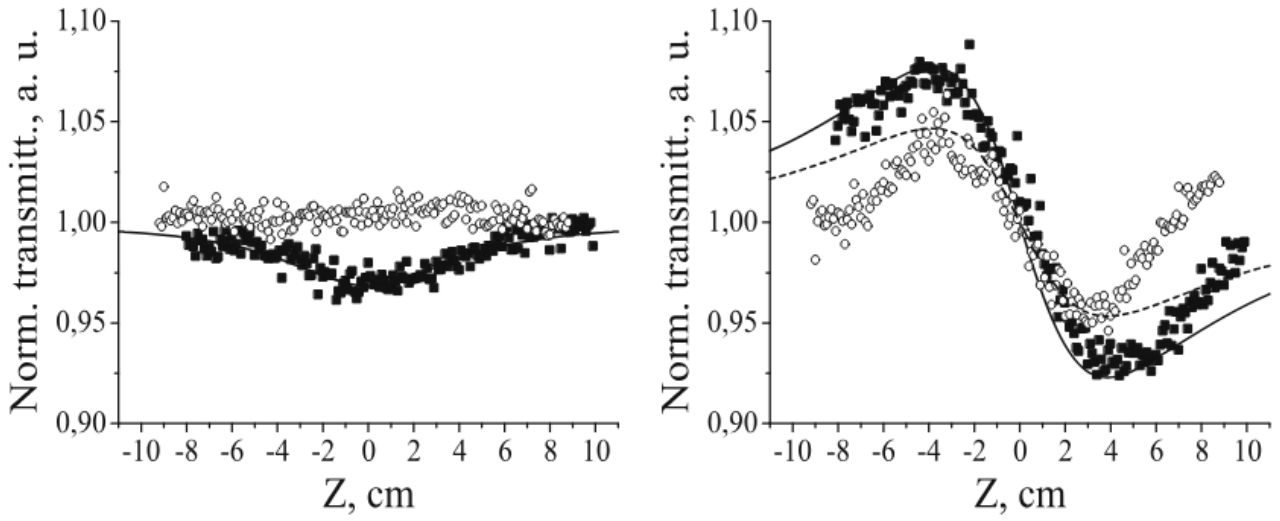


Рис. 4.5. Нелінійний відгук Ag-нанокомпозиту при збудженні на довжині хвилі 800 нм (τ = 180 фс, f = 75 кГц, I_0 = 0,142 ГВт/см^2): із відкритою діафрагмою (а) та із закритою діафрагмою (CA/OA) (б) Результати Z-сканування для хаотичних (незафарбовані кола) і впорядкованих (чорні квадрати) структур. Лінії відповідають теоретичному наближенню.

Використовуючи згаданий метод, запропонованим Van Stryland *et al*. [63], ми розрахували дійсну і уявну частини комплексної сприйнятливості третього порядку $\chi^{(3)}$, нелінійний коефіцієнт поглинання β, та нелінійний показник заломлення n_{NL} для хаотичної та впорядкованої структури. Ці величини наведені у таблицях 4.1 і 4.2. В обох випадках наносекундного та фемтосекундного збудження ми виявили значне збільшення пропускання, поглинання та

нелінійного заломлення для впорядкованих структур порівняно із невпорядкованими.

Вимірювання повторювали кілька разів для забезпечення відтворюваності результатів. У наших експериментах не спостерігалося незворотних змін у пропусканні. Вимірювання за тих же умов із чистою полімерною матрицею не показали нелінійного відгуку.

Таблиця 4.1

Нелінійні параметри, розраховані для хаотичної та впорядкованої структури (λ_{ex} = 532 нм, τ = 20 нс, f = 0,5 Гц)

Структура	α, $см^{-1}$	I_0, $МВт/см^2$	n_{NL}, 10^{-10} $см^2/Вт$	β, 10^{-4} см/Вт	$Re\chi^{(3)}$, 10^{-8} esu	$Im\chi^{(3)}$, 10^{-8} esu	$\lvert\chi^{(3)}\rvert$, 10^{-8} esu
Хаотична	1381	5,11	3±0,6	–1,1±0,2	1,4±0,3	–2,9±0,5	3,2±0,5
Впоряд-кована	1381	5,11	11,4±1,9	–1,8±0,3	5,2±0,8	–4,5±0,7	6,9±1,3

Таблиця 4.2

Нелінійні параметри, розраховані для хаотичної та впорядкованої структури (λ_{ex} = 800 нм, τ =180 фс, f = 75 кГц)

Структура	α, $см^{-1}$	I_0, $ГВт/см^2$	n_{NL}, 10^{-11} $см^2/Вт$	β, 10^{-7} см/Вт	$Re\chi^{(3)}$, 10^{-9} esu	$Im\chi^{(3)}$, 10^{-10} esu	$\lvert\chi^{(3)}\rvert$, 10^{-9} esu
Хаотична	50	0,14	–3,6±0,7	–	–1,6±0,3	–	–
Впоряд-кована	50	0,14	–4,1±0,7	6,5±1,1	–1,8±0,3	2,4±0,5	1,8±0,3

Ми порівняли значення нелінійних параметрів запропонованого нанокомпозиту з результатами, отриманими іншими авторами при аналогічних умовах експериментальних досліджень. Отримані значення одержаних нами нелінійних параметрів збігаються за порядком величини [162,163], а в деяких випадках [164,165,166,167] на один-два порядки перевищують нелінійні характеристики, наведені іншими авторами з використанням НЧ подібного

розміру та за схожих умов збудження.

Слід зазначити, що впорядкування наночастинок у матриці не тільки посилює нелінійний відгук, але й впливає на динаміку електронних збуджень у структурі. Раніше Tikhomirov *et al.* виявили, що субхвильове впорядкування НЧ Ag суттєво впливає на значення індукованих змін інтенсивності та форми плазмонної смуги, а також час релаксації електронної підсистеми [168]. У [168] показані переходні оптичні спектри одномірної 1D структури, отримані для різних потужностях накачки.

Оптична густина лінійно зменшується із збільшенням потужності імрульса накачки. Крім того, при максимальній енергії імпульса спостерігається просвітлення смуги поглинання та її слабке розщеплення. Часи релаксації поблизу індукованого поглинання значно збільшуються, коли симетрія змінюється від 1D до 2D тетрагональних і 2D гексагональних структур. Для приклада, τ_1 = ∼1,1 пс і τ_2 = ∼12 пс для 1D структури з Λ = 900 нм; τ_1 = ∼1,8 пс, τ_2 = ∼16 пс для 1D структури з Λ = 380 нм; і τ_1 = ∼2,7 пс, τ_2 = ∼131 пс для 2D структури з квадратною ґраткою (Λ = 370 нм).

Таким чином, зміни смуги поглинання поверхневого локалізованого плазмону, що спостерігаються свідчать про зміну нелінійно-оптичних властивостей внаслідок структуруванні системи.

Перша експериментальна робота, де було прямо показано вплив періодичності на $\chi^{(3)}$ була виконана у 2006 р. [169]. Методом Z-скан досліджувалися нелінійно-оптичні властивості системи періодичних трикутних Au-наночастинок та ультратонкої Au-плівкою із випадкових острівців. Було показано, що нелінійна сприйнятливість третього порядку для впорядкованої системи приблизно перевищує $\chi^{(3)}$ для хаотичної системи. Автори зробили висновок, що посилення оптичної нелінійності може бути обумовлено сильним локальним полем поблизу трикутних наночастинок. Порівняння зовсім різних систем різного розміру не дозволяє зробити загальний висновок про збільшення $\chi^{(3)}$ у впорядкованих системах.

Численні дослідження останньої декади вказують на значне збільшення

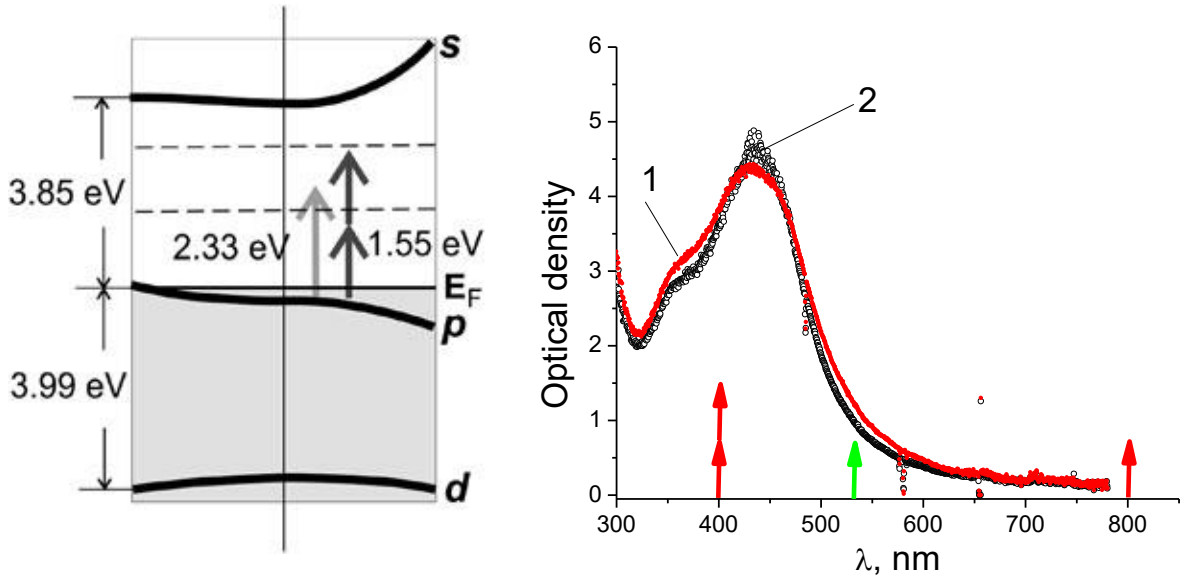
нелінійного відгуку у просторово упорядкованих структурах [170]. При впорядкованому розташуванні металевих наночастинок у вигляді 1D, 2D масиву на підкладці вони можуть розсіювати світло з утворенням дифрагованих хвиль. Якщо одна з таких хвиль поширюється в площині масиву, вона здатна зв'язати між собою локалізовані плазмонні резонанси окремих наночастинок, що призводить до цікавого явища різкого звуження плазмонних резонансів (до 1–2 нм по спектральній ширині). Дифракційно-пов’язані локалізовані поверхневі плазмонні резонанси можуть призводити до різкого посилення локальних електричних полів поблизу наноструктур.

У досліджуваних структурах НЧ Ag синтезуються з прекурсора металу в матриці після формування структури. Зміна розміру та симетрії ділянок локалізації прекурсора може змінювати умови утворення НЧ і, відповідно, змінювати їх розмір та концентрацію, таким чином сильно впливаючи на нелінійний відгук нанокомпозиту. Як було показано у Розділі 3, у зонах упроядкування НЧ Ag їх діаметер становить (5,25±1,30) нм, і вони утворюють смуги близько розташованих НЧ у штрихах ґратки. Відстань між ними становить 5–10 нм.

Розглянемо особливості досліджуваної періодичної структури. Вона є об’ємною бреггівською ґраткою з періодом 400 нм, утвореною НЧ Ag у полімерній матриці. Дифракційний максимум для неї спостерігається під кутом Брегга, який для даної системи становить 48° у повітрі. При нормальному падінні світлової хвилі на ґратку, як це відбувається при Z-скануванні, дифракційна ефективність ґратки дорівнює нулю, тобто ми не спостерігаемо дифракції на ґратці. Взємодія світла з довжиною хвилі, яка лежить в межах резонансної смуги НЧ, призводить до збудження локалізованих поверхневих плазмонних резонансів окремих наночастинок і концентрації електромагнітного поля поблизу їх поверхні. Просторове впорядкування НЧ створює умови для взаємодії плазмонів. При близькому розташуванні НЧ локальні поверхневі плазмони кожної частинки вже не можна розглядати як незалежні. За рахунок диполь-дипольної близькопольової взаємодії виникають гібридизовані

колективні плазмонні моди. Вони суттєво посилюють локальне поле ґратки. Це може сприяти збільшенню ефективних значень n_{NL}, β та $\chi^{(3)}$ у періодичній структурі порівняно з хаотичною. Саме плазмонним підсиленням локального поля та взаємодією плазмонних збуджень у впорядкованому ансамблі можна пояснювати експериментально встановлене зростання нелінійно-оптичного відгуку. Періодичність об'ємної ґратки також може додатково забезпечити дальню, ґраткову взаємодію, і для неї наявність дифракції, що спостерігається при нормальному падінні, не є необхідною умовою. Однак наявність ґраткової взаємодії потребує додаткового експериментального підтвердження, і ми його не розглядаємо.

Ми можемо пояснити механізм оптичної нелінійності з точки зору електронних переходів у НЧ Ag. Схема енергетичних рівнів, запропонована Rosei *et al*. [171], показана на рис. 4.6а.



а) б)

Рис. 4.6. а) Діаграма енергетичних рівнів, яка пояснює механізм оптичної нелінійності нанокомпозиту Ag. б) Спектр оптичної густини полімерного нанокомпозита із вмістом НЧ Ag із хаотичною (1) і впорядкованою (2) структурою. Стрілками позначені довжини хвиль збудження: зелена стрілка відповідає λ_{ex} = 532 нм, $h\nu$ = 2,33 еВ; червоні стрілки відповідають λ_{ex} = 800 нм, $h\nu$ = 1,55 еВ.

Шляхетні метали характеризуються валентною зоною, утвореною повністю заселеними d-станами, та зоною провідності, утвореною станами $s{-}p$ та заповненою до рівня Фермі. Для наночастинок срібла енергія міжзонного переходу приблизно дорівнює 3,99 еВ (310 нм). Відстань $p{\rightarrow}s$ між заселеними p-станами та вільними s-станами зони провідності становить близько 3,85 еВ (322 нм). Плазмонна смуга поглинання металічних наночастинок пов'язана з колективними коливаннями вільних електронів у зоні провідності, які займають енергетичні стани поблизу рівня Фермі. Плазмонний резонанс для нашого нанокомпозиту становить близько 2,87 еВ.

У наших Z-скан вимірюваннях енергії збудження становили 2,33 еВ (532 нм) і 1,55 еВ (800 нм), що, очевидно, менше, ніж енергія міжзонного переходу та переходу $p{\rightarrow}s$. Таким чином, за експериментальних умов нелінійний відгук досліджувані структури є результатом внутрішньозонного переходу зі збудженням локальних поверхневих плазмонів. Довжина хвилі 532 нм, зображена на рис. 4.6б зеленою стрілкою, лежить поблизу плазмонного резонансу. Тому однофотонне збудження гарячих електронів на довжині хвилі 532 нм викликає насичене поглинання. Останнє підтверджується вимірюванням диференційних спектрів поглинання 1D та 2D структур із вмістом Ag методом "pump–probe" [168]. При фемтосекундному збудженні довжина хвилі 800 нм розташована далеко від плазмонного резонансу (червоні стрілки на рис. 4.6). Нелінійне поглинання у цьому випадку можна пояснити двофотонним збудженням вільних електронів у зоні провідності.

Таким чином, можна зробити висновок, що за наведених експериментальних умов нелінійний відгук досліджуваних структур є результатом внутрішньозонного переходу зі збудженням гарячих електронів.

4.4 Висновки до розділу

Досліджувалися нелінійно-оптичні властивості нанокомпозитів із in situ і ex situ введеними наночастинками шляхетних металів. Обидва типи

нанокомпозитів мають нелінійно-оптичні властивості. У випадку нанокомпозитів, легованих НЧ Au, нелінійний відгук виникає лише при використанні НЧ розміром 2,7 нм, в яких спостерігається плазмонний резонанс. Коли розмір НЧ зменшується до 1,7 нм, відгук стає лінійним і смуга поверхневого плазмонного резонансу в таких нанокомпозитах не виявляється. Це узгоджується з відомим твердженням про те, що явище розмірного квантування не виникає в кластерах металевого золота розміром ≤2 нм.

Нелінійний відгук нанокомпозиту з НЧ Ag визначається насиченням поглинання. Нелінійний показник заломлення має позитивний знак, що призводить до самофокусування лазерного випромінювання в шарі нанокомпозиту. Значення нелінійних параметрів, розрахованих за допомогою експериментальних вимірювань, у деяких випадках на порядок перевищують отримані іншими авторами для НЧ аналогічного розміру та за подібних умов збудження. Загалом, нелінійний відгук розроблених нанокомпозитів з НЧ Ag і Au пояснюється локальним посиленням поля внаслідок збудження гарячих електронів у зоні провідності.

Експериментально встановлене зростання нелінійно-оптичного відгуку у у впорядкованому ансамблі НЧ Ag пояснюється плазмонним підсиленням локального поля та взаємодією локальних плазмонних збуджень окремих НЧ.

Отримані результати свідчать про те, що представлені металополімерні нанокомпозити є перспективними матеріалами для оптоелектроніки, оптичного детектування, біомедицини тощо.

Розділ 5. РЕЗОНАНСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ҐРАТОК-ХВИЛЕВОДІВ

Ми запропонували нове застосування фототверднучих нанокомпозитів для розробки резонансних хвилеводних ґраток (РХГ), принцип роботи яких заснований на хвилеводному резонансі у діелектричній ґратці, розміщеній на діелектричній підкладці. Було розроблено новий вдосконалений нанокомпозит легований наночастинками REN-X, що дозволяє створювати РХГ за допомогою голографічного методу

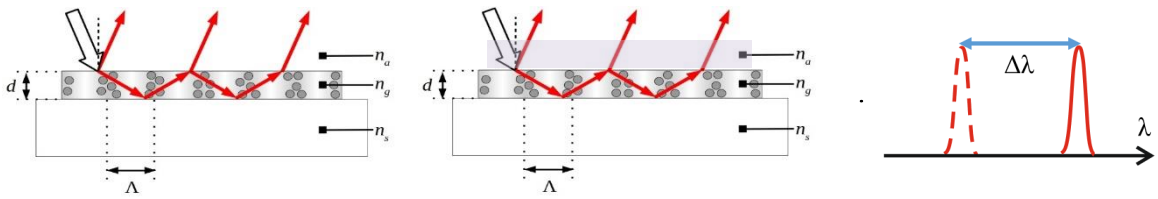
Основні результати розділу опубліковано в статтях [172,173,174].

5.1 Принцип дії резонансних хвилеводних структур

Резонансна хвилеводна ґратка (РХҐ), яка утворює плоский полімерний хвилевод, розміщується на оптично прозорій підкладці. В об’ємі такої полімерної ґратки-хвилеводу створено періодичний розподіл наночастинок, об’ємна просторова модуляція концентрації яких формує просторову модуляцію показника заломлення (ПЗ) хвилеводу. Теоретичні основи резонансу описані в Огляді літератури.

За певних умов у хвилеводних ґратках реалізується резонанс хвилеводних мод – існують такі довжини хвиль і кутових положень падаючого на хвилевод світла, за яких відбувається зв’язування хвиль, які дифрагують на періодичній структурі у ±1-і порядки, із власними модами хвилеводу. При цьому дифраговані хвилі зазнають повного внутрішнього відбиття на межі зовнішнє середовище/ґратка та ґратка/підкладка і не залишають ґратку. Світло не пропускається, а в спектрі відбиття від ґратки виникають інтенсивні смуги. Центральні довжини хвиль смуг відбиття залежать від періоду ґратки і показників заломлення підкладки (n_s), ґратки (n_g) і середовища (n_a). Якщо на поверхню РХС помістити досліджувану речовину, ПЗ зовнішнього середовища зміниться а резонансний максимум зміститься за довжиною хвилі. Це дозволяє

використовувати РХҐ у якості сенсорів, які визначають наявність речовини за зміною ПЗ.



а) б) в)

Рис. 5.1. Схематичне зображення РХҐ без (а) та із досліджуваною речовиною на її поверхні (б): d – товщина шару; Λ – період структури; n_a, n_g та n_s – показники заломлення зовнішнього середовища, гратки та підкладки, відповідно. Спектральний зсув резонансної смуги при зміні показника заломлення зовнішнього середовища n_a (в).

5.2. Голографічний запис та характеристика резонансних хвилеводних ґраток

Голографічний запис РХҐ проводився за допомогою симетричної двопроменевої схеми для виготовлення пропускних ґраток (Розділ 2). Використовувався УФ-лазер (Genesis SLM, Coherent), що працює на довжині хвилі 355 нм (λ_{rec}) із максимальною вихідною потужністю 110 мВт. Період ґратки становив Λ = 399 нм. Виготовлені ґратки мають властивості бреггівських: значення параметрів Кука–Клейна були оцінені як 16 і 36 для товщини ґратки 1 мкм і 2 мкм відповідно. Це дозволяло розрахувати n_1, ($n_1 = \Delta n/2$) за формулою Когельника [105] (Розділ 2).

Товщину полімерних плівок і ґраток досліджували за допомогою профілометра Dektak Veeco 150 та мікроінтерферометра Лінніка оснащеним ПЗЗ камерою. Товщину плівки оцінювали як висоту сходинки на межі розділу полімерна плівка/підкладка. Профілометр вимірює висоту сходинки до 0,1 нм. Інтерферометричний метод дозволяє виміряти зміщення інтерференційної картини на 0,01 нм. У випадку шарів нанесених за допомогою центрифуги

(спінкоатера), коли полімерна плівка покривала всю підкладку, деяку частину плівки механічно дряпали щоб відкрити підкладку. Висоту сходинки вимірювали з обох сторін подряпини. Такі вимірювання товщини плівки зазвичай проводили у чотирьох або шести місцях плівки без ґратки або навколо зони із ґраткою. Результати обох методів були майже сумісні. Розкид отриманих значень не перевищував 1,5% для ґраток і близько 3% для нанесених спінкоатером шарів. Усереднене значення товщини використовували для розрахунку n_1 і для теоретичних оцінок резонансних характеристик РХҐ.

Показники заломлення мономерів/полімерів, нанокомпозитів і досліджуваних рідин вимірювали рефрактометром Аббе.

Одним з основних етапів виготовлення РХҐ є її теоретичне моделювання, яке дозволяє визначити такі параметри товщини хвилеводу і періоду ґратки, які забезпечать умови резонансу у необхідному діапазоні довжин хвиль. Ці параметри резонансних структур зазвичай визначають чисельними методами. Найбільшого поширення має строгий аналіз методом зв’язаних хвиль (RCWA).

У досліджуваних хвилеводних ґратках об’ємна модуляція ПЗ, n_1, не перевищувала 0,012, що істотно менше, ніж середній ПЗ ґратки, $n_g > 1,5$. За цієї умови хвилеводна мода слабо збурюється ґраткою. Щоб описати резонансні властивості хвилеводних ґраток з наднизькою модуляцією ПЗ, була запропонована теоретична модель [175], яка базується на точній теорії зв’язаних хвиль і на класичній теорії планарних хвилеводів [176]. Проте визначення резонансних довжин хвиль для різних кутів падіння і параметрів структури потребує складних розрахунків, які стають ще складнішими зі збільшенням кількості хвилеводних шарів. Окрім того, така модель не дозволяє отримати аналітичні вирази, що описують чутливість і селективність сенсорів на основі РХҐ. Саме чутливість і селективність є основними параметрами, які дозволяють характеризувати сенсор і порівнювати його з іншими сенсорами.

Враховуючи недоліки попередніх моделей наші колеги із Національного університету «Львівська політехніка» запропонували просту теоретичну модель [177], також засновану на теорії планарних хвилеводів. У ній для аналізу

резонансних властивостей РХҐ застосовувався розроблений авторами простий чисельний метод аналізу хвилеводних мод у планарних градієнтних хвилеводах [178,179]. Цей метод дозволяє з високою точністю оцінити константи поширення та відповідні поля навіть для багатошарових хвилеводів і отримати досить прості аналітичні вирази для розрахунку чутливості сенсора. Запропонована модель має подвійну перевагу. З одного боку, вона спрощує процедуру розрахунку резонансних довжин хвиль для різних кутів падіння та характеристик структури. З іншого, дозволяє отримати аналітичне співвідношення між чутливістю сенсора та параметрами плоского хвилеводу. Розроблена модель дозволяє також вирішити обернену задачу, визначити параметри ґратки-хвилеводу, які забезпечують збудження резонансу у заданому діапазоні довжин хвиль. Оскільки модель була розроблена іншою групою дослідників, а її детальний опис може бути предметом іншої дисертаційної роботи, ми обмежимося деякими формулами і результатами розрахунків нового чисельного методу.

Збудження хвилеводних мод у середовиші об'ємної ґратки із дискретною сталою поширення β можливе за умови, коли середній ПЗ ґратки перевищує ПЗ підкладки і середовища ($n_g > n_s, n_a$). Повинна виконуватися така умова [176]:

$$\frac{2\pi \max(n_a, n_s)}{\lambda} < \beta < \frac{2\pi n_g}{\lambda}. \quad (5.1)$$

При нормальному падінні на ґратку плоскої хвилі і за умови хвилеводного резонансу коефіцієнті відбиття R = 1, тому

$$\beta(\lambda_0) \cong \frac{2\pi}{\Lambda}, \quad (5.2)$$

де $\beta(\lambda_0)$ – стала поширення хвилеводної моди для заданої довжини хвилі, яка також залежить від ПЗ хвилеводних шарів.

Знаючи довжину хвилі λ_0 та інші параметри хвилеводу, із рівняння (5.2) можна визначити період ґратки Λ. Також можна одержати чисельний розв'язок оберненої задачі, коли за відомого періоду ґратки отримуємо константу поширення β і відповідний їй набір довжин хвиль [180].

Співвідношення (5.2) справедливе, оскільки амплітуда модуляції ПЗ ґратки $n_1 \approx 0{,}017$ набагато менша, ніж середній ПЗ ґратки $n_g = 1{,}525$. Враховуючи додаткові параметри хвилеводу, такі як $n_s = 1{,}515$, $n_a = 1{,}500$, $\Lambda = 399$ нм, отримуємо довжину хвилі хвилеводного резонансу 605,3418 нм для моди з константою поширення $\beta = 15{,}725$ мкм$^{-1}$, а рівняння (5.2) виконується з наступною точністю:

$$\left(\beta - \frac{2\pi}{\Lambda}\right)/\beta = 4 \times 10^{-5}.$$

У випадку падіння плоскої хвилі на ґратку під кутом θ, умова хвилеводного резонансу (5.2) матиме дещо інший вигляд:

$$\frac{2\pi}{\lambda}\sin\theta \pm \frac{2\pi}{\Lambda} \cong \pm\beta(\lambda, n_{\text{a}}), \tag{5.3}$$

де n_{a} – ПЗ зовнішнього середовища, θ – кут падіння плоскої хвилі у повітрі.

Розклавши праву частину виразу (5.3) в околі точки λ_0 у ряд Тейлора, обмежившись трома членами розкладу, підставивши все у вираз (5.3) з урахуванням (5.2), отримуємо два розв’язки:

$$F_1(\Delta\lambda_1) = \frac{2\pi}{(\lambda_0+\Delta\lambda_1)}\sin\theta - \left[\frac{d\beta}{d\lambda}\Delta\lambda_1 + \frac{1}{2}\frac{d^2\beta}{d\lambda^2}(\Delta\lambda_1)^2\right] = 0, \tag{5.4а}$$

$$F_2(\Delta\lambda_2) = \frac{2\pi}{(\lambda_0+\Delta\lambda_2)}\sin\theta + \left[\frac{d\beta}{d\lambda}\Delta\lambda_2 + \frac{1}{2}\frac{d^2\beta}{d\lambda^2}(\Delta\lambda_2)^2\right] = 0. \tag{5.4б}$$

Таким чином, при відхиленні падаючої плоскої хвилі від нормалі на кут θ маємо два резонансні піки, один на хвилі, яка менша λ_0, а другий – на довжині хвилі, яка більша λ_0. Рівняння (5.4а) і (5.4б) розв’язуються графічно, а перша і друга похідні знаходяться чисельно з розв’язку хвилеводного рівняння наведеним у [178] методом. На рис. 5.2 наведені залежності $F_1(\Delta\lambda_1)$ і $F_2(\Delta\lambda_2)$, де корені рівнянь (5.4а) і (5.4б) визначаються перетином кривих з віссю абсцис.

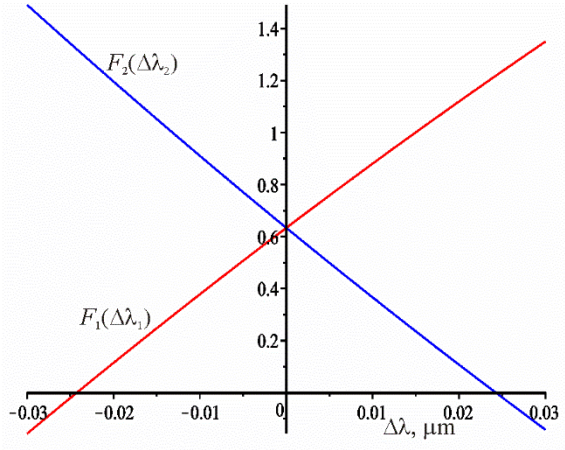


Рис. 5.2. Графічні залежності $F_1(\Delta\lambda_1)$ і $F_2(\Delta\lambda_2)$, кут падіння на хвилевод у повітрі складає 3,5°.

На рис. 5.3 наведено спектральна залежність коефіцієнта відбиття при нормальному падінні плоскої хвилі на РХҐ та при куті падіння 3,5°.

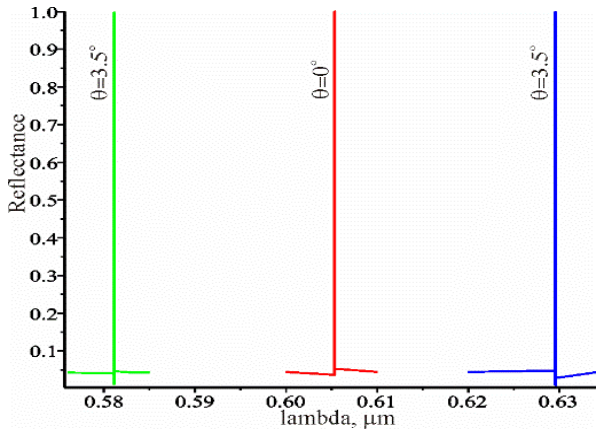


Рис. 5.3. Спектральні залежності коефіцієнта відбиття при нормальному падінні плоскої хвилі (червона крива) та при куті падіння на хвилевод 3,5° (зелена та синя крива).

Для наведених вище параметрів хвилеводу і куті падіння плоскої хвилі 3,5° відхилення від резонансної довжини хвилі складає $\Delta\lambda_1$ = –24,260 нм і $\Delta\lambda_2$ = 24,264 нм, а прогнозовані резонансні довжини хвиль становлять, відповідно, $\lambda_1 = \lambda_0 + \Delta\lambda_1 = 581{,}082$ нм і $\lambda_2 = \lambda_0 + \Delta\lambda_2 = 629{,}610$ нм. Розраховані методом RCWA для нескінченної ґратки довжини хвиль, при яких R ≈ 1 мають значення

581,138 нм і 629,689 нм. Таким чином, при відхиленні падаючого пучка від нормалі резонансні довжини хвиль, отримані за розробленою аналітичною моделлю, добре узгоджуються з положенням резонансних максимумів у спектрах відбиття, розрахованих методом RCWA.

Згідно з теорією планарних хвилеводів для локалізованих мод слідує, що максимальне поле зосереджене в шарі з найбільшим показником заломлення, у даному випадку в ґратці. В однорідних середовищах (досліджуване середовище з показником заломлення n_a і підкладка з показником заломлення n_s) поле швидше спадає в середовищі з меншим показником заломлення. Тобто можна очікувати, що спектральна чутливість сенсора до зміни показника заломлення досліджуваного середовища збільшиться при зменшені показника заломлення підкладки. Якщо показник заломлення підкладки n_s зменшиться від 1,515 до 1,45, то спектральна чутливість сенсора збільшується: при куті падіння 10° – від 0,085 до 0,105 мкм/RIU, а при куті 15° – від 0,120 до 0,142 мкм/RIU. Таке зростання можна пояснити тим, що при зменшенні n_s поле в підкладці при резонансі зменшується, а в досліджуваному середовищі зростає. Цю ситуацію демонструє рис. 5.4, на якому наведені поля у хвилеводі при $n_s = 1{,}515$ і $n_s = 1{,}45$.

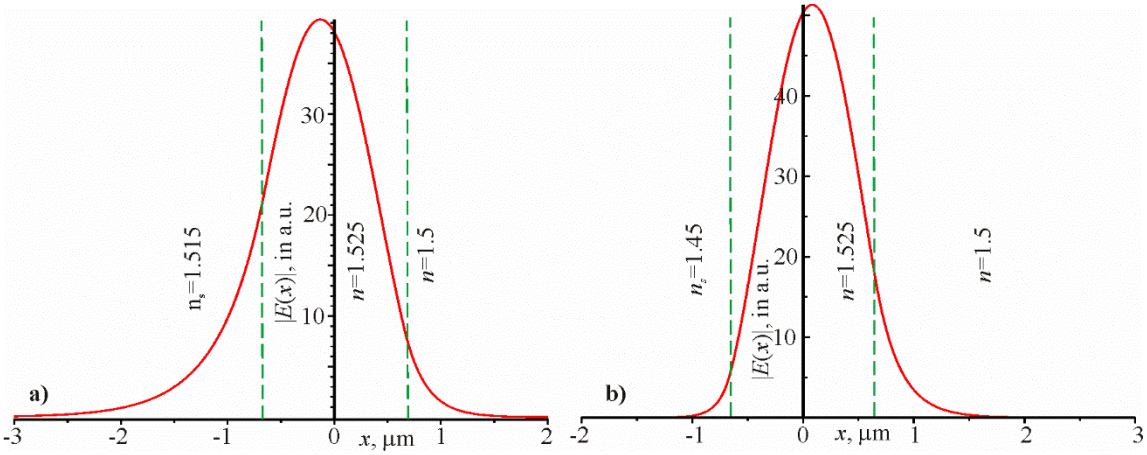


Рис. 5.4. Розподіл напруженості електричного поля у хвилеводі: a) n_s = 1,515, b) n_s = 1,45. Ґратка обмежена зеленими лініями. Досліджуване середовище розміщене праворуч від гратки.

Наступні рисунки, на яких наведені розподіли полів у періодичній структурі, підтверджують цей висновок. На рис. 5.5 і рис. 5.6 наведені поля у періодичній структурі при нормальному падінні. У ґратці спостерігається стояча хвиля за рахунок двох хвилеводних мод, що рухаються у хвилеводі у протилежних напрямках при резонансі.

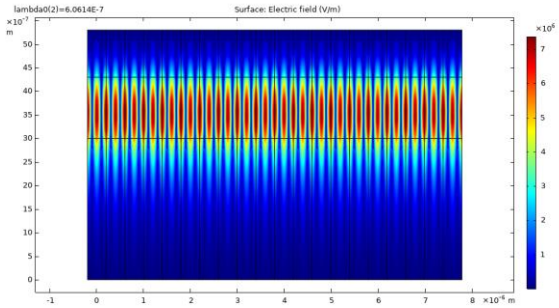


Рис. 5.5. Розподіл поля у структурі при n_s = 1,515. Поле в підкладці є більшим (нижче гратки), ніж у досліджуваному середовищі (вище гратки)

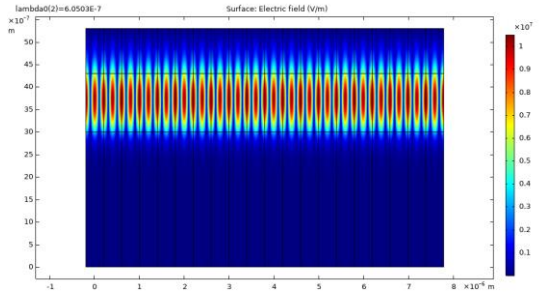


Рис. 5.6. Розподіл поля у структурі при n_s = 1,45. Поле в підкладці є меншим (нижче гратки), ніж у досліджуваному середовищі (вище гратки)

На наступних рисунках 5.7 і 5.8 наведені поля при хвилеводному резонансі, коли пучок падає на гратку під кутом 10°. У цьому випадку на резонансній довжині хвилі 709,697 нм при n_s = 1,515 і на резонансній довжині хвилі 708,175 нм при n_s = 1,45 відсутні стоячі хвилі у хвилеводі, оскільки у хвилеводі поширюється лише одна локалізована мода.

Отже можна зробити висновок, що підкладку потрібно брати з мінімально можливим показником заломлення.

Таким чином, новий метод дозволяє з великою точністю визначити резонансні довжини хвиль для РХҐ із заданими параметрами. Але для точного визначення півширини смуги відбиття слід використовувати RCWA.

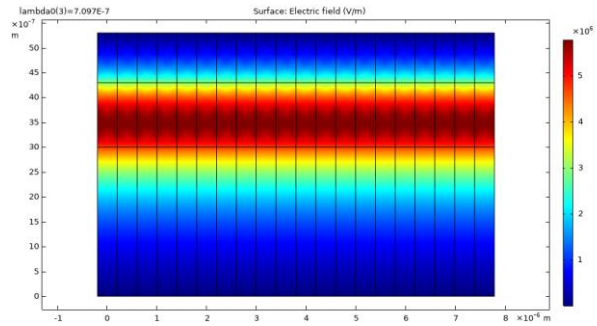


Рис. 5.7. Розподіл поля у структурі при n_s =1,515. Поле в підкладці є більшим (нижче гратки), ніж у досліджуваному середовищі (вище гратки)

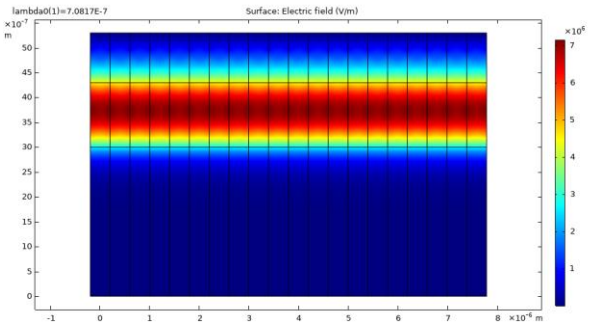


Рис. 5.8. Розподіл поля у структурі при n_s = 1,45. Поле в підкладці є меншим (нижче гратки), ніж у досліджуваному середовищі (вище гратки)

На рис. 5.9 і 5.10 наведені спектральні залежності коефіцієнта відбиття при кутах падіння на ґратку 0° і 30°. Збільшення кута падіння практично не впливає на півширину смуги відбиття.

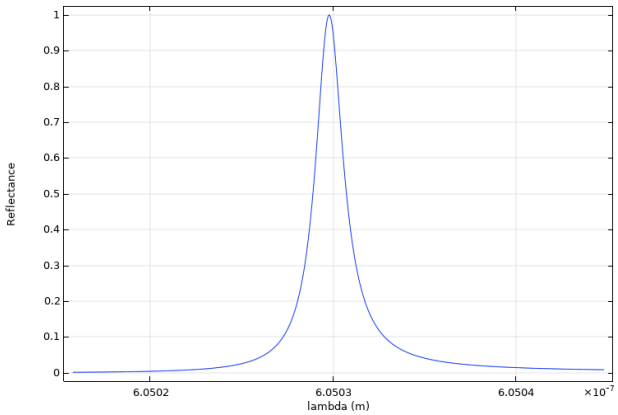


Рис.5.9. Спектральна залежність коефіцієнта відбитя при нульовому падінні світлового пучка на ґратку. Півширина спектра складає 0,0018 нм.

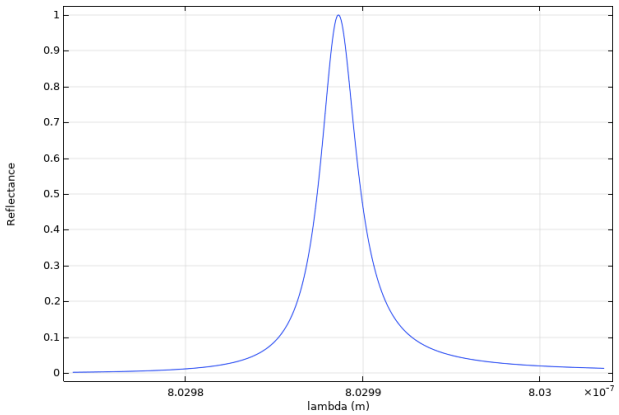


Рис.5.10. Спектральна залежність коефіцієнта відбиття при куті падіння пучка на гратку в досліджуваному середовищі 20,171°, що відповідає куту в повітрі 30°. Півширина спектру складає 0,0025 нм.

Усі оцінки проводилися для одномодового хвилеводу. Збільшення кількості резонансних мод ускладнює інтерпретацію спектру відбиття, особливо якщо кут падіння відрізняється від нульового. Для наведених вище параметрів і забезпечення одномодового режиму роботи хвилеводу, товщина хвилеводної

ґратки на скляній підкладці не повинна перевищувати 2,8 мкм, а при використанні кварцевої підкладки – 1,8 мкм.

Таким чином, об’ємні РХҐ характеризуються дуже вузькими резонансами, що забезпечує високу чутливість елементів до зміни показника заломлення оточуючого середовища і робить їх перспективними для використання у якості сенсорів біологічних і хімічних речовин.

5.2 Методика приготування зразків

5.2.1 Модифікація фотокомпозиту

Для створення резонансних хвилеводних структур було спеціально розроблено новий фотополімерний матеріал на основі суміші двох низькополярних акрилатних мономерів, який містив НЧ REN-X. Метод приготування нанокомпозиту і властивості записаних на ньому граток описано у Розділі 3.

5.2.2 Методи приготування хвилеводних шарів

Як показали теоретичні дослідження, ефективного відбивання у видимому спектральному діапазоні можна досягти для РХҐ із товщиною 1–3 мкм і періодом 350–500 нм.

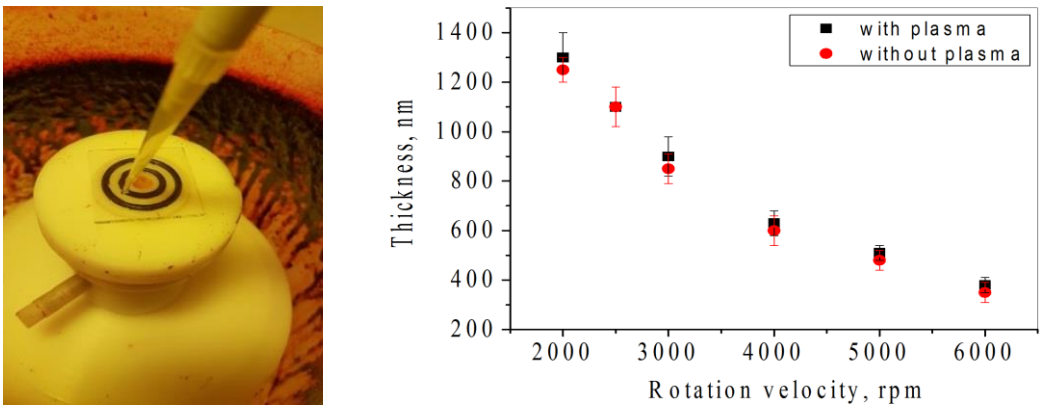
Ми досліджували різні методи формування світлочутливих хвилеводних шарів на основі нанокомпозитів для подальшого голографічного запису. Основними є так званий метод спінкоатингу та вперше запропонований нами метод стискання рідкого шару між підкладками.

Нанесення за допомогою спінкоатера

Зазвичай тонкі полімерні шари готують шляхом нанесення полімерного розчину на підкладку за допомогою спінкоатера з подальшим висушуванням шару за постійної температури і вологості. Хоча цей метод формування шару доволі швидкий, він має певні недоліки – рідкий фотокомпозит має у своєму

складі леткий нейтральний компонент. Під час розкатки шару по підкладці утворюється поверхня великої площі, внаслідок чого нейтральний компонент швидко випаровується. Це призводить до того, що під дією періодичного світлового поля перерозподіл компонентів відбудеться вкрай неефективно, або не відбудеться взагалі.

Ми розробляли технологію виготовлення світлочутливих шарів із фотополімерних нанокомпозитів з НЧ REN-X. У цьому випадку хвилеводні світлочутливі шари утворюються безпосередньо із сумішей мономери-НЧ із низькою в'язкістю. Полімерна ґратка-хвилевод утворюється під час опромінення шару інтерференційним полем. Технологія виготовлення «рідких» хвилеводів повинна забезпечувати керовану та відтворювану товщину шарів, високу однорідність товщини та збереження світлочутливості шару. Метод нанесення шару за допомогою спінкоатера ілюструється на рис. 5.11а,б.



(а) (б)

Рис. 5.11. Платформа центрифуги із закріпленим зразком (а). Залежність товщини полімерної плівки від швидкості обертання платформи (б).

Метод дозволяє одержувати шари товщиною 300–1300 нм. Шорсткість поверхні складає ±(4–5) нм. Недоліки методу – необхідність проводити голографічний запис в атмосфері аргону, оскільки кисень повітря інгібує процес радикальної полімеризації. Нанесення додаткової підкладки на сформований шар для захисту від кисню не забезпечує необхідної для утворення хвилеводу паралельності шару.

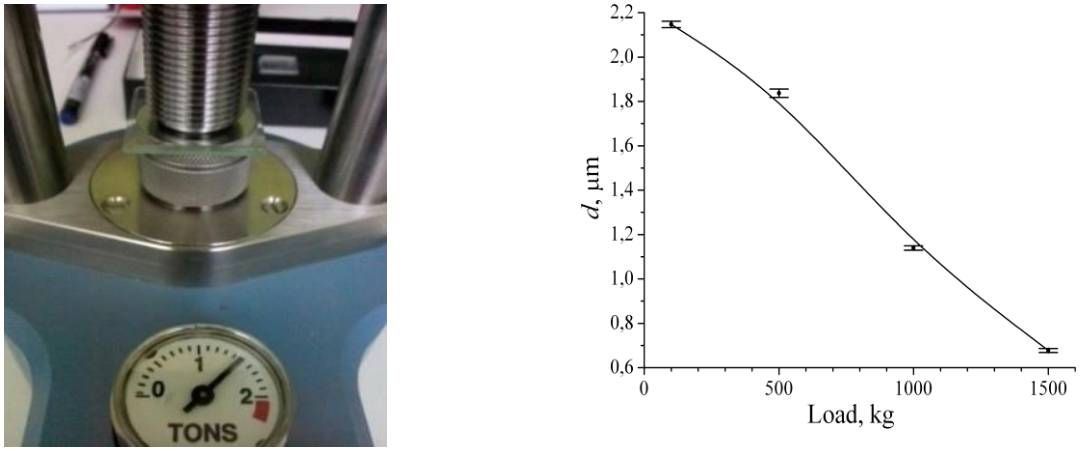
Формування тонкого шару методом стиснення

Щоб подолати недоліки попереднього методу, нами вперше був розроблений метод стиснення. Він має ряд переваг:

- формування шару відбувається вже між підкладками, що запобігає випаровуванню нейтральної компоненти;
- товщина шару легко контролюється прикладеним навантаженням;
- виготовлені шари мають хорошу відтворюваність товщини і гарну якість поверхні;
- можна використовувати преси як гідравлічні, так і магнітні. Один із магнітних пресів був виготовлений нами на початковому етапі робіт у цій тематиці.

Для реалізації методу дозована крапля світлочутливого нанокомпозиту наноситься на скляну підкладку і зверху накривається другою підкладкою, обробленою антиадгезійним покриттям, що забезпечує легке видалення підкладки після запису ґратки без руйнування її поверхні.

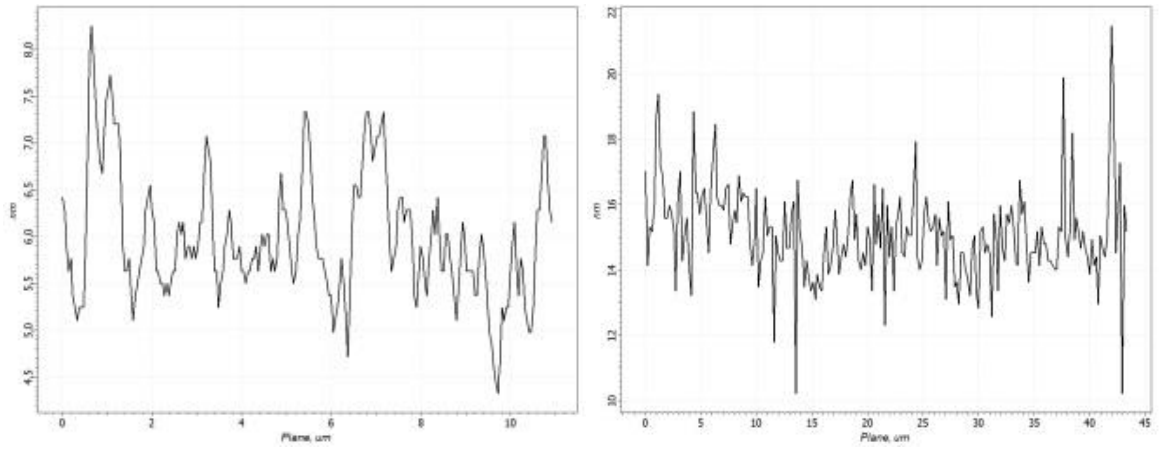
Метод дає можливість формуванти шари товщиною 0,7–2,1 мкм із достатньо хорошою відтворюваністю та однорідністю товщини, а також з високою якістю поверхні. Підкладки не руйнуються, а також відсутній клин на поверхні 1 см × 1 см (рис. 5.12). У даному випадку голографічний запис можна проводити на повітрі.



(а) (б)

Рис. 5.12. Фоточутливий шар нанокомпозиту між скляними підкладкамипід пресом (а). Залежність товщини полімерної плівки від навантаження (б).

Після полімеризації шару і видалення підкладки шорсткість поверхні складає ±(1–2) нм, що у декілька разів менше, ніж при нанесенні хвилеводного шару за допомогою спінкоатера (рис. 5.13).



а) б)

Рис. 5.13. Профілі поверхні полімерної плівки, полімеризованої між двома скляними підкладками (значення по осі Y 4,5–8,0 нм) (а) та з відкритою поверхнею на підкладці, обробленій плазмою (значення по осі Y 10,0–20,0 нм) (б); зона сканування: 10 мм × 10 мм.

5.3 Дослідження резонансних властивостей хвилеводних ґраток

Досліджено резонансні властивості двох хвилеводних структур, сформованих на скляних підкладках. Перший зразок (S1) мав такі параметри: n_s = 1,5151, n_g = 1,5255, d = 1,3 мкм, Λ = 399 нм, n_1 = 0,017. Другий зразок (S2) відрізнявся від першого лише товщиною (d = 1,7 мкм) та значенням n_1 = 0,015. Період РХС був обраний таким чином, щоб спостерігалися резонансні піки в діапазоні 500–750 нм. Враховуючи теоретичні розрахунки розподілу поля у підкладці і досліджуваному середовищі, ми виготовили дві серії РХҐ для дослідження як датчика показника заломлення (Λ = 399 нм), так і підсилювача ближнього поля (Λ = 420 нм). Для виготовлення датчика були використані скляні підкладки N-BK7 із ПЗ, n_D = 1,51509 @ λ = 632,8 нм. Для виготовлення

підсилювача було використане скло BOROFLOAT® 33 з n_D = 1,47133 @ λ = 600 нм (Schott). Розмір підкладок становив 15 мм × 25 мм, товщина – 1,1 мм.

При падінні поліхроматичного випромінювання на РХҐ для певних довжин хвиль задовольняються умови резонансу. Для них у спектрі відбиття будуть спостерігатися резонансні максимуми. Умови експерименту були обрані з урахуванням теоретично розрахованих спектральних характеристик РХҐ. Розраховані значення резонансних довжин хвиль для зразків S1 і S2 зібрані у таблиці 5.1. Розрахунки виконано для двох кутів падіння плоскої хвилі з поляризацією ТЕ. При нормальному падінні у спектрі дзеркального відбиття має спостерігатися один пік із резонансною довжиною хвилі λ_{res} і півшириною $\Delta\lambda_{res}$. Зі збільшенням кута падіння у спектрі будуть спостерігатися два піки, зміщені від нульового резонансу в бік коротких λ_{res1} і довгих λ_{res2} довжин хвиль із відповідними напівширинами $\Delta\lambda_{res1}$ і $\Delta\lambda_{res2}$.

Також згідно із розрахунками при зміні поляризації падаючих хвиль з ТЕ на ТМ відбувається незначний зсув резонансної довжини хвилі та зменшення напівширини резонансного піку на два порядки. Наприклад, для зразка S1 при θ = 0°, λ_{res} = 605,486 нм і $\Delta\lambda_{res} = 3{,}5\times10^{-5}$ нм.

Як видно із розрахунків, $\Delta\lambda_{res}$ має дуже мале значення, для реєстрації якого потрібне спектральне обладнання із високою роздільною здатністю. Зазвичай розрахунки проводять для нескінченної ґратки і нескінченної плоскої хвилі. Очікується, що зменшення діаметра світлового пучка, як і його розбіжності призведе до розширення резонансного піку.

Таблиця 5.1

Розраховані параметри резонансів для РХҐ.

Зразки	**θ = 0°, ТЕ**		**θ = 10°, ТЕ**			
	λ_{res}, нм	$\Delta\lambda_{res}$, нм	λ_{res1}, нм	$\Delta\lambda_{res1}$, нм	λ_{res2}, нм	$\Delta\lambda_{res2}$, нм
S1	605,473	0,003	536,559	0,002	674,459	0,002
S2	606,300	0,002	537,330	0,009	675,308	0,001

Експериментальні вимірювання спектрів відбиття проводилися при падінні плоскої ТЕ поляризованої хвилі на ґратку під кутами близько 0° і 10°. Діаметр пучка становив 7 мм. Схема експерименту детально описана у Розділі 2. Отриманий спектр відбиття для зразка S1 наведено на рис. 5.14. Положення піків при λ_{res} = 602,90 нм і 607,49 нм збігається з теоретично прогнозованими для θ = 0,25°.

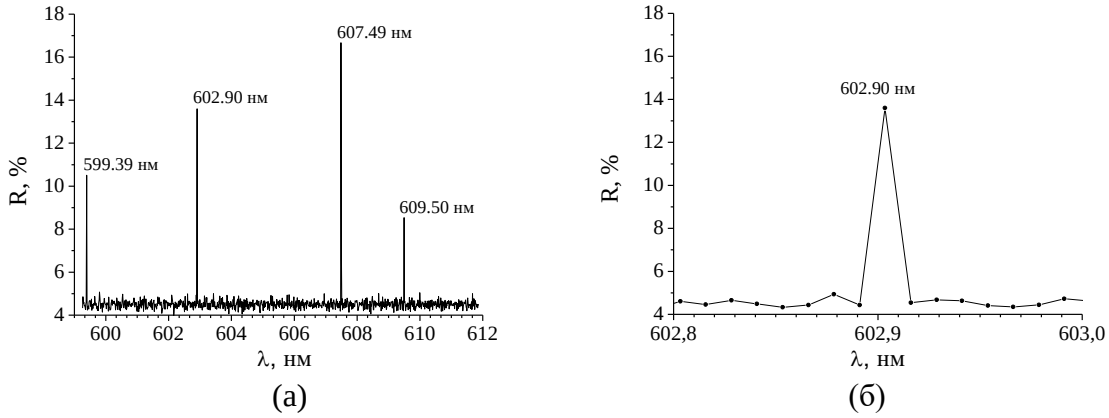


Рис. 5.14. Спектр відбиття отриманий для кута падіння 0,25°(а); ділянка спектру поблизу короткохвильової смуги (б).

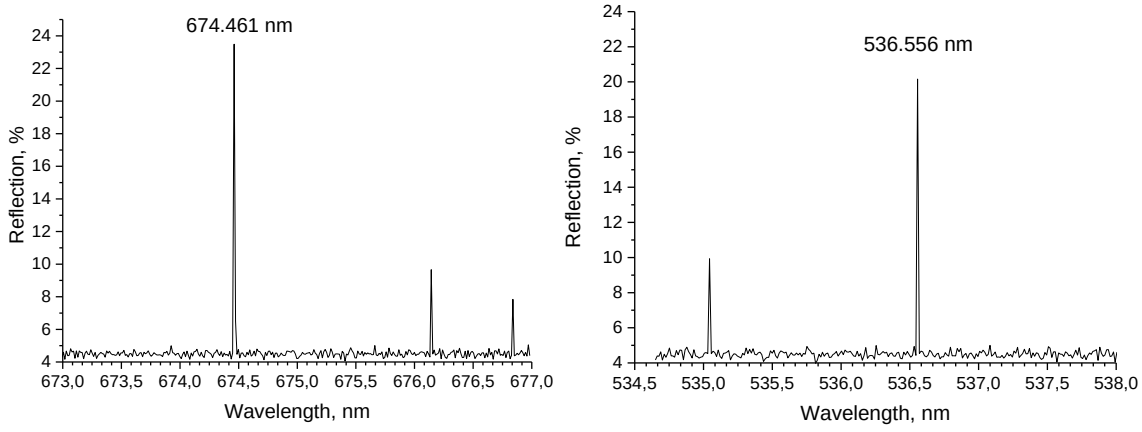
Ділянка спектру поблизу короткохвильової смуги відбиття винесена на рис. 5.15б. Видно, що півширина смуги відбиття відповідає розміру одного пікселя спектральної камери. Таким чином, $\Delta\lambda_{res}$ становить ≤0,012 нм і обмежується роздільною здатністю спектрального обладнання.

Коефіцієнти відбиття R короткохвильової і довгохвильової смуг становили 14% і 17% відповідно. Френелівське відбиття на межі розділу повітря/ґратка становить приблизно 4,8%, що відповідає розрахунковим даним для середовища з показником заломлення 1,525 (середній показник заломлення ґратки). Ми отримали нижчі значення коефіцієнтів відбиття, ніж прогнозовані теоретично (близько 98%). Спостережуване зниження пікової інтенсивності може бути результатом як обмеження діаметра світлового пучка, так

і усереднення інтенсивності по спектральному діапазону, що відповідає одному пікселю.

Також окрім основних вищезазначених піків спостерігаються ще два додаткові піки при λ = 599,39 нм і 609,50 нм, їх природа наразі невідома. Можливо, вони виникають внаслідок резонансу хвиль дифрагованих у вищі порядки. Однак це питання потребує подальшого вивчення.

Резонансні спектральні лінії, що спостерігаються при θ = 10° (674,46 нм і 536,56 нм), добре узгоджуються з теоретичними розрахунками; спектральна напівширина обидвох смуг ≤0,012 нм. Відповідні коефіцієнти відбиття становили 23% і 20% (рис. 5.15). Збільшення коефіцієнтів відбиття може бути пов’язано зі збільшенням реальної напівширини смуги відбиття, але яка все ще не може бути детектована нашим спектральним обладнанням. Окрім того, у хвилеводних структурах на основі рельєфних тонких ґраток також існує тенденція до збільшення інтенсивності піків відбиття зі збільшенням кута падіння.



а) б)

Рис. 5.15. Довгохвильові (а) і короткохвильові (б) резонансні смуги у спектрі відбиття від РХҐ при падінні світлової хвилі під кутом 10°.

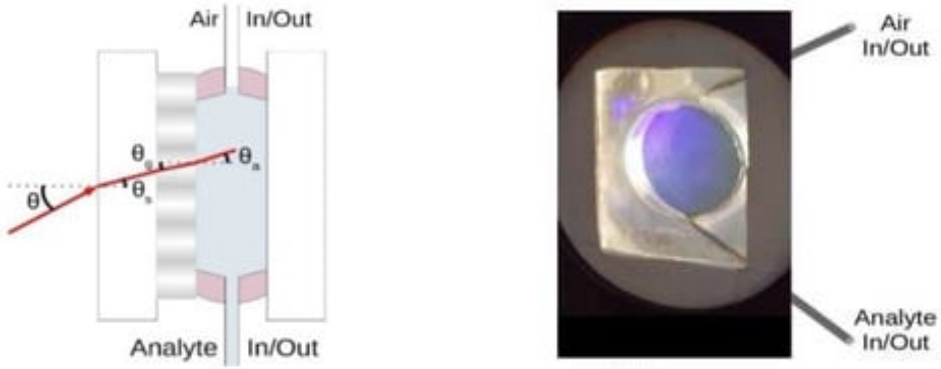
Аналогічний характер спектрів відбиття властивий і для зразка S2. Експериментальні значення резонансних довжин хвиль збігаються з

розрахованими теоретично. Напівширина резонансних смуг також не перевищувала 0,012 нм. Відмінність була у збільшенні коефіцієнтів відбиття на (5–7)%, що можна пояснити збільшенням значення $n_1 d$ і, відповідно, дифракційної ефективності ґратки.

Визначена для різних резонансів добротність (або Q-фактор) досліджуваних РХҐ ($Q = \lambda_{res} / \Delta\lambda_{res}$) змінюється у діапазоні 50456–56205. Таким чином, хвилеводні структури, виготовлені в фотополімерному нанокомпозиті, характеризуються Q-фактором вищим 50000, що співмірно із добротністю для рельєфних ґраток-хвилеводів.

5.4 Апробація РХГ в якості сенсора показника заломлення

Ми дослідили можливість використання РХГ в якості сенсора показника заломлення. Для цього була виготовлена кювета. Однією із сторін кювети була скляна підкладка із нанесеною голографічною ґраткою, іншою стороною слугувала чиста скляна підкладка. Між підкладками розміщувалася силіконова прокладка товщиною 3 мм. Ввід рідини і вивід повітря відбувався за допомогою голок, які пронизували прокладку. На рис. 5.16 наведено як схематичне зображення кювети із ходом променів, так і її вигляд.



а) б)

Рис. 5.16. Конструкція кювети шляхи поширення променя (а), та фото кювети (б). Стандартний метод: θ постійний, $\theta_{ан}$ змінюється для різних аналітів.

Основними характеристиками датчика ПЗ є спектральна чутливість S: $S = \Delta\lambda/\Delta n$, показник ефективності FoM: $FoM = S/\lambda_{FWHM}$, і мінімальна детектована

зміна ПЗ (або ліміт детектування Δn_{min}): $\Delta n_{min} = \Delta\lambda/S$, де $\Delta\lambda$ – мінімальне детектоване спектральне зміщення резонансної смуги, Δn – зміна показника заломлення середовища, λ_{FWHM} – ширина резонансної смуги на половині максимуму. Таким чином, межа детектування визначається будовою сенсора, ПЗ ґратки-хвилеводу, її товщиною, періодом і амплітудою модуляції ПЗ.

Для досліджуваної геометрії сенсора отримано такі характеристики: S = 122 нм/RIU, FoM ≈ 10167 RIU^{-1} та $\Delta n_{min} \approx 1\times10^{-4}$ RIU. Слід зазначити, що таке значення Δn_{min} обмежується характеристиками використаної системи реєстрації. Теоретичні оцінки показують, що межа детектування зміни показника заломлення може бути приблизно на порядок меншою. Запропонований метод є зручним для визначення показника заломлення розчинів із низькою концентрацією аналіту.

Порівняно із сенсорами подібного типу, досліджувані хвилеводні структури на основі нанокомпозиту характеризуються нижчою чутливістю, проте, завдяки малій ширині резонансної смуги, їх FoM наближається до вказаних вище значень. Теоретична межа детектування складає 10^{-5} RIU.

Варто наголосити, що при виготовленні резонансних хвилеводних структур не було ціллю виготовити сенсор для прикладних застосувань. Головним завданням було встановити принципову можливість використання голографічних РХС на основі нанокомпозитів для сенсорних задач.

Датчики ПЗ на основі нанокомпозитів мають потенціал для подальших покращень їх чутливості. Згідно з теоретичними оцінками, чутливість сенсора може бути суттєво покращена одночасно зі зменшенням ПЗ підкладки і з застосуванням шару із високим ПЗ на поверхні ґратки, наприклад, шару графену або TiO_2. Також можна зменшити межу детектування, використовуючи ТМ поляризовану світлову хвилю для вимірювань, для якої резонансна напівширина на два порядки менша, ніж для ТЕ поляризованої хвилі. Більш того, чутливість може бути підвищена завдяки збільшенню амплітуди модуляції ПЗ ґратки шляхом використання неорганічних наночастинок із вищим ПЗ, або НЧ шляхетних металів. Покращення кутової і спектральної роздільної здатності

обладнання також необхідне для повної реалізації можливостей такого сенсора. Описані завдання є предметом подальших досліджень.

5.5 Використання РХҐ як підсилювальних підкладок для спектроскопії комбінаційного розсіювання

Одним із перспективних напрямів практичного застосування РХҐ є їх використання як підсилювальних підкладок для спектроскопії комбінаційного розсіювання (SERS), оскільки за резонансних умов поблизу поверхні ґратки формується локальне підсилене електромагнітне поле, здатне збільшувати інтенсивність сигналу від адсорбованих молекул.

Для експериментальної перевірки можливості такого застосування РХҐ були використані спеціально виготовлені РХҐ. На підставі теоретичних розрахунків, для підсилюючих елементів було виготовлено РХҐ із періодом 420 нм на підкладці зі скла BOROFLOAT® 33, ПЗ якого становить n_D = 1,47133 @ λ = 600 нм. Підкладки мали розмір 15 мм×25 мм і товщину 1,1 мм. Такі елементи забезпечують максимальне підсилення на довжині хвилі 633 нм лазера, який використовувався для дослідження спектрів комбінаційного розсіювання.

Як модельну речовину для оцінювання ефективності підсилення було використано тимін, який широко застосовується під час тестування підсилювальних підкладок для спектроскопії комбінаційного розсіювання [181]. В експерименті використовували комерційно доступний тимін (Sigma Aldrich). Експериментальні результати охоплювали порівняння сигналів, отриманих для фотополімерної плівки та РХҐ.

Було досліджено, як концентрація модельної речовини впливає на ефективність підсилення сигналу комбінаційного розсіювання. З цією метою було виконано серію порівняльних вимірювань для розчинів тиміну різної концентрації за однакових умов реєстрації спектрів.

Проведені експериментальні дослідження показали, що розроблені РХҐ забезпечують підсилення сигналу комбінаційного розсіювання в усьому

дослідженому діапазоні концентрацій. При концентрації 10^{-4} мг/мл сигнал на фотополімерній плівці практично не реєструвався, тоді як використання РХҐ забезпечувало можливість його впевненого виявлення. Це свідчить про перспективність застосування розроблених структур для аналізу речовин у малих концентраціях.

5.6 Висновки до розділу

Експериментально показано що РХҐ на основі об’ємних ґраток, записаних на фотополімерному нанокомпозиті, характеризуються наявністю резонансних піків у спектрах відбиття. Спектральне положення резонансів залежить від кута падіння випромінювання на структуру. Якщо, кут падіння відрізняється від 0°, у спектрі спостерігаються два піки, зміщені у короткохвильову та довгохвильову області спектра відносно резонансної довжини хвилі, яка відповідає нормальному падінню світлової хвилі на гратку

РХҐ на основі об'ємних граток характеризуються надзвичайно вузькими резонансними піками у спектрах відбиття. Коефіцієнт відбиття R досягає значення 23%. Спектральна півширина резонансного піку не перевищує 0,012 нм і обмежена роздільною здатністю наявного спектрального обладнання. Коефіцієнт добротності РХҐ, визначений за результатами експериментальних вимірювань, перевищує 50000.

Застосування РХҐ у якості сенсора дало такі характеристики: чутливість S = 122 нм/RIU, показник ефективності FoM ≈ 10167 RIU^{-1} та мінімальну детектовану зміну показника заломлення $\Delta n_{min} \approx 1\times10^{-4}$ RIU. Слід зазначити, що нанокомпозитні сенсори ПЗ мають потенціал для подальшого покращення чутливості. Згідно з теоретичними оцінками, чутливість сенсора можна істотно підвищити як шляхом зменшення ПЗ підкладки, так і шляхом нанесення на поверхню ґратки шару з високим ПЗ, наприклад, графену або TiO_2. Це є предметом майбутніх досліджень.

Застосування РХҐ у якості підсилюючої SERS підкладки показало, що їх використання призводить до значного посилення сигналу адсорбованої молекули, яке для досліджених умов досягає $2{,}6\times10^2$ разів. Було виявлено, що ступінь цього ефекту посилення сильно корелює з концентрацією аналіту, при цьому оптимальне посилення досягається при нижчих концентраціях досліджуваної речовини.

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 = 0,02 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 Δn 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.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ЦИТУВАННЯ

1. Tomlinson, W. J., Chandross, E. A., Weber, H. P., & Aumiller, G. D. (1976). Multicomponent photopolymer systems for volume phase holograms and grating devices. *Applied Optics*, *15*(2), 534-541.
2. Smirnova, T. N. (1998, September). Thermodynamical and structural aspects of holographic recording in photopolymers. In *International Conference on Optical Holography and its Applications* (Vol. 3486, pp. 93-103). SPIE.
3. Smirnova, T. N. (1999, January). Photopolymers for holography: interconnection between holographic characteristics and parameters of physical-chemical processes causing recording. In *ICONO'98: Nonlinear Optical Phenomena and Coherent Optics in Information Technologies* (Vol. 3733, pp. 364-373). SPIE.
4. Smirnova, T., Sakhno, O., & Lozenko, S. (2004). The effect of structural-kinetic features of hologram formation on holographic properties of photopolymers. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, *7*(3).
5. Sutherland, R. L., Natarajan, L. V., Tondiglia, V. P., & Bunning, T. J. (1993). Bragg gratings in an acrylate polymer consisting of periodic polymer-dispersed liquid-crystal planes. *Chemistry of Materials*, *5*(10), 1533-1538.
6. Vaia, R. A., Dennis, C. L., Natarajan, L. V., Tondiglia, V. P., Tomlin, D. W., & Bunning, T. J. (2001). One-step, micrometer-scale organization of nano-and mesoparticles using holographic photopolymerization: a generic technique. *Advanced Materials*, *13*(20), 1570-1574.
7. Suzuki, N., Tomita, Y., & Kojima, T. (2002). Holographic recording in TiO_2 nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymer films. *Applied physics letters*, *81*(22), 4121-4123.
8. Suzuki, N., Tomita, Y., Ohmori, K., Hidaka, M., & Chikama, K. (2006). Highly transparent ZrO_2 nanoparticle-dispersed acrylate photopolymers for volume holographic recording. *Optics express*, *14*(26), 12712-12719.

9. Smirnova, T. N., Sakhno, O. V., Bezrodnyj, V. I., & Stumpe, J. (2005). Nonlinear diffraction in gratings based on polymer–dispersed TiO_2 nanoparticles. *Applied Physics B*, *80*(8), 947-951.
10. Sakhno, O. V., Goldenberg, L. M., Stumpe, J., & Smirnova, T. N. (2007). Surface modified ZrO_2 and TiO_2 nanoparticles embedded in organic photopolymers for highly effective and UV-stable volume holograms. *Nanotechnology*, *18*(10), 105704.
11. Sakhno, O. V., Smirnova, T. N., Goldenberg, L. M., & Stumpe, J. (2008). Holographic patterning of luminescent photopolymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: C*, *28*(1), 28-35.
12. Goldenberg, L. M., Sakhno, O. V., Smirnova, T. N., Helliwell, P., Chechik, V., & Stumpe, J. (2008). Holographic composites with gold nanoparticles: nanoparticles promote polymer segregation. *Chemistry of Materials*, *20*(14), 4619-4627.
13. Tomita, Y., Hata, E., Momose, K., Takayama, S., Liu, X., Chikama, K., ... & Fally, M. (2016). Photopolymerizable nanocomposite photonic materials and their holographic applications in light and neutron optics. *Journal of Modern Optics*, *63*(sup3), S1-S31.
14. Mikhailov, V., Wurtz, G. A., Elliott, J., Bayvel, P., & Zayats, A. V. (2007). Dispersing light with surface plasmon polaritonic crystals. *Physical review letters*, *99*(8), 083901.
15. Ditlbacher, H.; Krenn, J.R.; Schider, G.; Leitner, A.; Aussenegg, F.R. Two-dimensional optics with surface plasmon polaritons. Appl. Phys. Lett. **2002**, 81, 1762–1764.
16. Stehr, J.; Crewett, J.; Schindler, F.; Sperling, R.; von Plessen, G.; Lemmer, U.; Lupton, J.; Klar, T.; Feldmann, J.; Holleitner, A.; et al. A low threshold polymer laser based on metallic nanoparticle gratings. Adv. Mater. **2003**, 15, 1726–1729.
17. Fukushima, M., Yanagi, H., Hayashi, S., Suganuma, N., & Taniguchi, Y. (2005). Distributed feedback lasing from dye-doped glass films using photopatterned gold nanoparticles. *Journal of applied physics*, *97*(10).

18. Nair, R.V.; Vijaya, R. Photonic crystal sensors: An overview. Prog. Quantum Electron. **2010**, 34, 89–134.
19. Puiu, M.; Bala, C. SPR and SPR imaging: Recent trends in developing nanodevices for detection and real-time monitoring of biomolecular events. Sensors **2016**, 16, 870.
20. Homola, J. Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species. Chem. Rev. **2008**, 108, 462–493.
21. Hanisch, C.; Kulkarni, A.; Zaporojtchenko, V.; Faupel, F. Polymer-metal nanocomposites with 2-dimensional Au nanoparticle arrays for sensoric applications. J. Phys. Conf. Ser. **2008**, 100, 052043.
22. Yoon, K.H.; Shuler, M.L.; Kim, S.J. Design optimization of nano-grating surface plasmon resonance sensors. Opt. Express **2006**, 14, 4842–4849.
23. Li, C., Cao, L., Li, J., He, Q., Jin, G., Zhang, S., & Zhang, F. (2013). Improvement of volume holographic performance by plasmon-induced holographic absorption grating. *Applied Physics Letters*, *102*(6).
24. Li, C., Cao, L., He, Q., & Jin, G. (2014). Holographic kinetics for mixed volume gratings in gold nanoparticles doped photopolymer. *Optics Express*, *22*(5), 5017-5028.
25. Xue, X., Hai, F., Gao, L., He, F., Li, C., Li, Y., & Huang, M. (2013). Effect of nanoparticle diameter on the holographic properties of gold nanoparticle dispersed acrylate photopolymer films. *Optik*, *124*(24), 6987-6990.
26. Smirnova, T. N., Kokhtych, L. M., Kutsenko, A. S., Sakhno, O. V., & Stumpe, J. (2009). The fabrication of periodic polymer/silver nanoparticle structures: in situ reduction of silver nanoparticles from precursor spatially distributed in polymer using holographic exposure. *Nanotechnology*, *20*(40), 405301.
27. Fally, M.; Klepp, J.; Tomita, Y.; Nakamura, T.; Pruner, C.; Ellabban, M.A.; Rupp, R.A.; Bichler, M.; Drevenšek-Olenik, I.; Kohlbrecher, J.; et al. Neutron Optical Beam Splitter from Holographically Structured Nanoparticle-Polymer Composites. Phys. Rev. Lett. **2010**, 105, 123904.

28. Luo, W., Ni, M., Zhou, X., Peng, H., & Xie, X. (2020). Holographic polymer nanocomposites with both high diffraction efficiency and bright upconversion emission by incorporating liquid crystals and core-shell structured upconversion nanoparticles. *Composites Part B: Engineering*, *199*, 108290.

29. Narita, A., Oshima, J., Iso, Y., Hasegawa, S., & Tomita, Y. (2021). Red-sensitive organic nanoparticle-polymer composite materials for volume holographic gratings with large refractive index modulation amplitudes. *Optical Materials Express*, *11*(3), 614-628.

30. Irfan, M., Martin, S., Obeidi, M. A., Miller, S., Kuster, F., Brabazon, D., & Naydenova, I. (2022). A magnetic nanoparticle-doped photopolymer for holographic recording. *Polymers*, *14*(9), 1858.

31. Nazarova, D., Nedelchev, L., Berberova-Buhova, N., & Mateev, G. (2023). Nanocomposite photoanisotropic materials for applications in polarization holography and photonics. *Nanomaterials*, *13*(22), 2946.

32. Murray, M., Naydenova, I., & Martin, S. (2023). Review of recent advances in photosensitive polymer materials and requirements for transmission diffractive optical elements for LED light sources. *Optical Materials Express*, *13*(12), 3481-3501.

33. Alfaro, E., Lloret, T., Vilardy, J. M., Bastidas, M., Morales-Vidal, M., & Pascual, I. (2024). Photopolymer holographic lenses for solar energy applications: A review. *Polymers*, *16*(6), 732.

34. Tayyab, M., Zizhe, L., Rauf, S., Xu, Z., Sagar, R. U. R., Faiz, F., Tayyab, Z., Rehman, R. U., Imran, M, Waheed, A., Javed, R., Surulinathan, A., Zafar, Z., Fu, X. Z. & Luo, J. L. (2025). Advanced fabrication techniques for polymer–metal nanocomposite films: state-of-the-art innovations in energy and electronic applications. *Chemical Science*, *16*(8), 3362-3407.

35. Sirvent-Verdú, J. J., García-Vázquez, J. C., Bravo, J. C., Ferrández, J., Neipp, C., Gallego, S., & Beléndez, A. (2025). Characterization and optimization of the low-toxicity nanocomposite photopolymer Biophotopol for holographic couplers. *Optics & Laser Technology*, *192*, 113946.

36. Zhuo, X., Zhang, K., Bibi, N., Lu, X., Li, J., Long, Y., & Yang, S. (2026). Smart Optical Nanocomposites Enabled by Refractive Index Engineering. *Advanced Nanocomposites*.
37. National Center for Biotechnology Information. *Acrylate*. PubChem. URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acrylate (дата звернення: 18.05.2026).
38. Elsevier. *Monomer*. ScienceDirect Topics. URL: https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/monomer (дата звернення: 18.05.2026).
39. National Center for Biotechnology Information. *Triethylene glycol dimethacrylate*. PubChem. URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Triethylene-glycol-dimethacrylate (дата звернення: 18.05.2026).
40. ChemicalBook. *2-Phenoxyethyl acrylate*. URL: https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8485829_EN.htm (дата звернення: 18.05.2026).
41. ChemicalBook. *2-Carboxyethyl acrylate*. URL: https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB6158789_EN.htm (дата звернення: 18.05.2026).
42. Huang Y., Chen Q., Wu W., Peng H., Ji Q., Li Y., Cao J., Ye F., Li C., Ai P. Investigation on the preparation of a highly water-resistant emulsion coating for paper-based packaging materials. Journal of Coatings Technology and Research. – 2025. – Vol. 22, № 12. – DOI: 10.1007/s11998-024-01040-0.
43. Wikimedia Foundation. *Bisphenol A*. Wikipedia. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Bisphenol_A (дата звернення: 18.05.2026.
44. ChemicalBook. *Bisphenol A glycerolate dimethacrylate*. URL: https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8382708_EN.htm (дата звернення: 18.05.2026).

45. National Center for Biotechnology Information. *Pentaerythritol triacrylate*. PubChem. URL: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Pentaerythritol-triacrylate (дата звернення: 18.05.2026).
46. Arkema. *Sartomer® SR444*. URL: https://americas.sartomer.arkema.com/en/product-finders/product/f/sartomer_MonomerAcrylates_US/p/sr444/ (дата звернення: 18.05.2026).
47. Stansbury, J. W., & Idacavage, M. J. (2016). 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities. Dental materials, 32(1), 54-64.
48. Camara, F., Caillol, S., & Boutevin, B. (2014). Free radical polymerization study of glycerin carbonate methacrylate for the synthesis of cyclic carbonate functionalized polymers. European polymer journal, 61, 133-144.
49. Stansbury, J. W. (2012). Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions. Dental Materials, 28(1), 13-22.
50. R.J. Collier, C.B. Burckhardt, L.H. Lin. Optical Holography (Academic Press, 1971).
51. Hariharan, P. (1996). Optical Holography: Principles, Techniques, and Applications. Cambridge University Press.
52. T.J. Suleski, D.C. O'Shea Gray-scale masks for diffractive-optics fabrication: I. Commercial slide imagers, Appl. Opt. 34, 7507-7517 (1995)
53. Campbell, M., Sharp, D., Harrison, M. et al. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography. Nature 404, 53–56 (2000). https://doi.org/10.1038/35003523
54. Sheridan, J.T.; Lawrence, J.R. Nonlocal-response diffusion model of holographic recording in photopolymer. J. Opt. Soc. Am. A **2000**, 17, 1108–1114.

55. Kelly, J. V., O'Neill, F. T., Sheridan, J. T., Neipp, C., Gallego, S., & Ortuno, M. (2005). Holographic photopolymer materials: nonlocal polymerization-driven diffusion under nonideal kinetic conditions. *Journal of the Optical Society of America B, 22*(2), 407-416.
56. S. Behera, J. Joseph. Design and realization of functional metamaterial basis structures through optical phase manipulation based interference lithography. J. Opt. 19, 104079 (2017).
57. Boguslawski M., Rose P., Denz C. Increasing the structural variety of discrete nondiffracting wave fields // Phys. Rev. A. — 2011. — Vol. 84. — P. 013832.
58. Lu, C. and Lipson, R.H. (2010), Interference lithography: a powerful tool for fabricating periodic structures. Laser & Photon. Rev., 4: 568-580. https://doi.org/10.1002/lpor.200810061
59. L. Yuan, P. Herman, Laser Scanning Holographic Lithography for Flexible 3D Fabrication of Multi-Scale Integrated Nano-structures and Optical Biosensors. Sci Rep 6, 22294 (2016). https://doi.org/10.1038/srep22294
60. Garland SP, Murphy TM Jr, Pan T. Print-to-Pattern Dry Film Photoresist Lithography. J Micromech Microeng. 2014 May 1;24(5):057002. doi: 10.1088/0960-1317/24/5/057002.
61. Thomas J. Suleski and Donald C. O'Shea, "Gray-scale masks for diffractive-optics fabrication: I. Commercial slide imagers," Appl. Opt. 34, 7507-7517 (1995)
62. Boyd, R. W. (2020). Nonlinear Optics 4th edn (New York: Academic Press).
63. Sheik-Bahae, M.; Said, A.A.; Wei, T.H.; Hagan, D.J.; Van Stryland, E.W. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. IEEE J. Quantum Electron. **1990**, 26, 760–769.
64. Kreibig, U.; Vollmer, M. Optical Properties of Metal Clusters; Springer Series in Materials Science; Springer: Berlin/Heidelberg, Germnay, 2013.
65. Nicolais, L.; Carotenuto, G. Metal-Polymer Nanocomposites; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2004.

66. Gonella, F.; Mazzoldi, P. Chapter 2—Metal nanocluster composite glasses. In Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology; Nalwa, H.S., Ed.; Academic Press: Burlington, ON, Canada, 2000; pp. 81–158.
67. Shalaev, V.; Kawata, S. (Eds.) Nanophotonics with Surface Plasmons; Advances in Nano-Optics and Nano-Photonics; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2007.
68. 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. J. Phys. Chem. **2003**, 107, 668–677.
69. Inouye, H.; Tanaka, K.; Tanahashi, I.; Hattori, T.; Nakatsuka, H. Ultrafast optical switching in a silver nanoparticle system. Jpn. J. Appl. Phys. **2000**, 39, 5132–5133.
70. Porel, S.; Venkatram, N.; Rao, D.N.; Radhakrishnan, T.P. Optical power limiting in the femtosecond regime by silver nanoparticle-embedded polymer film. J. Appl. Phys. **2007**, 102, 033107.
71. Qu, S.; Gao, Y.; Jiang, X.; Zeng, H.; Song, Y.; Qiu, J.; Zhu, C.; Hirao, K. Nonlinear absorption and optical limiting in gold-precipitated glasses induced by a femtosecond laser. Opt. Commun. **2003**, 224, 321–327.
72. Zhang, Y.;Wang, Y. Nonlinear optical properties ofmetal nanoparticles: A review. RSC Adv. **2017**, 7, 45129–45144.
73. Vaia, R.A.; Dennis, C.L.; Natarajan, L.V.; Tondiglia, V.P.; Tomlin, D.W.; Bunning, T.J. One-step, micrometer-scale organization of nano- and mesoparticles using holographic photopolymerization: A generic technique. Adv. Mater. **2001**, 13, 1570–1574.
74. Bigot, J.Y.; Halté, V.; Merle, J.C.; Daunois, A. Electron dynamics in metallic nanoparticles. Chem. Phys. **2000**, 251, 181–203.
75. Link, S.; El-Sayed, M.A. Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals. Annu. Rev. Phys. Chem. **2003**, 54, 331–366.

76. Eah, S.K.; Jaeger, H.M.; Scherer, N.F.; Lin, X.M.; Wiederrecht, G.P. Femtosecond transient absorption dynamics of close-packed gold nanocrystal monolayer arrays. Chem. Phys. Lett. **2004**, 386, 390–395.

77. Sönnichsen, C.; Franzl, T.; Wilk, T.; von Plessen, G.; Feldmann, J.; Wilson, O.; Mulvaney, P. Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods. Phys. Rev. Lett. **2002**, 88, 077402.

78. Блонський, І. В. (2009). Фемтооптика плівок та наночастинок благородних металів. *УФЖ*, *5*, 170–202.

79. Hattori, T. (2002). Third-order nonlinearity enhancement in one-dimensional photonic crystal structures. *Japanese journal of applied physics*, *41*(3R), 1349.

80. Liu, S., Switkowski, K., Xu, C., Tian, J., Wang, B., Lu, P., Krolikowski, W. & Sheng, Y. (2019). Nonlinear wavefront shaping with optically induced three-dimensional nonlinear photonic crystals. *Nature Communications*, *10*(1), 3208.

81. Томчук, П. М., Бродин, М., Волков, В., Ляховецький, В. (2013). Оптична кубічна нелінійність наноструктур благородних металів. *Укр. фіз. журн*, *8*(1), 50-69.

82. Rudenko V., Tolochko A., Bugaychuk S., Zhulai D., Klimusheva G., Yaremchuk G., Mirnaya T., Garbovskiy Y. Probing optical nonlinearities of unconventional glass nanocomposites made of ionic liquid crystals and bimetallic nanoparticles // *Nanomaterials*. — 2022. — Vol. 12, No. 6. — P. 924. — DOI: https://doi.org/10.3390/nano12060924

83. Rudenko V., Tolochko A. S., Zhulai D., Klimusheva G. V., Mirnaya T. A., Yaremchuk G. G., Asaula V. N., et al. Nonlinear optical properties of metal alkanoate composites with hybrid core/shell nanoparticles // *Applied Nanoscience*. — 2018. — Vol. 8. — P. 823–829. — DOI: https://doi.org/10.1007/s13204-018-0665-4

84. Wang, S. S., Magnusson, R., Bagby, J. S., & Moharam, M. G. (1990). Guided-mode resonances in planar dielectric-layer diffraction gratings. *Journal of the Optical Society of America A*, *7*(8), 1470-1474.

85. Wang, S. S., & Magnusson, R. J. A. O. (1993). Theory and applications of guided-mode resonance filters. *Applied optics*, *32*(14), 2606-2613.

86. Quaranta, G.; Basset, G.; Martin, O.J.F.; Gallinet, B. Recent Advances in Resonant Waveguide Gratings. Laser Photon Rev. **2018**, 12, 1800017.

87. Cunningham, B., Li, P., Lin, B., & Pepper, J. (2002). Colorimetric resonant reflection as a direct biochemical assay technique. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *81*(2-3), 316-328.

88. Joannopoulos J. D., Meade R. D., Winn J. N. Photonic Crystals: Molding the Flow of Light. 2nd ed. – Princeton: Princeton University Press, 2008. – 286 p.

89. Lee, M., & Fauchet, P. M. (2007). Two-dimensional silicon photonic crystal based biosensing platform for protein detection. *Optics express*, *15*(8), 4530-4535.

90. Zhang, W., Ganesh, N., Mathias, P. C., & Cunningham, B. T. (2008). Enhanced fluorescence on a photonic crystal surface incorporating nanorod structures. *small*, *4*(12), 2199-2203.

91. Chaudhery, V.; George, S.; Lu, M.; Pokhriyal, A.; Cunningham, B.T. Nanostructured Surfaces and Detection Instrumentation for Photonic Crystal Enhanced Fluorescence. Sensors **2013**, 13, 5561–5584.

92. Zhuo, Y.; Cunningham, B.T. Label-Free Biosensor Imaging on Photonic Crystal Surfaces. Sensors **2015**, 15, 21613–21635.

93. Luan, E.; Shoman, H.; Ratner, D.M.; Cheung, K.C.; Chrostowski, L. Silicon Photonic Biosensors Using Label-Free Detection. Sensors **2018**, 18, 3519.

94. Xu, Y.; Bai, P.; Zhou, X.; Akimov, Y.; Png, C.E.; Ang, L.-K.; Knoll, W.; Wu, L. Optical Refractive Index Sensors with Plasmonic and Photonic Structures: Promising and Inconvenient Truth. Adv. Opt. Mater. **2019**, 7, 1801433.

95. Norton, S.M.; Morris, G.M.; Erdogan, T. Experimental investigation of resonant-grating filter lineshapes in comparison with theoretical models. J. Opt. Soc. Am. A **1998**, 15, 464–472.

96. Shin, D.; Tibuleac, S.; Maldonado, T.A.; Magnusson, R. Thin-film optical filters with di_ractive elements and waveguides. Opt. Eng. **1998**, 37, 2634–2646.

97. Lan, G.; Zhang, S.; Zhang, H.; Zhu, Y.; Qing, L.; Li, D.; Nong, J.;Wang,W.; Chen, L.;Wei,W. High-performance refractive index sensor based on guided-mode resonance in all-dielectric nano-silt array. Phys. Lett. A **2019**, 383, 1478–1482.

98. Yetisen, A.K.; Naydenova, I.; da Cruz Vasconcellos, F.; Blyth, J.; Lowe, C.R. Holographic Sensors: Three-Dimensional Analyte-Sensitive Nanostructures and Their Applications. Chem. Rev. **2014**, 114, 10654–10696.

99. Naydenova, I. Chapter 7—Holographic Sensors. In Optical Holography; Blanche, P.-A., Ed.; Elsevier: St. Louis, MO, USA, 2020; pp. 165–190. ISBN 978-0-12-815467-0.

100. Zhou, Y.; Wang, B.; Guo, Z.; Wu, X. Guided Mode Resonance Sensors with Optimized Figure of Merit. Nanomaterials **2019**, 9, 837.

101. Bellucci, S., Bendziak, A., Vernyhor, O., & Fitio, V. M. (2020). Phenomenon of electromagnetic field resonance in metal and dielectric gratings and its possible practical applications. *Condensed Matter*, *5*(3), 49.

102. Sakhno, O.; Yezhov, P.; Hryn, V.; Rudenko, V.; Smirnova, T. Optical and Nonlinear Properties of Photonic Polymer Nanocomposites and Holographic Gratings Modified with Noble Metal Nanoparticles. Polymers **2020**, 12, 480.

103. 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

104. 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

105. Kogelnik, H. Coupled wave theory for thick hologram gratings. Bell Syst. Tech. J. 1969, 48, 2909–2947.

106. 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

107. Smirnova, T., Hryn, V., Klymchuk, D., & Akimov, Y. (2025). Features of Silver Nanoparticle Formation in a Photopolymer Under Uniform Lighting. *Journal of Molecular Structure*, 143847.

108. Smirnova, T. N., Kokhtich, L. M., Sakhno, O. V., & Stumpe, J. (2011). Holographic nanocomposites for recording polymer-nanoparticle periodic structures: I. General approach to choice of components of nanocomposites and their holographic properties. *Optics and spectroscopy*, *110*(1), 129-136.

109. Smirnova, T. N. (1998, September). Thermodynamical and structural aspects of holographic recording in photopolymers. In *International Conference on Optical Holography and its Applications* (Vol. 3486, pp. 93-103). SPIE.

110. Karpov, G. M., Obukhovsky, V. V., Smirnova, T. N., & Lemeshko, V. V. (2000). Spatial transfer of matter as a method of holographic recording in photoformers. *Optics Communications*, *174*(5-6), 391-404.

111. Karpov, G.M.; Obukhovskii, V.V.; Smirnova, T.N.; Sarbaev, T.A. Theory of hologram formation in photopolymer materials with a polymerization diffusive recording mechanism: II. Regularities of the process and criterion of holographic recording efficiency. Opt. Spectrosc. 1997, 82, 131–137.

112. Sakhno, O.V.; Goldenberg, L.M.; Stumpe, J.; Smirnova, T.N. Effective volume holographic structures based on organic–inorganic photopolymer nanocomposites. J. Opt. A Pure Appl. Opt. **2009**, 11, 024013.

113. Sakhno, O.V.; Smirnova, T.N.; Goldenberg, L.M.; Stumpe, J. Holographic patterning of luminescent photopolymer nanocomposites. Mater. Sci. Eng. C **2008**, 28, 28–35.

114. Goldenberg, L.M.; Sakhno, O.V.; Smirnova, T.N.; Helliwell, P.; Chechik, V.; Stumpe, J. Holographic composites with gold nanoparticles: Nanoparticles promote polymer segregation. Chem. Mater. **2008**, 20, 4619–4627.

115. Smirnova, T.N.; Kokhtich, L.M.; Sakhno, O.V.; Stumpe, J. Holographic nanocomposites for recording polymer-nanoparticle periodic structures: II. Mechanism of formation of polymer-nanoparticle bulk periodic structure and effect of parameters of forming field on structure efficiency. Opt. Spectrosc. **2011**, 110, 137–144.

116. Caseri, W. Nanocomposites of polymers and metals or semiconductors: Historical background and opticalproperties. Macromol. Rapid Commun. 2000, 21, 705–722.

117. Smirnova, T.N.; Kokhtych, L.M.; Kutsenko, A.S.; Sakhno, O.V.; Stumpe, J. The fabrication of periodic polymer/silver nanoparticle structures: In situ reduction of silver nanoparticles from precursor spatially distributed in polymer using holographic exposure. Nanotechnology 2009, 20, 405301.

118. Smirnova, T., Sakhno, O., & Lozenko, S. (2004). The effect of structural-kinetic features of hologram formation on holographic properties of photopolymers. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, *7*(3).

119. Abid, J.P.; Wark, A.W.; Brevet, P.F.; Girault, H.H. Preparation of silver nanoparticles in solution from a silver salt by laser irradiation. Chem. Commun. **2002**, 7, 792–793.

120. Boguslawski M., Rose P., Denz C. Increasing the structural variety of discrete nondiffracting wave fields // Phys. Rev. A. — 2011. — Vol. 84. — P. 013832.

121. Durnin J. Exact solutions for nondiffracting beams. I. The scalar theory // J. Opt. Soc. Am. A. — 1987. — Vol. 4, no. 4. — P. 651–654.

122. Luo, D., Sun, X. W., Dai, H. T., Demir, H. V., Yang, H. Z., & Ji, W. (2010). Electrically tunable lasing from a dye-doped two-dimensional hexagonal photonic crystal made of holographic polymer-dispersed liquid crystals. *Applied Physics Letters*, *97*(8).

123. Luo, D., Sun, X. W., Dai, H. T., Demir, H. V., Yang, H. Z., & Ji, W. (2010). Temperature effect on the lasing from a dye-doped two-dimensional hexagonal photonic crystal made of holographic polymer-dispersed liquid crystals. *Journal of Applied Physics*, *108*(1).

124. He, Q., Zaquine, I., Maruani, A., Massenot, S., Chevallier, R., & Frey, R. (2006). Band-edge-induced Bragg diffraction in two-dimensional photonic crystals. *Optics letters*, *31*(9), 1184-1186.

125. Nair, R. V., & Vijaya, R. (2010). Photonic crystal sensors: An overview. *Progress in Quantum Electronics*, *34*(3), 89-134.

126. Endo, T. (2014, August). Polymer-based Two Dimensional Photonic Crystal for Biosensing Application. In *PIERS Proceedings*.

127. Decker, C. (2002). Kinetic study and new applications of UV radiation curing. *Macromolecular Rapid Communications*, *23*(18), 1067-1093.

128. Sarkar, S., Baker, P. J., Chan, E. P., Lin-Gibson, S., & Chiang, M. Y. (2017). Quantifying the sensitivity of the network structure and properties from simultaneous measurements during photopolymerization. *Soft matter*, *13*(21), 3975-3983.

129. Murata, K., Sachin, J., Etori, H., & Anazawa, T. (2002). Photopolymerization-induced phase separation in binary blends of photocurable/linear polymers. *Polymer*, *43*(9), 2845-2859.

130. Ochi, Y., Kawakubo, R., Van-Pham, D. T., Kitamura, Y., Nakanishi, H., Norisuye, T., & Tran-Cong-Miyata, Q. (2015). Phase separation of polymer mixtures induced by light and heat: a comparative study by light scattering. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, *6*(4), 045002.

131. Tran-Cong-Miyata, Q., & Nakanishi, H. (2017). Phase separation of polymer mixtures driven by photochemical reactions: current status and perspectives. *Polymer International*, *66*(2), 213-222.

132. Hirose, A., Shimada, K., Hayashi, C., Nakanishi, H., Norisuye, T., & Tran-Cong-Miyata, Q. (2016). Polymer networks with bicontinuous gradient morphologies resulting from the competition between phase separation and photopolymerization. *Soft matter*, *12*(6), 1820-1829.

133. Lee, K., Corrigan, N., & Boyer, C. (2023). Polymerization induced microphase separation for the fabrication of nanostructured materials. *Angewandte Chemie International Edition*, *62*(44), e202307329.

134. Szczepanski, C. R., & Stansbury, J. W. (2015). Modification of linear prepolymers to tailor heterogeneous network formation through photo-initiated polymerization-induced phase separation. *Polymer*, *70*, 8-18.

135. Flory, P. J. (1953). *Principles of polymer chemistry*. Cornell university press.

136. Huggins, M. L. (1941). Solutions of long chain compounds. *The Journal of chemical physics*, *9*(5), 440-440.

137. Rubinstein, M., & Colby, R. H. (2003). *Polymer physics*. Oxford university press.

138. Smirnova, T. N. (1998, September). Thermodynamical and structural aspects of holographic recording in photopolymers. In *International Conference on Optical Holography and its Applications* (Vol. 3486, pp. 93-103). SPIE.

139. Moskovits, M. (1985). Surface-enhanced spectroscopy. *Reviews of modern physics*, *57*(3), 783.

140. Nie, S., & Emory, S. R. (1997). Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *science*, *275*(5303), 1102-1106.

141. Chen, R., Li, S., Ren, S., Han, D., Qin, K., Jia, X., Zhou, H. & Gao, Z. (2024). Micro−/nanostructures for surface-enhanced Raman spectroscopy: recent advances and perspectives. *Advances in Colloid and Interface Science*, *331*, 103235.

142. Le Ru, E. C., & Auguié, B. (2024). Enhancement factors: A central concept during 50 years of surface-enhanced Raman spectroscopy. *ACS nano*, *18*(14), 9773-9783.

143. Hardy, M., & Goldberg Oppenheimer, P. (2024). ‘When is a hotspot a good nanospot’–review of analytical and hotspot-dominated surface enhanced Raman spectroscopy nanoplatforms. *Nanoscale*, *16*(7), 3293-3323.

144. Kant, K., Beeram, R., Cao, Y., Dos Santos, P. S., González-Cabaleiro, L., García-Lojo, D., ... & Santos, I. P. (2024). Plasmonic nanoparticle sensors: current progress, challenges, and future prospects. *Nanoscale horizons*.

145. Puravankara, V., Manjeri, A., Kim, Y. H., Kitahama, Y., Goda, K., Dwivedi, P. K., & George, S. D. (2024). Surface-enhanced Raman spectroscopy for point-of-care bioanalysis: from lab to field. *Chemical Engineering Journal*, *498*, 155163.

146. Lakowicz, J. R. (2005). Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and plasmon emission. *Analytical biochemistry*, *337*(2), 171-194.

147. Fu, Y., Zhang, J., & Lakowicz, J. R. (2013). Largely enhanced single-molecule fluorescence in plasmonic nanogaps formed by hybrid silver nanostructures. *Langmuir*, *29*(8), 2731-2738.

148. Sakhno, O., Yezhov, P., Hryn, V., Rudenko, V., & Smirnova, T. (2020). Optical and nonlinear properties of photonic polymer nanocomposites and holographic gratings modified with noble metal nanoparticles. *Polymers*, *12*(2), 480.

149. Smirnova, T. N., Rudenko, V. I., & Hryn, V. O. (2017, August). Nonlinear optical properties of polymer nanocomposites with a random and periodic distribution of silver nanoparticles. In *International Conference on Nanotechnology and Nanomaterials* (pp. 333-344). Cham: Springer International Publishing.

150. Inouye, H.; Tanaka, K.; Tanahashi, I.; Hattori, T.; Nakatsuka, H. Ultrafast optical switching in a silver nanoparticle system. Jpn. J. Appl. Phys. **2000**, 39, 5132–5133.

151. Mai, H.H.; Kaydashev, V.E.; Tikhomirov, V.K.; Janssens, E.; Shestakov, M.V.; Meledina, M.; Turner, S.; Van Tendeloo, G.; Moshchalkov, V.V.; Lievens, P. Nonlinear optical properties of Ag nanoclusters and nanoparticles dispersed in a glass host. J. Phys. Chem. C **2014**, 118, 15995–16002.

152. Zhang, Y.;Wang, Y. Nonlinear optical properties of metal nanoparticles: A review. RSC Adv. **2017**, 7, 45129–45144.

153. Nie, W.J.; Zhang, Y.X.; Yu, H.H.; Li, R.; He, R.Y.; Dong, N.N.; Wang, J.; Hübner, R.; Böttger, R.; Zhou, S.Q.; et al. Plasmonic nanoparticles embedded in single crystals synthesized by gold ion implantation for enhanced optical nonlinearity and efficient Q-switched lasing. Nanoscale **2018**, 10, 4228–4236.

154. Podoliak N., Bartczak D., Buchnev O. et al. High optical nonlinearity of nematic liquid crystals doped with gold nanoparticles // The Journal of Physical Chemistry C. — 2012. — Vol. 116, no. 23. — P. 12934–12939.

155. Borshch, A.A.; Brodin, M.S.; Volkov, V.I.; Lyakhovetskii, V.P.; Fedorovich, R.D. Giant nonlinear refraction in gold island films. JETP Lett. **2006**, 84, 214–216.

156. Shahriari E., Yunus W. M., Saion E. Effect of particle size on nonlinear refractive index of au nanoparticle in pva solution // Brazilian Journal of Physics. — 2010. — 06. — Vol. 40. — P. 256–260.

157. Philip R., Chantharasupawong P., Qian H. et al. Evolution of nonlinear optical properties: from gold atomic clusters to plasmonic nanocrystals // Nano Letters. — 2012. — Vol. 12, no. 9. — P. 4661–4667.

158. Hache F., Ricard D., Flytzanis C., Kreibig U. The optical kerr effect in small metal particles and metal colloids: the case of gold // Applied Physics A. — 1988. — Dec. — Vol. 47, no. 4. — P. 347–357.

159. Boyd, R.W.: Nonlinear Optics, 3rd edn. Academic Press, Boston (2008).

160. Guillet, Y., Rashidi-Huyeh, M., Prot, D., & Palpant, B. (2008). Gold nanoparticle assemblies: interplay between thermal effects and optical response. *Gold Bulletin*, *41*(4), 341-348.

161. Chen, S.Q.; Liu, Z.B.; Zang, W.P.; Tian, J.G.; Zhou, W.Y.; Song, F.; Zhang, C.P. Study on Z-scan characteristics for a large nonlinear phase shift. J. Opt. Soc. Am. B **2005**, 22, 1911–1916.

162. Hamanaka, Y., Nakamura, A., Hayashi, N., & Omi, S. (2003). Dispersion curves of complex third-order optical susceptibilities around the surface plasmon resonance in Ag nanocrystal–glass composites. *Journal of the Optical Society of America B, 20*(6), 1227–1232.

163. Zeng, R., Wang, S. F., Liang, H. C., Rong, M. Z., Zhang, M. Q., Zeng, H. M., & Gong, Q. H. (2002). Nanostructured silver/polystyrene composite film: preparation and ultrafast third-order optical nonlinearity. *Polymers and Polymer Composites*, *10*(4), 291-298.

164. Gurudas, U., Brooks, E., Bubb, D. M., Heiroth, S., Lippert, T., & Wokaun, A. (2008). Saturable and reverse saturable absorption in silver nanodots at 532 nm using picosecond laser pulses. *Journal of applied physics*, *104*(7).

165. Rativa, D., Araujo, R. D., & Gomes, A. S. L. (2008). One photon nonresonant high-order nonlinear optical properties of silver nanoparticles in aqueous solution. *Optics express*, *16*(23), 19244-19252.

166. Lee, G. J., Lee, Y. P., & Yoon, C. S. (2008). Microstructures and linear/nonlinear optical properties of monolayered silver nanoparticles. *Journal of the Korean Physical Society*, 3818-3822.

167. Krishnan, P. G., Sobha, A., Balakrishnan, M. P., and Sumangala, R. (2014). Synthesis and characterization of Ag/PVP nanocomposites by reduction method. *Open Access Library J, 1*, e519.

168. Tikhomirov, S. A., Buganov, O. V., Ponyavina, A. N., Ezshov, P. V., Kokhtich, L. M., & Smirnova, T. N. (2014). Transient absorption spectra of photopolymeric films with a periodic silver-nanoparticle substructure. *Journal of Applied Spectroscopy*, *81*(5), 782-788.

169. Shen, H., Cheng, B., Lu, G., Ning, T., Guan, D., Zhou, Y., & Chen, Z. (2006). Enhancement of optical nonlinearity in periodic gold nanoparticle arrays. *Nanotechnology*, *17*(16), 4274-4277.

170. Kravets, V. G., Kabashin, A. V., Barnes, W. L., & Grigorenko, A. N. (2018). Plasmonic surface lattice resonances: a review of properties and applications. *Chemical reviews*, *118*(12), 5912.

171. Rosei, R., Culp, C. H., & Weaver, J. H. (1974). Temperature modulation of the optical transitions involving the Fermi surface in Ag: Experimental. *Physical Review B*, *10*(2), 484.

172. Smirnova, T., Fitio, V., Sakhno, O., Yezhov, P., Bendziak, A., Hryn, V., & Bellucci, S. (2020). Resonant and sensing performance of volume waveguide structures based on polymer nanomaterials. *Nanomaterials*, *10*(11), 2114.

173. Hryn, V., Sakhno, O., Bendziak, A., Fito, V., Yezhov, P., & Smirnova, T. (2018, August). Development of the waveguide photonic crystal structures formed by distribution of nanoparticles in polymer matrix. In *International Conference on Nanotechnology and Nanomaterials* (pp. 73-85). Cham: Springer International Publishing.

174. Fitio, V., Bendziak, A., Yezhov, P., Hryn, V., Sakhno, O., & Smirnova, T. (2022). Diffraction of a finite-cross-section light beam by the grating: Theoretical analysis and experimental verification. *Optik*, *252*, 168550.

175. Wang, S.S.; Magnusson, R. Theory and applications of guided-mode resonance filters. Appl. Opt. 1993, 32, 2606–2613, doi:10.1364/ao.32.002606.

176. Snyder, A.W.; Love, J.D. Optical Waveguide Theory; Chapman and Hall: London, UK; New York, NY, USA, 1983; ISBN 978-0-412-09950-2.

177. Smirnova, T.; Fitio, V.; Sakhno, O.; Yezhov, P.; Bendziak, A.; Hryn, V.; Bellucci, S. Sensing Performance of Volume Waveguide Structures Based on Polymer Nanomaterials. Nanomaterials 2020, 10, 2114. DOI 10.3390/nano10112114.

178. Fitio, V.M.; Romakh, V.V.; Bobitski, Y.V. Numerical Method for Analysis of Waveguide Modes in Planar Gradient Waveguides. Mater. Sci. 2014, 20, 256–261, doi:10.5755/j01.ms.20.3.4841.

179. Fitio, V.M.; Romakh, V.V.; Bartkiv, L.V.; Bobitski, Y.V. The accuracy of computation of mode propagation constants for planar gradient waveguides in the frequency domain. Mater. Sci. Eng. Technol. 2016, 47, 237–245, doi:10.1002/mawe.201600473.

180. Fitio, V.M.; Romakh, V.V.; Bobitski, Y.V. Search of mode wavelengths in planar waveguides by using the wave equation Fourier transform method. Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron. 2016, 19, 28–33.

181. Dabrowska, A., Bellucci, S., Cataldo, A., Micciulla, F., & Huczko, A. (2014). Nanocomposites of epoxy resin with graphene nanoplates and exfoliated graphite: Synthesis and electrical properties. *physica status solidi (b)*, *251*(12), 2599-2602.

Додаток 1

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*].