

МІЖНАРОДНИЙ ЦЕНТР «ІНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЇ ОПТИКИ»
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Ільченко Світлана Григорівна

Прим. № _____

УДК 535: 535.3: 535.016:
535.530.182: 621.373.8

ДИСЕРТАЦІЯ
**ОПТИЧНІ РЕЗОНАНСНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛ-ДИЕЛЕКТРИЧНИХ
БАГАТОШАРОВИХ НАНОСТРУКТУР**

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.

_____ С. Г. Ільченко

Науковий керівник: Тараненко Віктор Борисович,
доктор фізико-математичних наук, професор

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Ільченко С.Г. Оптичні резонансні властивості метал-діелектричних багатошарових наноструктур. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.05 «оптика, лазерна фізика». Міжнародний центр «Інститут прикладної оптики» НАН України, Київ, 2021.

Дисертація присвячена експериментальному дослідженню нової метал-діелектричної багатошарової наноструктури, в якій спостерігається вузький спектрально-кутовий резонанс (<1 град) при кутах падіння випромінювання більших за критичний кут повного внутрішнього відбивання.

Проаналізовано дисперсійні криві для коефіцієнта відбивання та підсилення поля в широкому діапазоні довжин хвиль (400-1600 нм) і кутів падіння оптичного випромінювання (0-90 град). Експериментально досліджено моди Тамма в структурі та показано їх взаємодію з хвилеводними модами.

Знайдено умови існування чотирьох типів кутових резонансів, які залежать від співвідношення між дійсною та уявною частинами діелектричної проникності першого шару структури. Показано можливість її застосування в широкоапертурних лазерах для отримання високої якості лазерного пучка або високочутливих сенсорах.

Отримано систему диференціальних рівнянь, що описує динаміку зміни коефіцієнта відбивання при кутах падіння близьких до резонансного для структури, в якій матеріал останнього шару характеризується керрівською нелінійністю типу а. Показано існування бістабільності коефіцієнта відбивання.

Досліджена кубічна нелінійність полімерів на основі полівініліденфториду при опроміненні одиночними пікосекундними лазерними імпульсами на довжині хвилі 1064 нм в широкому діапазоні (0.01 – 2000 ГВт/см²) пікової інтенсивності випромінювання. Завдяки ефективному нелінійно-оптичному відгуку, кополімер вініліденфториду з трифторетиленом є перспективним для

багатьох оптичних застосувань, зокрема в сенсорних пристроях, в надшвидких перемикачах, в лазерах, що генерують ультракороткі імпульси, тощо.

Ключові слова: метал-діелектричні багатошарові наноструктури; сенсор зміни показника заломлення; лазерний модулятор; лазерний кутовий селектор; нелінійно-оптичні властивості полімерів на основі полівініліденфториду.

ABSTRACT

Ilchenko, S.G. Optical resonance properties of metal-dielectric multilayer nanostructures. – The manuscript.

Thesis for Candidate of Sciences degree (equivalent to Ph.D.) in Physics and Mathematics, specialty 01.04.05 Optics and Laser Physics, International center “Institute of Applied optics”, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2021.

The thesis is devoted to the experimental research of a new metal - dielectric multilayer nanostructure. It combines the properties of multilayer dielectric structures, such as Bragg mirrors, and metal nanolayers. Its main feature is the narrow spectral-angular resonance (<1 deg) at incident angles greater than the critical angle of total internal reflection. The sensitivity of the proposed structure as a refractive index sensor is compared with a known plasmon sensor according to the Kretschman scheme. It is shown that a dielectric structure with a metal layer can increase the sensitivity of the sensor by almost two orders of magnitude.

The characteristics of the optimized structure, obtained in calculations, have been confirmed experimentally. Analysis of the dispersion curves reveals the region of narrow resonance for the reflection and field gain in a wide range of wavelengths (400-1600 nm) and incident angle (0-90 deg). Tamm modes in the resonant structure have been experimentally investigated and their interaction with waveguide modes has been discussed.

The dependence of the shape of reflection coefficient at the resonant angle on the ratio between the real and imaginary parts of the dielectric constant of the first

layer of the structure is analyzed. It is demonstrated that depending on the material, the shape of the curve can have a peak or deep minimum at resonant conditions. These effects can be used in intracavity laser selectors or highly sensitive sensors.

Due to the significant field amplification in the last layer of the structure, it has been proposed to use in it a material with a nonlinear Kerr type response. A system of differential equations is derived to describe the dynamics of the dependence of the reflection coefficient on the intensity of the incident radiation at angles of incidence close to the resonance. The existence of bistability of the reflection coefficient is denoted.

Polyvinylidene fluoride-based polymer was chosen as materials with cubic nonlinearity. The nonlinear optical properties of copolymer polyvinylidene fluoride with trifluoroethylene (P(VDF-TrFE)) and its interaction with ZnO nanoparticles when excited by single picosecond laser pulses at a wavelength of 1064 nm in a wide range of peak radiation intensities from 0.01 to 2000 GW/cm² are investigated experimentally. Outlook for the use of copolymer P(VDF-TrFE) as a chemically stable and sensitive material is given. Due to its efficient nonlinear optical response, P(VDF-TrFE) is promising for use in optics, for example, as a sensor or ultra-fast light switch.

Keywords: metal-dielectric multilayer nanostructures; refractive index change sensor; laser modulator; laser angle selector; nonlinear optical properties of polymers based on PVDF.

ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

**Наукові праці, які індексуються в міжнародних наукометричних базах
Scopus та/або Web of Science Core Collection:**

- 1*.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, V.V. Multian, V.Ya. Gayvoronsky, S.A. Pullano, D.C. Critello, A.S. Fiorillo «Detection of CBRN agents at the interface with P(VDF-TrFe) film by scanning third harmonic generation» *NATO Science for Peace and Security, Chapter title: Advanced Nanomaterials for Detection of CBRN. NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology*. 2020, ch.12, pp.185-197. doi: 10.1007/978-94-024-2030-2
- 2*.**S.G. Ilchenko**, V.V. Multian, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, S.A. Pullano, A.S. Fiorillo, V.Ya. Gayvoronsky, «Application of P(VDF-TrFE) Glass Coating for Robust Harmonic Nanoparticles Characterization» *Micromachines*, 2021, 12, 41, Impact factor (IF) 2.523. doi: 10.3390/mi12010041
- 3*.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Metal-multilayer-dielectric structure for enhancement of s- and p-polarized evanescent waves», *Nanoscale Res Lett.* – 2016, 11, 42, IF 2.812. doi: 10.1186/s11671-016-1274-3
- 4*.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Using metal-multilayer-dielectric structure to increase sensitivity of surface plasmon resonance sensor», *Nanoscale Res Lett.*, 2017, 12, 295, IF 3.064. doi: 10.1186/s11671-017-2073-1
- 5*.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Optical bistability in reflection from metal-multilayer-dielectric structure with Kerr nonlinearity», *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, 2021, 24 (1), pp. 71-75. doi:10.15407/spqeo24.01.71
- 6*.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, N. Kyžas, A. Belosludtsev, «Types of angular resonances for multilayer structures under illumination in total internal reflection», *Conference: 2019 IEEE 8th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL-2019)*, September 6-8. – Sozopol (Bulgaria), 2019, p. 157-160. doi: 10.1109/CAOL46282.2019.9019534

- 7*.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, N. Kyžas, A. Belosludtsev, «Multilayer dielectric structure for mode selection of wide-aperture laser», *Conference: 2019 IEEE 8th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL-2019)*, September 6-8, 2019. – Sozopol (Bulgaria), 2019, p. 184-187. doi: 10.1109/CAOL46282.2019.9019492

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації на вітчизняних та міжнародних конференціях:

- 1.E.O. Berezhniy, M.M. Burykin, **S.G. Ilchenko**, A.P. Ostroukh, R.A. Lymarenko, «Dynamic holographic grating in liquid crystalline polymer», *International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL 2013)*, 9-13 Sept. 2013: abstract. - Sudak (Ukraine), 2013, p. 363
- 2.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Color selectivity of surface plasmon holograms in Otto configuration», *Material of IV International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics» (ICYS–LTP)*, June 2-5, 2015: abstract. – Kharkiv (Ukraine), 2015, p. 64.
- 3.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, E. I. Zabello, V.B. Taranenko, «Surface plasmon resonance for studying dynamic of laser ablation process», *Scientific and Technical Conference «Laser Technologies. Lasers and Their Application» (LTLA-2015)*, June 9, 2017: abstract. – Truskavets (Ukraine), 2017, pp. 62-64
- 4.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Metal-multilayer-dielectric structure for enhancement of evanescent waves», *International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2015)*, August 26-29, 2015: abstract. – Lviv (Ukraine), 2015, p. 363
- 5.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Evanescent-wave dynamic gratings in liquid crystalline polymers at surface plasmon resonance», *International research and practice conference: Nanotechnology and*

- nanomaterials (NANO-2015)*, August 26-29, 2015: abstract. – Lviv (Ukraine), 2015, p.366
- 6.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Selective metal-dielectric multilayer structure for laser modulation», *7-th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL-2016)*, September 12-15, 2016: abstract.- Odessa (Ukraine), 2016, p. 173.
- 7.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Optimization of metal multilayer-dielectric structure for plasmonic holography», *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016)*, August 24-27, 2016: abstract. – Lviv (Ukraine), 2016, p.419
- 8.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Metal-multilayer-dielectric plasmonic structure as introcavity laser modulator», *Scientific and technical conference «Laser technologies. Lasers and their application» (LTLA-2017)*, June 7-9, 2017: abstract. - Truskavets (Ukraine), 2017, p. 35
- 9.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Nonlinear effects in resonant multilayer structure», *Scientific and technical conference «Laser technologies. Lasers and their application» (LTLA-2017)*, June 7-9, 2017: abstract. - Truskavets (Ukraine), 2017, p. 26
- 10.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Nonlinear properties of plasmon-waveguide modes in resonant multilayer structure», *International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2017)*, August 23-26, 2017: abstract. – Lviv (Ukraine), 2017, p.681
- 11.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Angular selective multilayer dielectric structure», *Scientific and technical conference «Laser Technologies. Lasers and their application» (LTLA-2019)*, June 11-13, 2019: abstract. - Truskavets (Ukraine) 2019, p. 54-56
- 12.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, N. Kyžas, A. Belosludtsev. «Theoretical and experimental total internal reflection investigation of multilayered metal-dielectric structure», *7th International research and practice*

- conference «*Nanotechnology and nanomaterials*» (NANO-2019), August 27 – 30, 2019: abstract. – Lviv (Ukraine), 2019, p. 506
13. **S.G. Ilchenko**, V.V. Multian, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, S.A. Pullano, A.S. Fiorillo, V. Ya. Gayvoronsky, «Optical properties of polyvinylidene fluoride nanolayers», *7th International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2019)*, August 27 – 30, 2019: abstract. – Lviv (Ukraine), 2019, p. 505
14. **S.G. Ilchenko**, V. V. Multian, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, S.A. Pullano, A.S. Fiorillo, V. Ya. Gayvoronsky, «P(VDF-TrFe) films for harmonic nanoparticles characterization», *8th International Conference «Nanotechnologies and Nanomaterials» (NANO-2020)*, August 26 – 29, 2020: abstract. – Lviv (Ukraine), 2020, p.426
15. R.A. Lymarenko, **S.G. Ilchenko**, V.B. Taranenko, «Topological vortices on dispersion maps of resonant metal-dielectric coatings», *8th International Conference «Nanotechnologies and Nanomaterials» (NANO-2020)*, August 26 – 29, 2020: abstract. – Lviv (Ukraine), 2020, p 424
16. **S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Reflection from nonlinear resonant multilayer structure», *8th International Conference «Nanotechnologies and Nanomaterials» (NANO-2020)*, August 26 – 29, 2020: abstract. – Lviv (Ukraine), 2020, p. 425

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	11
ВСТУП.....	12
РОЗДІЛ 1. Оптичні резонанси в багатошарових структурах.....	18
1.1. Оптичні резонанси в структурах з шаром металу.....	18
1.2. Оптичні резонанси у багатошарових структурах.....	23
1.3. Властивості та практичне застосування полімерів на основі полівініліденфториду.....	28
Висновки до розділу.....	35
РОЗДІЛ 2. Характеристики нового типу резонансу в одновимірних багатошарових метал-діелектричних структурах.....	36
2.1. Математична модель розрахунку дисперсійних властивостей структури на основі матриць розсіяння.....	36
2.2. Розрахунок товщин шарів метал-діелектричних структур.....	40
2.3. Властивості багатошарових метал-діелектричних структур.....	42
2.4. Перспективи застосування для підвищення чутливості сенсорів.....	51
Висновки до розділу.....	53
РОЗДІЛ 3. Багатошарова метал-діелектрична структура з вузьким кутовим піком у відбиванні.....	55
3.1. Типи кутових резонансів багатошарових структур в умовах повного внутрішнього відбивання.....	55
3.2. Оптимізація параметрів резонансної метал-діелектричної структури з вузьким кутовим піком у відбиванні.....	63
3.3. Виготовлення дослідного зразка та вимірювання його характеристик.....	67
3.4. Застосування структури як внутрішньорезонаторного кутового селектору.....	68
Висновки до розділу.....	72
РОЗДІЛ 4. Динаміка змін коефіцієнта відбивання при наявності в багатошаровій структурі шару з нелінійним відгуком.....	74
4.1. Аналітична модель залежності змін коефіцієнту відбивання від інтенсивності падаючого променя.....	74
4.2. Статичний та динамічний розв'язки системи диференціальних рівнянь.....	76
4.3. Перспективи застосування для створення лазерного модулятора.....	78
Висновки до розділу.....	81
РОЗДІЛ 5. Дослідження нелінійно-оптичного відгуку полімерів на основі полівініліденфториду.....	82
5.1. Методики проведення експерименту.....	82
5.2. Підготовка полімерних плівок.....	84
5.3. Нелінійно-оптичний відгук полімерів при самовпливі лазерного випромінювання.....	86

5.4.Генерація оптичних гармонік в полімері при збудженні пікосекундними лазерними імпульсами.....	92
5.5.Ефективність генерації третьої гармоніки від гармонічних наночастинок на поверхні інтерфейсу.....	96
5.6.Ефективність генерації третьої гармоніки в проточній комірці з колоїдною суспензією гармонічних наночастинок.....	97
Висновки до розділу.....	99
ВИСНОВКИ.....	101
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	104
ДОДАТОК 1. СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	117

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

МДС – метал-діелектрична структура	$\varepsilon', \varepsilon''$ – дійсна та уявна частини відносної діелектричної проникності матеріалів
ППР – поверхневий плазмонний резонанс	$\chi^{(3)}$ – нелінійно - оптична сприйнятливість третього порядку
ППП – поверхневий плазмон поляритон	I – інтенсивність лазерного випромінювання
ПВВ – повне внутрішнє відбивання	I_0 – пікова інтенсивність лазерного випромінювання
ОСТ – оптичні стани Тамма	n – показник заломлення
PVDF Полівініліденфторид	Δn – фотоіндуковані зміни показника заломлення
FOM – оптичний параметр якості	T – коефіцієнт пропускання світла
М – метал	R – коефіцієнт відбивання світла
H/L – матеріал з високим/низьким показником заломлення	Q – коефіцієнт підсилення
НЛО – нелінійно-оптичний	ГДГ – генерація другої гармоніки
CW – неперервне випромінювання	ГТГ – генерація третьої гармоніки
h – товщина шару структури	ДГ – друга гармоніка
α – коефіцієнт оптичного поглинання	ТГ – третя гармоніка
$\Delta\alpha$ – фотоіндуковані зміни коефіцієнта поглинання	НЧ – наночастинка/и
ε – діелектрична проникність середовища	FWHM – повна ширина на напіввисоті (Full Width Half Maximum)
λ – довжина хвилі	IS@TH – сканування інтерфейсів на частоті генерації третьої гармоніки
θ – кут падіння	IS@SH – сканування інтерфейсу за допомогою зчитування сигналу другої гармоніки
σ – кутова ширина резонансу	
∇^2 – поперечний Лапласіан	
$\mathbf{k}$ – хвильовий вектор	
k – коефіцієнт екстинкції	

ВСТУП

Актуальність роботи.

Постійний інтерес до створення та дослідження нових композитних резонансних оптичних багат шарових структур зумовлений їхніми незвичайними властивостями. Зокрема для фотонних кристалів характерним є наявність дозволених/заборонених частотно-кутових зон, що дозволяє спостерігати ефекти повільного світла [1], аномальну дифракцію [2], кутову фільтрацію [3] тощо. Для отримання ультразвукового оптичного резонансу було запропоновано використання складних двовимірних чи тривимірних фотонно-кристалічних елементів із селективними властивостями в комбінації з широко-кутовим фільтром [4]. Такі структури забезпечують селективне пропускання та/або відбивання в залежності від кутів падіння променя. Вони зазвичай складні у розрахунках та у виготовленні.

Резонанси в плазмонних структурах широко використовуються в суперлінзах з роздільною здатністю, що перевищує дифракційний ліміт [4], в біосенсорах [5], [6] тощо. Структури, що містять шар металу, відомі своїми резонансними властивостями, але вони характеризуються ще й значним поглинанням на межі поділу метал-діелектрик. Тому актуальною є розробка способів зменшення втрат оптичного випромінювання в згаданих структурах. Зазначимо, що уже знайдені методи компенсації оптичних втрат в металевих наноструктурах шляхом додавання матеріалів з оптичним підсиленням [7].

У літературі зустрічаються підходи, в яких запропоновано комбінувати різні матеріали для отримання заданих оптичних ефектів. Наприклад, для покращення спектральної селективності кольорових голограм, що створені за допомогою ефекту поверхневого плазмонного резонансу [8] у шарі металу, що знаходиться між підкладкою та фоточутливим матеріалом, наносять додатковий шар діелектрика.

Шаруваті структури, що складаються з послідовності діелектричних матеріалів, мають широке практичне застосування: оптичні покриття, дзеркала, поляризаційні поділювачі світлових пучків тощо. Такі структури можуть бути просторово-симетричними, як дзеркала Брегга, або мати різні товщини шарів,

наприклад, чирповані дзеркала. Як показано в роботі [9], збільшення товщини останнього шару просторово-періодичної структури підсилює оптичне поле в ньому.

У роботі використовується метод зменшення дисипації енергії в шаруватих діелектричних структурах з порушеною симетрією шляхом додавання шару металу. У запропонованих багатошарових метал-діелектричних структурах (МДС) відбувається локалізація оптичного поля в останньому шарі структури за межами металу. Такі структури – одновимірні, тому вони прості у виготовленні та проведенні розрахунків.

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

Робота виконувалась у Міжнародному центрі «Інститут прикладної оптики» НАН України. Дослідження, що становлять зміст дисертації, виконувались у рамках бюджетних тем: (1) Науково-дослідна робота молодих учених НАН України у 2015-2016 р. «Розробка нових методів запису та відтворення кольорового тривимірного зображення голограм на основі поверхневого плазмонного резонансу» Реєстраційний № 0115U005160; (2) НДР «Розвиток лазерних методів напилення, прецизійних вимірювань та створення плазмонних голографічних структур» № держреєстрації 0116U004563, 2016-2018 р.; (3) НДР «Дифракційні та дисперсійні наноструктури: фундаментальні властивості та методи створення», № держреєстрації 0112U007774, 2012-2017 р; (4) НДР «Дифракційні і фотонно-кристалічні структури: фундаментальні властивості та застосування», 1118U003470, 2018-2022 р; (5) «Створення дослідного зразка компактного твердотілого лазера високої яскравості з фотоннокристалічним кутовим селектором» № держреєстрації 0120U100631, 2020 р.

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягає у дослідженні підходів для створення багатошарових МДС з малими втратами енергії, вивченні їх оптичних властивостей та можливостей практичного застосування.

Для досягнення мети дисертаційної роботи поставлено наступні завдання:

- 1) дослідити дисперсійні властивості МДС для керування спектрально-кутовою селективністю джерел оптичного випромінювання;

- 2) проаналізувати вплив дійсної та уявної частин діелектричної проникності матеріалів на форму спектрально-кутової залежності коефіцієнта відбивання поблизу резонансу;
- 3) оцінити вплив матеріалу з кубічним нелінійним відгуком в останньому шарі запропонованої структури на коефіцієнт відбивання світла;
- 4) дослідити фотоіндуковані зміни оптичних характеристик полімерів на основі полівініліденфториду (PVDF) при імпульсному лазерному збудженні пікосекундної тривалості;
- 5) дослідити можливості практичного застосування МДС та полімерів на основі PVDF.

Об'єкт дослідження – резонансні багатошарові МДС та плівки полімерів на основі PVDF з нелінійно-оптичним відгуком.

Предмет дослідження – спектрально-кутові характеристики МДС; фотоіндуковані зміни та ефективність генерації оптичних гармонік полімерів на основі PVDF.

Методи дослідження: матричне моделювання параметрів МДС та процесів її взаємодії з лазерним випромінюванням; спектроскопія поглинання та відбивання в УФ, видимій та ІЧ областях; методика самовпливу лазерного випромінювання та генерації оптичних гармонік при імпульсному пікосекундному (пс) лазерному збудженні на довжині хвилі 1064 нм.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Запропонована нова багатошарова МДС, що характеризується вузьким кутовим відгуком коефіцієнта відбивання (з шириною резонансу ≤ 1 град) та високим коефіцієнтом підсилення поля в останньому шарі при резонансному куті падіння. Розраховано та експериментально підтверджено спектрально-кутові характеристики структури: вузький провал коефіцієнта відбивання, зміна фази відбитого променя та підсилення поля в останньому шарі на прикладі виготовленого зразка $\text{Ag}/[\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2]_3$.
2. Проведено аналіз резонансних спектрально-кутових характеристик багатошарової МДС в широкому діапазоні довжин хвиль (400-1600 нм) і

кутів падіння оптичного випромінювання (0-90 град). Знайдено умови існування вузьких спектрально-кутових резонансів, оптичні поля яких локалізовані в останньому діелектричному шарі, і відносно широких резонансів Тамма, поля яких локалізовані на межі метал-діелектрик.

3. Теоретично і експериментально продемонстровано ефект оптичної невзаємності для хвиль, відбитих від багатошарової МДС з її протилежних сторін.
4. Теоретично та експериментально показана можливість отримання вузького піку коефіцієнта відбивання (<1 град) у запропонованій МДС, в якій наночастинок металу замінено на шар діелектрика із затуханням або композиції нанорозмірного шару Cr з шаром SiO_2 .
5. Для багатошарової МДС з керрівською нелінійністю останнього шару проведено теоретичний аналіз динамічних змін коефіцієнта відбивання в залежності від інтенсивності падаючого випромінювання при кутах падіння, близьких до резонансного. Показано існування низькопорогової бістабільності коефіцієнта відбивання.
6. Вперше досліджено нелінійно-оптичний відгук полімерів PVDF і кополімеру вініліденфториду з трифторетиленом P(VDF-TrFE) при збудженні одиночними пікосекундними лазерними імпульсами на довжині хвилі 1064 нм в широкому діапазоні пікової інтенсивності випромінювання від 0.01 до 2000 ГВт/см^2 . Досліджено ефективність генерації оптичних гармонік полімерів, поверхня яких була функціоналізована наночастинами ZnO .

Практичне значення одержаних результатів.

1. Показано можливість використання МДС для підвищення чутливості сенсорів зміни показника заломлення, аналогічних до сенсорів на основі ефекту поверхневого плазмонного резонансу.
2. Вперше на прикладі зразка $\text{Cr/SiO}_2/[\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2]_3$ підтверджено можливість застосування МДС як внутрішньорезонаторного кутового селектору для покращення характеристик випромінювання в широкоапертурних лазерах.

3. Запропоновано використання МДС з нелінійним шаром як висококонтрастного модулятора лазерного випромінювання.
4. Показано перспективи використання кополімеру P(VDF-TrFE) як нового типу покриття кювет у системах біовізуалізації та для різних методів характеристики наночастинок. Завдяки ефективному нелінійно-оптичному відгуку P(VDF-TrFE) є перспективним для багатьох оптичних застосувань, таких як сенсори та надшвидкі перемикачі.

Особистий внесок здобувача. Представлені в дисертації та в наукових працях результати одержано за безпосередньої участі здобувачки на всіх етапах роботи. Відповідно до поставлених завдань, брала участь у дослідженнях зразків полімерів, проведених у роботах [1*, 2*]. Експериментальні результати цих робіт виконано здобувачкою спільно з іншими співавторами. Зразки для досліджень, описаних у роботах [1*, 2*], виготовлено Департаментом наук про здоров'я, Університет "Magna Græcia", Катандзаро, Італія, якими також проведено частину досліджень з їх характеристики. Дослідження фотоіндукованих змін оптичного поглинання та показника заломлення, а також ефективності генерації оптичних гармонік полімерних плівок проводилося в Лабораторії нелінійно-оптичної діагностики новітніх матеріалів Інституту фізики НАН України. Математичне моделювання та аналіз результатів робіт [3*-5*] виконано здобувачкою разом з співавторами. Зразки, що досліджено у роботах [6*, 7*], виготовлено Лабораторним центром фізичних наук та технології оптичного покриття, Вільнюс, Литва. Спільно з науковим керівником та іншими співавторами дисертантка брала участь у написанні всіх наукових статей та підготовці їх до публікації. Отримані результати доповідалися на міжнародних наукових конференціях, у тому числі особисто здобувачкою [1*-4*], а також у формі стендових доповідей, у підготовці яких здобувач брала активну участь.

Апробація результатів роботи. Основні результати дисертації доповідались на семінарах Міжнародного центру «Інститут прикладної оптики» НАН України, а також представлені на вітчизняних та міжнародних конференціях, зокрема:

International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers, Ukraine, (2013, 2016, 2019); Material of IV International Conference for Young Scientists “Low Temperature Physics”, Kharkiv, Ukraine, (2015); Scientific and Technical Conference Laser Technologies. Lasers and Their Application, Truskavets, Ukraine, (2015, 2017, 2019); International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials, Ukraine (2015, 2016, 2017, 2019, 2020); Advanced research workshop “Advanced nanomaterials for detection of CBRN”, Odessa, Ukraine, (2019)

Публікації. Основні матеріали роботи представлено в 7-ми наукових публікаціях у фахових наукових журналах, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science, а також у 16-ти тезах вітчизняних та міжнародних наукових конференцій.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, висновків і списку використаних джерел (135 найменувань на 13 сторінках). Обсяг дисертації складає 120 сторінок. Вона містить 55 рисунків та 5 таблиць.

РОЗДІЛ 1. ОПТИЧНІ РЕЗОНАНСИ В БАГАТОШАРОВИХ СТРУКТУРАХ

У цьому розділі розглянуто та проаналізовано літературні джерела, у яких досліджуються різні типи резонансів в шаруватих наноструктурах. Основну увагу зосереджено на структурах з нанесеною металевією плівкою, багатошаровими діелектричними дзеркалами та гібридних структурах. Для таких структур характерним є ефект поверхневого плазмонного резонансу та оптичні резонанси Тамма і Фано.

1.1. Оптичні резонанси в структурах з шаром металу

Стрімкий розвиток нанотехнологій сприяли формуванню нових перспективних напрямків сучасної фізики твердого тіла, зокрема плазмоніки. Вона вивчає взаємодію електромагнітного випромінювання із плазмою вільних електронів біля поверхні твердих макротіл або в наночастинках, які є провідниками електричного струму. В основі плазмоніки лежать явища резонансного збудження поверхневих плазмонів (ПП). Поверхневими електромагнітними хвилями або поверхневими плазмонами навіваються хвилі, що поширюються вздовж межі поділу двох середовищ і існують одночасно в кожній з них. Поля, що переносяться цими хвилями локалізовані біля поверхні та затухають по обидві сторони від неї. Такі хвилі можуть поширюватись на кілька сотень мікрон.

Інтерес до поверхневих електромагнітних хвиль обумовлений такими їхніми властивостями, як: сильна просторова локалізація в тонкій приграничній області між провідником та діелектричним середовищем, товщина якої значно менша за величину класичного дифракційного обмеження в оптиці $\sim \lambda/2n$ (λ – довжина хвилі, n – показник заломлення); розповсюдження на відстані у сотні довжин хвиль уздовж поверхні (межі поділу); висока чутливість до діелектричних параметрів навколишнього середовища; чутливість до структурних властивостей межі поділу й різноманітних поверхневих неоднорідностей (дефектів). За допомогою

поверхневих електромагнітних хвиль можна впливати на різні фізичні явища, наприклад, розсіяння світла адсорбованими на поверхні частинками, генерацію другої гармоніки при відбиванні лазерного випромінювання від металу, модифікацію спектрів поглинання та пропускання світла нанотекстурованими поверхнями, швидкість протікання фотохімічних реакцій та ін.

У більшості випадків для збудження поверхневого плазмонного резонансу (ППР) використовується система, що складається з прозорого матеріалу з високим показником заломлення (наприклад, скло) та тонкої металевої плівки (наприклад, срібло), нанесеної на нього. Сторона плівки контактує з аналізованим середовищем. Збудження ППР відбувається при виконанні умов повного внутрішнього відбивання (ПВВ). За цих умов електричне поле фотонів проникає в менш оптично густе середовище на відстань порядку довжини світлової хвилі. Якщо при цьому на межі поділу знаходиться шар середовища, яке є провідником, товщиною меншою за довжину падаючої хвилі, то електромагнітне поле, яке проникає у нього, спричиняє когерентні коливання вільних електронів — поверхневих плазмонів (Рис. 1.1). Для ефективного збудження таких коливань частота світла повинна бути меншою за власну частоту коливань електронів (плазмонна частота). Резонансне поглинання енергії світла електронними коливаннями виникає при умові рівності вектора імпульсу поверхневого плазмону та проекції вектора імпульсу фотона на межі поділу середовищ. Параметри першого вектору залежать від властивостей провідника та показника заломлення середовища, що з ним контактує, а іншого – від частоти та кута падіння світла. Якщо виконуються умови резонансу, то інтенсивність відбитого світла різко зменшується внаслідок переходу частини енергії світлової хвилі в енергію плазмона.

До зміни умов ППР призводять мінімальні зміни показника заломлення, які спричинені зміною характеристик прилеглого середовища, які реєструють через зміну параметрів відбитої хвилі. Чутливість ППР до зміни показника заломлення залежить від амплітуди поля плазмонної хвилі, що експоненційно зменшується при віддалені від поверхні. Тому ППР чутливий до змін на межі поділу середовищ.

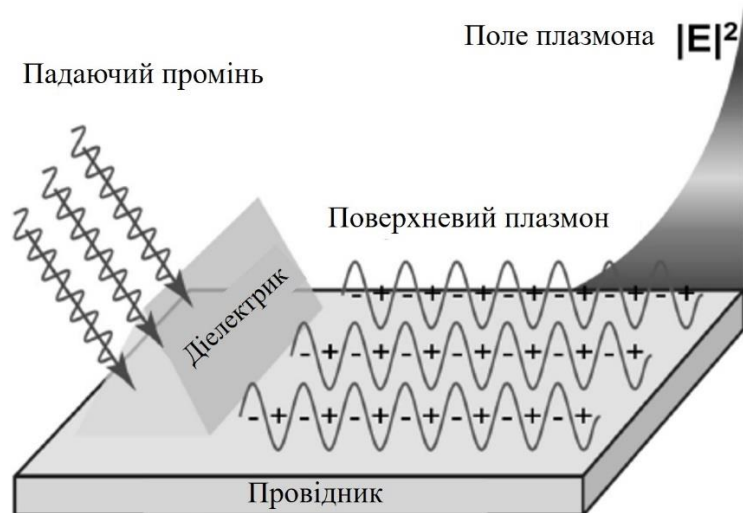


Рисунок 1.1. Збудження поверхневого плазмона в поверхневому шарі провідника [10].

Поверхневі плазмони являють собою зв'язані коливання електромагнітного поля та електронів провідності, що поширюються вздовж поверхні провідника. Їх можна інтерпретувати як електромагнітні хвилі, захоплені поверхнею металу внаслідок взаємодії із вільними електронами. Під час взаємодії електрони провідності колективно реагують на електромагнітний вплив, коливаючись в резонансі зі світловою хвилею. На Рис. 1.2 показано електромагнітне поле та розподіл електричного заряду поверхневого плазмону для випадку плоскої поверхні металу, яка межує з діелектриком [11]. Поверхневий розподіл позитивного заряду металу пов'язаний з дефіцитом електронів провідності у даній області, а від'ємний – з їх надлишком.

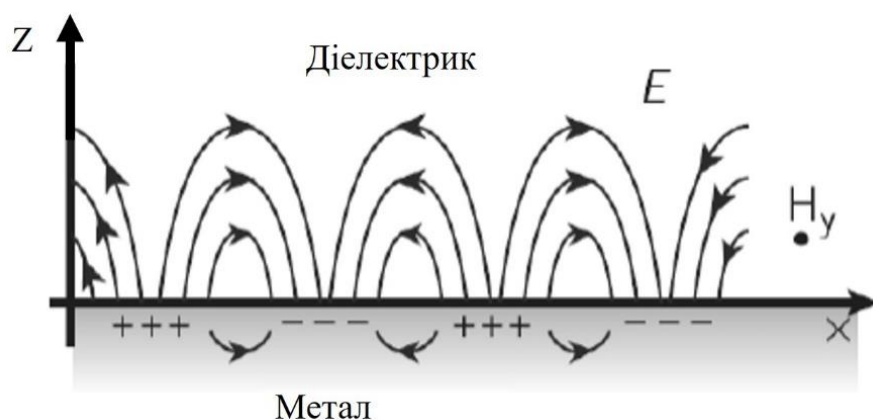


Рисунок 1.2. Електромагнітне поле поверхневого плазмону [11].

Як видно з рисунка, магнітне поле поверхневого плазмону направлено паралельно до межі розподілу середовищ і перпендикулярно до площини рисунка. Напруженість електричного поля має нормальну до поверхні складову, що необхідно для формування поверхневого електричного заряду. У місцях «виходу» силових ліній напруженості електричного поля у металі локалізується позитивний заряд, а в місцях їх «входу» в метал – негативний. Силкові лінії електричного поля згинаються таким чином, щоб задовільнити граничним умовам. В результаті, електричне поле затухає експоненційно з віддаленням від поверхні провідника так, що енергія поверхневого плазмону сконцентрована біля межі поділу метал-діелектрик. При цьому електричне поле проникає у метал на глибину скін-шару: $\delta_m = c/\sqrt{2\pi\sigma\omega}$, (σ – провідність металу, ω – кутова частота випромінювання), а у діелектрик на глибину порядку довжини хвилі випромінювання: $\delta_d \approx c/\omega$. Таким чином, електромагнітне поле поверхневого плазмону велике біля поверхні (значно більше за поле світлової хвилі, що збуджує плазмон), а при віддаленні від неї в напрямку нормалі до поверхні є затухаючим.

Поверхневий плазмон за своїми властивостями займає проміжне положення між плоскою електромагнітною та об'ємною плазмонною хвилями. Аналогічно до плоскої хвилі в ПП присутні обидва поля: електричне та магнітне, на відміну від об'ємного плазмону, з яким пов'язане тільки електричне поле (магнітного поля немає). На відміну від плоскої хвилі, силкові лінії електричного поля загнуті, оскільки породжують електричний заряд на поверхні. Електричне поле ПП зв'язане з електричним зарядом, а у плоскій хвилі електричне поле зумовлене змінами в часі магнітного поля. ПП є поздовжньо–поперечною хвилею

Затухаючі хвилі являють собою хвилі, що поширюються уздовж межі розділу двох середовищ і проникають в них на відстань меншу, ніж довжина хвилі. В таких хвилях вся енергія концентрується в вузькій області поблизу межі поділу двох середовищ. Саме тому вони дуже привабливі для оптичної характеристики з субхвильовою роздільною здатністю. Такі хвилі можуть збуджуватися різними методами: дифракція на краю, повне внутрішнє відбивання, поверхневі плаزمони,

з використанням багатошарових діелектричних структур і т.д. Перші два методи не забезпечують високу інтенсивність поля на поверхні. Для отримання електромагнітного поля високої інтенсивності, в порівнянні з інтенсивністю падаючого поля, та запобігаючи руйнуванню зразка, можна використовувати методи підсилення локального поля.

Конструкції на основі ППР з призмовим введенням вже довели свою придатність як сенсори (Рис. 1.3), оскільки за їх допомогою можна досить точно вимірювати зміни показника заломлення поблизу поверхні металевої плівки, де концентрується згасаюче поле [6,12,13]. Одним з можливих способів визначення умов ППР є аналіз залежності інтенсивності відбитого світла від кута падаючого світлового променя та його довжини хвилі. Зміна показника заломлення середовища, яке контактує з шаром металу, призводить до зміни умов резонансу.

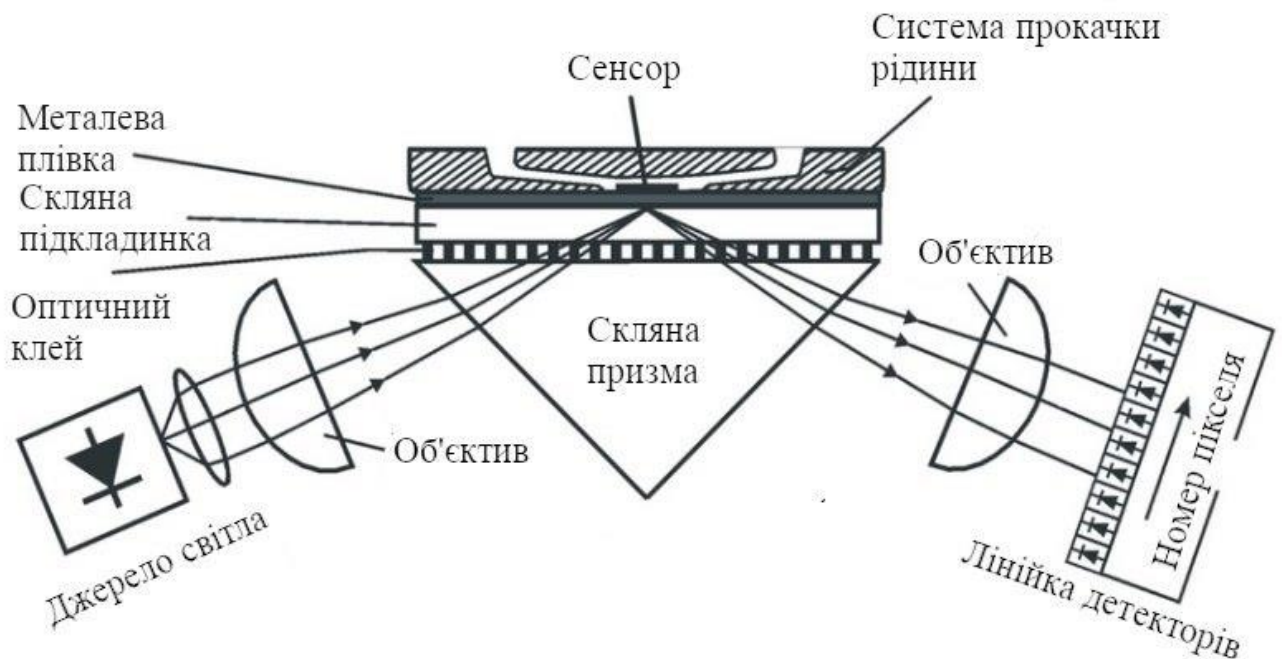


Рисунок 1.3. Схема сенсору на основі ефекту поверхневого плазмонного резонансу [14]

Вимірюючи динамічну характеристику ППР, можна визначати характеристики середовища в режимі реального часу. Широко використовувана структура плазмонного сенсора складається з лише однієї тонкої металевої плівки, нанесеної на скляну призму (конфігурація Кречмана), для якої збуджується ППР поперечним

магнітним (ТМ) світловим променем, а затухаюче поле утворюється поблизу поверхні металевої плівки. Невеликі зміни показника заломлення біля поверхні металу призводять до зміщення кута резонансу. Але хвиля, утворена при ППР, має досить високі втрати при поширенні, і тому резонансний провал інтенсивності має відносно велику кутову ширину, яка обмежує роздільну здатність та чутливість плазмонних сенсорів [5,15,16].

Якщо до металевої плівки додати діелектричний шар, створюється хвилеводна структура, яка підтримує як плазмонні моди, так і звичайні хвилеводні [17]. Завдяки вузьким хвилеводним резонансам, у порівнянні з плазмонними, у цій структурі долаються деякі обмеження плазмонних сенсорів [18]. Однак, щоб досягти найвищої чутливості такого сенсора, у хвилеводі повинні бути створені нанорозмірні отвори для збільшення перекриття нульового порядку хвилеводних мод та середовища, що досліджується [4].

Резонансні ефекти та підсилення поля в структурах метал-діелектрик-метал (МДМ) в останні роки привернули велику увагу через їх широку сферу застосування. До них відносяться різні види плазмонних пристроїв, що містять МДМ-хвилеводи, такі як повністю оптичні перемикачі [19], сплітери [20], фільтри [21], плазмонний діод [22], інтерферометри Маха - Цендера [23], Фабрі-Перо [24], та дзеркала Брегга [25]. Вони здатні обмежувати глибину субхвильових оптичних полів та мають відносно низьку вартість виготовлення.

1.2. Оптичні резонанси у багатошарових структурах

Оптичні покриття є невід'ємними компонентами практично кожного оптичного приладу [26]. Діелектричні дзеркала зазвичай складаються з періодично повторюваних матеріалів з високим та низьким показником заломлення, товщинами в чверть довжини хвилі. На кожному інтерфейсі двох матеріалів відбувається відбивання назад. Коли відбиті промені від кожного інтерфейсу синфазні спостерігатиметься інтерференція та відбитий промінь буде максимально інтенсивним. Товщини шарів можна підібрати так, щоб різниця оптичних шляхів

світла, відбитого різними шарами, була кратною довжині хвилі, для якої розроблене дзеркало. Хвиля, відбита від шарів з малим показником заломлення, має різницю оптичного шляху, що точно дорівнює половині довжини хвилі, але на межі середовищ з малим та великим показниками заломлення виникає зміна фази на 180 град. Це означає, що відбиті хвилі також у фазі. За нормального падіння світла шари мають товщину чверть довжини хвилі. Коефіцієнт відбивання такого дзеркала може досягати 99.99%, порівнюючи з металевими дзеркалами втрати яких знижуються на 2-3 порядки. Простим прикладом такого дзеркала може бути структура із шарів діоксиду кремнію (SiO_2 відомого як плавлений кварц) та діоксиду титану (TiO_2). Вони зазвичай використовуються, бо мають відповідні показники заломлення. Таке дзеркало працює як фільтр в частотній області. На практиці зазвичай використовують 5-7 пар для дзеркал у звичайних лазерних діодах та волоконних лазерах, 20-30 пар і більше для фемтосекундних лазерів [27]. Чим більша різниця показників заломлення двох матеріалів, тим менше пар потрібно для тієї ж якості дзеркала. Важливою є також точність нанесення покриття, оскільки зміна товщини пари шарів призводить до зміщення спектру. Інші конструкції діелектричних дзеркал мають складнішу структуру, оптимізовану для різних потреб. Зокрема, при падінні світла під кутом діелектричні дзеркала можуть використовуватися для його поляризації як хвильові пластинки.

Багатошарові діелектричні покриття також дозволяють отримати підсилення інтенсивності згасаючих хвиль [28]. Для цього запропоновано збільшити товщину останнього шару з низьким показником заломлення дзеркалі Брегга. Принцип дії такої структури аналогічний до резонатору Фабрі-Перо, в якому для одного із дзеркал виконуються умови повного внутрішнього відбивання. Підсилення можна досягти використовуючи інші методики, зокрема, поширення світла у хвилеводі, з використанням ППР, при повному внутрішньому відбиванні в одному із елементів лазерного резонатору та з використанням методу введення у хвилевід тунелюванням через діелектричний зазор.

Чирповані дзеркала дозволяють контролювати фазову дисперсію відбитого світла [29]. У таких дзеркалах товщини змінюються відповідно до закону

чирпування та не зберігається строга періодичність товщин шарів, а змінюється залежно від положення пари в структурі. Таким чином, довгохвильові компоненти спектра будуть проникати глибше в структуру та відбиватись від більших шарів, а короткохвильові – від її поверхні. Тому, за рахунок різного оптичного шляху, короткі довжини хвиль матимуть менший набіг фази, ніж довгі. Це дає можливість контролювати дисперсію, що важливо для генерації надкоротких лазерних імпульсів.

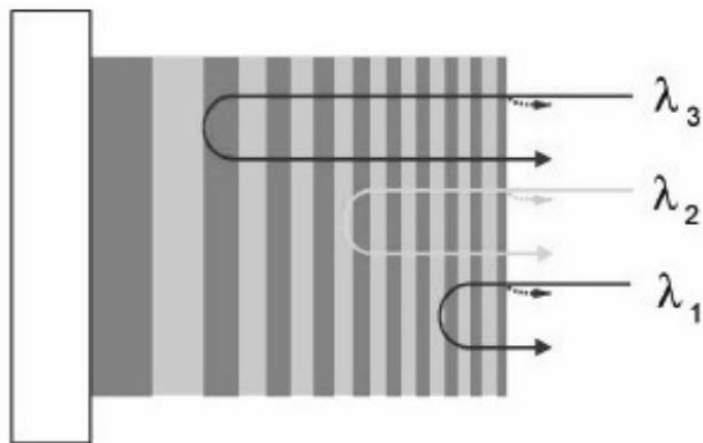


Рисунок 1.4. Схематичне представлення чирпованого дзеркала. Стрілками позначено глибину проникнення різних частотних компонент у багатошарову структуру, $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$ [30].

Діелектричні покриття, як спектральні фільтри з низькими втратами, складаються з дефектного проміжного шару і двох пар тонких плівок з високим коефіцієнтом відбивання, кожна з яких являє собою структуру з 10-100 шарів чвертьхвильових товщин [31,32]. Велика кількість шарів забезпечує більшу оптичну провідність, що призводить до більшого коефіцієнту відбивання. Така схема фільтра ускладнює та робить дорожчим процес його виробництва через значну неоднорідність тонких шарів по товщині при їх нанесені. До можливих схем кутової селективності відносяться багатошарові тонкі плівки [33,34], фотонні кристали [35], об'ємні решітки Брегга [36].

Проста багатошарова структура була запропонована для збудження поверхневих хвиль всередині світлового конуса. Показано, що такі хвилі можуть утворюватись на межі діелектричного дзеркала Брегга та металу [37].

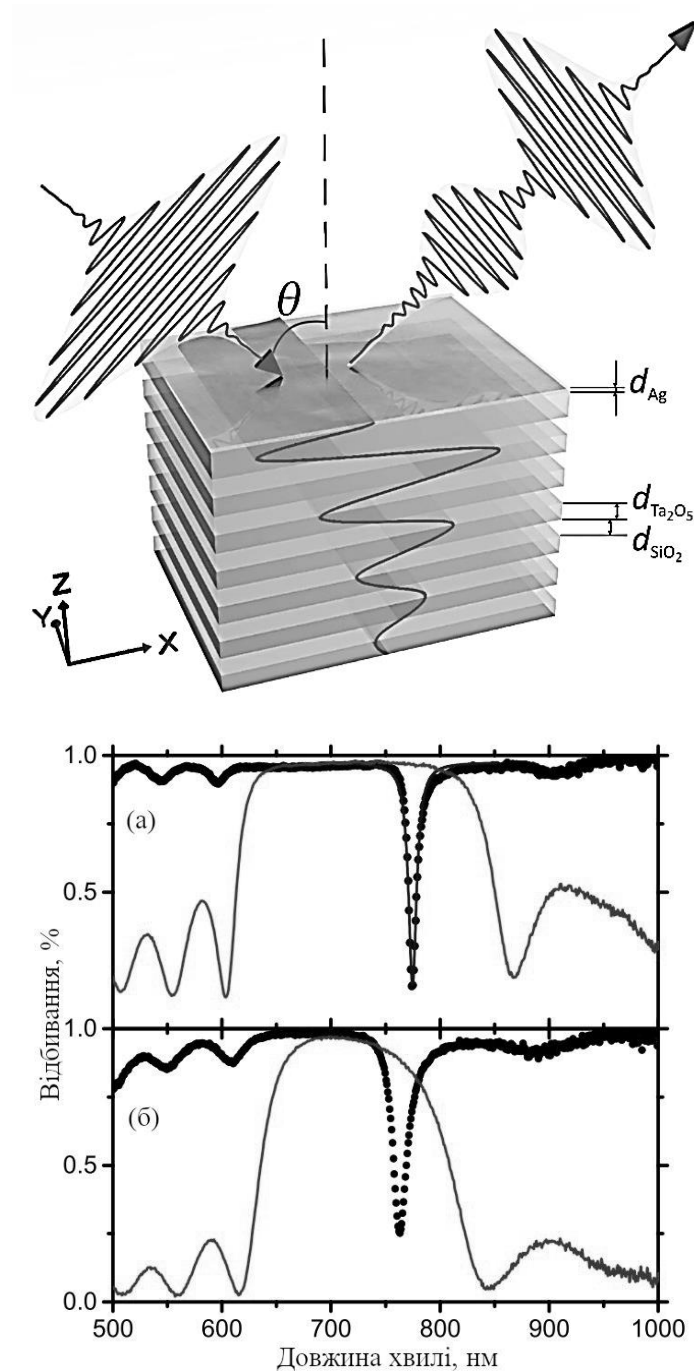


Рисунок 1.5. Схематичне зображення багатошарової структури, що складається з шару срібла ($d_{Ag} = 30$ нм) та діелектричного дзеркала Брегга ($(SiO_2/Ta_2O_5)_7$, ($d_{SiO_2} = 130$ нм, $d_{Ta_2O_5} = 92$ нм). Спектри відбивання для (а) ТЕ- та (б) ТМ поляризованого випромінювання. Сірими лініями позначено відбивання від діелектричного дзеркала Брегга, чорними - дзеркала Брегга та шару металу [37]

Такі стани називають оптичними станами Тамма (ОСТ). Аналогічно до збудження ППП поява резонансу призводить до просторової локалізації електромагнітного поля поблизу межі дзеркала та металу. Проте, на відміну від ППР, ОСТ існують в ТЕ- та ТМ-поляризаціях та в них спостерігається поляризаційне розділення спектрального положення резонансів. Ще однією особливістю ОСТ є те, що хвильовий вектор в площині падіння менший за хвильовий вектор світла у вакуумі. Тому, можливе їх збудження при нормальному падінні на відміну від ППР, де хвильовий вектор завжди менший ніж ППП [38,39]. Експериментально ОСТ проявляються як вузький резонанс – дозволена зона у широкій забороненій зоні спектрів відбивання або пропускання. ОСТ мають широке практичне використання як сенсорах [40,41], лазерах [42], нелінійно-оптичних елементах [43], оптичних фільтрах [44].

Вузький резонанс Тамма може також використовуватися для збудження оптичного резонансу Фано, який виникає завдяки інтерференції вузького резонансу з широкою спектральною лінією або континуумом [26]. На відміну від лоренцевого резонансу, резонанс Фано демонструє чітко асиметричну форму лінії, яку можна налаштовувати за допомогою нелінійного ефекту [22]. У фотоніці резонанс Фано спостерігається, коли два осцилятори з різною швидкістю затухання слабо зв'язані, тобто шляхом зчеплення резонаторів з вузькими (слабо затухаючими) і широкими (сильно затухаючими) спектральними лініями [45]. Окремі розсіювачі Мі демонструють вузький резонанс Фано поблизу їх плазмонного резонансу. В цьому випадку резонанс спостерігається при затуханні зв'язаних плазмонних наноструктур з різними спектрально перекритими резонансами та різною швидкістю затухання. Це можна спостерігати, наприклад, при поєднанні широкої яскравої моди та спектральної вузької темної моди у відбиванні [46,47]. У метаматеріалах було продемонстровано резонанс Фано при відбиванні асиметричних розділених кільцевих резонаторів [48]. Резонанс Фано в нанофотонних пристроях, як правило, вимагає трудомістких і дорогих методів виготовлення нанолітографії, наприклад, електронно-променевої літографії [46] або фрезерування сфокусованим іонним пучком.

1.3. Властивості та практичне застосування полімерів на основі полівініліденфториду

Полівініліденфторид (PVDF) з хімічною формулою $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$ – напівкристалічний термопластичний фторполімер оптичної якості. Макромолекулярні ланцюги складаються з багатьох елементарних повторюваних одиниць – мономерів. Мономери містять полярні хімічні C – F групи. PVDF має ланцюгові конформації, коли полімер кристалізується, ланцюжки можуть бути кристалографічно упаковані в решітку, щоб компенсувати моменти один одного. PVDF має кристалічні фази, α , β та γ (Рис.1.6) [49,50]. При охолодженні з розплаву найбільш поширеною кристалічною фазою для PVDF є α -фаза. Отримати найбільший дипольний момент можна після розтягування та прикладання електричного поля до α -фази при цьому диполі полімеру вирівнюються в протилежних напрямках, що відповідає β -фазі PVDF, яка має сегнетоелектричні властивості. β -фазу можна також отримати, додаючи кополімер; у такому випадку потрібно лише прикладання електричного поля. Поширеним кополімером PVDF є вініліденфторид з трифторетиленом (PVDF-TrFe) [51–54]. Структура такого кополімеру дуже схожа на PVDF та має хімічну формулу $(-\text{CF}_2-\text{CFH}-)$.

Найбільш релевантні сфери використання сегнетоелектричних полімерів - це виробництво сенсорів, робототехніка та медицина. Сенсор удару на основі PVDF широко використовуються для зондування, зокрема, штучної чутливої шкіри, акустичного детектора, сенсора тиску, інтегрованого на поверхні катетера, та виявлення артеріального тиску [56,57]. Термін "удар" означає здатність сенсора виявляти будь-які механічні вібрації або удар на його поверхнях. Сенсор удару, виготовлений із плівки на основі PVDF, являє собою двопластинковий конденсатор із п'єзоелектричним полімером як діелектричним матеріалом, у якому прикладена механічна сила збуджує заряд через конденсатор [58]. Під тиском поляризація молекул зменшується, оскільки величина поляризації пропорційна відстані між атомами водню та фтору. З точки зору вимірюваного електричного сигналу,

вихідна напруга є негативною і є відповіддю на стиснення. Якщо прикладена сила знімається, змінюється відстань між атомами і генерується позитивна напруга.

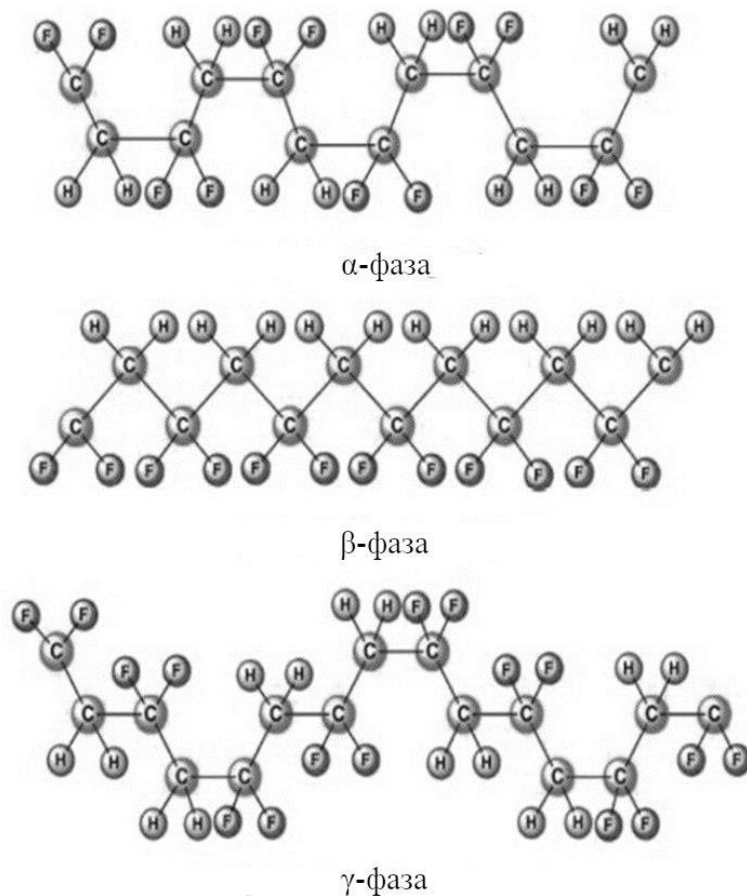


Рисунок 1.6. Типові конформації ланцюга для α , β та γ кристалічних фаз PVDF [55].

Розроблено п'єзоелектричні та піроелектричні сенсори на основі полімеру, сполучені з польовим транзистором зі структурою метал-оксид-напівпровідник [59]. Порівняно з п'єзокерамікою, такі інтегровані перетворювачі мають покращене співвідношення сигнал/шум, краще співвідношення акустичного опору та високу чутливість. Окрім п'єзоелектричної полімерної плівки у вигляді п'єзоелектричного оксидного напівпровідникового польового транзистора, він також використовувався у зондувальних програмах з метою імітації людського дотику, що складається з різних сенсорів сприйняття, розташованих у шарах шкіри (Рис.1.7) [59]. Роль тонкої полімерної плівки полягає в тому, щоб збудити електричний заряд як реакцію на прикладену механічну силу, модулюючи зливний струм транзистора. При цьому матрична структура елементів п'єзоелектричного

оксидного напівпровідникового польового транзистора має імітувати справжню людський дотик [60]. Розробка такої електронної шкіри вимагає створення функціонального матеріалу, щоб забезпечити певні можливості зондування. Саме п'єзоелектричні полімерні плівки PVDF були обрані як такі, що відповідають цільовим вимогам механічної гнучкості, високої чутливості стійкості та можливості детектування динамічного дотику [61–63].

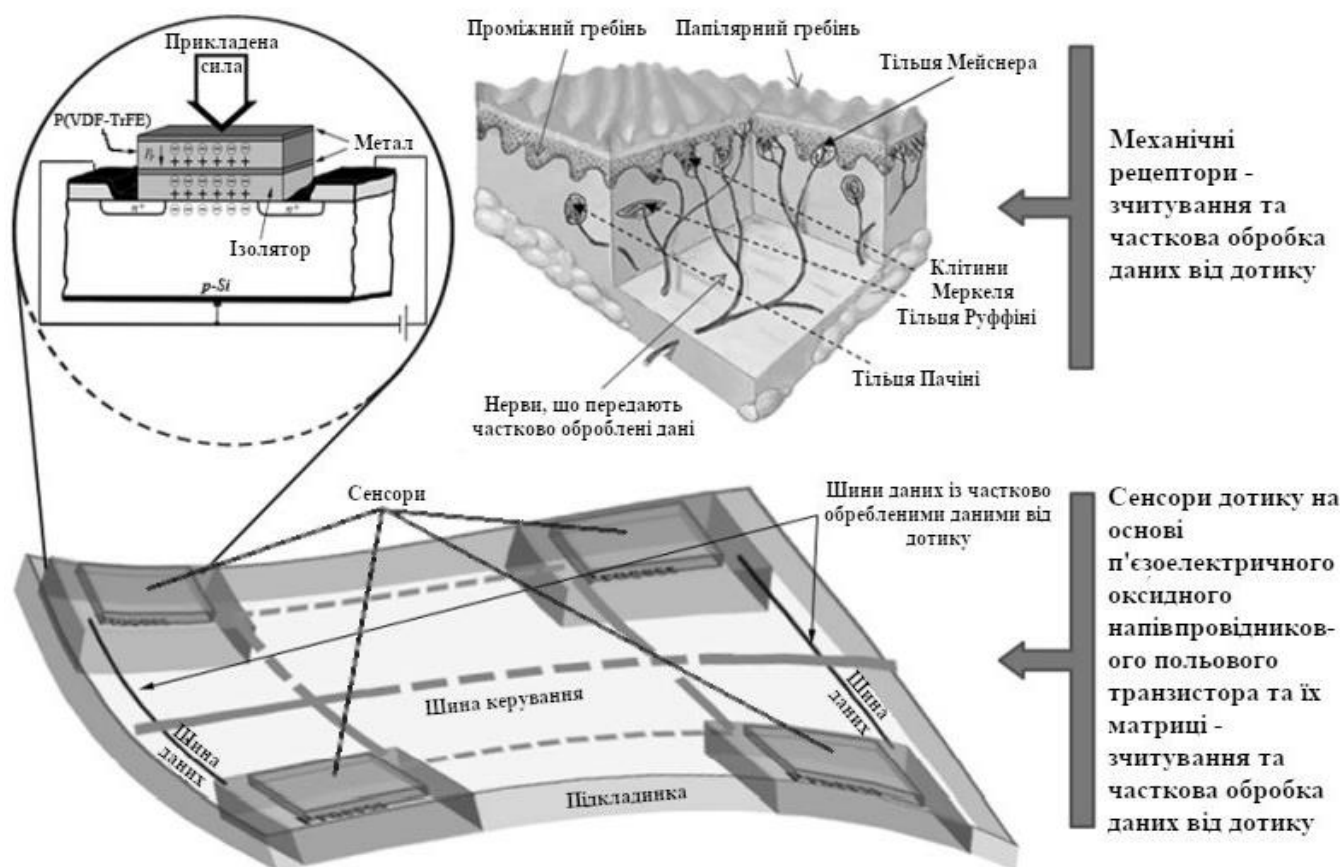


Рисунок 1.7. Сенсор дотику на основі п'єзоелектричного оксидного напівпровідникового польового транзистору виготовленого шляхом нанесення кополімеру PVDF-TrFe як основної частини чутливого елементу та порівняння фізичного розташування та класифікації різних механорецепторів у шкірі [64].

Нещодавно був розроблений ультразвуковий сенсор, який по формі повторює вушну раковину кажана, що є частиною однієї з найскладніших систем ехолокації серед ссавців (Рис.1.8) [65,66]. У цьому випадку PVDF був використаний для виготовлення чутливого шару, який розроблено складанням листа п'єзополімеру відповідно до логарифмічної спіральної геометрії.

PVDF та його кополімери можуть проявляти спонтанну електричну поляризацію в результаті зміни температури. Цей ефект відомий як піроелектричність. Піроелектричні матеріали мають важливе значення у розробці сенсорів температури, оскільки вони здатні реагувати на зміни інтенсивності випромінювання, що проявляється, наприклад, енергії інфрачервоного (ІЧ) діапазону. Піроелектрична відикон трубка – перетворювач світлового сигналу на електричний, являє собою приклад теплового детектора: ІЧ-випромінювання як джерело стимуляції потрапляє в дископодібну піроелектричну мішень, а отримані електричні заряди зчитуються за допомогою сканування електронного пучка [67].

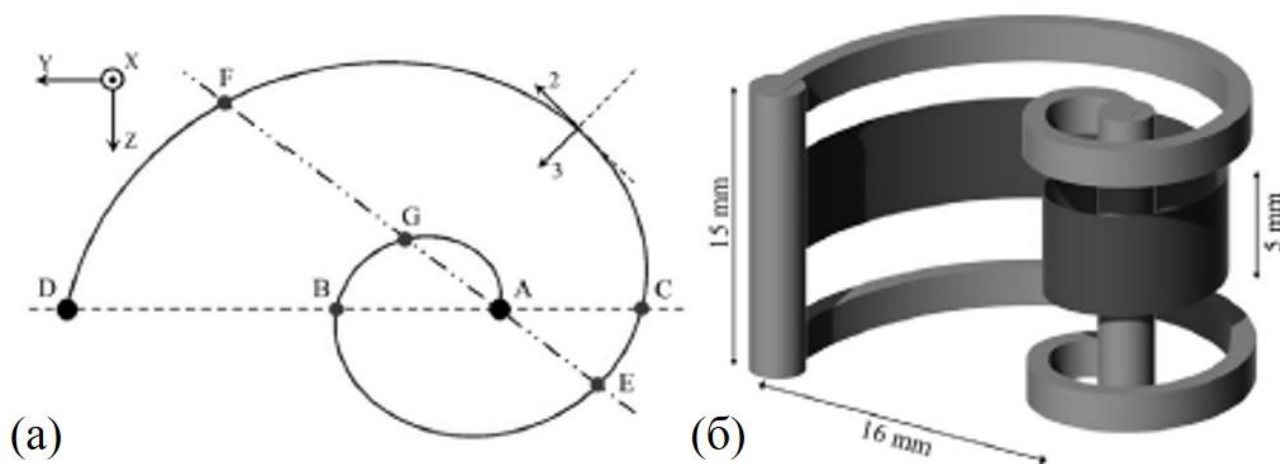


Рисунок 1.8. (а) Схема спіралеподібного сенсору та (б) його 3D-модель з використанням полімеру. Використано натягнуту плівку PVDF з металізованою підкладкою з Cr/Al (довжиною 50 мм, шириною 5 мм і товщиною 25 мкм), що затискається в точках (А і D), залишаючи матеріал вібраційним. Довжини дуг АВ можуть резонувати на більш високій частоті, ніж ВС, а CD -частина - на ще меншій частоті [65].

Стандартний підхід до вивчення нелінійних оптичних властивостей PVDF полягає у вимірюванні ефективності генерації другої гармоніки [68]. НЛО методи - це потужні та універсальні інструменти для дослідження поверхней та процесів на межі поділу двох середовищ, що дозволяють отримувати інформацію та забезпечують високу контрастність навіть на молекулярному рівні. НЛО методи є неруйнівними, безконтактними і часто чутливими до поверхні. Їх можна

використовувати для вимірювань в реальному часі, зокрема моніторинг зміни фізичних та хімічних властивостей досліджуваних середовищ. Поєднання квадратичного та кубічного нелінійно-оптичних відгуків є перспективним для неруйнівного дистанційного зондування на функціоналізованих інтерфейсах досліджуваного матеріалу. Хімічно стабільний полімер PVDF може бути використаний як перспективний матеріал для можливості дослідження зразків у біомедичній галузі або для неруйнівного контролю методами НЛО.

Гармонічні наночастинки (ГНЧ) - це новий тип нелінійних оптичних (НЛО) маркерів для біологічних систем на основі нанокристалів неорганічних оксидів з нецентросиметричною решіткою, яка ефективно перетворює частоту лазерного випромінювання [69–71]. Цей термін був введений для позначення нового широкого класу наночастинок (НЧ), які можуть одночасно генерувати другу (ДГ), третю (ТГ) та вищі оптичні гармоніки з високою ефективністю. Маркери ГНЧ перспективні для застосування в галузі біовізуалізації завдяки положенню гармонійних сигналів, що регулюються, високій глибині візуалізації [69] та фотостійкості для тривалого спостереження. Такі маркери можна легко ідентифікувати за їх яскравими оптичними гармонічними сигналами на тлі комплексного відгуку біологічних тканин [30, 31]. У разі перекриття гармонічних сигналів від ВНП та фотолюмінесценції (ФЛ) від біологічних компонентів можна налаштувати положення смуг гармонічних сигналів на відстань від діапазону ФЛ і збільшити контраст.

Для практичного застосування в галузі біовізуалізації, ефективність генерації оптичних гармонік ГНЧ повинна бути добре вивчена. Для цього завдання може бути використаний мультифотонний мікроскоп [72], як точний інструмент, що дозволяє безпосередньо вимірювати сигнали оптичних гармонік та люмінесценції від одиничного відгуку ГНЧ у широкому діапазоні довжин хвиль накачування. Однак через складність цієї установки та тривалість вимірювань багатифотонна мікроскопія не може забезпечити швидкий зворотний зв'язок для стадії синтезу. У цьому випадку для характеристики ГНЧ застосовують альтернативні методи. Серед них є методики гіперрелеївського розсіювання [33, 34] та сканування інтерфейсів

[74], які можуть бути застосовані для вивчення генерації ДГ і ТГ, відповідно. Використовуючи методику гіперрелеївського розсіювання сигнал ДГ можна легко зчитати з центру кювети з колоїдною суспензією НЧ. Методика сканування інтерфейсів може бути використана для зчитування сигналів ТГ, що генеруються з інтерфейсів між двома середовищами всередині кювети - колоїдною суспензією/склом. Порівняння сигналу ТГ на межі розділу колоїд/скло та скло/повітря дозволяє оцінити ефективність генерації ТГ суспензії та отримати ефективність ГНЧ шляхом застосування ефективної моделі середовища. Спочатку ця методика була розроблена для характеристики рідин і газів, а потім була оптимізована для вивчення різних об'єктів, таких як різні наночастинки [73], еритроцити [35, 36], ембріональний розвиток [77], органічні розчинники [78], нейрони [79] та зразки біопсії шкіри [80]. Також ця методика дозволяє аналізувати густину оптичних твердих речовин, агрегаційний стан полімерів, концентрацію внутрішньоклітинного кальцію в культивованих гліальних клітинах людини та висушених еритроцитах.

Чутливість методики сканування інтерфейсів суттєво залежить від якості поверхні інтерфейсів. Беручи до уваги невеликий об'єм зчитування, важливо мінімізувати ефекти гідротермодинамічного руху ГНЧ (або інших типів досліджуваних об'єктів) в області перетяжки сфокусованого лазерного променя, прилипання до поверхні кювети, агрегації та ефекти абляції [74]. Як результат, кожне вимірювання повинно виконуватися швидко, а кювету потрібно щоразу очищати, що практично може бути складним процесом.

Альтернативним рішенням такої проблеми є використання системи з проточною коміркою, що забезпечує ефективну оновлення колоїдної суспензії досліджуваного матеріалу в об'ємі зчитування на кожен лазерний імпульс [74] для правильного усереднення відгуку з мінімальними коливаннями сигналу. Такий підхід може значно підвищити ефективність вимірювань, але він не може повністю вирішити проблеми адгезії та вимагає періодичного очищення стінок кювети.

Для вирішення проблеми з прилипанням ГНЧ до поверхні кювети може бути використано специфічне покриття. Основними вимогами до цього покриття є:

висока міцність (оптична та хімічна), низьке поглинання та невеликий вплив на результуючий сигнал ТГ на поверхні інтерфейсів з покриттям у порівнянні з поверхнею без покриття.

Покриття на основі полівініліденфториду з трифторетиленом P(VDF-TrFE), кополімеру з хімічною формулою $(\text{CH}_2\text{-CFH})_n$ є перспективним матеріалом для надійної характеристики ГНЧ [81]. Композити на основі PVDF можуть бути використані як супергідрофобні та антибактеріальні матеріали [42, 43]. Композити з НЧ ZnO вже продемонстрували наявність антикорозійного ефекту [83] та здатність до самоочищення індуковану ультрафіолетом [82].

Отримані результати, можуть бути важливим для використання у мікроскопії третьої гармоніки, яка може надавати зображення біологічних зразків на основі просторових змін нелінійної сприйнятливості третього порядку ($\chi^{(3)}$), показника заломлення (n) та дисперсії ($n_{3\omega} - n_{\omega}$) [37, 44]. Цей метод широко використовується для отримання структурної інформації про різноманітні біологічні зразки. При відповідній геометрії освітлення мікроскопія третьої гармоніки виявляється особливо придатною для візуалізації біогенних компонентів і є перспективною для вивчення біологічних тканин [77,85]. Застосування покриття P(VDF-TrFE) з добре охарактеризованими НЛО властивостями для підкладок при мікроскопії ТГ може значно підвищити точність цього підходу.

Для покращення властивостей сенсора поверхню полімеру можна активувати НЧ, наприклад, наночастинами ZnO. НЧ ZnO є екологічним, недорогим та нетоксичним, можуть використовуватись в якості хіміорезистивних сенсорів. Зміна стійкості ZnO сильно залежить від присутності хемосорбованих іонів кисню. Наявні в атмосферному повітрі молекули кисню адсорбуються на поверхні ZnO. Вилучення електронів із зони провідності ZnO збільшує його опір. Механізм газового сенсора на основі ZnO ґрунтується на зміні звільненого шару на поверхні наноструктур ZnO, що може проявлятися у відгуках сигналів ДГ і ТГ. Подальше дослідження призведе до вдосконалення високочутливих, селективних та економічно вигідних газових сенсорів на основі наночастинок ZnO.

Висновки до розділу

Проаналізовано літературні джерела щодо дослідження типів резонансів в шаруватих наноструктурах. Основну увагу зосереджено на структурах з нанесеною металевою плівкою, багатошаровими діелектричними дзеркалами та гібридних структурах. Для таких структур характерним є прояв ефектів поверхневого плазмонного резонансу, оптичних резонансів Тамма і Фано. Також розглянуті основні фізичні властивості полімерів на основі PVDF та їх застосування.

РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВОГО ТИПУ РЕЗОНАНСУ В ОДНОВИМІРНИХ БАГАТОШАРОВИХ МЕТАЛ-ДІЕЛЕКТРИЧНИХ СТРУКТУРАХ

У цьому розділі розглянуті структури на основі комбінації багатошарових діелектричних плівок та наночару металу. Проведено оптимізаційні розрахунки для підбору матеріалів та їх товщин. Показано параметри структури при яких одночасно існують вузький спектрально-кутовий резонанс у відбиванні та підсилення електромагнітного поля в останньому шарі структури. Описано два різних механізми збудження затухаючих хвиль, що можуть виникати при однаковому куті падіння світла на структуру.

Проведені розрахунки залежності підсилення поля в останньому шарі структури в залежності від кута падіння та оптичних товщин шарів металу і діелектриків. Розраховано розподіл поля в такій структурі для ТЕ- та ТМ- поляризацій падаючого випромінювання, показано можливість отримання підсилення не тільки притиснутого поля на інтерфейсі діелектрик-повітря, а також у діелектричному шарі.

Вузький резонанс по відношенню до кута падіння дозволяє отримати більшу чутливість для сенсорів на основі запропонованої МДС в порівнянні з сенсорами на основі явища поверхневого плазмонного резонансу. Запропоновано структуру на основі комбінації багатошарових діелектричних плівок і тонкого шару металу для збудження і підсилення затухаючих хвиль в ТЕ- і ТМ-поляризаціях.

2.1. Математична модель розрахунку дисперсійних властивостей структури на основі матриць розсіяння

Розглянемо розв'язок рівняння Максвела методом матриць розсіяння [86] для отримання коефіцієнтів пропускання, відбивання та розподілу поля в шарах структури для двох станів поляризації.

Нехай на метал-діелектричну структуру (Рис. 2.1) падає плоска монохроматична поляризована електромагнітна хвиля під кутом θ . Позначимо λ - довжина хвилі, $\varepsilon^{(i)}$ та $\mu^{(i)}$ - відносні діелектрична та магнітна проникності i -го шару товщиною $h^{(i)}$. Y -компонента хвильового вектору $\mathbf{k}$ не змінюється при проходженні структури. Вона визначається як

$$k_y = \sqrt{\varepsilon_p \mu_p} \sin(\theta) \quad (2.1)$$

де індекс p – відповідає призмі.

X -компонента хвильового вектору в призмі визначається як

$$k_x^{(p)} = \sqrt{\varepsilon_p \mu_p} \cos(\theta) \quad (2.2)$$

та в i -му шарі як

$$k_x^{(i)} = \sqrt{\varepsilon_p \mu_p - (k_y)^2} \quad (2.3)$$

В розглянутій моделі використовуються тільки дві компоненти матриці розсіяння: S_{12} та S_{22} . Для початкового шару $i = 0$ маємо $S_{12}^{(0)} = 0$ та $S_{22}^{(0)} = 1$. Для наступних шарів компоненти матриці визначаються за ітераційною формулою:

$$S_{12}^{(i+1)} = \frac{w^{(i+1)} - w^{(i)} \cdot (1 - S_{12}^{(i)}) \cdot (1 + S_{12}^{(i)})^{-1}}{w^{(i+1)} + (1 - S_{12}^{(i)}) \cdot (1 + S_{12}^{(i)})^{-1}} \cdot (\psi^{(i)})^2 \quad (2.4)$$

$$S_{22}^{(i+1)} = \frac{2w^{(i+1)} \cdot S_{22}^{(i)}}{w^{(i+1)} \cdot (1 + S_{12}^{(i)}) + w^{(i)} \cdot (1 - S_{12}^{(i)})} \cdot \psi^{(i+1)}, \quad (2.5)$$

де для ТЕ-поляризації:

$$w^{(i)} = \frac{1}{c} \frac{k_x^{(i)}}{\mu^{(i)}}, \quad \psi^{(i)} = \exp\left(\frac{2\pi}{\lambda} k_x^{(i)} h^{(i)}\right) \quad (2.6)$$

Коефіцієнти пропускання T_s та відбивання R_s будуть відповідно:

$$T_s = \frac{1}{k_x^{(p)}} \operatorname{Re}\left(\overline{k_x^{(0)}}\right) \cdot \left|\frac{\chi_f^{(0)}}{\chi_f^{(p)}}\right|^2, \quad R_s = \left|\frac{\chi_r^{(p)}}{\chi_f^{(p)}}\right|^2 \quad (2.7)$$

де коефіцієнти χ визначають амплітуду електромагнітних хвиль що розповсюджуються вперед (індекс f) та у зворотному напрямку (індекс r) на границях шарів, за оберненою рекурентною формулою:

$$\chi_f^{(p)} = \exp\left(i \cdot \frac{2\pi}{\lambda} k_x^{(p)} \sum_{s=0}^p h^{(s)}\right) \quad (2.8)$$

$$\chi_f^{(i)} = \frac{2w^{(i+1)} \cdot \psi^{(i+1)}}{w^{(i+1)} \cdot (1 + S_{12}^{(i)}) + w^{(i)} \cdot (1 - S_{12}^{(i)})} \cdot \chi_f^{(i+1)} \quad (2.9)$$

$$\chi_r^{(i)} = S_{12}^{(i)} \cdot \chi_f^{(i)} \quad (2.10)$$

Для розрахунку компонент поля в шарах (по координаті x) скористаємось виразами для середнього значення електричного поля по відношенню до падаючого поля E_0 :

$$E(x) = E_0 \cdot \operatorname{Re}(\varepsilon^{(i)}) \cdot \left[|G_f^{(i)}|^2 + |G_r^{(i)}|^2 + 2 \cdot \operatorname{Re}(G_f^{(i)} \overline{G_r^{(i)}}) \right] \quad (2.11)$$

та для середнього значення магнітного поля по відношенню до падаючого поля H_0 :

$$H(x) = H_0 \cdot \mu^{(i)} \cdot |w^{(i)}|^2 \left[\left(1 + \frac{(k_y)^2}{|k_x^{(i)}|^2} \right) |G_f^{(i)}|^2 + |G_r^{(i)}|^2 + \right. \\ \left. + 2 \cdot \left(1 - \frac{(k_y)^2}{|k_x^{(i)}|^2} \right) \cdot \operatorname{Re}(G_f^{(i)} \overline{G_r^{(i)}}) \right] \quad (2.12)$$

де функції G_f та G_r визначені як

$$G_f^{(i)} = \chi_f^{(i)} \cdot \exp\left(i \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot k_x^{(i)} \left(x - \sum_{s=i-1}^p h^{(s)} \right) \right) \quad (2.13)$$

$$G_r^{(i)} = \chi_r^{(i)} \cdot \exp\left(-i \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot k_x^{(i)} \left(x - \sum_{s=i-1}^p h^{(s)} \right) \right) \quad (2.14)$$

Для ТМ-поляризації вирази дещо зміняться:

$$w^{(i)} = \frac{\varepsilon^{(i)}}{k_x^{(i)}} \cdot c, \quad \psi^{(i)} = \exp\left(\frac{2\pi}{\lambda} k_x^{(i)} h^{(i)}\right) \quad (2.15)$$

Коефіцієнти пропускання T_p та відбивання R_p :

$$T_p = \frac{k_x^{(p)}}{\varepsilon^{(p)}} \frac{\operatorname{Re}(k_x^{(0)})}{(k_x^{(0)})^2} \cdot \left| \frac{\chi_f^{(0)}}{\chi_f^{(p)}} \right|^2, \quad R_p = \left| \frac{\chi_r^{(p)}}{\chi_f^{(p)}} \right|^2 \quad (2.16)$$

Для ТМ-поляризації зміниться вираз тільки для коефіцієнта $\chi_f^{(p)}$

$$\chi_f^{(p)} = k_x^{(p)} \exp\left(i \cdot \frac{2\pi}{\lambda} k_x^{(p)} \sum_{s=0}^p h^{(s)}\right) \quad (2.17)$$

залишаючи незмінними вирази (2.9) та (2.10) для $\chi_f^{(i)}$ та $\chi_r^{(i)}$

Для середнього значення електричного поля по відношенню до падаючого E_0 у випадку ТМ-поляризації маємо заміну E на H відносно ТЕ-поляризації:

$$E(x) = E_0 \cdot \operatorname{Re}(\varepsilon^{(i)}) \cdot \left[\left(1 + \frac{(k_y)^2}{|k_x^{(i)}|^2}\right) |G_f^{(i)}|^2 + |G_r^{(i)}|^2 + \right. \\ \left. + 2 \cdot \left(1 - \frac{(k_y)^2}{|k_x^{(i)}|^2}\right) \cdot \operatorname{Re}\left(G_f^{(i)} \overline{G_r^{(i)}}\right) \right] \quad (2.18)$$

Аналогічно для середнього значення магнітного поля по відношенню до падаючого поля H_0 :

$$H(x) = H_0 \cdot \mu^{(i)} \cdot |w^{(i)}|^2 \cdot \left[|G_f^{(i)}|^2 + |G_r^{(i)}|^2 + 2 \cdot \operatorname{Re}\left(G_f^{(i)} \overline{G_r^{(i)}}\right) \right] \quad (2.19)$$

де функції G_f та G_r визначаються за формулами (2.13), (2.14).

Для уникнення аномальної поведінки розв'язку при комп'ютерному моделюванні відносні діелектрична та магнітна проникності діелектричних шарів були змінені на невелику комплексну величину порядку 10^{-5} , що не призводить до суттєвої зміни поглинання в шарах, але забезпечує стабільність числових розрахунків.

$$\varepsilon^{(i)} \rightarrow \varepsilon^{(i)} + i \cdot \delta_\varepsilon, \quad \mu^{(i)} \rightarrow \mu^{(i)} + i \cdot \delta_\mu \quad (2.20)$$

2.2. Розрахунок товщин шарів метал-діелектричних структур

Запропонована багатошарова МДС (Рис. 2.1) складається з наночару металу (М), періодично повторюваних комбінацій пар діелектричних плівок з високим/низьким (Н/Л) показниками заломлення з товщинами $\sim \lambda/4 n$, а останній L шар має вдвічі збільшену товщину [87]. В такій структурі збудження і підсилення хвиль відбувається в ТЕ- та ТМ-поляризації.

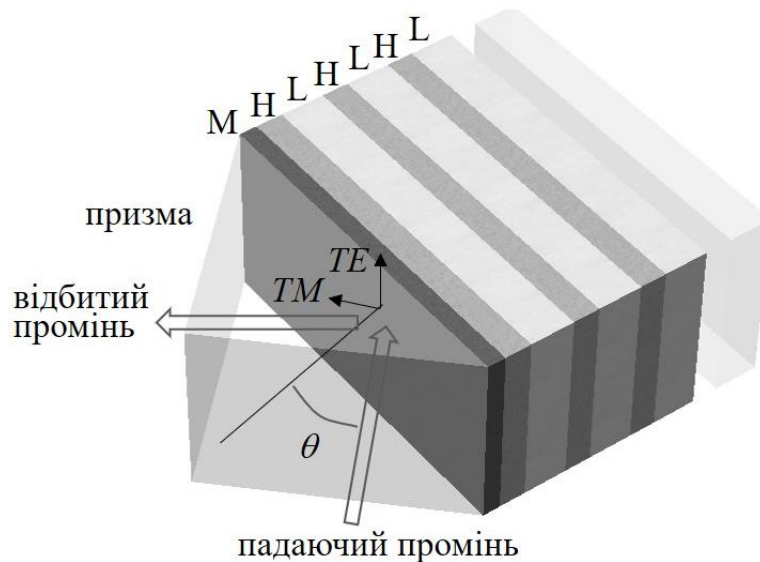


Рисунок 2.1. Схема багатошарової метал-діелектричної структури: М – метал, Н - шар з високим і L - низьким показниками заломлення.

Для початкового розрахунку такої структури було обрано наступні матеріали (як найбільш доступні та які легко напилити): Ag — металевий шар із комплексним показником заломлення ($\epsilon = -9.2931 + i \cdot 0.87201$ на довжині хвилі 532 нм) [88], SiO₂ — шар з низьким показником заломлення ($n = 1.4607$), TiO₂ — шар з високим показником заломлення ($n = 2.6678$). Показник заломлення призми становить 1.52. Товщина для шару срібла була рівною 50 нм.

Товщина h діелектричних шарів визначається за формулою:

$$h_i = \frac{\lambda}{4\sqrt{\epsilon_i}} \frac{\alpha}{\cos(\phi)}, \quad (2.21)$$

де ϵ_i - діелектрична проникність i -го шару, λ довжина хвилі, а α і ϕ являють собою масштабні коефіцієнти для останнього шару та всієї структури, відповідно.

Оптимізація ширини шару приводить до наступних масштабних коефіцієнтів: $\varphi = 49^\circ$ та $\alpha = 1$, для останнього шару $\alpha = 2.2$.

Розрахунки були виконані методом матриць розсіювання (Розділ 2.1) [86]. За допомогою методу Монте-Карло [89] було знайдено оптимальні товщини діелектричних шарів, які забезпечують максимальне підсилення поля [28] в останньому діелектричному шарі (Рис. 2.2).

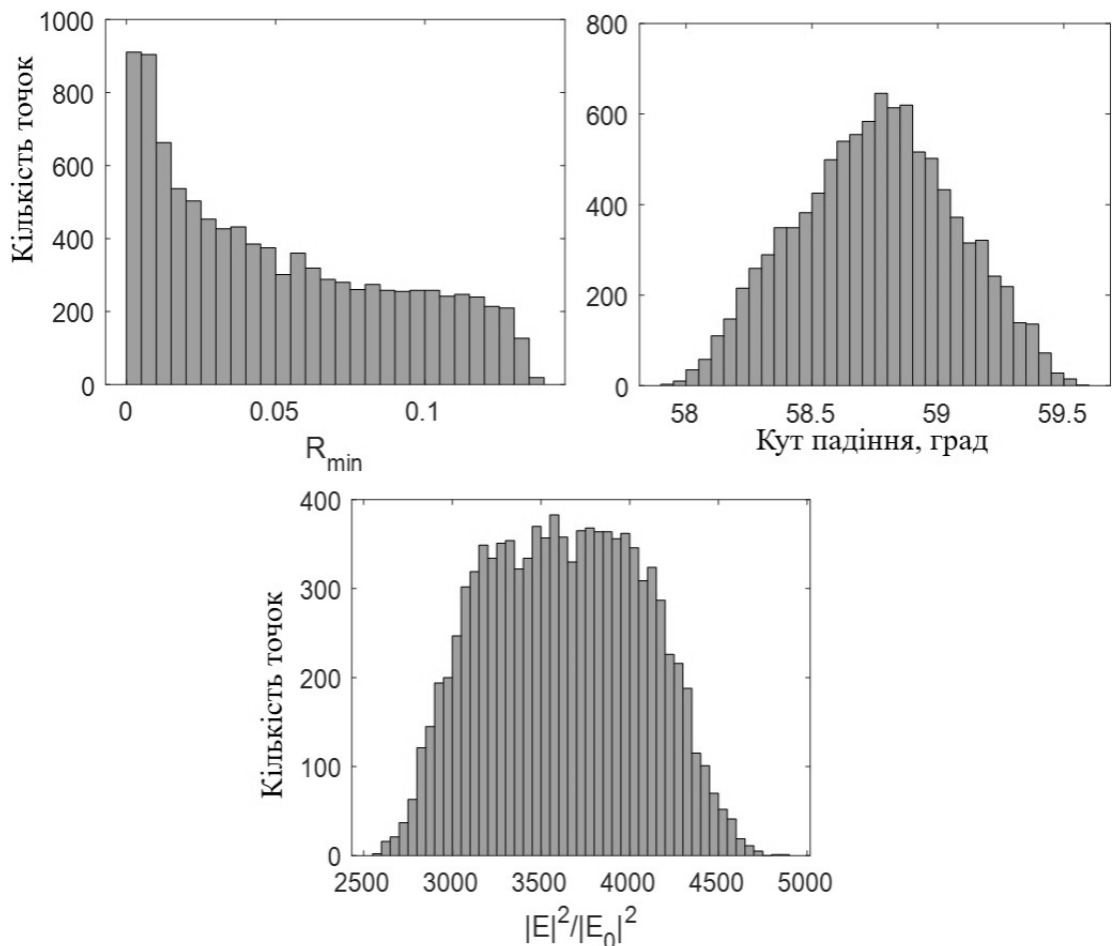


Рисунок 2.2. Значення мінімуму коефіцієнта відбиття R_{min} , кута резонансу θ_{min} та коефіцієнта підсилення поля $|E|^2/|E_0|^2$. Випадкова зміна товщини кожного шару в межах ± 5 нм (нормальний розподіл 10000 точок).

Оптимізація товщин проводилася для послідовності з шести НЛ шарів структури шляхом варіації товщин шарів відносно $\lambda/4n$. Це стандартний метод для досягнення бажаного виду кривої дисперсії [90]. Моделювання показує, що для квазіперіодичних структур з товщиною, більшою за чверть довжини хвилі, спостерігається очікуваний ефект, а саме: $1.54 \cdot \lambda/4n$ - для першого Н-шару, $1.4 \cdot \lambda/4n$

- для наступних шарів Н, $\lambda/4n$ - для всіх L-шарів, крім останнього L-шару, який становить $1.866 \cdot \lambda/4n$.

Для електричного $\mathbf{E}$ і магнітного $\mathbf{H}$ полів, створюваних при поширенні плоскої хвилі в багат шаровій структурі було розв'язано рівняння Гельмгольца (3) в межах кожного шару з відповідними граничними умовами [91]:

$$(\nabla^2 + \mathbf{k}^2) \begin{Bmatrix} \mathbf{E} \\ \mathbf{H} \end{Bmatrix} = 0, \quad (2.22)$$

де ∇^2 - поперечний Лапласіан, $\mathbf{k}$ - хвильовий вектор. Для розв'язку цього рівняння було використано алгоритм матриць розсіяння, описаний в розділі 2.1.

2.3. Властивості багат шарових метал-діелектричних структур

В багат шаровій МДС для ТЕ-поляризованого світла можна отримати підсилення поля [9]. Така структура складається з періодично повторюваних N серій шарів з високим/низьким n_H/n_L показником заломлення товщиною в чверть довжини хвилі. Крім того, останній шар повинен мати низький показник заломлення і його вибирають таким чином, щоб інтенсивність затухаючої хвилі була максимальною. Коефіцієнт підсилення може бути отриманий стандартним методом [92] і для опису поширення світла в діелектричних шарах має вигляд

$$\frac{T}{T_0} = \frac{Y_H^{2N+2}(n_S^2 - 1)}{Y_L^{2N} Y_S^2 (n_L^2 - 1)} \quad (2.23)$$

де T – інтенсивність світла, що пройшло через МДС, нанесену на підкладку, T_0 - через підкладку без покриття, $Y_i = n_i \cdot \cos(\theta_i)$, де i позначає відповідні шари: з високим (H), низьким (L) показником заломлення або підкладку (S), θ — кут падання. Експериментально показано, що коефіцієнт підсилення становить близько 77 для N=3 пар шарів $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ [28].

На основі проведених оптимізаційних розрахунків МДС (Розділ 2.2), Лабораторним центром фізичних наук та технологій оптичного покриття (Вільнюс, Литва) було виготовлено зразки методом вакуумного термічного напилення [93–

95]. Шари з високим коефіцієнтом заломлення було замінено на Nb₂O₅. Параметри виготовлених зразків наведено в Таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. Матеріали та товщини шарів метал-діелектричної структури: n – показник заломлення, k – коефіцієнт екстинкції, ε' та ε'' - дійсна та уявна частини відносної діелектричної проникності матеріалів, (*) - на довжині хвилі 632 нм.

№	Матеріал	Товщина, нм	n^*	k	ε'	ε''
1	Скло	$1.2122 \cdot 10^{-8}$	1.5	1.5151	2.2955	$3.6732 \cdot 10^{-8}$
2	Ag	40	0.056253	4.2760	-18.281	0.48108
3	Nb ₂ O ₅	90	2.3216	0	5.3901	0
4	SiO ₂	140	1.4721	0	2.1671	0
5	Nb ₂ O ₅	90	2.3216	0	5.3901	0
6	SiO ₂	140	1.4721	0	2.1671	0
7	Nb ₂ O ₅	90	2.3216	0	5.3901	0
8	SiO ₂	300	1.4721	0	2.1671	0

Кутові залежності коефіцієнта відбивання та зсув фази в МДС. На Рис. 2.3 наведено кутові залежності коефіцієнта відбивання виготовлених зразків для ТЕ- та ТМ-поляризованого світла та показано, що кутове положення мінімумів інтенсивності добре узгоджується з розрахунками. Дана структура характеризується кутовим відгуком <1 град, тому вона вимагає дуже точних методів реєстрації зсуву фази. У зв'язку з цим було вибрано метод вимірювання на основі інтерферометра Майкельсона з використанням когерентного лазерного випромінювання (Рис. 2.4 а). Довжина хвилі співрозмірна з величиною зміщень.

На Рис. 2.4 б показана фаза відбитого променю поблизу резонансного кута. Було розраховано зсув фази для двох зразків багат шарової структури: з шаром металом (1) та без нього (2). Експериментальне інтерферометричне зображення (праворуч) підтверджує наявність зсуву фази. Зображення для структури з шаром металу малоконтрастне, тому його не наведено.

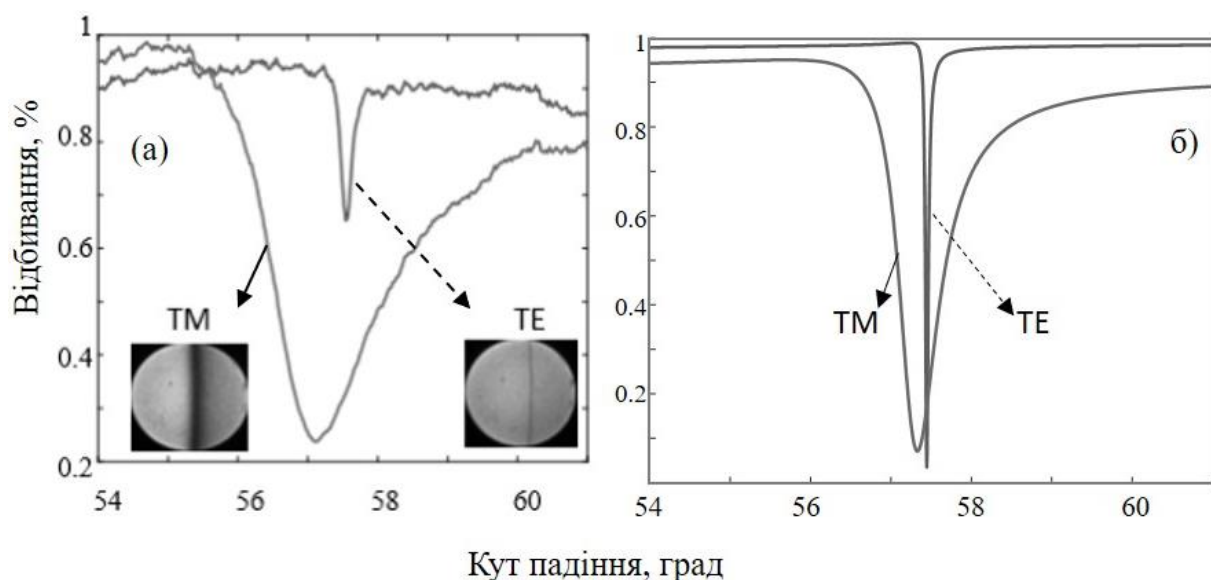


Рисунок 2.3. Кутові залежності коефіцієнта відбивання багат шарової метал-діелектричної наноструктури експеримент (зліва) та розрахунки (праворуч). На фото зображено коефіцієнт відбиття зареєстрований за допомогою ПЗЗ-камери.

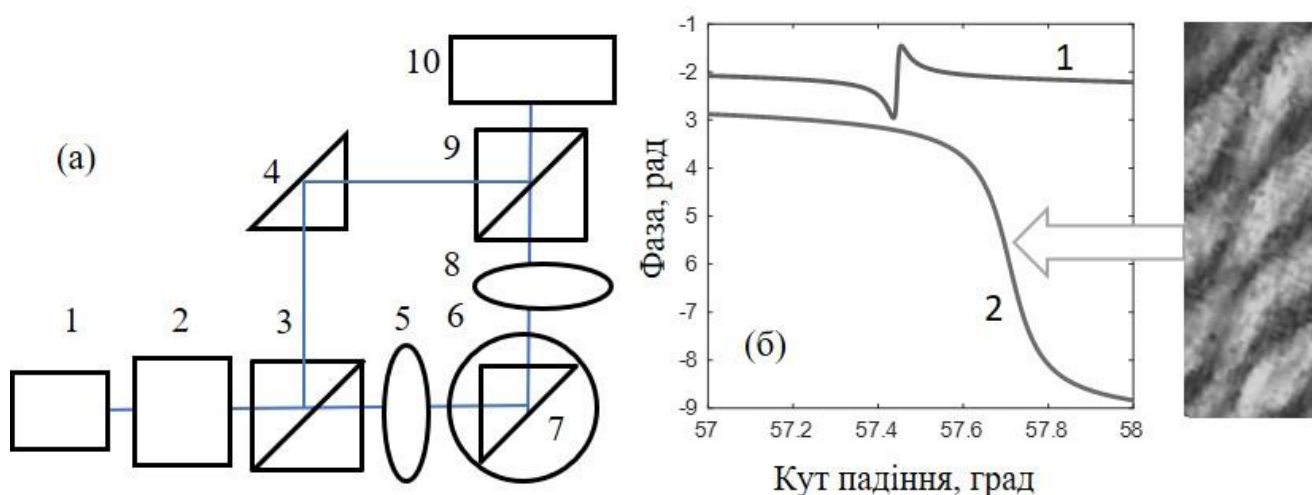


Рисунок 2.4. (а) Експериментальна схема вимірювання зсуву фаз відбитого променю: 1- лазер, 2 –пін-хол, 3, 9 – поділювачі пучка, 4 – призма, 5, 8 – об’єктиви, 6 – поворотний столик, 7 – зразок, 10 – ПЗЗ. (б) Моделювання фази відбитого променю поблизу резонансного кута: багат шарового зразка без металу (1) та з металом (2). На фото зображено експериментально зареєстровані інтерференційні полоси.

Підсилення поля. Особливістю досліджуваної структури є підсилення затухаючого поля в останньому шарі структури. Залежність електричного поля $|E|$

на інтерфейсі МДС/повітря при куті падіння θ для ТМ- та ТЕ-поляризованого падаючого світла показано на Рис.2.5. Коефіцієнт підсилення при куті резонансу становить ~ 300 для ТМ-поляризованої хвилі та ~ 1300 для ТЕ-поляризованої. Розрахована межа коефіцієнту підсилення для такої структури становить більше десяти тисяч за рахунок надзвичайно вузького кута падіння. На Рис.2.5 б показано, що ширина резонансу становить близько 0.02 град, що відповідає розходимості лазерного променя. Слід зазначити, що резонанс структури надзвичайно чутливий до недоліків останнього інтерфейсу. Це призводить до ускладнення виготовлення структури.

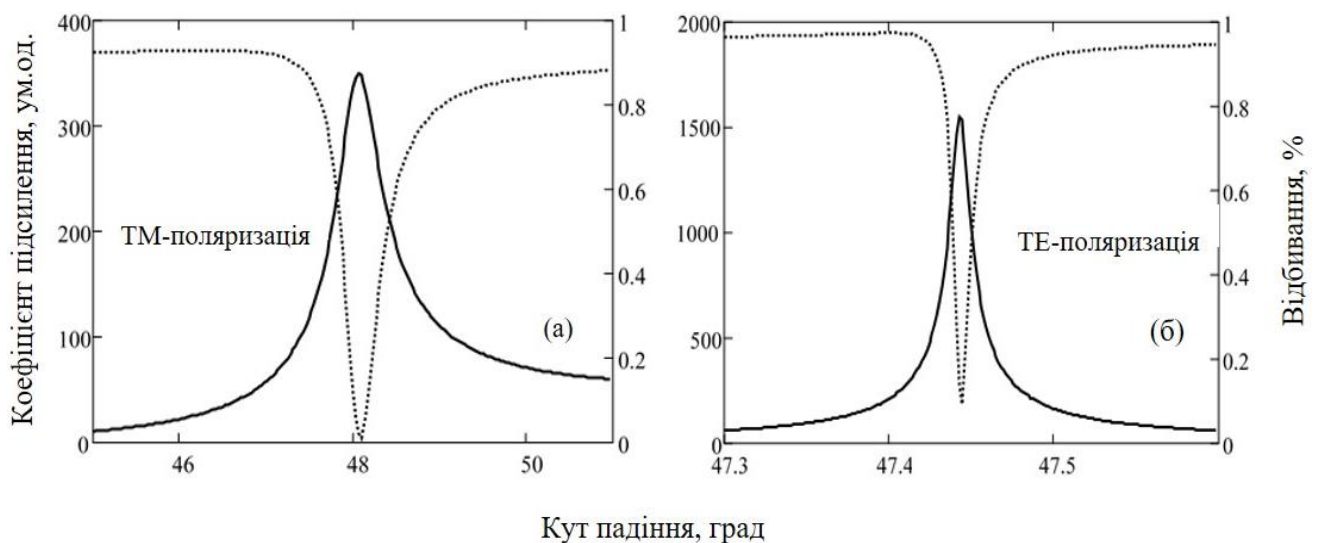


Рисунок 2.5. Коефіцієнт підсилення (суцільна лінія) на інтерфейсі МДС/повітря та відбивання (пунктирна лінія) в залежності від кута падіння θ для (а) ТМ- та (б) ТЕ-поляризованого падаючого світла.

Одночасно наявність підсилення затухаючої хвилі в одній структурі для ТЕ- та ТМ-поляризацій обумовлена двома різними механізмами збудження: ППР та хвилеводної моди. Затухаюча хвиля, спричинена ППР, передається через багат шарову МДС до останньої межі поділу L-шару – повітря. У той же час шар металу не заважає значному підсиленню внутрішнього електричного поля в багат шаровій МДС. Шляхом регулювання товщини діелектричних та металевих шарів можна вирівнювати інтенсивності та кут падіння для ортогональних поляризацій.

На практиці підсилення оцінювалося шляхом вимірювання розсіювання на інтерфейсі останнього шару структури з повітрям (Рис. 2.6 а). Сигнал фотоприймача U в залежності від кута падіння для ТЕ- та ТМ-поляризацій показано на Рис. 2.6 б, який підтверджує розрахунки.

Оптичні поверхневі стани Тамма. Вище описані результати отримані при збудженні притиснутих хвиль у МДС за допомогою призми. Дисперсійні криві було отримано для МДС, нанесеної на плоску підкладку. Розглянемо поведінку дисперсійних кривих в залежності від кількості шарів (HL) товщинами $\lambda/4n$ та товщини останнього шару структури $\lambda/2n$.

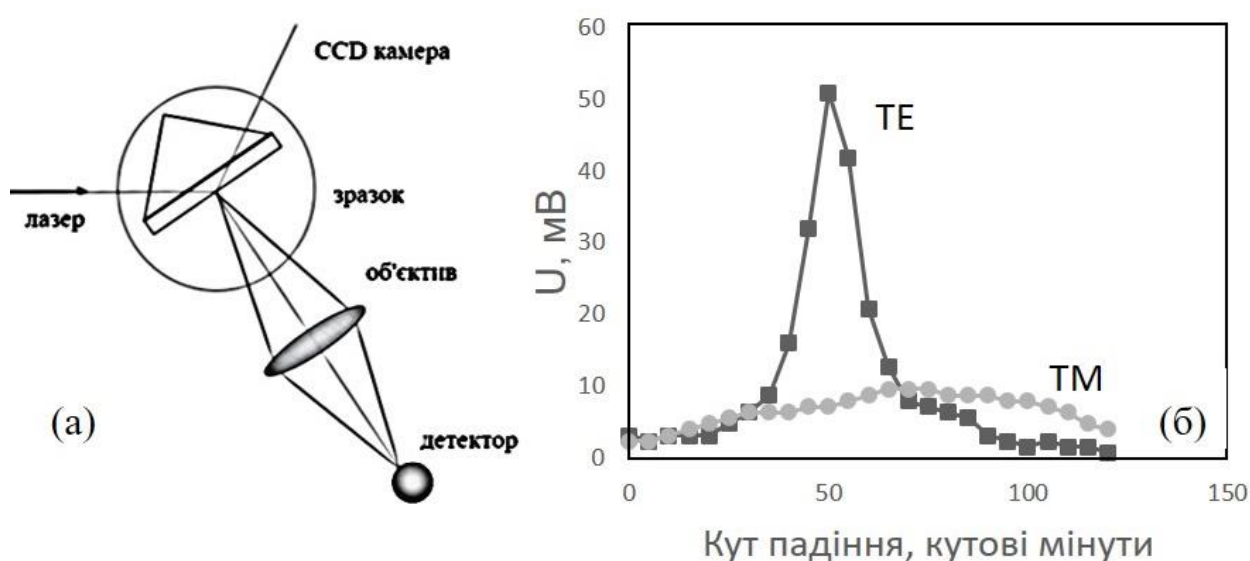


Рисунок 2.6. (а) Схема експериментальної установки для вимірювання локалізації коефіцієнта підсилення поля на межі останнього діелектричного шару з повітрям від кута падіння. (б) Результати вимірювань підсилення електромагнітного поля для ТЕ- та ТМ- поляризованої падаючої хвилі.

На Рис 2.7 наведено дисперсійну мапу в координатах кут падіння на структуру – довжина хвилі для коефіцієнту відбивання для структури метал/діелектрики з $(HL)_2$. Криві на мапі вказують на області існування резонансу. При кутах більших 41 град починається область кутів повного внутрішнього відбивання (ПВВ) (на Рис 2.7 відображено чіткими лініями). Показана можливість керувати властивостями структури. На інтерфейсі між діелектричною структурою типу дзеркала Брегга і металевією плівкою виникають локалізовані хвилі, т.з.

оптичні поверхневі стани Тамма (ОСТ) [96,97]. Як і для випадку збудження поверхневих плазмон поляритонів (ППП), поява ОСТ призводить до просторової локалізації електромагнітного поля поблизу інтерфейсу дзеркало/метал. Однак, на відміну від PPP, ОСТ існують як для ТМ-, так і для ТЕ-поляризацій.

У класичному випадку мода Тамма – це широка суцільна лінія (Рис. 2.7 а). Надвузький спектрально-кутовий резонанс (~ 0.01 град) в діапазоні довжин хвиль 400 – 650 нм (вузька лінія) та для кутів більших ПВВ характерний лише для ТЕ-поляризації (розрахунок для структури метал/дзеркало з $(\text{HL})_2$). Він виникає за рахунок перерозподілу електромагнітного поля в діелектричних шарах структури, т.з. хвилеводна мода. Для кутів менших ПВВ для ТЕ- та ТМ-поляризації спостерігається провал $\sim 30\%$ в інтенсивності відбитого променя. Дисперсійна карта зміниться, коли останнім шаром буде матеріал з високим показником заломлення.

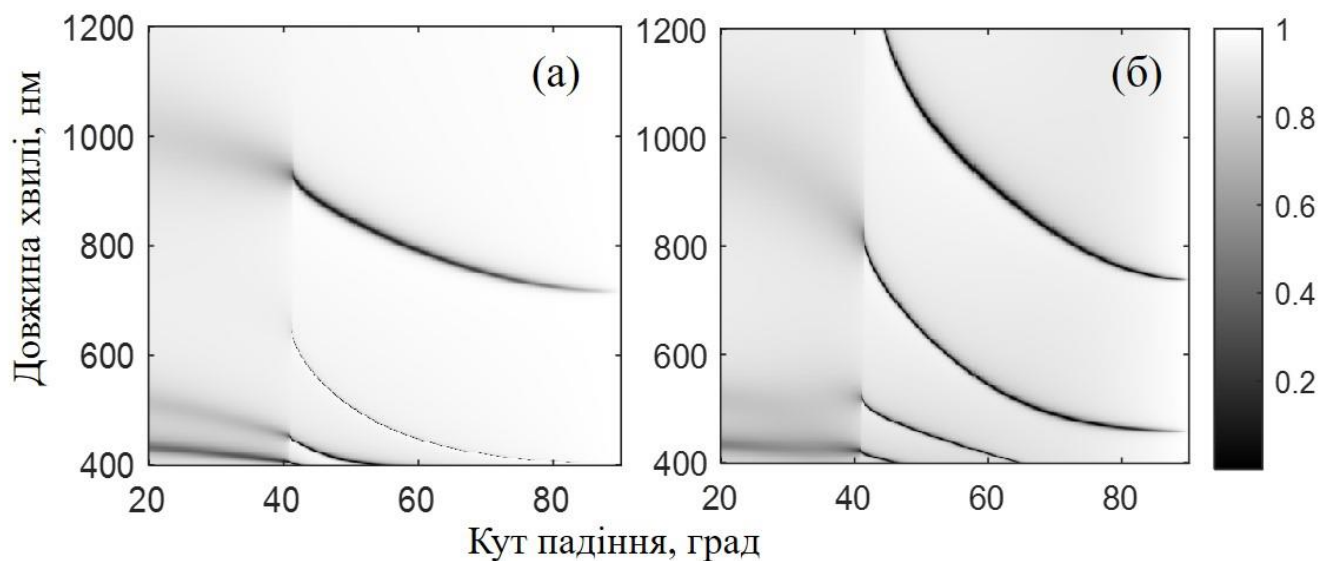


Рисунок 2.7. Розрахунок карти оптичних поверхневих станів Тамма для структури метал/ діелектрики з $(\text{HL})_2$ для (а) ТЕ- та (б) ТМ-поляризованого випромінювання.

На Рис. 2.8 показано розрахунки спектрів відбивання для ТЕ- та ТМ-поляризації для структури метал/дзеркало з $(\text{HL})_3$ з порушеною симетрією – наявністю додаткового шару Н товщиною $\lambda/4n$. Наявність цього Н шару призводить до зміщення спектрального резонансу в область коротких довжин хвиль та відсутності надвузького резонансу. ОСТ спостерігається в діапазоні кутів 20 – 90

град для ТЕ-поляризації та для ТМ-поляризації спостерігається ОСТ для кутів менших за кут ПВВ. При збільшенні кутів для ТМ-поляризації відбувається спектральне «розділення» ОСТ. Це відбувається завдяки виконанню умов фазового синхронізму ППР.

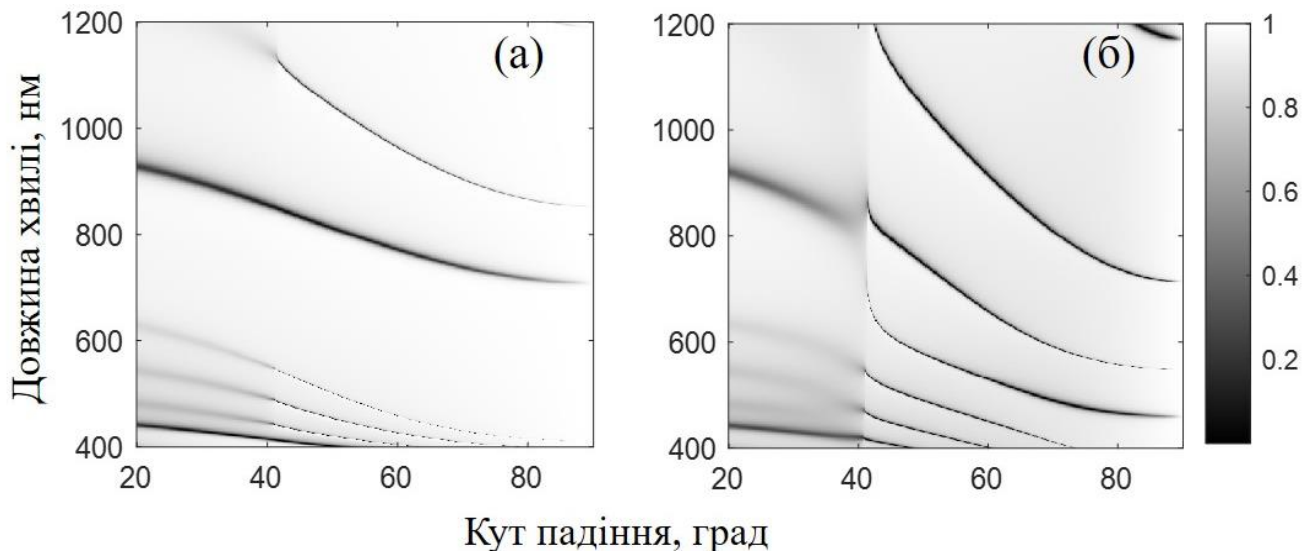


Рисунок 2.8. Карти оптичних поверхневих станів Тамма для структури метал/діелектрики з $(\text{HL})_3\text{N}$ для (а) ТЕ- та (б) ТМ-поляризованого випромінювання

Збільшення товщини останнього шару в МДС в два рази призводить до появи хвильовдної моди, що перетинає моду Тамма та «розриває» її (Рис. 2.9 а). В результаті чого отримуємо гібридну моду – моду Тамма, що переходить в хвильовдну моду при кутах більших за кут ПВВ. Такий ефект характерний тільки для ТЕ-поляризації та дозволяє отримувати надвузький резонанс в порівнянні з класичним ОСТ. Подальше збільшення товщини останнього шару призводить до появи кількох таких перетинів мод (Рис. 2.9 б).

Для підтвердження розрахунків проведено вимірювання спектрів пропускання. Для цього використовували спектрофотометр SPEKOL 1500 (Analytik Jena AG UV/Vis). Призми поміщали в камеру спектрофотометра для вимірювання спектрів відбивання (Рис. 2.10). Вимірювання проводилось у діапазоні довжин хвиль 450 - 1100 нм. Світло, випромінюване спектрофотометром, було неполяризованим, тому для вимірювання поляризаційної залежності поляризатор поміщали всередину до комірки спектрофотометра.

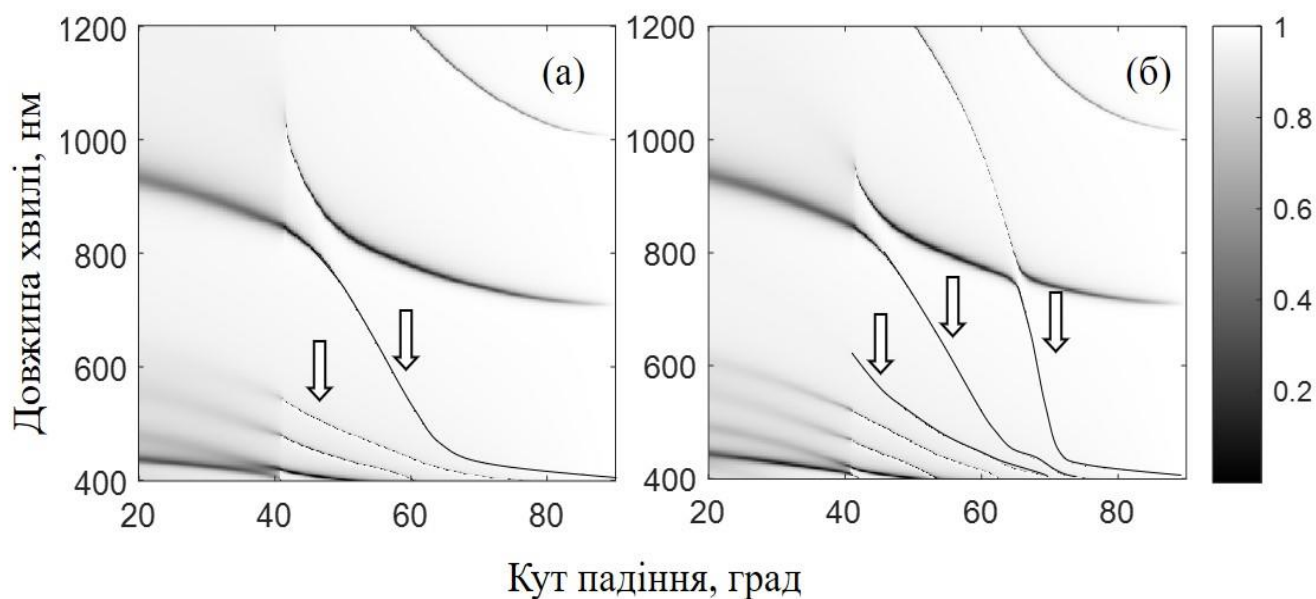


Рисунок 2.9. Розрахунок карти оптичних поверхневих станів Тамма для структури метал/дзеркало Брегга із збільшеною товщиною останнього шару до (а) $2\lambda/4n$ та (б) $5\lambda/4n$ для ТЕ-поляризації. Стрілками вказано області існування надвузьких резонансів

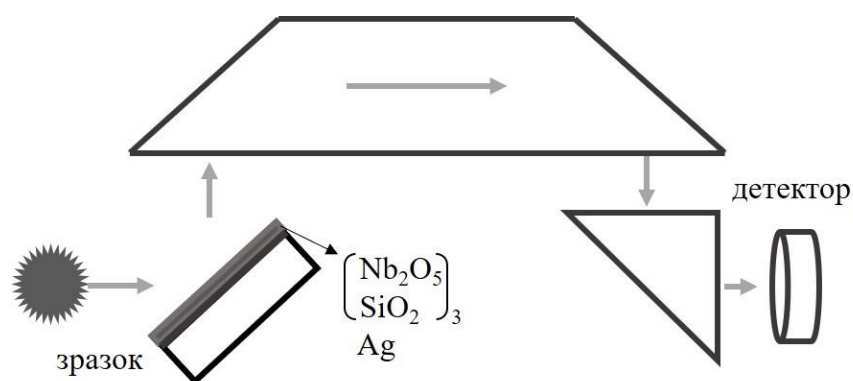


Рисунок 2.10. Схема розміщення елементів для вимірювання спектрів відбивання.

На Рис. 2.11 показано спектри пропускання при нормальному падінні та під кутами 10, 20 і 45 градусів на досліджувані структури для ТЕ- та ТМ- поляризації. Спектри зразків ідентичні розрахованим. Це свідчить про високу якість та точність товщини шару під час виготовлення зразків та правильність математичної моделі. Продemonстровано залежність довжини хвилі від кута падіння в піку пропускання. З рисунка видно, що збільшення кута призводить до зсуву піку пропускання в область коротких довжин хвиль.

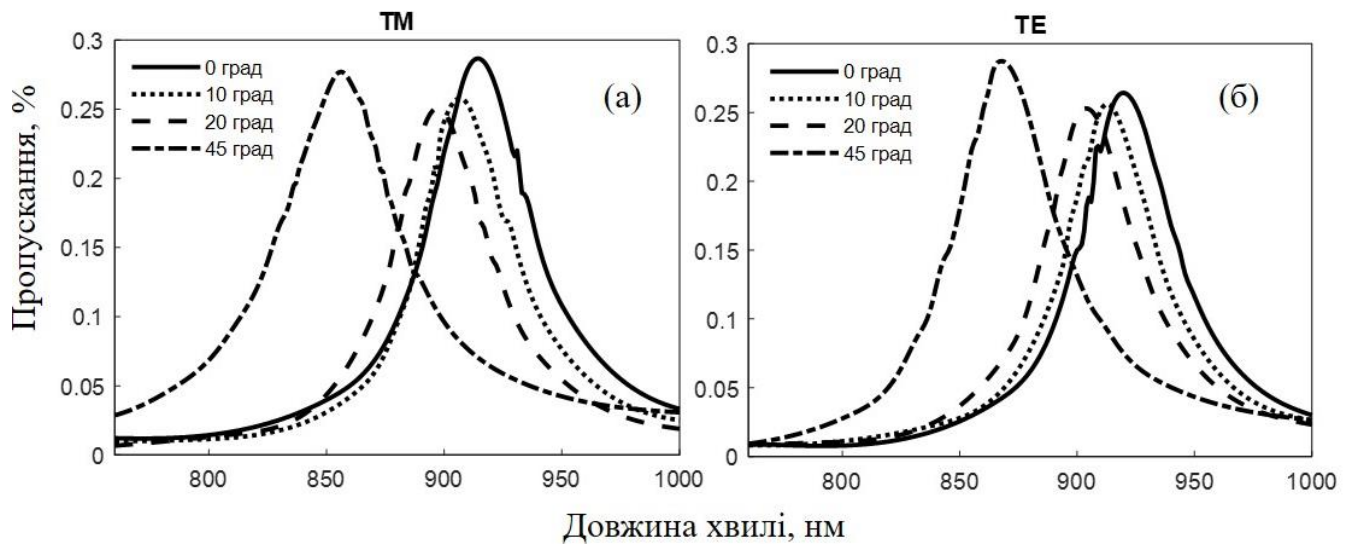


Рисунок 2.11. Вимірювання спектрів пропускання при 0, 10, 20 і 45 градусах падаючого світла для (а) ТМ- та (б) ТЕ-поляризації

Поглинання (втрати) оцінювали за експериментальними даними пропускання та відбивання. На Рис.2.12 наведено спектри пропускання (Т), відбивання (R) та втрат (A) МДС на плоских підкладках.

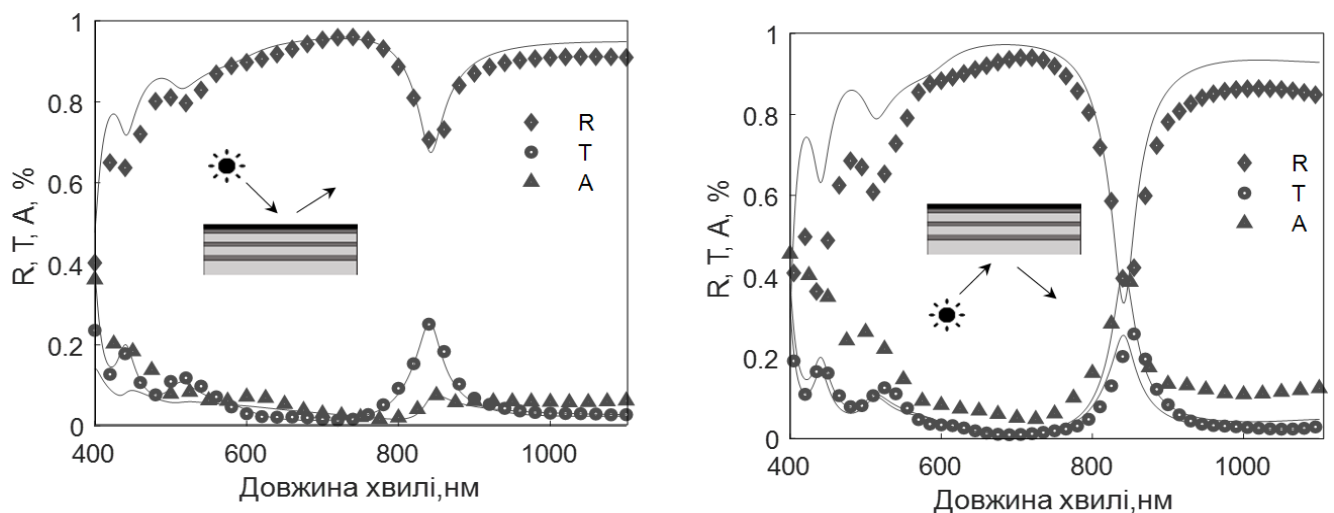


Рисунок 2.12. Порівняння експериментальних вимірювань (символами) та розрахунків (суцільна) коефіцієнта пропускання, відбиття та поглинання для (а) ТМ- та (б) ТЕ-поляризації.

Для довжин хвиль від 600 до 1100 нм експериментальні дані (символами) співпадають з розрахунками (суцільна лінія). Розглянуто два випадки збудження хвиль в МДС: зі сторони підкладки та зі сторони нанесеного покриття.

Пропускання в обох випадках однакове, проте у відбиванні спостерігається невзаємність. Цей ефект можна пояснити, якщо розглянути розподіл поля в шарах структури. У першому випадку відбувається поглинання першим шаром структури – металом. В іншому випадку навпаки, енергія поширюється по шарах діелектричної структури, в результаті чого утворюється хвильоводна мода, що і призводить до більших втрат.

2.4. Перспективи застосування МДС для підвищення чутливості сенсорів

На Рис. 2.13 а показано підсилення електромагнітного поля для ТЕ- поляризації в останньому діелектричному шарі. Амплітуда електричного поля для ТМ-поляризації (Рис. 2.13 б) значно менша, ніж для ТЕ-поляризації. Розрахунки виконано для МДС на довжині хвилі 532 нм. Резонансний кут для структури з (HL)₄ становить 59.22°/48.30° для ТЕ-/ТМ-поляризацій, відповідно. На графіках спостерігаються дві гібридні плазмонні моди для ТМ- поляризації з різними резонансними кутами 48.30° та 61.9°. Коефіцієнт α (2.21) для останнього діелектричного шару відрізняється від одиниці і лежить в діапазоні від 1,5 до 2,5.

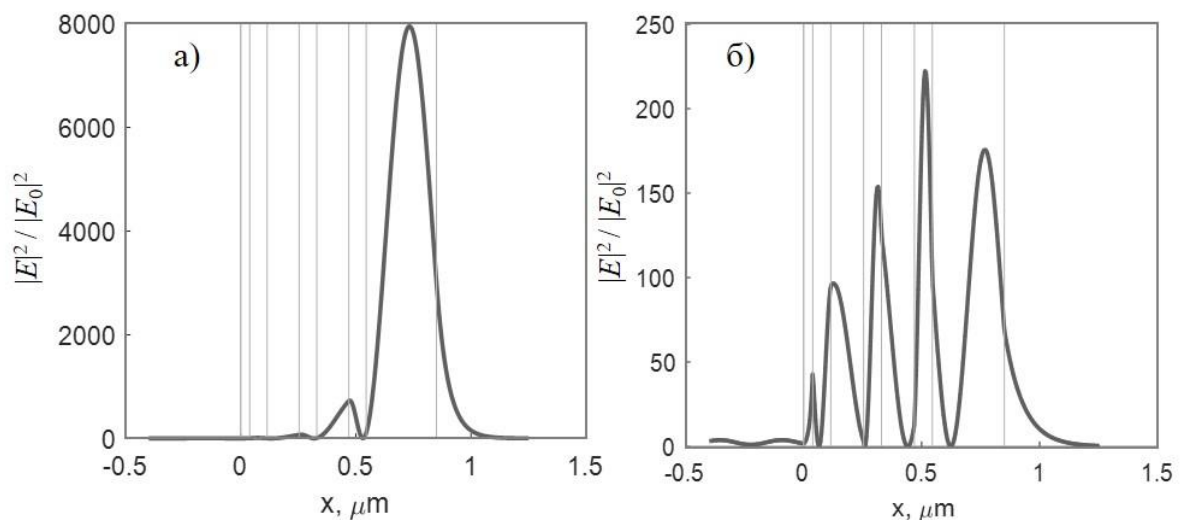


Рисунок 2.13. Розподіл інтенсивності світла всередині структури МДС при довжині хвилі 532 нм в умовах резонансу для: (а) ТЕ- та (б) ТМ- поляризованого світла. Вертикальні лінії представляють інтерфейси шарів МДС.

Оптимізація товщини шарів була проведена шляхом зміни параметрів α та φ (2.21). Критерієм оптимізації є максимальне підсилення притиснутого поля або максимум чутливості до зміни показника заломлення. Для практичних застосувань наявність нульового порядку інтенсивності в центрі відбитого світлового променя під кутом вимірювання є додатковою вимогою для визначення оптимальної товщини шару. Оптимальна товщина шару срібла в цій конфігурації становить 43 нм. У цьому випадку ППР відсутній для ТЕ-поляризованого світла тому формування хвилеводних мод відіграє ключову роль [9]. Наявність шару металу призводить до зменшення ширини резонансу у відбиванні та до значного збільшення чутливості сенсора в порівнянні з сенсором на основі ефекту ППР або діелектричними структурами (без шару металу). Суть цього явища полягає в підвищенні селективних властивостей структури за рахунок нанорозмірного шару металу. Комбінація нан шару металу та діелектричних шарів створює нову особливість – можливість керування спектральною селективністю. Це дає можливість розширити практичне застосування запропонованих структур не тільки для покращення чутливості сенсора, але також для розробки внутрішньорезонаторних лазерних селекторів [90].

Проведено порівняння чутливості запропонованої структури для ТЕ- та ТМ- поляризованого світла зі структурою Кречмана (без діелектричних шарів), що показано на Рис. 2.14 а. Додавання багатошарової діелектричної структури до шару металу дозволяє збільшити чутливість [98] до двох порядків. На Рис. 2.14 б показано результати розрахунків чутливості сенсора на основі структур з $(\text{HL})_2$, $(\text{HL})_3$, $(\text{HL})_4$ з шаром металу. Зміна коефіцієнта відбивання в залежності від показника заломлення при фіксованому куті падіння показана на Рис. 2.14 а. Слід відмітити, що крива позначена (♦) використовується як еталонна та відповідає конфігурації Кречмана. На Рис. 2.14 б показано залежність резонансного зсуву кута, нормованого до ширини провалу інтенсивності на показник заломлення. Нормувати потрібно, оскільки точність вимірювання зсуву резонансного кута залежить від ширини провалу інтенсивності відбитого променя. Збільшення

кількості пар HL призводить до збільшення затухаючого поля і звуження ширини провалу в інтенсивності відбитого променя.

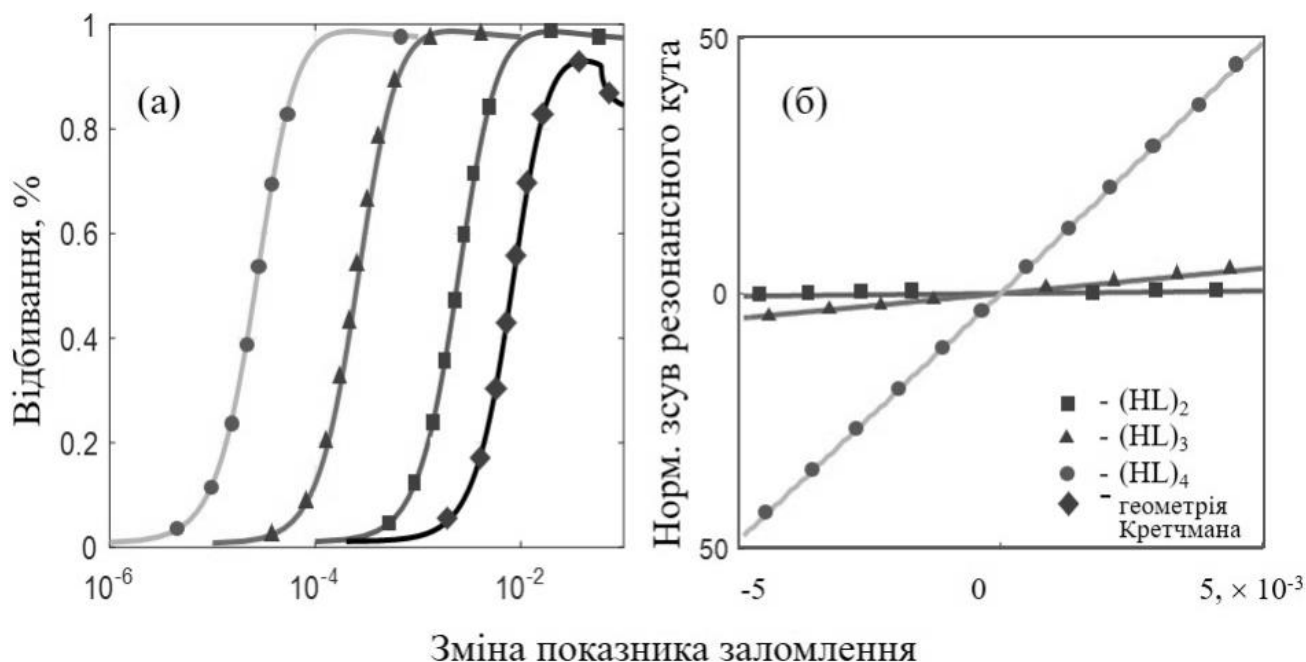


Рисунок 2.14. Залежність відбивання від показника заломлення при фіксованому куті падіння (а) та (б) залежність резонансного кутового зсуву, нормованого до ширини падіння в залежності від показника заломлення.

Слід також зазначити, що багатошарова МДС може працювати у широкому діапазоні довжин хвиль. Найвужчий резонанс хвилеводних мод ТЕ, позначених стрілкою на Рис. 2.9 а, охоплює практично весь видимий діапазон.

Висновки до розділу

Запропонована нова багатошарова МДС, що характеризується вузьким кутовим відгуком коефіцієнта відбивання (з шириною резонансу ≤ 1 град) та високим коефіцієнтом підсилення поля в останньому шарі при резонансному куті падіння. Розраховано та експериментально підтверджено спектрально-кутові характеристики структури: вузький провал коефіцієнта відбивання, зміна фази відбитого променя та підсилення поля в останньому шарі на прикладі виготовленого зразка $Ag/[Nb_2O_5/SiO_2]_3$.

Проведено аналіз резонансних спектрально-кутових характеристик багатошарової МДС в широкому діапазоні довжин хвиль (400-1600 нм) і кутів

падіння оптичного випромінювання (0-90 град). Знайдено умови існування вузьких спектрально-кутових резонансів, оптичні поля яких локалізовані в останньому діелектричному шарі, і відносно широких резонансів Тамма, поля яких локалізовані на межі метал-діелектрик. Теоретично і експериментально продемонстровано ефект оптичної невзаємності для хвиль, відбитих від багат шарової МДС з її протилежних сторін.

Запропоновано багат шарову МДС, що володіє більшою чутливістю у порівнянні із звичайними ППР сенсором. Така структура дозволяє спостерігати резонанси моди в ТЕ- та в ТМ-поляризаціях. Оптимальна товщина шарів забезпечує максимальне збільшення затухаючого поля та більшу чутливість для ТЕ- поляризації.

РОЗДІЛ 3. БАГАТОШАРОВА МЕТАЛ-ДІЕЛЕКТРИЧНА СТРУКТУРА З ВУЗЬКИМ КУТОВИМ ПІКОМ У ВІДБИВАННІ

У цьому розділі запропоновано використовувати багатошарову структуру як внутрішньорезонаторний кутовий селектор, що складається з діелектричного поглинаючого шару і трьох пар діелектричних шарів з високим і низьким показником заломлення TiO_2 і SiO_2 , відповідно.

Досліджено резонансні властивості світла, відбитого від МДС з тонким поглинаючим першим шаром. Показано, що залежно від співвідношення між дійсною та уявною частинами діелектричної проникності поглинаючого шару існує чотири типи профілів кутового резонансу в інтенсивності відбитого світла: провал, пік, пік/провал та провал/пік.

Наведено принципова схема лазера з внутрішньорезонаторним кутовим селектором. Розроблено модель кутової фільтрації поперечних мод у лазері з внутрішньорезонаторним кутовим селектором. Описано дослідний зразок лазера з внутрішньорезонаторним кутовим селектором та його характеристики.

3.1. Типи кутових резонансів багатошарових структур в умовах повного внутрішнього відбивання

Резонансна структура задає кут резонансу та підсилення затухаючого поля в останньому шарі. Власне діелектрична структура не має мінімуму коефіцієнта відбивання. Поява модуляції коефіцієнта відбивання можлива за наявності затухання, що спричинено уявною частиною відносної діелектричної проникності. Цього можна досягти, розмістивши додатковий шар між призмою та діелектричною резонансною структурою. Залежно від співвідношення між дійсною та уявною частинами діелектричної проникності отримуємо різні форми коефіцієнта відбивання поблизу резонансного кута.

Розглянуто структуру, яка визначає вплив поляризації падаючого світла на резонансний стан, що задаються її параметрами. Енергетичний зв'язок з призмивим

введенням пояснюється перекриттям між плазмонною модою та звичайною хвильоводною, що створюються в багатошаровій метал-діелектричній структурі. Було отримано підсилення поля за рахунок вимірювання результуючої амплітуди хвилі, що знаходиться на інтерфейсі з повітрям.

Досліджено властивості відбитого світла від багатошарової МДС та виявлено набір резонансів для застосування в сенсориці та внутрішньорезонаторній лазерній модуляції. Залежність коефіцієнта відбивання від кута падіння з урахуванням впливу уявної частини діелектричної проникності першого шару для різних значень дійсної частини діелектричної проникності показано на Рис. 3.1. Отримано чотири різні форми залежності кутового відбивання в залежності від коефіцієнта затухання першого шару матеріалу.

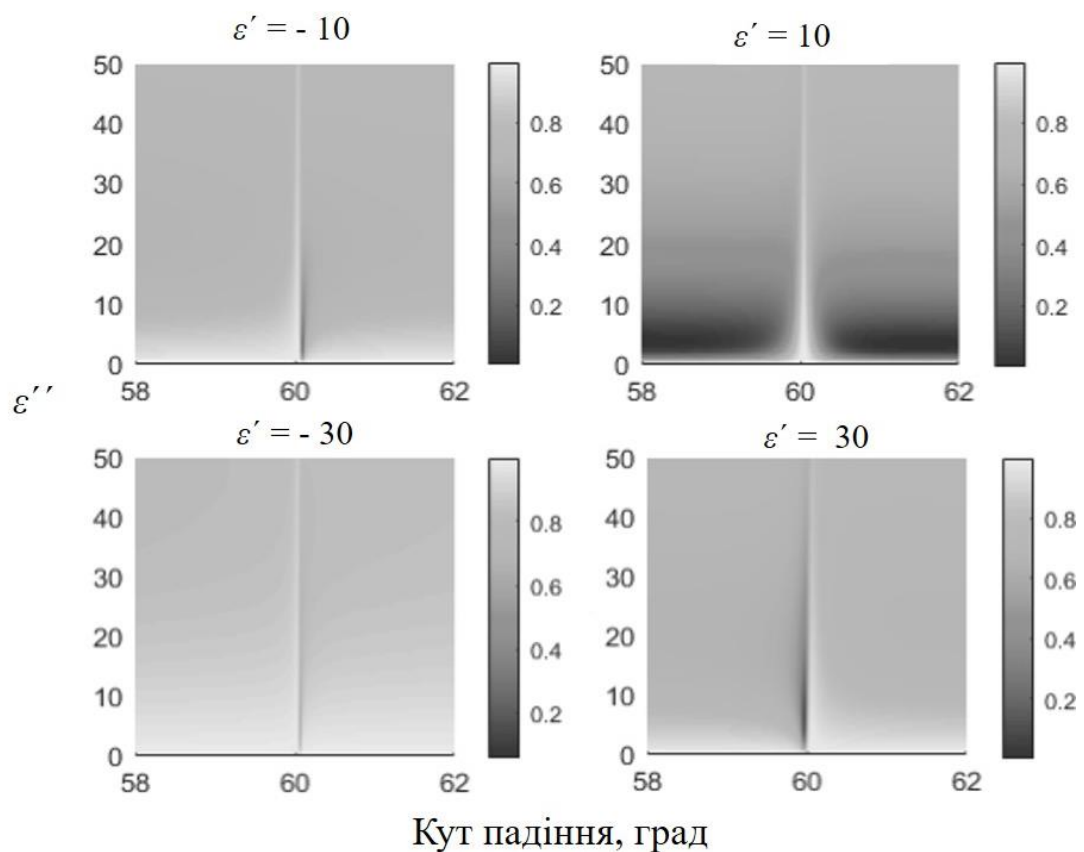


Рисунок 3.1. Чотири типи залежності коефіцієнта відбивання від кута падіння в залежності від співвідношення між зміною уявної частини діелектричної проникності першого шару для різних фіксованих значень дійсної частини діелектричної проникності.

На Рис. 3.2 показана кутова залежність коефіцієнта відбивання від товщини першого шару структури для різних значень уявної частини діелектричної проникності. Змінюючи товщину першого шару, форма уявної частини діелектричної проникності змінюється, про що свідчить зміна форми коефіцієнту відбивання від піку до мінімуму. Проаналізовано кілька реальних матеріалів для першого шару МДС (Таблиця 3.1) [88,99,100].

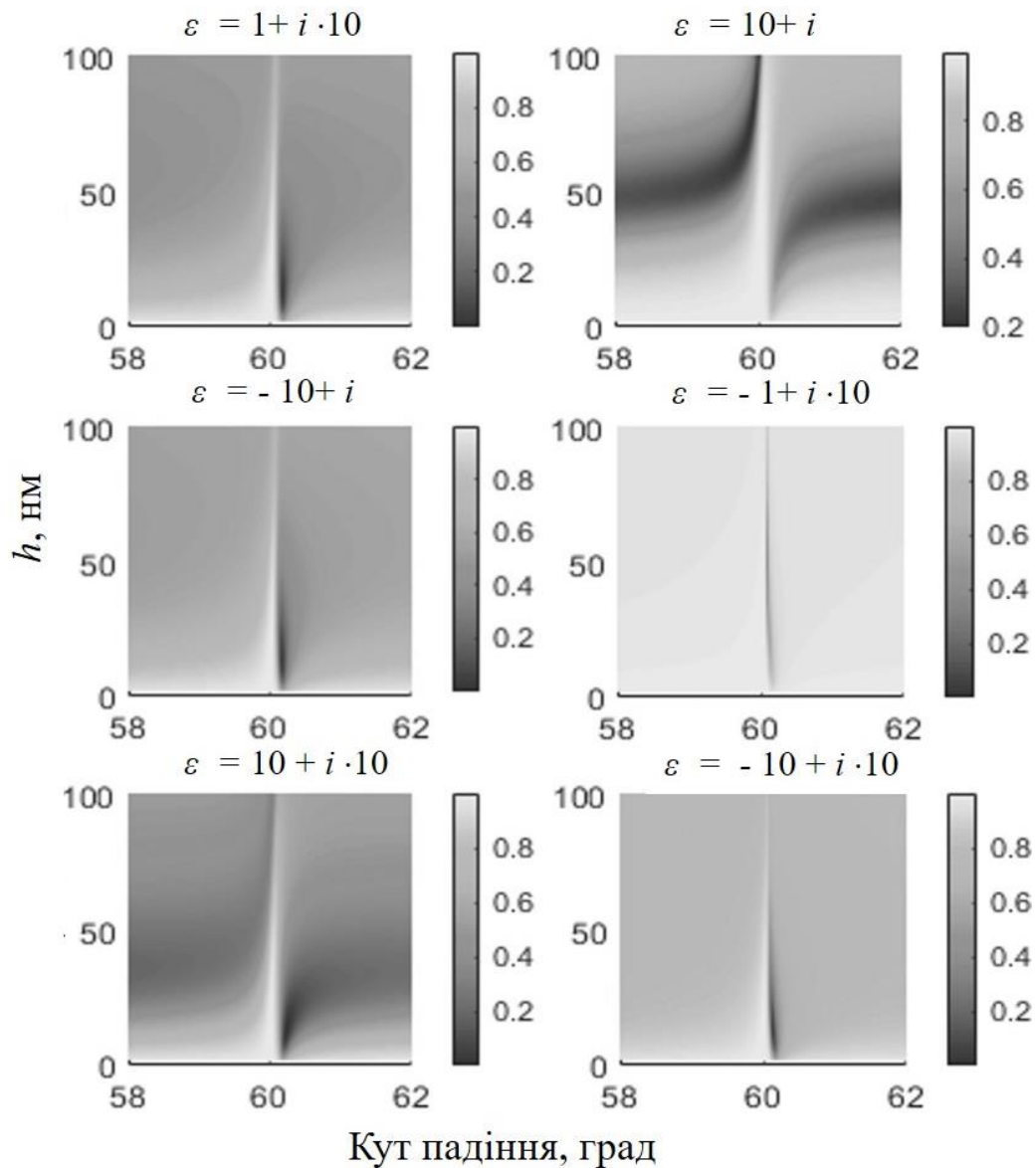


Рисунок 3.2. Кутова залежність коефіцієнта відбивання від товщини h першого шару для різних значень уявної частини діелектричної проникності.

Запропоновано умовно розділити матеріали на чотири типи відповідно до форми коефіцієнта відбивання (Рис. 3.3). Найбільш цікавими серед них є тип I - різкий

мінімум у відбиванні (провал) та протилежний до нього тип IV, який дозволяє отримати вузький пік з нульовим фоном.

Таблиця 3.1. Значення дійсних та уявних частин діелектричної проникності матеріалів на довжині хвилі 1064 нм.

Матеріал	ε'	ε''	n	k
Ag	-57.906	0.60878	0.040000	7.6097
Au	-48.450	3.6006	0.25846	6.9654
Cr	-0.26284	25.336	3.5408	3.5777
B ₄ C	10.602	1.4682	3.2638	0.22492
TiC	2.1495	26.252	3.7742	3.4778
VC	2.3301	22.565	3.5366	3.1902

Типи II і III – це проміжні випадки, що дозволяють поєднати максимум і мінімум при відбиванні

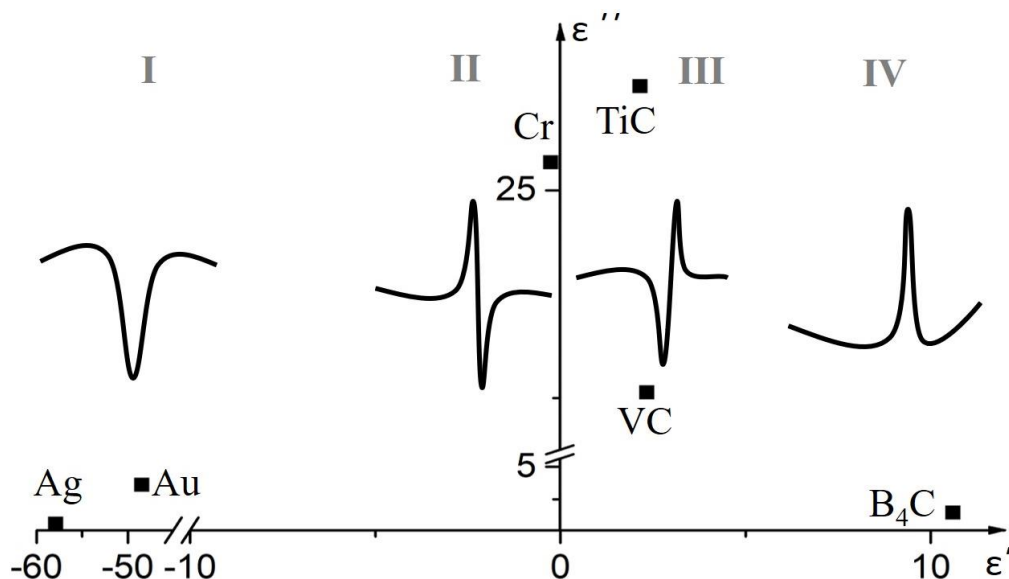


Рисунок 3.3. Области існування матеріалів з різними типами коефіцієнта відбивання.

Промодельовано конфігурації МДС для залежності коефіцієнту відбивання від кутів падіння досягнення висококонтрасного піку у відбиванні. Аналіз результатів

наведено для довжин хвиль 532 та 1064 нм. МДС із заміною першого шару (металу) на карбід бору (B_4C) представлено на Рис. 3.4 а. Особливістю цього матеріалу є наявність суттєвого значення уявної частини показника заломлення. Наприклад, відносна діелектрична проникність B_4C на довжині хвилі 532 нм становить $\epsilon' = 9.9363$ та $\epsilon'' = 3.8244$ (показник заломлення $n = 3.2080$, коефіцієнт екстинції $k = 0.59607$). Іншим матеріалом з подібною поведінкою є карбід титану (TiC) з показником заломлення $n = 2.9991$, $k = 2.4644$ на довжині хвилі 532 нм (Рис. 3.4 б)

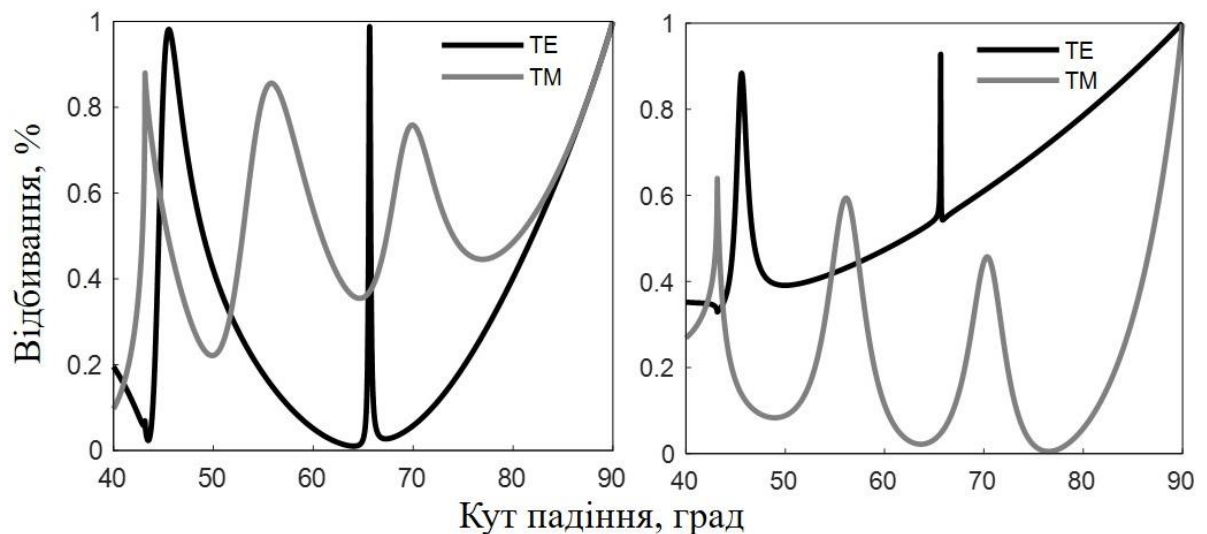


Рисунок 3.4 Коефіцієнт відбивання в залежності від кута падіння для ТЕ- і ТМ-поляризації для карбіду бору (а) та карбіду титану (б) на довжині хвилі 532 нм.

Розрахунки проведено для структури: нанесеного шару B_4C на 45-градусну призму з плавленого кварцу, що складається з трьох пар діелектричних шарів з високим та низьким показником заломлення TiO_2 та SiO_2 . Товщина шару к B_4C становить близько 20 нм. В аналогічній конфігурації товщина шару TiC – 25 нм. Діелектричні шари мають товщини 90 нм та 140 нм, за винятком останнього шару, який становить 300 нм. Коефіцієнт відбивання цієї структури показаний на Рис. 3.4. Вузкий пік під кутом падіння, рівним $67,1^\circ$ спостерігається для ТЕ-поляризації. Ширина піку становить близько $0,2^\circ$. Структура з TiC має пік при ТЕ-поляризації та мінімуми при ТМ-поляризації. Для даної структури розраховано коефіцієнт відбивання в залежності від довжини хвилі та кута падіння (Рис. 3.5. Лінія з іншим нахилом являє собою резонанс з піком.

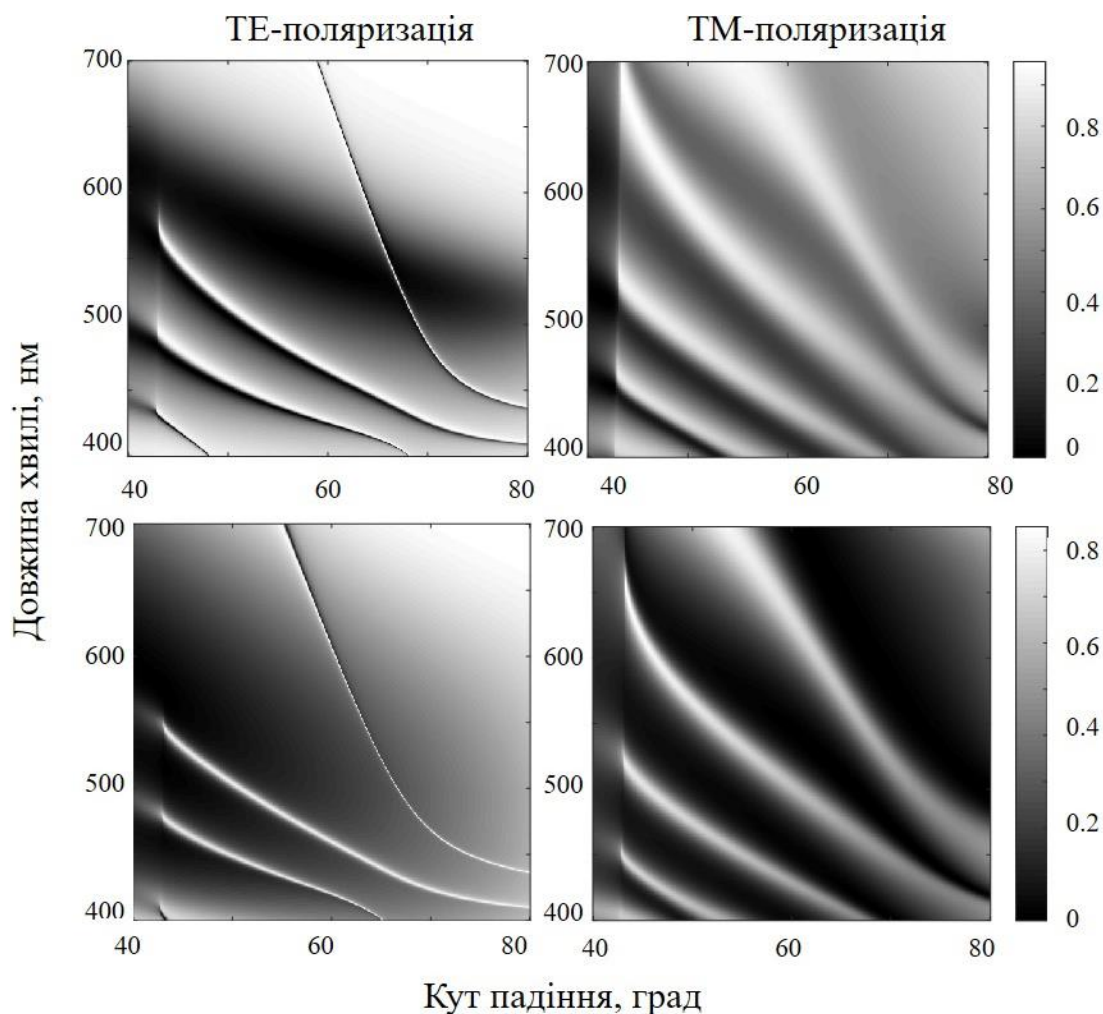


Рисунок 3.5. Розрахована карта коефіцієнта відбивання від довжини хвилі та кута падіння для карбіду бору (зверху) та карбіду титану (знизу).

Проведено також моделювання структури на довжині хвилі 1064 нм. Діелектричні константи для B₄C/TiC становлять $\epsilon' = 10.602/2.1495$ та $\epsilon'' = 1.4682/26.252$, $n = 3.2638/3.7742$ та $k = 0.22492/3.4778$. Структура зразка аналогічна до вище описаної за винятком товщин B₄C/TiC – 40/45 нм, відповідно. Діелектричні шари мають товщину 180 нм та 280 нм відповідно, крім останнього шару, що становить 500 нм. Особливістю цієї структури є спостереження за піком у відбиванні при резонансному куті падіння для ТЕ-поляризації. На Рис. 3.6. наведені розрахунки коефіцієнта відбивання в залежності від кутів падіння для ТЕ- та ТМ-поляризацій зразків з першим шаром B₄C та TiC. Відмінності між діелектричною проникністю B₄C та TiC призводять до різної ширини піку, а також

наявності фонового постійного значення коефіцієнту відбивання для ТМ-поляризації у межах резонансного кута.

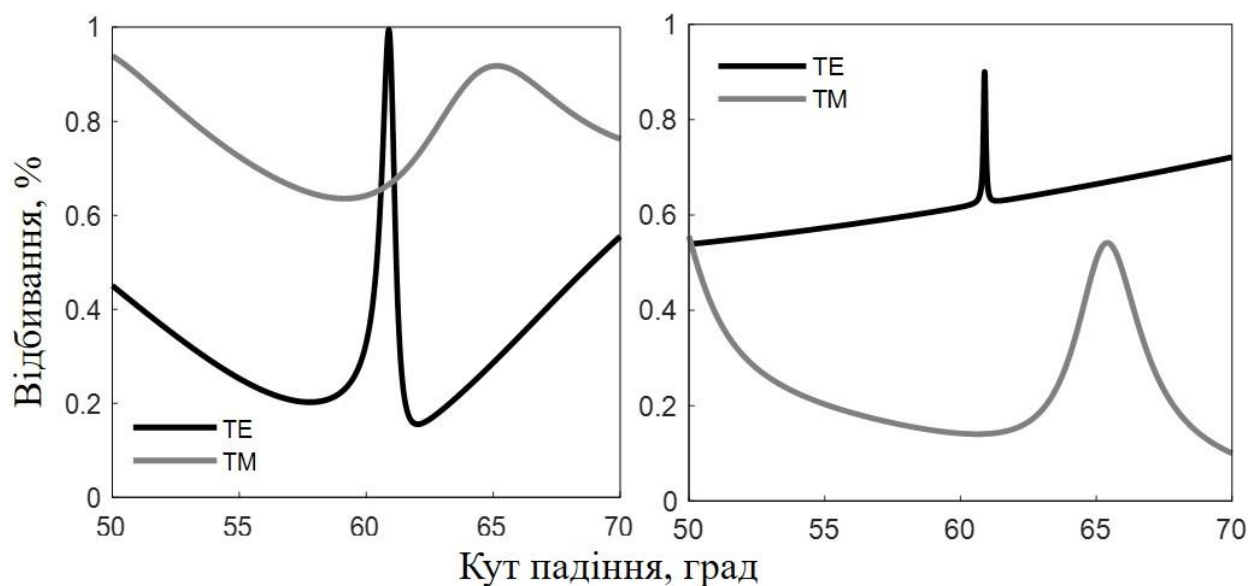


Рисунок 3.6. Розрахунки коефіцієнта відбивання в залежності від кутів падіння для ТЕ- та ТМ-поляризацій зразків з першим шаром V_4C (а) та (б) TiC для ТЕ- та ТМ-поляризації на довжині хвилі 1064 нм.

Типова ширина кутового піку при відбиванні становить 0.1 - 1 градус, що співпадає з низьким показником розбіжності лазерних мод. Коефіцієнт відбивання для ТМ-поляризації не має максимального значення при резонансному куті. Це дозволяє оцінити лазерну генерацію поляризованого пучка.

Спектрально-кутова карта для зразків з першим шаром V_4C/TiC показана на Рис. 3.7 розрахована для матеріалів на довжині хвилі 1064 нм. Вузька світла лінія відповідає піку у відбиванні. Вона характерна для довжин хвиль 800-1100 нм та ків падіння 40-90 град. До цієї області входить популярна довжина хвилі твердотільного лазера на $Nd:YAG$ – 1064 нм. Це означає, що запропонований селектор можна використовувати для корекції лазерного режиму твердотільного лазера з діодним накачуванням.

Також розраховано розподіл електромагнітного поля в багатошаровій структурі для зразків з шаром V_4C та TiC (Рис. 3.8). Максимальне значення поля змінює своє положення в шарах структури при резонансному куті падіння.

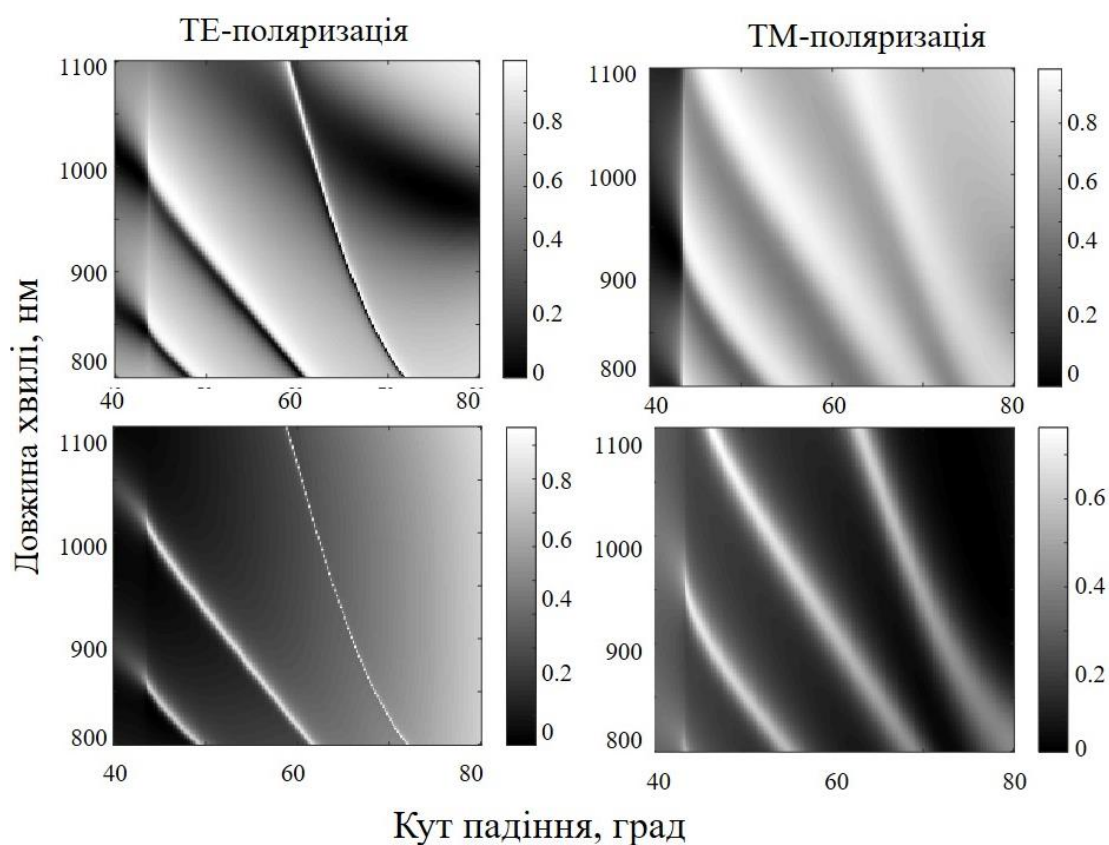


Рисунок 3.7. Розрахунки спектрально-кутових карт коефіцієнта відбивання для карбіду бору (зверху) та карбіду титану (знизу).

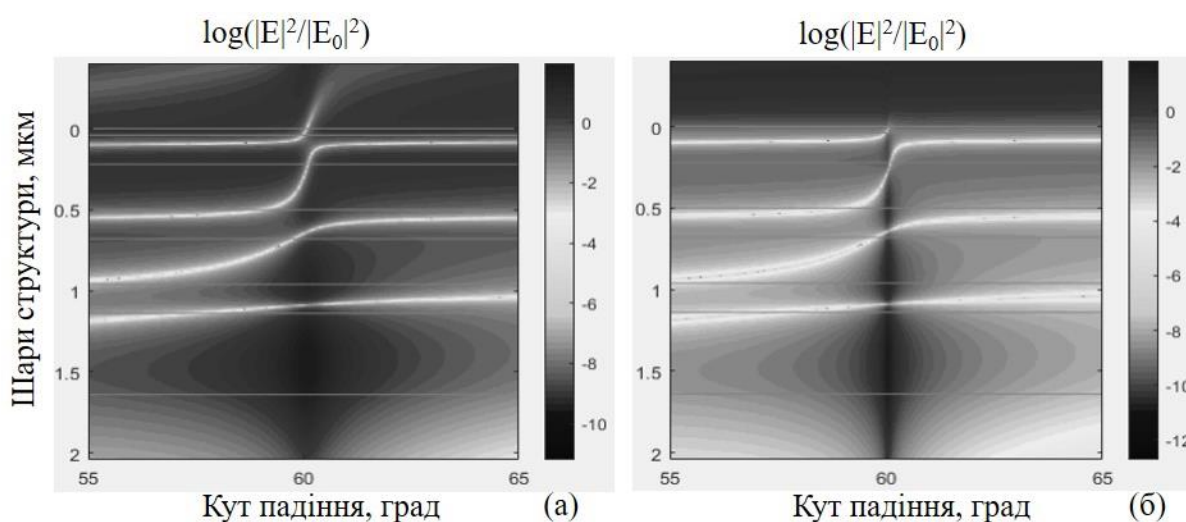


Рисунок 3.8. Розрахунки розподілу електромагнітного поля в структурі для зразків з шаром (а) B_4C та (б) TiC .

Показано, що не існує значного підсилення внутрішнього електромагнітного поля. Це дозволяє уникнути пробою структури під коротким потужним лазерними

імпульсом, що є важливим для лазерного проектування потужності з гарною якістю пучка.

3.2. Оптимізація параметрів резонансної метал-діелектричної структури з вузьким кутовим піком у відбиванні.

Проведено підбір конфігурації діелектричних шарів та шару металу, їх товщин з точки зору досягнення висококонтрасного піку коефіцієнту відбивання у вузькому діапазоні кутів. Найкраща конфігурація за результатами моделювання коефіцієнту відбивання наведено в Таблиці 3.1. Залежність форми піку відбивання коефіцієнту відбивання при резонансному куті від товщини шару металу (Cr) наведено на Рис. 3.9.

Таблиця 3.1. Матеріали та товщини шарів метал-діелектричної структури: n – показник заломлення, k – коефіцієнт екстинкції, ϵ' та ϵ'' - дійсна та уявна частини відносної діелектричної проникності матеріалів на довжині хвилі 1064 нм.

№	Матеріал	Товщина, нм	n^*	k	ϵ'	ϵ''
1	SiO ₂	180	1.4496	0	2.1524	0
2	Cr	20-25	3.5408	3.5777	-0.26284	25.336
3	Nb ₂ O ₅	180	2.2537	0	5.0792	0
4	SiO ₂	280	1.4496	0	2.1524	0
5	Nb ₂ O ₅	180	2.2537	0	5.0792	0
6	SiO ₂	280	1.4496	0	2.1524	0
7	Nb ₂ O ₅	180	2.2537	0	5.0792	0
8	SiO ₂	280	1.4496	0	2.1524	0
9	Nb ₂ O ₅	180	2.2537	0	5.0792	0
10	SiO ₂	280	1.4496	0	2.1524	0
11	Nb ₂ O ₅	180	2.2537	0	5.0792	0
12	SiO ₂	300	1.4496	0	2.1524	0

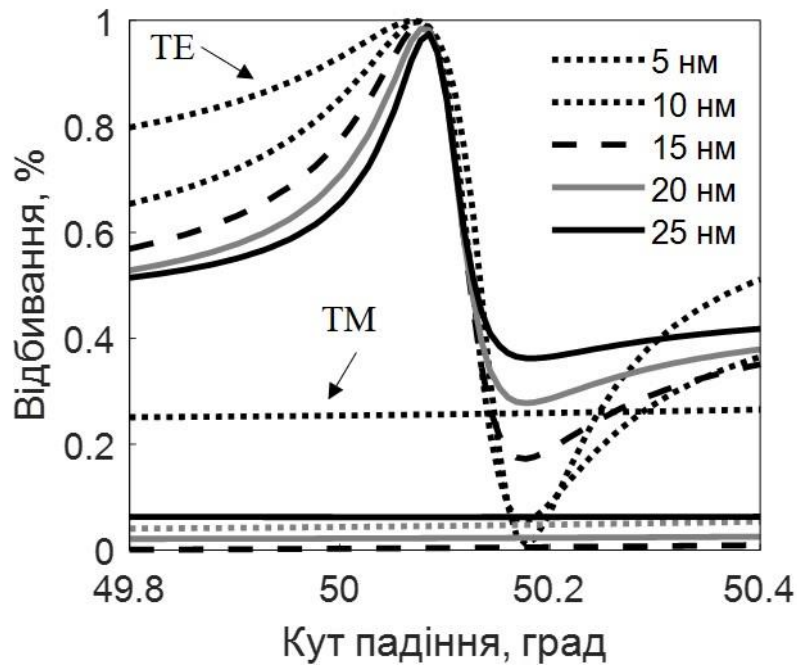


Рисунок 3.9. Кутова залежність коефіцієнту відбивання для ТЕ-поляризації при зміні товщини шару Cr від 5 нм до 25 нм. Коефіцієнт відбивання для ТМ-поляризації менше 5%.

Подальші дослідження привели до розробки більш ефективної конфігурації метал-діелектричних шарів шляхом додавання діелектричних шарів з низьким та високим показниками заломлення додатково до шару хрому (Рис 3.10.)

Додавання діелектричного шару з низьким показником заломлення на шар хрому дає можливість знизити коефіцієнт відбивання для ТМ-поляризації та підвищити контраст піку відбивання для ТЕ поляризації при збереженні високого коефіцієнту відбивання при резонансному куті падіння. Ширина піку залежить від кількості пар діелектричних шарів (Рис. 3.11). При збільшенні кількості шарів ширина піку зменшується, що дозволяє створювати селектори з заданою кутовою шириною піку коефіцієнту відбивання.

Проведене моделювання дозволяє визначити оптимальні товщини шарів для кутового селектора, що впливають на характеристики резонансного піку коефіцієнту відбивання: товщину шару металу, товщину останнього діелектричного шару. Також проведена оцінка внутрішнього електричного поля, що важливо для прогнозування лазерної стійкості оптичного елементу. Проведене

комп'ютерне моделювання було виконане для серії різних конфігурацій з різним числом діелектричних шарів. Моделювання показало можливість отримання багатошарової конфігурації зразка з піком та на основі металевого шару хрому. Усі зразки мають низьку відбивну здатність для ТМ-поляризації і високу пікову відбивну здатність для ТЕ-поляризації. Піковий контраст становить не менше 50%. Товщину кінцевого шару було обрано для мінімального відбиття при ТМ поляризації.

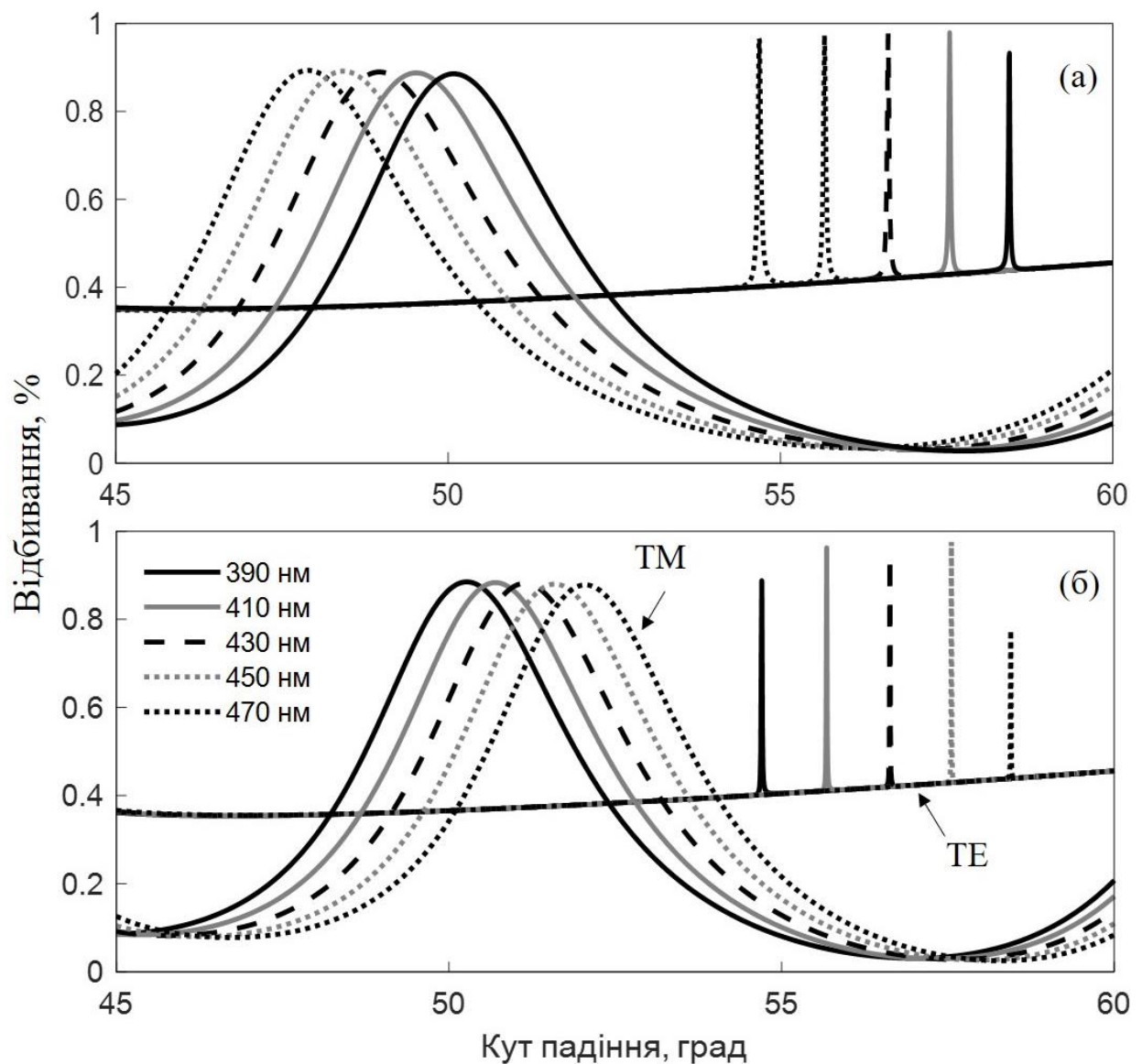


Рисунок 3.10. Залежність коефіцієнта відбивання від варіації товщини останнього шару для структури (а) Cr/L(HL)₃ та (б) Cr/L(HL)₄, товщина шару Cr становить 25 нм для кожної конфігурації.

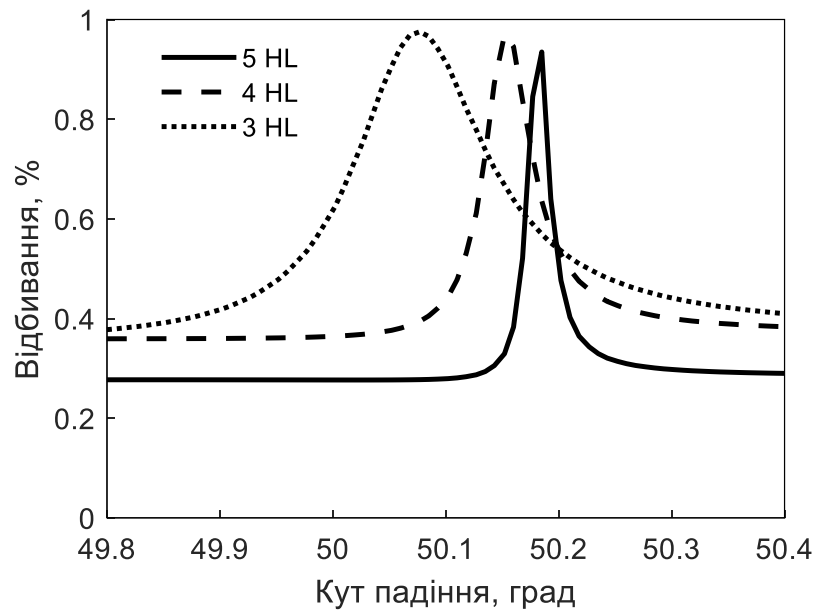


Рисунок 3.11. Залежність ширини піку коефіцієнту відбивання від 3, 4 та 5 пар чвертьхвильових діелектричних шарів.

Одновимірний кутовий селектор можна розрахувати для різних довжин хвиль. Для цього доцільно скористатись картою залежності коефіцієнту відбивання від довжини хвилі та кута падіння (Рис. 3.12). Дослідний зразок кутового селектора був розрахований на довжину хвилі $\lambda = 1064$ нм – робочу довжину хвилі твердотільних лазерів на Nd:YAG.

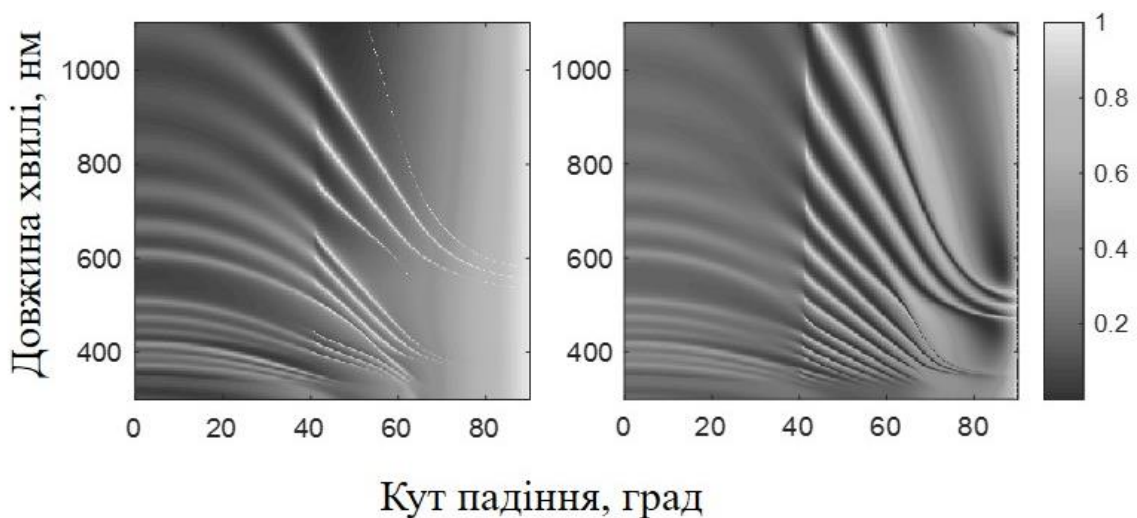


Рисунок 3.12. Залежність коефіцієнту відбивання, пропускання та втрат в залежності від довжини хвилі та кута падіння для ТЕ- (зліва) та ТМ-поляризованого (справа) випромінювання:

3.3. Виготовлення дослідного зразка та вимірювання його характеристик

Методом термічного напилення було виготовлено два дослідні зразки одновимірного кутового селектора. Фотографія дослідного зразка та експериментальна схема наведені на Рис. 3.13. Дослідний зразок кутового селектора (4) розміщений на поворотному столику (3) та освітлюється лазерним пучком від неперервного лазера на довжині хвилі 1064 нм, що фокусується об'єктивом (2), що необхідний для створення пучка з широким кутовим спектром. Неперервний неполяризований твердотільний лазер з діодним накачуванням потужністю 50 мВт оснащений фільтром у якості кремнієвої пластини, що подавляє накачування на 808 нм. Додатково ПЗЗ камера оснащена інтерференційним фільтром на довжині хвилі 1064 нм з шириною смуги пропускання 3 нм для усунення небажаного засвічення.

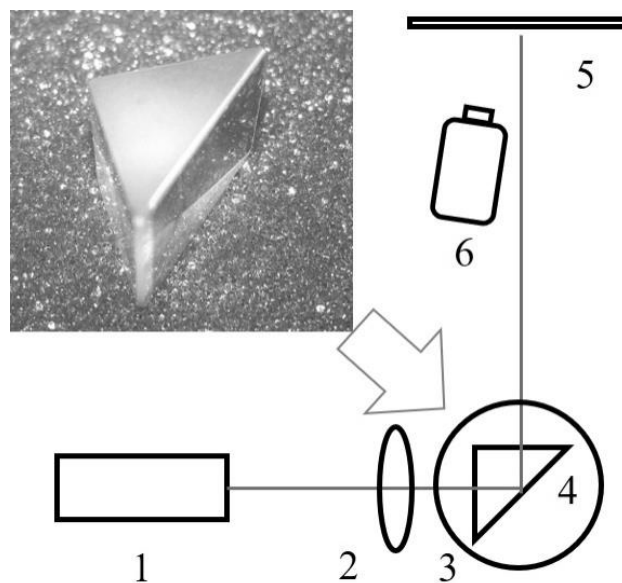


Рисунок 3.13. . Схема вимірювання кутових характеристик коефіцієнту відбивання дослідного зразка кутового селектора: 1 – лазер, 2 – об'єktiv, 3 – поворотний столик, 4 – зразок, 5 – екран, 6 – камера. Фотографія дослідного зразка одновимірного кутового селектора.

На Рис. 3.14 а наведено розрахунки форми залежності коефіцієнту відбивання поблизу резонансного кута. Отримані експериментальні результати наведено

на Рис. 3.14 б. Відстань від зразка до екрану становить 1 м. Ширина яскравої смуги відбивання відповідає куту шириною 1 град, що узгоджується з теоретично розрахованою кутовою шириною резонансу селектора. Поляризація яскравої смуги – ТЕ. Також бачимо очікуваний контраст зображення, що обумовлено малим коефіцієнтом відбивання для ТМ поляризації

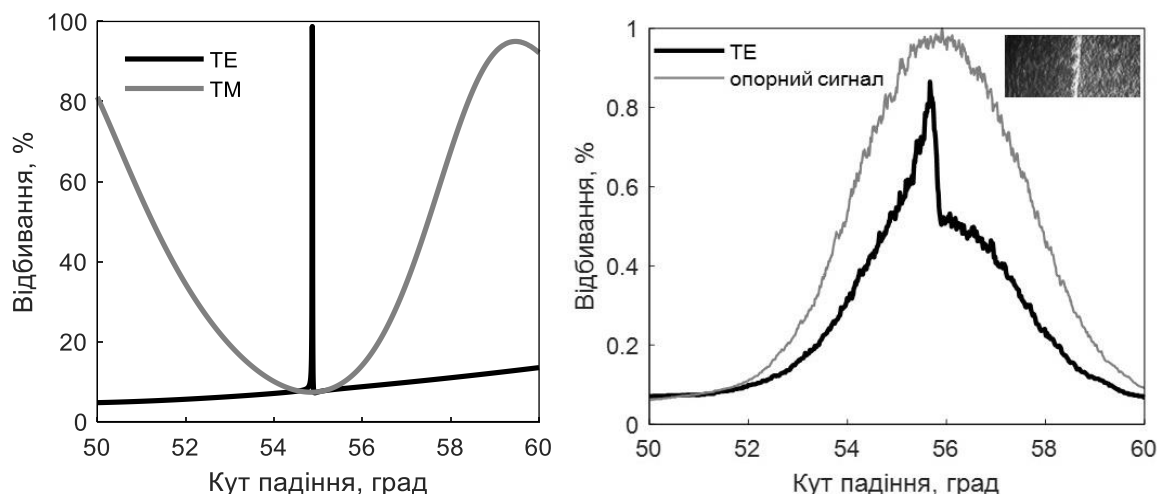


Рисунок 3.14. (а) Розрахунки залежності коефіцієнта відбивання R селектора від кута падіння θ для двох поляризацій. (б) Результати експериментальних вимірювань кутової селекції лазерного променя з широким кутовим спектром. Фотографія відбивання від зразка.

3.4. Застосування структури як внутрішньорезонаторного кутового селектору

Розроблений кутовий селектор в силу своїх характеристик є одновимірним, тобто виконує кутову фільтрацію тільки за однією координатою. Для отримання фільтрації поперечних мод лазера необхідна фільтрація у двох площинах. Для цього необхідно використання двох одновимірних селекторів орієнтованих у перпендикулярних площинах. Схема резонатору лазера з двома селекторами наведена на Рис. 3.16. У цьому випадку запропонований дизайн лазерного резонатору має тривимірну структуру. Крім класичних для резонатору елементів: вихідного (1) та глухого (7) дзеркал, активного елементу (2) та модулятора (6)

маємо ще три додаткових внутрішньорезонаторних елемента. Два селектори (3) та (5) розташовані в перпендикулярних площинах, що забезпечить кутову фільтрацію поперечних мод лазера. Приймаючи до уваги те що селектори працюють при ТЕ- поляризації необхідно реалізувати між ними поворот поляризації на 90° . Для цього використовується півхвильова пластина нульового порядку (4), що і забезпечить необхідний поворот поляризації на довжині хвилі генерації лазера. Завдяки тому, що апертура селектору обмежена лише розміром його основи – призми, такі селектори доцільно використовувати саме в широкоапертурних лазерах для підвищення якості пучків, збільшення кутової яскравості лазерів.

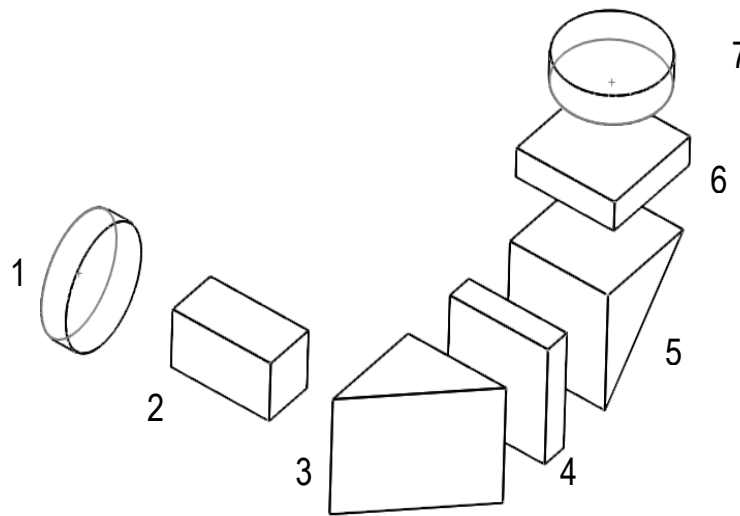


Рисунок 3.16. Схема резонатору лазера з двома селекторами: 1 – вихідне дзеркало, 2 – активний елемент, 3 – перший селектор, 4 – півхвильова пластина нульового порядку, 5 – другий селектор, 6 – модулятор, 7 – глухе дзеркало.

Для оцінки впливу парних внутрішньорезонаторних елементів (призма з діелектричною багатошаровою структурою) в дальньому полі при моделюванні зміни лазерної генерації використовується лазерна модель класу А. При цьому припускається, що розмір апертури становить близько 0.5 мм, а довжина резонатора – 1 мм. Довжина хвилі генерації лазера становить 1064 нм. На Рис. 3.17 показано порівняння кутового спектра лазерного випромінювання класу А: (а) без селективного елемента та з ним (б), поле зору 3 град. Елемент з багатошаровою

структурою забезпечує лазерний режим гарної якості типу 2D або 3D кругової структури в лазерах з мікрочипами [7].

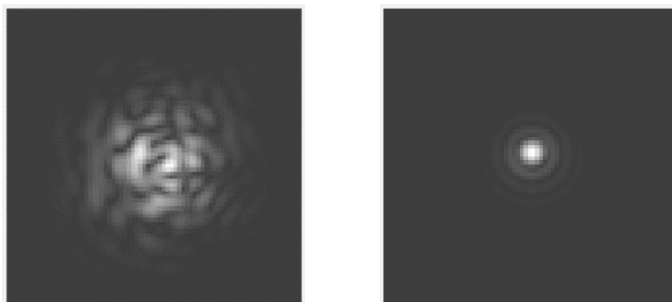


Рисунок 3.17. Порівняння кутового спектру генерації лазера класу А: без селективного елемента (ліворуч) і з ним (праворуч), поле зору становить 3 град.

Експериментально показано, що розроблений дослідний зразок працює як внутрішньорезонаторний кутовий селектор та фільтрує поперечні лазерні моди. На Рис. 3.18 показана експериментальна схема твердотілого лазера з діодним накачуванням з одним кутовим селектором.

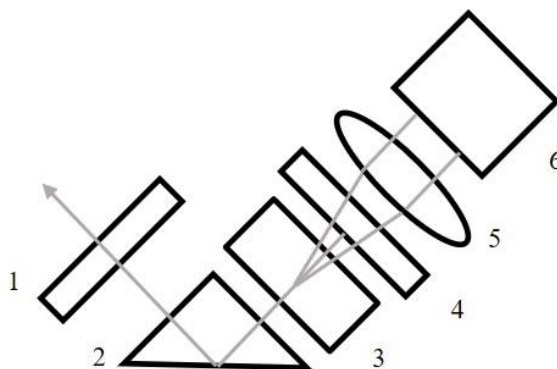


Рисунок 3.18. Схема експериментального зразка лазера з одним кутовим селектором: 1 – вихідне дзеркало, 2 – кутовий селектор, 3 – лазерний кристал Nd:YAG, 4 – дихроїчне дзеркало, 5 – об’єктив, 6 – діод накачування.

Діод накачування (6) на довжині хвилі 808 нм регульованої потужності до 800 Вт фокусується лінзою (5) на лазерному кристалі Nd:YAG (3) через дихроїчне дзеркало (4) з антивідбиваючим покриттям на 808 нм та $\sim 100\%$ коефіцієнтом відбивання на довжині хвилі лазерної генерації 1064 нм. Діод накачування працює в імпульсному режимі з частотою 20 Гц та довжиною імпульсу накачування 250 мкс, що відповідає часу життя іонів Nd в інверсному стані. Селектор (2) розміщений між лазерним кристалом (3) і вихідним дзеркалом (1). Налаштування

резонатору ускладнено порівняно з класичним резонатором за рахунок встановлення надзвукового резонансного кута падіння на призму (селектор). Фото експериментальної установки наведено на Рис. 3.19.

Експериментальні результати показані на Рис. 3.20. Експериментальні знімки показують поперечний розподіл інтенсивності лазерного випромінювання. Знімки зроблені на екрані ПЗЗ-камерою на відстані близько 1 м від вихідного дзеркала. На фото зліва представлено поперечний профіль лазерного пучка при генерації без кутового селектора. Поперечний профіль лазерного пучка для схеми резонатору з кутовим селектором зображений справа. В обох випадках довжина лазерного резонатора становить 50 мм. Спостерігається ефект фільтрації поперечних лазерних мод уздовж однієї осі, що проявляється за наявності одного внутрішньорезонаторного кутового селектора.



Рисунок 3.19. Фотографія експериментальної установки.

Випромінювання лазера без селектора є неполяризованим, проте маємо поляризований лазерний промінь із внутрішньорезонаторним кутовим селектором, як і передбачає теорія. Таким чином, отримано теоретично передбачену одновимірну кутову фільтрацію поперечних мод та поляризацію генерації лазера за допомогою одного селектора.

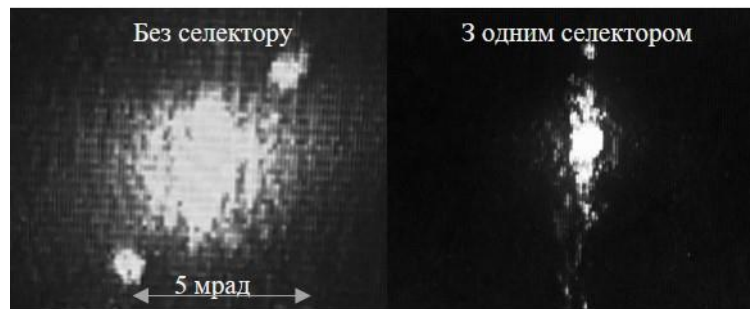


Рисунок 3.20. Поперечний профіль лазерного пучка в дальній зоні: без (ліворуч) та із (праворуч) внутрішньорезонаторним кутовим селектором.

Висновки до розділу

Проаналізовано залежність форми коефіцієнта відбивання біля резонансного кута від діелектричної проникності першого шару структури. Показано, що вибираючи матеріал для першого шару можна контролювати формою кривої при відбиванні від структури падаючого світла. Отримано класифікацію форми кутових залежностей коефіцієнта відбивання від властивостей матеріалу першого шару, включаючи можливість отримати пік при відбиванні.

Розроблена та експериментально досліджена метал-діелектрична багатошарова структура на призмі має вузький пік коефіцієнту відбивання при резонансному куті падіння для ТЕ-поляризованого лазерного випромінювання.

Досліджено спектрально-кутові характеристики відбивання за допомогою дисперсійних мап (у координатах кут падіння – довжина хвилі) в широкому діапазоні довжин хвиль (400-1600 нм) і кутів падіння оптичного випромінювання (0-90 град). Це дозволяє розробляти кутові селектори для різних задач з заданими фільтраційними характеристиками. Перевагою є подавлення ТМ- поляризації. Продemonстровано підвищення яскравості та якості пучка широкоапертурного лазера за рахунок кутових селективних властивостей діелектричної багатошарової структури. Проаналізовано характеристики такої структури та оптимізовано компонування шарів. Особливістю запропонованого кутового селективного елемента є можливість застосування як внутрішньорезонаторного лазерного селектору.

Кутовий селектор виготовлено методом напилення діелектричних шарів, що застосовується у виробництві лазерних дзеркал. Фактично він і є модифікованим лазерним діелектричним дзеркалом, що обумовлює його стійкість до пошкоджень потужним лазерним випромінюванням та відкриває можливість його використання як внутрішньорезонаторного елементу в розробці дизайну перспективного компактного широкоапертурного лазера з високою яскравістю.

РОЗДІЛ 4. ДИНАМІКА ЗМІН КОЕФІЦІЄНТА ВІДБИВАННЯ ПРИ НАЯВНОСТІ В БАГАТОШАРОВІЙ СТРУКТУРІ ШАРУ З НЕЛІНІЙНИМ ВІДГУКОМ

У цьому розділі представлено дослідження багатошарової МДС, в якій останній шар володіє нелінійним відгуком типу Керра. Запропоновано модель для розрахунку коефіцієнта відбивання для стаціонарного та динамічного режимів. Проаналізовано ефекти резонансного зсуву, коли монохроматичне світло відбивається від нелінійної структури під фіксованими кутами падіння. Показано, що нелінійний резонансний зсув має місце для обох ТМ- та ТЕ- поляризацій. Аналіз акцентовано для ТЕ-поляризації, оскільки нелінійні ефекти є більш вираженими. Показано наявність гістерезису на кривій відбивання при зміні інтенсивності падаючої хвилі. Проаналізовано динаміку нелінійних процесів та умови існування автоколивань.

4.1. Аналітична модель залежності змін коефіцієнту відбивання від інтенсивності падаючого променя

Представлена у Розділі 2 багатошарова МДС характеризується значним підсиленням оптичного поля в останньому діелектричному шарі. Підсилення поля може призвести до великого нелінійного резонансного зсуву навіть при відносно невеликій зміні інтенсивності падаючого світла, коли останній шар багатошарової МДС характеризується керрівською нелінійністю типу а. Розглянута резонансна багатошарова МДС має такі ж самі параметри, як і структура, описана в Розділі 2, за винятком того, що останній шар має таку нелінійність (рис.2.1). Для цієї структури отримано систему рівнянь, що описує коефіцієнт відбивання R та коефіцієнт підсилення Q в залежності від інтенсивності I_0 падаючого світла.

Коефіцієнт відбиття для резонансної багатошарової МДС може бути апроксимований наступним виразом:

$$R = 1 - \exp \left[-\frac{(\theta - \theta_{min})^2}{\sigma^2} \right], \quad (4.1)$$

де θ - кут падіння плоскої електромагнітної хвилі на структуру, σ - ширина резонансного провалу. Кутове положення мінімуму резонансного падіння θ_{min} залежить від зміни показника заломлення Δn діелектричного шару (рис.4.1)

$$\theta_{min} = \theta_0 + \alpha \cdot \Delta n \quad (4.2)$$

де θ_0 - кут мінімуму падіння при $\Delta n = 0$, де α - кутова чутливість структури:

$$\alpha = \frac{\partial \theta_{min}}{\partial n} \quad (4.3)$$

Якщо останній шар має нелінійний відгук на напруженість поля I , то

$$\Delta n = n_2 \cdot I \quad (4.4)$$

де n_2 – нелінійний коефіцієнт показника заломлення, а I - інтенсивність у нелінійному шарі.

Інтенсивність $I = |E|^2$ в нелінійному шарі приблизно визначається за допомогою коефіцієнту відбивання R (4.1) і може бути представлена наступною формулою:

$$I = \beta \cdot I_0 \exp \left(-\frac{(\theta - \theta_{min})^2}{\sigma^2} \right) \quad (4.5)$$

Коефіцієнт підсилення в нелінійному шарі $Q = I/I_0$ представлений співвідношенням інтенсивності внутрішнього поля $|E|^2$ та падаючого $|E_0|^2$ та визначається як:

$$Q = \beta \cdot \exp \left(-\frac{(\Delta\theta - \alpha \cdot \Delta n)^2}{\sigma^2} \right) \quad (4.6)$$

β - максимальне значення Q , $\Delta\theta = \theta - \theta_0$.

Таким чином, отримуємо систему рівнянь для стаціонарного розв'язку:

$$\begin{cases} R = 1 - \frac{Q(\Delta n)}{\beta} \\ I_0 = \frac{\Delta n}{n_2} Q(\Delta n) \end{cases} \quad (4.7)$$

з якої можна знайти залежність коефіцієнта відбиття R при інтенсивності падаючого поля I_0 для фіксованого кута падіння θ . Параметри α , β , θ_0 , σ визначаються властивостями багат шарової МДС.

Щоб описати динамічну поведінку $Q(t)$ та $n(t)$ для нелінійної структури отримано наступну систему рівнянь

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} Q(t) = \frac{1}{\tau_1} \left[\beta \cdot \exp \left[-\frac{(\Delta\theta - \alpha \cdot \Delta n)^2}{\sigma^2} \right] - Q(t) \right] \\ \frac{d}{dt} \Delta n(t) = -\frac{\Delta n(t)}{\tau_{21}} + \frac{1}{\tau_{22}} [n_2 I_0 Q(t) - \Delta n(t)] \end{cases} \quad (4.8)$$

Час життя поля в МДС можна оцінити як $\tau_1 = \beta \cdot d/c$, де d - товщина структури, c - швидкість світла. Час релаксації τ_{21} нелінійного показника та час збудження τ_{22} залежать від властивостей матеріалу з нелінійно-оптичним відгуком. Наприклад, τ_{21} та τ_{22} повинні становити ~ 10 пс для прояву ефекту Керра.

4.2. Статичний та динамічний розв'язки системи диференціальних рівнянь

У проведених розрахунках використовувалася МДС $\text{Ag}/(\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2)_2/(\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Kerr})$ з наступними товщинами матеріалів: для шару металу ~ 40 нм, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2 \sim 90/140$ нм, відповідно, а останній шар (Kerr) Керрівського типу з низьким показником заломлення ~ 300 нм [101]. На Рис. 4.1 показано коефіцієнт відбиття R в залежності від кута падіння θ . Початкова точка 1 може бути зміщена на кут $\Delta\theta$ з положення резонансу θ_{min} . Завдяки нелінійно-оптичним властивостям матеріалу останнього шару крива відбиття зміщується до точки 2 (рис. 4.1). Типовими значеннями α , β , σ для цієї структури на довжині хвилі 632 нм є: $\alpha = 20^\circ/\text{RIU}$, $\beta = 1000$ [102], $\sigma = 0,02^\circ$.

На Рис. 4.2 показані залежності коефіцієнта відбиття R від параметра $\Omega = I_0 n_2^* \beta$ для різних початкових точок $\Delta\theta$: 1) $\Delta\theta = 0$, коефіцієнт відбиття зростає від 0 до 1 із збільшенням інтенсивності падаючого світла 2) $\Delta\theta = \sigma$, крива коефіцієнта відбиття досягає мінімуму при певному значенні інтенсивності:

3) $\Delta\theta = 2\sigma$, являє собою гістерезис – бістабільний тип нелінійного відбиття. Безрозмірний параметр Ω характеризує лінійну залежність між нелінійним показником заломлення n_2^* , максимальним значенням коефіцієнта підсилення поля β та інтенсивністю падаючого світла I_0 . Оскільки I_0 та β є додатними значеннями, від’ємне Ω відповідає негативному нелінійному показнику заломлення n_2^* .

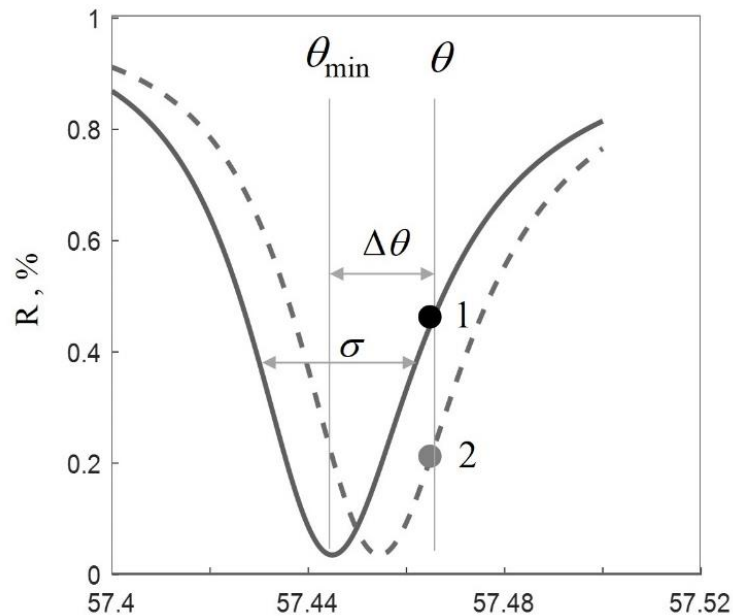


Рисунок 4.1. Зміщення кривої коефіцієнта відбивання, що виникає в наслідок зміни показника заломлення при підсиленні поля в останньому шарі структури.

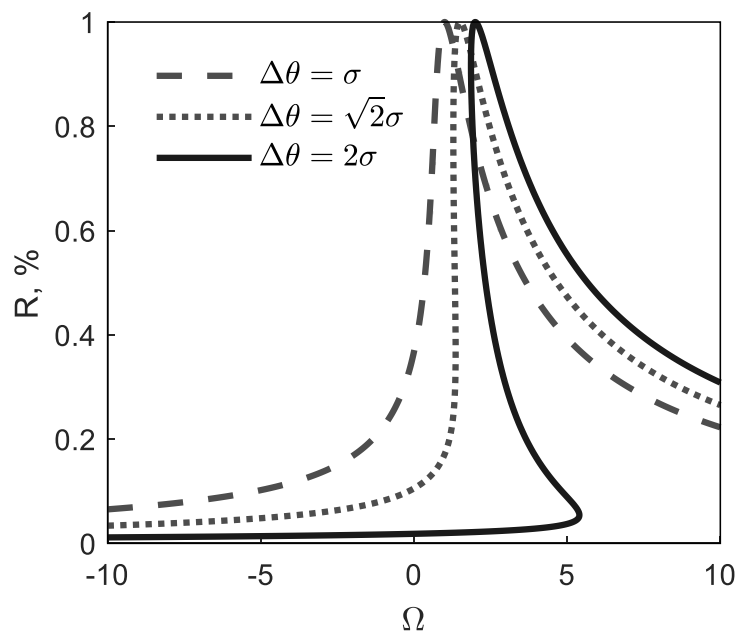


Рисунок 4.2. Залежність коефіцієнта відбивання R від параметра Ω для різних початкових точок $\Delta\theta$.

Бістабільність відбиття нелінійної МДС подібна до бістабільності відбиття плоского хвильоводу [103]. Для граничного випадку невизначеність коефіцієнта відбиття має місце при певній критичній інтенсивності. Це може призвести до динаміки нелінійних процесів, таких як автоколивання. У цьому випадку може мати місце стабільна солітоноподібна просторово-часова неоднорідність. Завдяки великому значенню коефіцієнта підсилення поля β , ці ефекти можуть бути реалізовані експериментально. Результат чисельного моделювання динамічної поведінки відбиття (рівняння 4.8) наведено на рис.4.3.

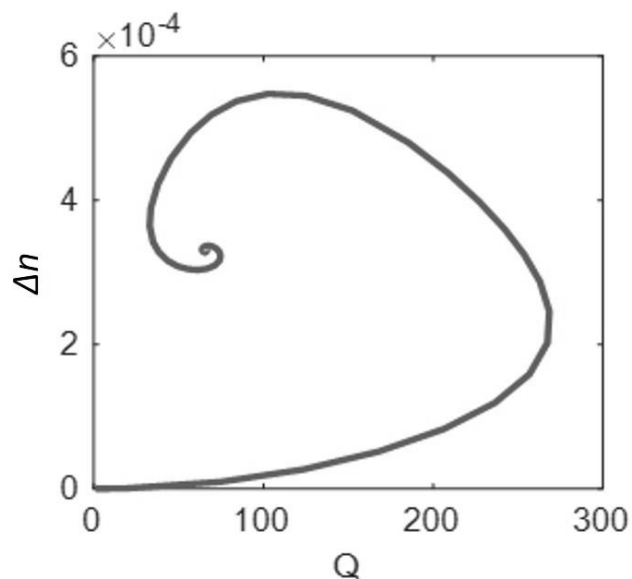


Рисунок 4.3. Динамічний відгук коефіцієнта підсилення Q в нелінійному шарі в залежності від зміни показника заломлення Δn в останньому шарі

4.3. Перспективи застосування для створення лазерного модулятора

Нелінійні елементи та плазмонні структури вже пропонувались для лазерного резонатору [3, 4]. У даному розділі запропоновано використання МДС в якості абсорбера. Лазерні рівняння [5, 6] було модифіковано, підставляючи вираз для насичуючого абсорбера з системи рівнянь (4.8) для коефіцієнта відбивання описаної нелінійної багатошарової МДС. Рівняння для густини фотонів ϕ всередині резонатора та густини інверсної населеності в середовищі з підсиленням n_g мають наступний вигляд :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} \phi(t) = \frac{c\phi(t)}{l_c} \left((\sigma_g n_g(t) l_g) + \ln \left(1 - \frac{Q(\Delta n(t))}{\beta} \right) \right) - \frac{\phi(t)}{\tau_c} + \frac{\xi n_g(t)}{\tau_g} \\ \frac{d}{dt} n_g(t) = -\frac{n_g(t)}{\tau_g} - \gamma_g \sigma_g c \phi(t) n_g(t) + \frac{N_{tot} - n_g(t)}{N_{tot}} W_p \\ \frac{d}{dt} I(t) = \frac{1}{\tau_1} (\phi(t) a_p Q(\Delta n(t)) - I(t)) \\ \frac{d}{dt} \Delta n(t) = -\frac{\Delta n(t)}{\tau_{21}} + \frac{n_2 I(t) - \Delta n(t)}{\tau_{22}} \end{array} \right. \quad (4.9)$$

де ϕ - густина фотонів, l_c - довжина оптичного резонатора, σ_g – поперечний переріз коефіцієнта підсилення кристалів, l_g - товщина активного елемента, γ_g – коефіцієнт теплової зміни населеності для кристала, τ_c - час життя фотонів, τ_g - час релаксації підсилення в кристалі, N_{tot} - концентрація іонів активного середовища. Поглинач на основі нелінійної багатошарової МДС характеризується такими параметрами: I - інтенсивність у нелінійному шарі багатошарової МДС, Δn - зміна показника заломлення нелінійного шару.

Як зазначено в розділі 4.1 для $d = 1 \text{ мкм}$ - $\tau_1 = 3.3 \text{ пс}$, τ_{21} та $\tau_{22} \sim 10 \text{ пс}$. Для моделювання використовуються такі параметри: $\alpha = 0.5^\circ/\text{RIU}$, $\sigma = 10^{-4}$, $\beta = 1000$, $n_2 = 10^{-5}$, $\Omega = 0,01$. Для початкового кута розстройки $\Delta\theta = 2\sigma$ коефіцієнт підсилення Q має пік, що відповідає різкому зменшенні коефіцієнта відбивання (Рис. 4.4). Таким чином, нелінійна багатошарова МДС може модулювати інтенсивність падаючого світла з високою ефективністю.

Діоксид титану (TiO_2) може бути перспективним для нелінійних оптичних приладів завдяки великому показнику заломлення та великій нелінійності Керра $n_2 \sim 10^{-6} \text{ мм}^2/\text{МВт}$ (у 30 разів більше, ніж SiO_2) [104]. Для практичного використання нелінійних оптичних ефектів необхідна велика інтенсивність світла [105]. У TiO_2 значення n_2 достатньо для досягнення значення $\Omega = 10^{-3}$, яке дозволяє отримати режим бістабільності на рівні інтенсивності, звичайному для мікролазерів, а саме, $\sim 1 \text{ МВт/мм}^2$. Існують матеріали із значно більшим нелінійним показником заломлення. Bi_2Se_3 – своєрідний топологічний ізолятор, має

гігантський нелінійний показник заломлення 10^{-14} м²/Вт, майже на шість порядків більший за об'ємний діелектрик [106]. Крім того, квантові точки GaAs, Si, ZnS, ZnO мають $n_2 \sim 10^{-17}$ м²/Вт. Найвище значення n_2 отримано для графену $6 \cdot 10^{-12}$ м²/Вт [107].

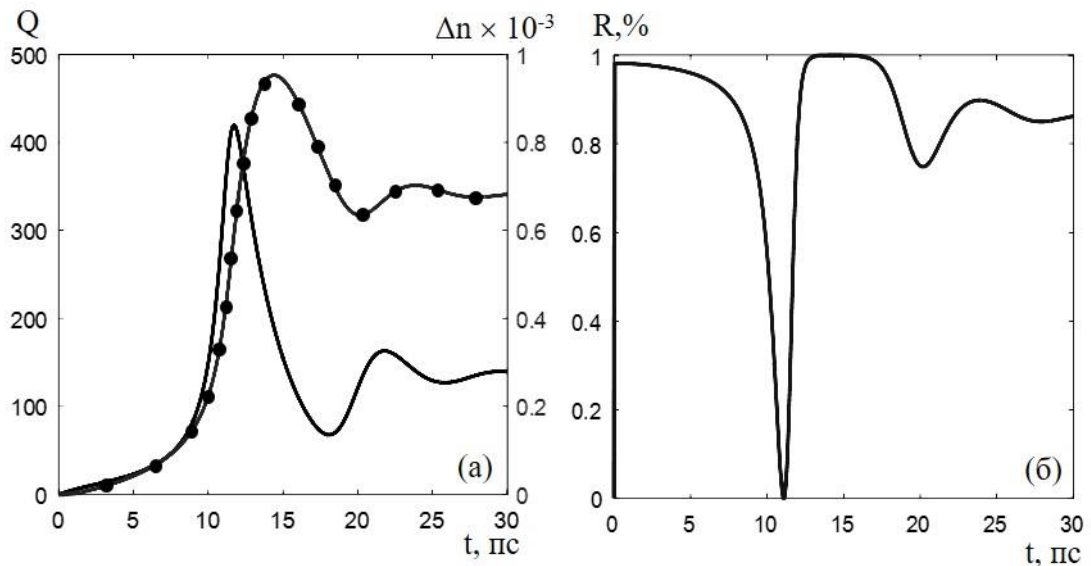


Рисунок 4.4. (а) Динамічний відгук коефіцієнта підсилення Q та відповідного показника заломлення Δn (•) та (б) відбивання R від нелінійної багатошарової МДС.

Підсилене світлове поле локалізується в діелектричному шарі з низькими втратами, тому ця нелінійна наноструктура може бути використана як швидкий і висококонтрастний лазерний модулятор. Інші корисні властивості структури для застосування в лазерах такі: структура працює в широкому спектральному діапазоні; має швидкий час відгуку і вузьку кутову ширину резонансу.

Схема твердотільного лазера з діодним накачуванням з нелінійною структурою, як насичуваного модулятора показана на рис. 4.5 (а) Результати моделювання типових параметрів для твердотільного YAG:Nd³⁺ лазера з діодним накачуванням (імпульс, коефіцієнт відбиття та показник заломлення) показані на рис. 4.5 (б). Слід зазначити, що характерною особливістю структури є вузькість кутової ширини резонансу відбиття. Тому може бути необхідним використання кутового фільтра, наприклад, 3D фотонного кристалу [29], для вибору поперечних мод.

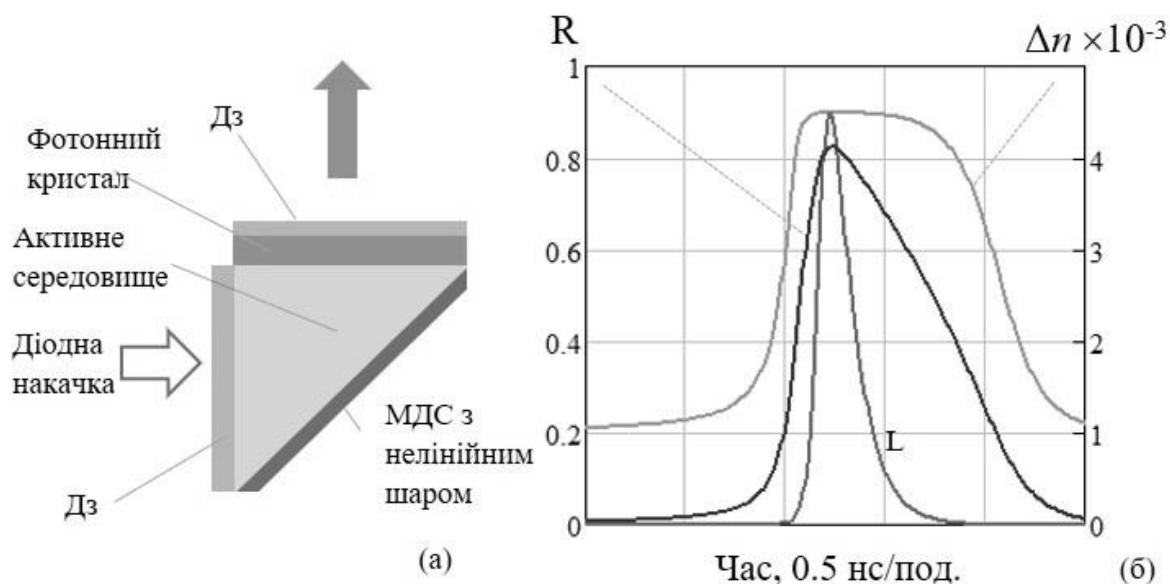


Рисунок 4.5. Схема лазера з модуляцією добротності на основі МДС з нелінійним шаром, як насичуючого поглинача (а) та результат моделювання для YAG:Nd^{3+} лазера з діодним накачуванням (б): лазерний імпульс, коефіцієнт відбивання (R) та показник заломлення (Δn).

Висновки до розділу

Запропоновано нелінійну структуру та досліджено різні режими нелінійного відбивання. Продемонстровано можливість використання нелінійної структури, як оптично керованого внутрішньорезонаторного лазерного модулятора. Показано бістабільність хвилі, відбитої від багат шарової МДС з нелінійним шаром, яка аналогічна до бістабільності, що спостерігалась експериментально в звичайних плоских хвилеводах [108].

Завдяки великому значенню підсилення внутрішнього електромагнітного поля ці ефекти можна реалізувати експериментально, використовуючи перспективні нелінійно-оптичні наноматеріали з високим нелінійним показником заломлення (GaAs , Si , квантові точки в ZnS , $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - 10^{-14} \text{ м}^2/\text{Вт}$, $\text{ZnO} - \sim 10^{-17} \text{ м}^2/\text{Вт}$, графен - $10^{-12} \text{ м}^2/\text{Вт}$ та ін.). Слід зазначити, що описані вище ефекти характерні для різних матеріалів з кубічною нелінійністю, в тому числі матеріалів з ефектом Керра, рідкокристалічних полімерів, бактеріородопсину, тощо.

РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНОГО ВІДГУКУ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛІДЕНФТОРИДУ

У цьому розділі описано методи дослідження нелінійно-оптичного (НЛО) відгуку плівок сегнетоелектричного полімеру – полі(вініліденфторид – трифторетилену) P(VDF-TrFe), нанесених на скляну підкладку: ефективності перетворення частоти лазерного випромінювання у другу та третю гармоніку, прояву ефекту самовпливу пікосекундного імпульсного лазерного випромінювання.

Досліджено НЛО властивості полімеру PVDF за допомогою оптичних методів та оцінено їх перспективність для застосування в сенсориці. Представлені експериментальні конфігурації, в яких застосовуються оптичні методи для характеристики матеріалу, та які забезпечують отримання додаткової інформації про полімер, зокрема фотоіндуковані зміни та ефекти насичення.

Експериментально показано, що поєднання методики сканування інтерфейсів на третій гармоніці, зчитування генерації другої гармоніки та аналізу просторового профілю є перспективним для неруйнівних програм дистанційного зондування.

5.1. Методики проведення експерименту

Розробка нових покриттів для нелінійних оптичних застосувань вимагає точної характеристики діапазону інтенсивності робочого збудження. Для цього застосовували методику аналізу самовпливу лазерного випромінювання, що базуються на аналізі просторового профілю пучка в дальньому полі [109–112] (Рис. 5.1 а). Для вимірювань застосовували лазер на основі $\text{Nd}^{3+}:\text{AlF}_3$ (1064 нм, FWHM 42 пс, частота повторень 40 Гц).

Експериментальна установка дозволяє виміряти зміни як повного (ФД2), так і приосьового (ФД3) пропускання в залежності від пікової інтенсивності лазерного випромінювання. Вхідна потужність варіювалась за допомогою атенюатора А і контролювалась опорним фотодіодом ФД1. У випадку повного пропускання зразок

З розміщується безпосередньо перед фотодіодом широкої апертури (1 см), щоб уникнути впливу розсіювання. Після чого, коефіцієнт повного пропускання досліджуваного полімеру визначається за сигналами фотодіоду ФД2/ФД1, нормованих на апаратну функцію. Досліджуваний зразок З розміщували поблизу перетяжки фокусуєної лінзи Л1, після якої було розміщено набір фотодіодів для аналізу фотоіндукованих змін показника заломлення та змін коефіцієнта оптичного поглинання. Реєстрацію приосьового пропускання проводили за допомогою фотодіоду ФД3.

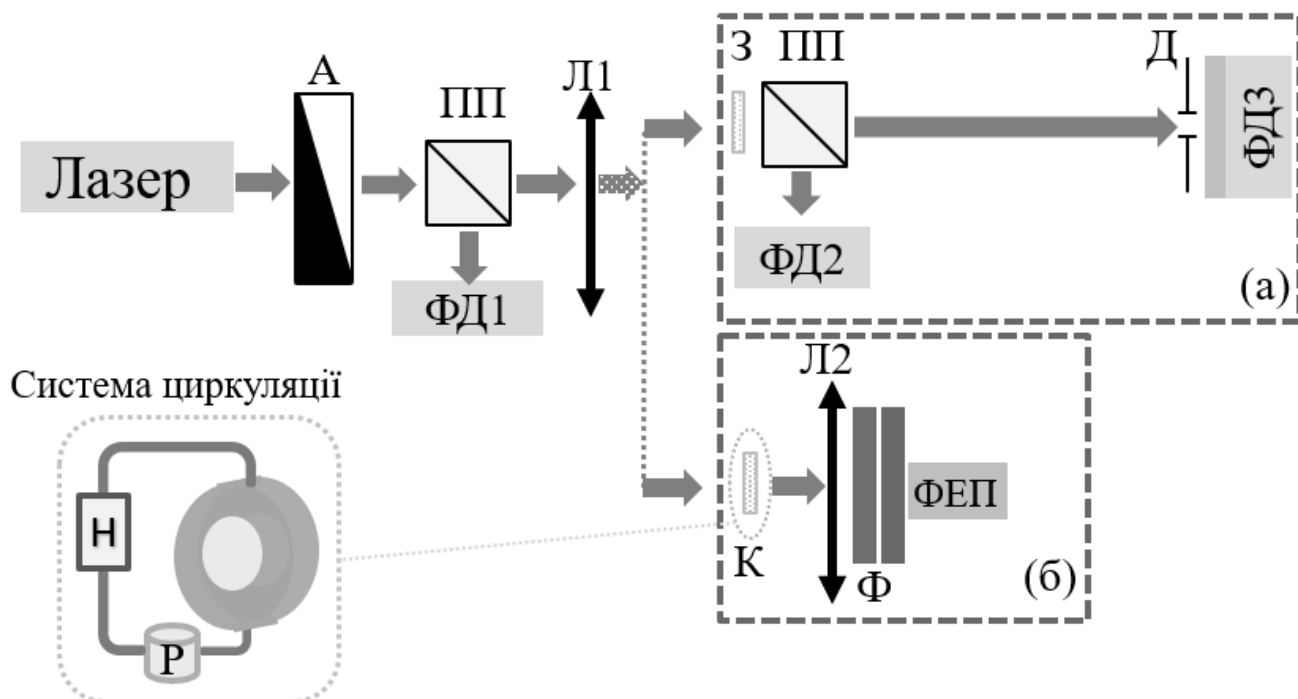


Рисунок 5.1. Схема експериментальних установок для (а) реєстрації фотоіндукованих змін повного та приосьового пропускання при імпульсному пікосекундному збудженні на довжині хвилі 1064 нм; (б) методики вимірювання ефективності ГДГ та ГТГ. А - оптичний атенюатор; ПП — поділювач пучка; Л1, Л2 — фокусуєчі лінзи; Д - діафрагма ($d = 2$ мм); ФД1, ФД2, ФД3 — фотодіоди; ФЕП — фотопомножувач; Ф — інтерференційні фільтри; З — зразок; К — проточна комірка; Р — основний резервуар; Н — перистальтичний насос.

У випадку приосьового пропускання вимірювали сигнал полімеру обмежений діафрагмою в дальньому полі, як функцію від інтенсивності. Щоб інтерпретувати

приосьове пропускання в дальньому полі, сигнал реєструвався фотодіодом ФДЗ. При переміщенні атенюатора змінюється інтенсивність лазерного променя, що призводить до змін нелінійного коефіцієнта пропускання плівки полімеру. Він чутливий до збіжності/розбіжності лазерного пучка, що спричинено явищами самофокусування / самодефокусування в середовищах.

Для вимірювання ефективності ГТГ (Рис 5.1 б) зразок розміщували на прецизійній XYZ платформі. Для методики сканування інтерфейсу досліджуваний зразок сканували пучком з гаусовим розподілом інтенсивності, що фокусується лінзою Л1, який розташований на певній відстані z від площини перетяжки пучка. Сигнал другої (ДГ) або третьої (ТГ) гармонік збирався лінзою і вимірювався фотопомножувачем ФЕП (Hamamatsu H10721-210), розміщеного після інтерференційних фільтрів для видалення накачки та отримання якісного сигналу ТГ при 355 нм.

Для методики сканування інтерфейсу використовували набори фільтрів для урахування впливу накачки лазера та виділення сигналів ДГ та ТГ. Для сканування спектрального відгуку в діапазоні 300 — 600 нм перед ФЕП розміщували монохроматор.

5.2. Підготовка полімерних плівок

Для аналізу НЛО властивостей плівки на основі полімеру PVDF використовували два типи матеріалів: PVDF та його кополімер P(VDF-TrFE). Орієнтація диполів у полімері PVDF реалізувалася за типовим підходом, який забезпечує перпендикулярну орієнтацію диполів у PVDF. Він складається з двох етапів: (i) розтягування та (ii) прикладання високої напруги.

Елементарна комірка решітки P(VDF-TrFe) складається з двох бічних ланцюгів, антипаралельні дипольні компоненти яких нейтралізують один одного. Це дає можливість отримати періодично повторюване антипаралельне упорядкування диполів при термічній обробці. Слід зазначити, що наявність TrFe

в PVDF призводить до часткової дипольної орієнтації та забезпечує більшу ефективність регулювання відгуку шляхом прикладання електричного поля.

Було досліджено два типи зразків. Тип 1 - вільна плівка PVDF 40 мкм, в якій диполі перпендикулярно орієнтовані до поверхні. Тип 2 - кополімерні плівки P(VDF-TrFE) з різною товщиною нанесені на покривне скло (Таблиця 5.1). Розчин P(VDF-TrFE) в MEK центрифугували на скляному покривному склі при 3000 об/хв протягом 60 с. Швидкість обертання в основному впливала на товщину полімерної плівки після випаровування розчинника. Використовуючи швидкість обертання від 3000 до 5000 об/хв протягом приблизно 60 с, отримували товщину полімерної плівки в діапазоні 1-2 мкм. Процедура орієнтації диполів зразків проводили прикладаючи постійне електричне поле близько 2,5 МВ/м протягом 30 хв, а потім відпалювали на гарячій пластині при 80 ° С протягом 30 хвилин, щоб забезпечити випаровування розчинника. Після зняття електричного поля зразки охолоджували при кімнатній температурі. Для того, щоб проаналізувати вплив прикладання електричного поля та товщини, були виготовлені два додаткові зразки: (i) тонка (<2 мкм) та (ii) товста (~ 40 мкм) плівки полімеру без орієнтації диполів.

Для дослідження хімічної стійкості полімеру та щоб визначити ефект прилипання ГНЧ до його поверхні по відгуку ТГ від інтерфейсу колоїд/скло, вивчалися два випадки: (i) ГНЧ, осажені безпосередньо на поверхню підкладки (Рис. 5.2), та (ii) циркуляцію колоїдної суспензії в проточній комірці (Рис. 5.1). Для аналізу ступеню адгезії ГНЧ до поверхні скла, використовували ZnO ГНЧ (NanoAmor, Katy, TX, USA) [110] (середній діаметр НЧ ~ 150 нм), тому що вони мають високу ефективність генерації ДГ [74,112], ТГ [74] та сигналу фотолюмінісценції. Схема приготування зразків з осадженими ГНЧ ZnO представлено на Рис. 5.2. На першому етапі вихідну колоїдну суспензію на основі етанолу (6 мг/мл) наносили на покривне скло за допомогою мікропіпетки. Випаровування етанолу дозволяє отримати однорідний шар НЧ на поверхні скла. Цей етап можна інтерпретувати як результат тривалих вимірювань з

осіданням/налипанням НЧ під час експерименту з колоїдними суспензіями.

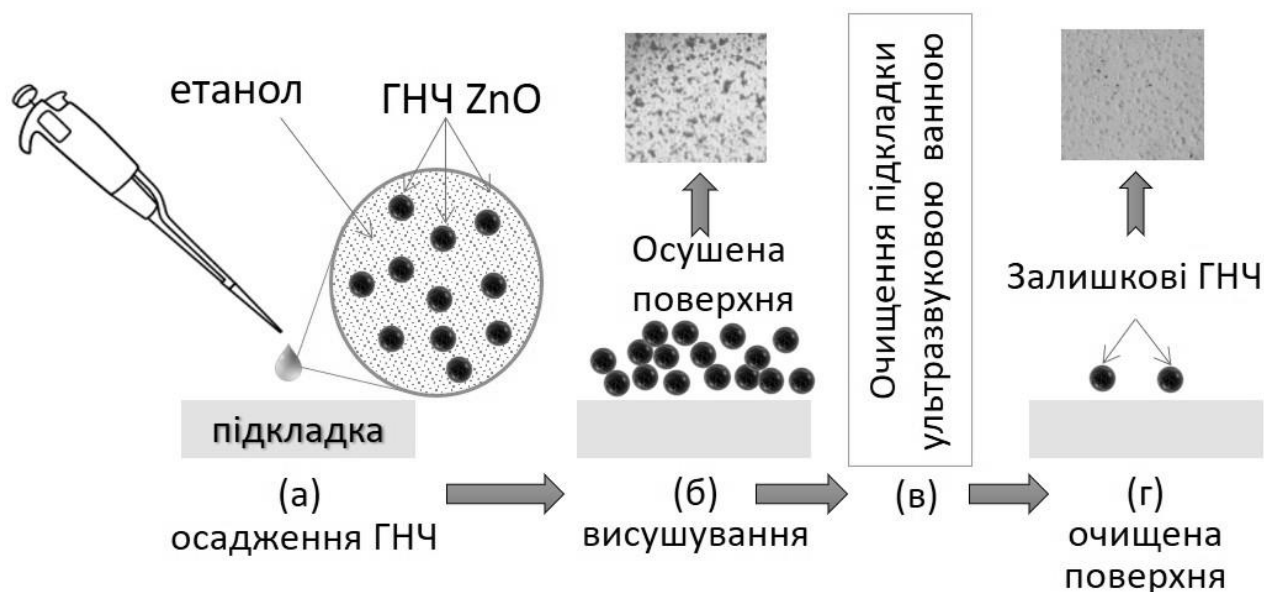


Рисунок 5.2. Основні етапи процедури осадження та очищення ГНЧ: (а, б) осадження ГНЧ випаровуванням з колоїдної суспензії; (в) очищення поверхні зразка протягом 3 хв в ультразвуковій ванні; (г) висихання «очищеної» ділянки. На фотографіях показано концентрований шар агрегатів ГНЧ ZnO до і після очищення в ультразвуковій ванні.

Типовим і найпростішим підходом (але не найефективнішим, як це буде показано нижче) для видалення ГНЧ з поверхні є використання стандартної лабораторної ультразвукової ванни. На цьому етапі частину зразків, покритих ГНЧ, поміщали в ультразвукову ванну впродовж 3 хв, наповнену етанолом, і після цього висушували. Така ж процедура підготовки зразків була реалізована для покривного скла, покритого P(VDF-TrFe).

5.3. Нелінійно-оптичний відгук полімерів при самовпливі лазерного випромінювання

Зазвичай [74] ефективність генерації ТГ вивчають за допомогою методики сканування інтерфейсів при інтенсивності $1 - 10 \text{ ГВт/см}^2$. При цих рівнях інтенсивності збудження не можна нехтувати впливом НЛО ефектів, спричинених самовпливом лазерного випромінювання. Для аналізу НЛО властивостей полімеру була використана методика, основана на просторовому аналізі профілю пучка за

допомогою самовпливу лазерного променя [113]. На Рис. 5.3 показані фотоіндуковані зміни повного та приосьового пропускання в порівнянні з піковою інтенсивністю лазера для досліджуваних зразків P(VDF-TrFe) різної товщини – одного із важливих параметрів покриття [81]. Слід зазначити, що повне (Рис. 5.3 а) та приосьове (Рис. 5.3 б) пропускання зразка нормовано на відгук покривного скла як апаратну функцію для цього експерименту.

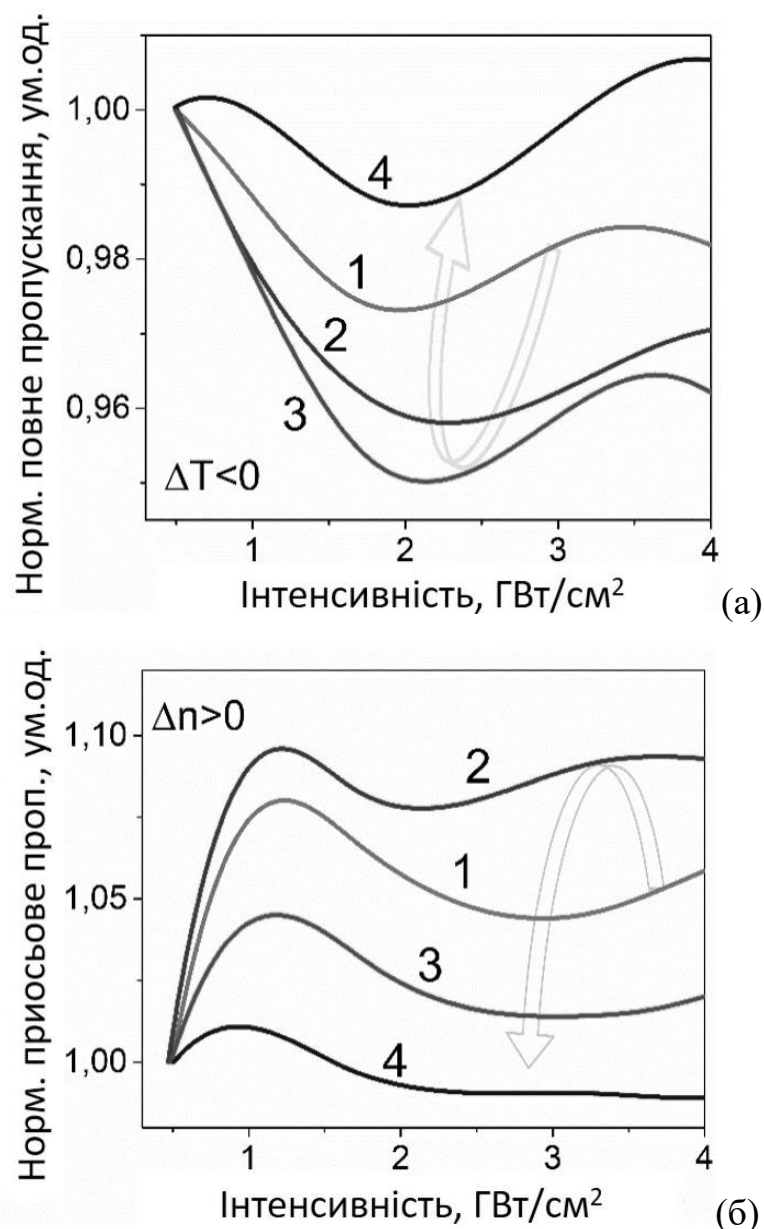


Рисунок 5.3. Фотоіндуковані зміни нормованого повного (а) та приосьового (б) пропускання в залежності від пікової інтенсивності пікосекундних лазерних імпульсів при 1064 нм для зразків кополімеру P(VDF-TrFe) різної товщини: (1) - 1 мкм, (2) – 1.2 мкм; (3) – 1.3 мкм; (4) – 1.5 мкм.

Аналіз абсорбційних НЛО відгуків (Рис. 5.3 а) показав, що прояв ефекту фотозатемнення становить менше 4% і насичується при інтенсивності $I > 2$ ГВт/см² для всіх зразків. У той же час досліджувані зразки демонструють ефект самофокусування з ефективністю $\text{Re}(\chi^{(3)}) \sim 10^{-8}$ од.СГСЕ (Таблиця 5.1.) в діапазоні $I < 1$ ГВт/см² (Рис 5.3 б), що відповідає додатним фотоіндукованим змінам показника заломлення $\Delta n > 0$. Насичення спостерігається при інтенсивності порядку 1 ГВт/см² і переходить до самодефокусування.

Таблиця 5.1. Дійсна $\text{Re}(\chi^{(3)})$ та уявна $\text{Im}(\chi^{(3)})$ частини кубічної НЛО сприйнятливості при 1064 нм для плівок полімерів з різною товщиною L . Зірочкою “*” позначено зразки без орієнтування диполів.

№	Зразок	L, мкм	$\text{Re}(\chi^{(3)}), 10^{-8}$ од.СГСЕ	$\text{Im}(\chi^{(3)}), 10^{-11}$ од.СГСЕ	FOM
1	*P(VDF-TrFE)	1.0	21.1	7.5	75
2	P(VDF-TrFE)	1.2	20.2	10.3	52
3	P(VDF-TrFE)	1.3	8.6	12.3	18
4	P(VDF-TrFE)	1.5	1.3	1.8	19
5	*PVDF	40.0	0.2	-0.1	39

На Рис. 5.4 показано вплив товщини полімерного шару на нелінійно-оптичний відгук. Загалом, реальна частина кубічної НЛО сприйнятливості $\text{Re}(\chi^{(3)})$ приблизно на 3 порядки перевищує уявну частину $\text{Im}(\chi^{(3)})$, що свідчить про високу оптичну якість досліджуваних матеріалів. Також $\text{Re}(\chi^{(3)})$ та $\text{Im}(\chi^{(3)})$ зменшуються із зростанням товщини. Однак динаміка цієї варіації інша. У цьому випадку ефективно оцінити $\text{FOM} = \Delta n / (\lambda \Delta \alpha)$ – оптичний параметр якості, де α - коефіцієнт поглинання (Рис. 5.4 б). Цей параметр показує співвідношення між ефективностями рефрактивного та поглинального відгуків досліджуваного матеріалу.

При проведенні вимірювань у широкому діапазоні інтенсивності важливі нелінійно-оптичні властивості матеріалів, оскільки вони можуть призвести до

спотворення лазерного променя та неправильної інтерпретації результатів. Аналіз змін FOM у порівнянні з товщиною зразків (Рис. 5.4 б) показує, що орієнтовані плівки товщиною 1.3/1.5 мкм продемонстрували низький коефіцієнт $FOM = 18/19$ (Таблиця 5.1), що відображає зниження повного рефрактивного НЛО вкладу на оптичний відгук матеріалу.

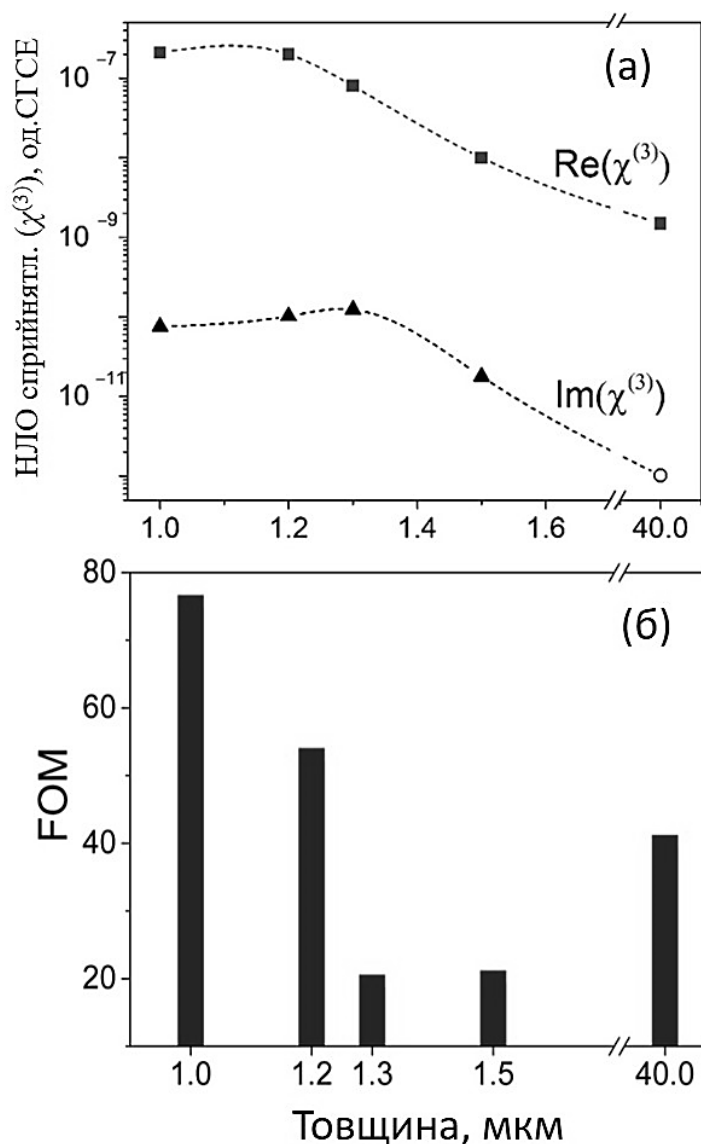


Рисунок 5.4. (а) Порівняння дійсних $Re(\chi^{(3)})$ та уявних $Im(\chi^{(3)})$ частин кубічних НЛО сприйнятливостей в залежності від товщини плівок для покриття при пікосекундному лазерному збудженні при 1064 нм. Кругом позначено абсолютне значення $Im(\chi^{(3)})$ для зразка №5 (див. Таблицю 5.1); (б) зміни FOM в залежності від товщини зразків.

Співвідношення повного/приосьового пропускань зразків 3 і 4 показало зменшення прояву ефектів фотозатемнення/самофокусування - фотоіндукованих змін згаданого пропускання на рівні порядку 1 % - для плівки № 4 з товщиною 1.5 мкм. Збільшення товщини плівки на 15 % порівняно з плівкою № 3 призводить до зменшення приблизно на порядок, ефективностей рефрактивного і поглинального кубічних НЛО відгуків. На практиці це означає, що використання цього зразка як покриття не призведе до значного спотворення та поглинання лазерного променя при різних інтенсивностях збудження.

Для вивчення довговічності покривних плівок аналізувались фотоіндуковані зміни повного та приосьового пропускань у діапазоні до 2000 ГВт/см² (Рис. 5.5.).

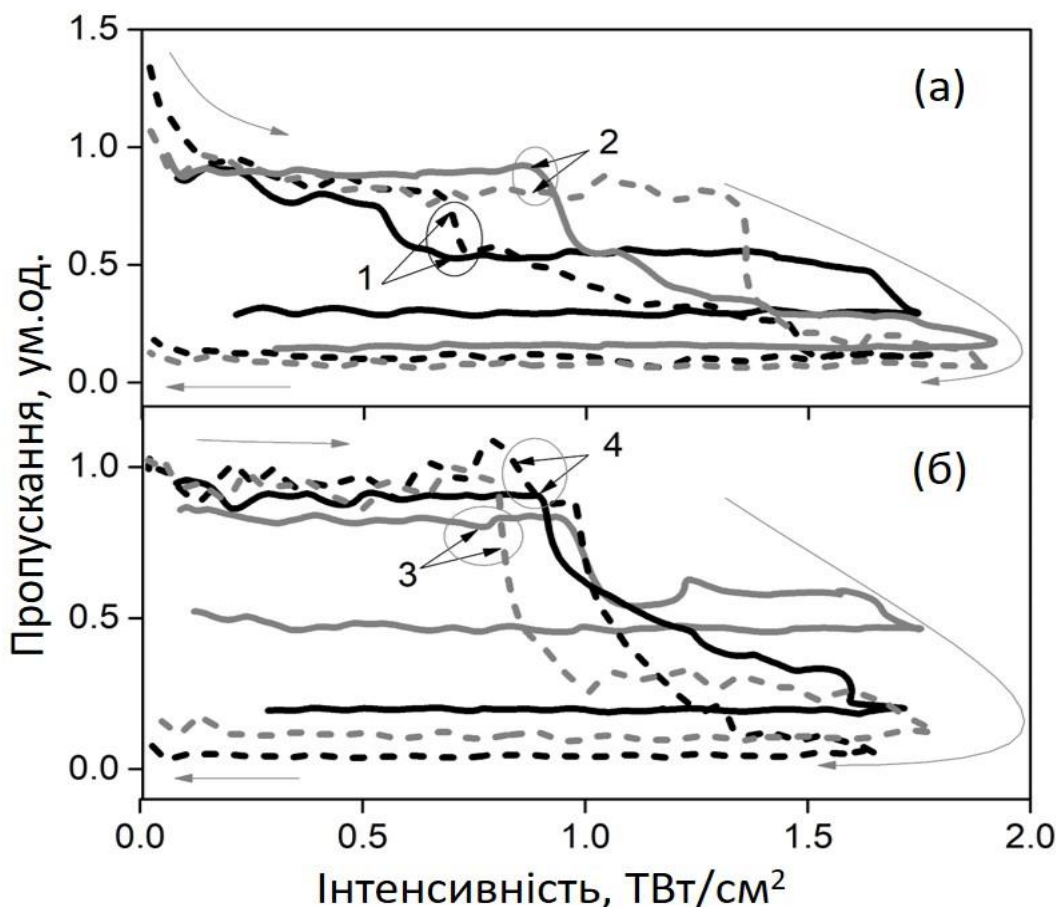


Рисунок 5.5. Фотоіндуковані зміни повного (суцільна лінія) та приосьового (пунктирна) пропускання від пікової інтенсивності лазера при 1064 нм для плівок кополімеру P(VDF-TrFe): а) неорієнтованих (1) – 1.0 мкм та орієнтованих (2) – 1.2 мкм; (б) з різною товщиною: (3) – 1.3 мкм, (4) – 1.5 мкм. Стрілками позначено вплив збільшення інтенсивності до порогового значення та її подальшого зменшення.

Спостерігалось значне незворотне зменшення повного пропускання плівок при пікових інтенсивностях лазера приблизно на 1000 ГВт/см^2 , що пояснюється порогом оптичного пробою. Нижче порогу оптичного пробою, нелінійно-оптичні зміни показника заломлення та оптичного поглинання були зворотними по мірі збільшення та зменшення інтенсивності лазера. Цей факт демонструє високу міцність покриття P(VDF-TrFE) для режимів збудження при високій інтенсивності. Слід зазначити, що неорієнтована плівка №1 демонструє нижчу порогову величину – близько 700 ГВт/см^2 - у порівнянні з орієнтованою подібної товщини.

Аналіз змін повного та пропускового пропускань (суцільна та пунктирна криві на Рис. 5.5) демонструють різні порогові інтенсивності, що можна пояснити переорієнтацією молекул полімеру (упорядкованих або випадково орієнтованих) при високій інтенсивності збудження, як було показано для систем рідких кристалів з різною товщиною порівняно з ефективною довжиною взаємодії [112].

Проведено порівняння отриманих ефективностей рефрактивного кубічного НЛО відгуків $\text{Re}(\chi^{(3)})$ з відомим даними для матеріалів на основі PVDF (Таблиця 5.2). На відміну від нашого, більшість попередніх вимірювань проводились на довжині хвилі 532 нм. Було показано, що при піковій інтенсивності лазера 1 ГВт/см^2 композити на основі PVDF демонстрували самофокусування/дефокусування з ефективністю $|\text{Re}(\chi^{(3)})| \cdot 2.2 \cdot 10^{-8} \text{ од.СГСЕ}$ [114]. Для аналогічного зразка з легуючою речовиною ZnO [115] ефективність НЛО відгуку зменшується приблизно в 3 рази при більшій інтенсивності збудження в межах зменшення фракції легуючої речовини. Також спостерігалось насичення прояву ефекту самофокусування, що супроводжується зменшенням $\text{Re}(\chi^{(3)})$ на 1 - 2 порядки у досліджуваних плівках. У композитах PVDF/RGO автори отримали виражений граничний оптичний ефект із зменшеним рефрактивним НЛО відгуком [116].

Загалом отримані в роботі величини $|\text{Re}(\chi^{(3)})| \sim 10^{-8} \text{ од.СГСЕ}$ ефекту самовпливу на довжині хвилі 1064 нм відповідають еталонним даним, де знак і величина $\text{Re}(\chi^{(3)})$ залежали від типу легуючої речовини та її концентрації. Протилежні знаки рефрактивного НЛО відгуку можна пояснити відмінністю

режимів збудження щодо (i) довжини хвилі лазера [117], (ii) імпульсного (нс відносно пс) або режиму CW [118], і (iii) діапазону пікової інтенсивності лазера [119].

Таблиця 5.2. Літературні дані щодо ефективності рефрактивного кубічного НЛО відгуку $\text{Re}(\chi^{(3)})$ при різних довжинах хвиль для матеріалів на основі PVDF у порівнянні з оригінальними даними, отриманими у даній роботі; RGO – відновлений оксид графена, HNT – нанотрубка галлоїзиту.

Зразки	λ , нм	Тривалість імпульсу, частота повторення	Інтенсивність, ГВт/см ²	$\text{Re}(\chi^{(3)})$, од.СГСЕ	Посилання
Pristine PVDF	633	CW	$1.45 \cdot 10^{-7}$	$-1.8 \cdot 10^{-8}$	[120]
PVDF/HNT(1%)				$1.2 \cdot 10^{-8}$	
PVDF/ZnO (1 wt.%)	532	7 нс, 5 Гц	12	$-0.4 \cdot 10^{-8}$	[121]
PVDF/ZnO (8 wt.%)	532	7 нс, 5 Гц	1	$-1.4 \cdot 10^{-8}$	[122]
PVDF/ZnO/CuO (8/1 wt.%)				$2.2 \cdot 10^{-8}$	
PVDF/RGO (0.1 wt%)	532	7 нс, 10 Гц	0.14	$3.5 \cdot 10^{-12}$	[123]
PVDF	1064	42 пс, 40 Гц	1	$0.2 \cdot 10^{-8}$	У даній роботі
P(VDF-TrFE)				$\geq 1.3 \cdot 10^{-8}$	

5.4. Генерація оптичних гармонік в полімері при збудженні пікосекундними лазерним імпульсами

Методика сканування інтерфейсів при частоті генерації третьої гармоніки (IS@TH) - дуже чутливий підхід для аналізу кубічної нелінійної сприйнятливості широкого спектру матеріалів. Для цього слід здійснювати зчитування за допомогою сфокусованого лазерного променя на межі двох середовищ з різною нелінійною сприйнятливостю [124,125]. Загалом, метод сканування інтерфейсів дозволяє проаналізувати один параметр - амплітуду сигналу ТГ на інтерфейсі між еталонним та досліджуваним матеріалом [125–127]. Це значення залежить від

співвідношення між кубічною сприйнятливістю досліджуваного зразка та еталоном [128]. Чутливість такого підходу визначається двома факторами: ефективністю системи реєстрації сигналу ГТГ та величиною кубічної сприйнятливості еталонного матеріалу. На практиці чутливість системи реєстрації обмежена наявними на ринку оптичними компонентами і сенсором, а також бюджетом розробленого рішення. У цьому випадку ефективніше варіювати еталонний матеріал або застосовувати матеріали із «розумним» нелінійним оптичним відгуком [129]. Другий крок вдосконалення методики сканування інтерфейсу – додавання нелінійних ефектів, які можна проаналізувати з тієї самої області, зокрема генерація другої гармоніки та відгук самовпливу.

Для цього вільну перпендикулярно орієнтовану плівку PVDF товщиною 40 мкм вивчали методом сканування третьої гармоніки IS@TH з пікосекундним лазерним збудженням при 1064 нм та реєстрацією сигналу генерації на довжині хвилі третьої оптичної гармоніки 355 нм (Рис. 5.6).

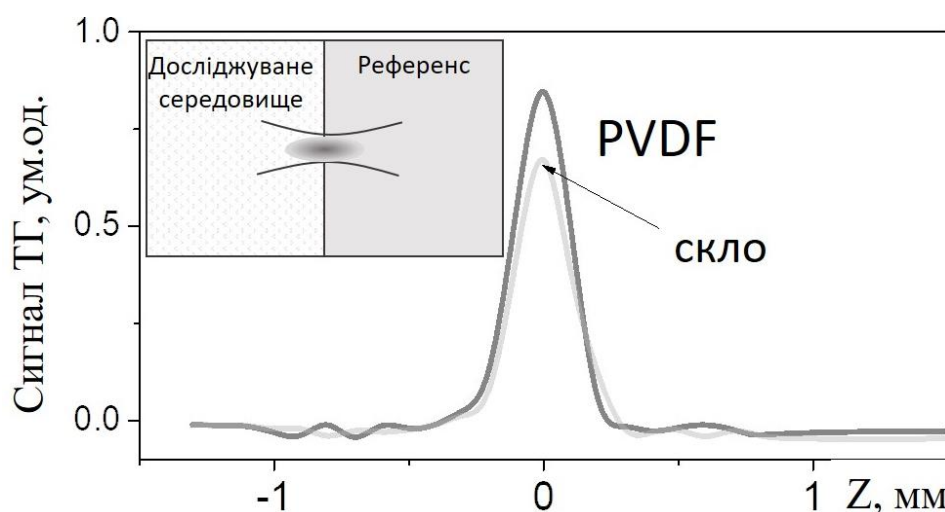


Рисунок 5.6. Порівняння сигналів ГТГ, що генеруються на інтерфейсах повітря/PVDF та повітря/скло.

Порівняння проводили із сигналом ГТГ від скляної підкладки товщиною 1 мм на поверхні інтерфейсу повітря/скло. Слід зазначити, що вимірювання проводилися з відносно великою областю перетяжки лазерного пучка (близько 500 мкм) порівняно з товщиною плівки. У цьому випадку для плівки 40 мкм сигнал ГТГ може бути представлений як ефективний сигнал від інтерфейсів повітря/PVDF та

PVDF/повітря. Даний підхід продемонстрував приблизно на 20% більшу ефективність ГТГ у PVDF та дозволив оцінити ефективну кубічну сприйнятливність PVDF при довжині хвилі третьої гармоніки приблизно $\chi^{(3)}(3\omega) \sim 1.8 \cdot 10^{-14}$ од.СГСЕ.

Особливістю полімеру PVDF є можливість орієнтації диполів, що робить його перспективним для використання в ГДГ, як було описано в [130–132]. Доповнення методики сканування інтерфейсу за допомогою зчитування сигналу ДГ (IS@SH) є перспективним для сенсорики, оскільки ГДГ є дуже чутливою до властивостей орієнтації, подвійного променезаломлення та локальної симетрії середовища, тоді як ГТГ є чутливою до інтерфейсу, а комбінування цих методів дозволяє оцінити, який саме матеріал досліджується.

Для вимірювань використовувались методики сканування інтерфейсів (Рис.5.1 б) з модифікацією для спектрального аналізу, реалізованого монохроматором та ФЕП. Отримані результати для плівок PVDF представлені на Рис. 5.7.

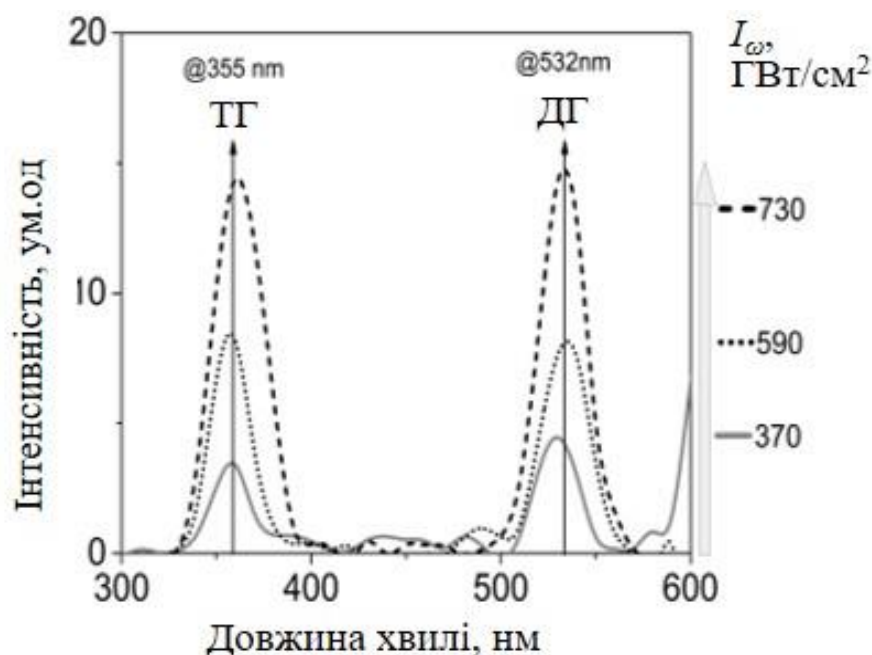


Рисунок 5.7. Синхронне зростання піків ТГ (355 нм) та ДГ (532 нм) спектрального відгуку перпендикулярно орієнтованої плівки PVDF за допомогою пікосекундного лазерного збудження на довжині хвилі 1064 нм та при різній інтенсивності, що не перевищує 1000 ГВт/см².

Слід зазначити, що для підвищення чутливості установки вході та виході щілини монохроматора були налаштовані на максимальний сигнал, який впливав на спектральну роздільну здатність. Такий підхід дозволяє легко ідентифікувати піки ДГ і ТГ в широкому діапазоні інтенсивності накачування.

Процеси генерації другої та третьої гармонік потребують високої інтенсивності лазера. Щоб отримати надійні дані для перетворення частоти лазерного випромінювання у плівках PVDF слід працювати з інтенсивністю лазера не менше 100 ГВт/см².

Загалом, для нелінійних об'ємних кристалів інтенсивність ГДГ $I_{2\omega}$ повинна демонструвати квадратичний ріст з інтенсивністю I_{ω} лазерного накачування, як $I_{2\omega} \sim (I_{\omega})^p$, де $p = 2$. При цьому інтенсивність сигналу ТГ $I_{3\omega}$ можна описати кубічною залежністю ($p = 3$) при інтенсивності збудження. У нашому випадку ми спостерігаємо синхронний ріст ДГ і ГТ до 800 ГВт/см² [133]. Це можна пояснити конкуренцією між цими двома нелінійними оптичними процесами, що залежить від інтенсивності збудження [134]. Хоча ГДГ домінує при низькій інтенсивності збудження, нелінійний відгук буде регулюватися ГТГ при високій інтенсивності збудження. Для дотримання такої конкуренції поріг пошкодження полімеру повинен бути достатньо великим, щоб інтенсивність ГТГ могла перевищувати інтенсивність ГДГ. Отримані дані для сигналів ДГ та ТГ демонструють коефіцієнт $p = 1.8$ в діапазоні до 800 ГВт/см² і $p = 2.9$ в діапазоні до 600 ГВт/см². При інтенсивності накачування $I > 800$ ГВт/см² спостерігалось утворення білого континууму з подальшим оптичним пошкодженням при більших рівнях збудження. Отримані результати демонструють перспективність орієнтованих плівок PVDF як еталонного матеріалу для аналізу кубічних (ГТГ) та квадратичних (ГДГ) відгуків досліджуваних матеріалів. Ця інформація може бути використана для двопараметричної методики сканування, що підвищує чутливість та надає більше інформації про досліджувані матеріали.

5.5. Ефективність генерації третьої гармоніки від гармонічних наночастинок на поверхні інтерфейсу

Завдяки наявності двох середовищ з різними показниками заломлення та/або кубічною НЛО сприйнятливостю, ГТГ спостерігається на межі розділу матеріалу для сильно сфокусованого лазерного променя. У випадку кількох інтерфейсів, наприклад, скло/плівка/ГНЧ, результуючий сигнал залежить від взаємозв'язку їх ефективностей [74] та сприйнятливостей третього порядку $\chi^{(3)}$, тому необхідно знати властивості кожного шару на інтерфейсі.

Для вивчення якості очищення поверхні в ультразвуковій ванні, вимірювали сигнали ТГ скануючи перетяжкою сфокусованого лазерного пучка в площині зразка. На Рис. 5.8 показана інтенсивність сигналу ТГ третьої гармоніки підкладки покривного скла та підкладки скла покритого шаром P(VDF-TrFe) із ГНЧ гармонічними наночастинами ZnO, нанесеними на його поверхню, як функція відстані сканування. Сканування проводили шляхом лінійного переміщення в перпендикулярному напрямку до різних зон зразків: (i) скло, (ii) осажені ГНЧ ZnO на поверхню скла та (iii) очищена ультразвуковою ванною область від ГНЧ. Те саме було зроблено для зразка з полімерним покриттям.

Отримані результати поверхневого сканування, представлені на Рис. 5.8. У випадку підкладки без покриття, профіль сигналу сканування ТГ можна пояснити зміною концентрації ГНЧ ZnO від початкової зони без ГНЧ проходячи через осажений шар ГНЧ ZnO до зони, очищеної ультразвуковою ванною. Вимірювання демонструють низьку ефективність очищення в ультразвуковій ванні для скла без покриття без додаткової механічної обробки в процесі очищення.

На відміну від попереднього випадку, P(VDF-TrFe) покриття демонструє мінімальні варіації сигналу ТГ у всіх досліджуваних областях. Слід зазначити, що під час вимірювань досліджувані зразки розташовувались вертикально, та інтенсивність збудження не перевищувала 500 ГВт/см². При дослідженні за допомогою оптичної мікроскопії не виявлено ділянок з оптичним пошкодженням покриття. Беручи до уваги ці факти, можна припустити, що при інтенсивності

збудження близько 500 ГВт/см^2 НГЧ можуть бути видалені з поверхні покриття лазерним променем. Однак цей факт вимагає подальшого детального аналізу.

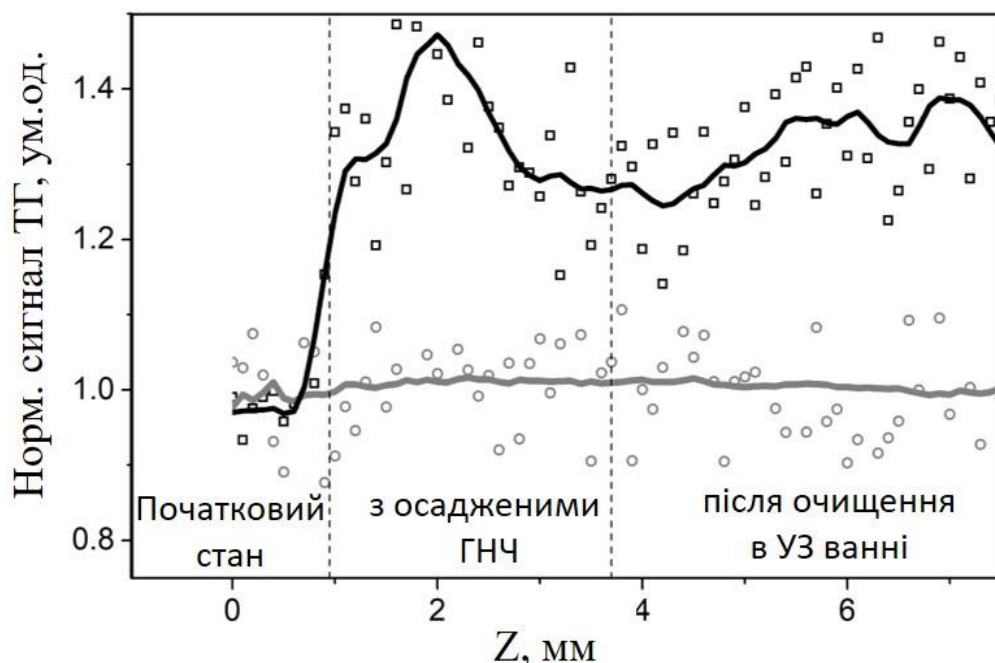


Рисунок 5.8. Сканування сигналу ТГ в площині зразка при пікосекундному діапазоні імпульсного лазерного збудження при 1064 нм для підкладки (сірі кружечки) і підкладки, покритої P(VDF-TrFe) (чорні квадратики). Зонами розділено (i) початковий стан, (ii) стан з осадженими НГЧ ZnO та (iii) стан після очищення в ультразвуковій ванні. Сигнали для зон з покриттям і без покриття нормовані на відгук в початковому стані. Суцільні лінії, отримані фільтруванням вихідних даних із ковзним середнім значенням, для кращої візуалізації варіації сигналу

5.6. Ефективність генерації третьої гармоніки в проточній комірці з колоїдною суспензією гармонічних наночастинок

Наступним етапом, після вивчення НГЧ, що осідають на підкладці, було вимірювання за допомогою проточної коміри із забезпеченням циркуляції колоїдної суспензії (Рис. 5.1 б). На Рис. 5.9 а показаний сигнал ТГ, виміряний при скануванні інтерфейсів проточної комірки. Експериментальні дані представляють

чотири піки ГТГ, які відповідають інтерфейсам комірки: повітря/скло, скло/колоїд, колоїд /скло та скло/повітря, відповідно.

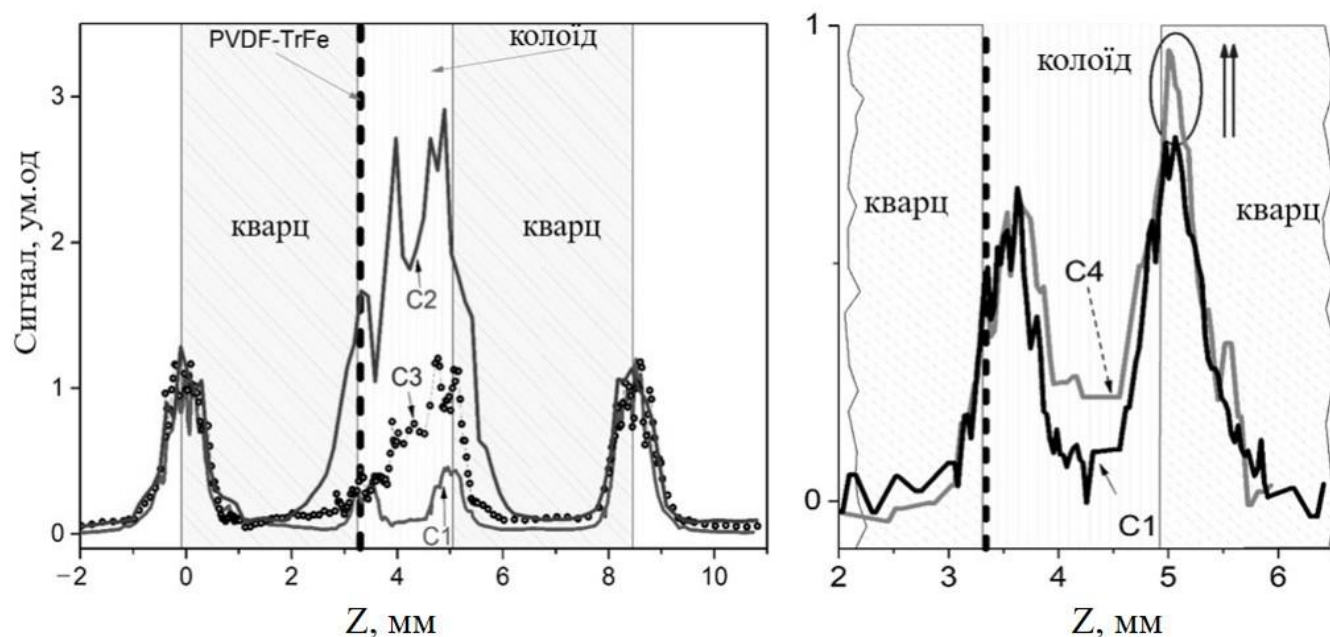


Рисунок 5.9. (а) Експериментальні дані сигналу ТГ, виміряні при скануванні інтерфейсів проточної комірки з різними концентраціями колоїдної суспензії ГНЧ ZnO в етанолі. C1 - етанол, C2 - ГНЧ ZnO в етанолі (~ 1 мг/мл), C3 - етанол у системі циркуляції через ~ 30 хв вимірювань колоїдної суспензії ГНЧ ZnO. (б) Порівняння початкового відгуку етанолу C1 та C4 етанолу через 30 хв вимірювань з концентрацією ~ 0.1 мг/мл колоїдної суспензії ГНЧ ZnO.

Спочатку були проведені вимірювання ГТГ на інтерфейсі проточної комірки з циркуляцією етанолу при концентрації колоїдної суспензії ГНЧ ZnO ~ 0,1 мг/мл. Порівняння піків ГТГ на інтерфейсах з покриттям та без покриття всередині комірки показало незначну різницю завдяки шару P(VDF-TrFe), яку слід враховувати для точного калібрування експериментальної установки.

У роботах [74,135] типові вимірювання проводились з відтворюваним відгуком для низьких концентрацій (до 0,1 мг/мл) колоїдних суспензій протягом 15 хв. У даній роботі час циркуляції збільшили до 30 хвилин. Для того, щоб продемонструвати ефективність покриття, концентрацію ГНЧ збільшили в 10 разів (Рис. 5.9 б). На наступному етапі колоїдну суспензію викачували з системи

циркуляції і замінювали чистим етанолом. Отримані результати демонструють відтворюваність вимірювань на межі розділу з непокритими та покритими внутрішніми стінками комірки: амплітуда піку ТГ на поверхні, що не має покриття, збільшилась у 2 рази, тоді як сигнал на поверхні покриття залишався незмінним.

Слід зазначити, що експеримент з високою концентрацією НЧ проводився лише для того, щоб продемонструвати ефективний прояв адгезії ГНЧ, що є неправильним для точних вимірювань для методики сканування інтерфейсів.

В результаті, покриття поверхні не тільки захищало від домішок, але й дозволяло самоочищення під впливом високої інтенсивності фокусованого лазерного променя. Завдяки цьому ефекту та його механічній, електричній, термічній та хімічній стійкості, полімер може бути використаний як ефективний шар покриття для інтерфейсів підкладки/кювет/комірок для сприяння НЛО характеристики НЧ та/або біологічних зразків.

Висновки до розділу

Вперше досліджено нелінійно-оптичний відгук полімеру PVDF та його кополімеру P(VDF-TrFE) при збудженні одиночними пікосекундними лазерними імпульсами на довжині хвилі 1064 нм в широкому діапазоні пікової інтенсивності випромінювання 0.01 – 2000 ГВт/см².

1. Було показано, що з ростом пікової інтенсивності випромінювання до 1 ГВт/см² плівки демонструють самофокусування лазерного пучка з ефективністю $\text{Re}(\chi^{(3)}) \sim 10^{-8}$ од. СГСЕ, яка зменшується з товщиною шару полімеру, на фоні слабкого $< 4\%$ фотоіндукованого затемнення зразків з $\text{Im}(\chi^{(3)}) \sim 10^{-11}$ од. СГСЕ.
2. Вимірювання показали, що орієнтована плівка товщиною близько 1.5 мкм продемонструвала коефіцієнт FOM = 19 з мінімальним рефрактивним і абсорбційним НЛО відгуком серед плівок іншої товщини.
3. Одночасно з реверсивними фотоіндукованими змінами показника заломлення та оптичного поглинання було спостережено генерацію другої та третьої оптичних гармонік в діапазоні інтенсивності 100 – 900 ГВт/см². Подальше зростання $I > 900$ ГВт/см² призводить до генерації білого континууму у діапазоні 300-600 нм.

4. Поріг оптичного пробою спостерігався приблизно при 1000 ГВт/см^2 : (i) фотоіндуковані зміни показника заломлення та оптичного поглинання були реверсивними при зменшенні пікової інтенсивності нижче порогу, (ii) нереверсивними при збудженні вище цього значення. Величина залежить від товщини покриття; неорієнтовані плівки мають нижчу порогову величину порівняно з аналогічними орієнтованими.

Враховуючи високий поріг оптичного пробою, ефективний відгук плівки, стійкість до пошкоджень лазером, високу механічну, електричну, термічну та хімічну стійкість, можна припустити, що покриття на основі P(VDF-TrFe) є перспективним для вдосконалення існуючих та розробки нових експериментальних методів для характеристики гармонійних наночастинок. Отримані результати є перспективними для використання у діагностиці багатофотонної мікроскопії як наночастинок, так і біологічних об'єктів

ВИСНОВКИ

Основні результати роботи полягають у наступному:

1. Вперше показано існування вузького кутового провалу у відбиванні від багатошарової метал-діелектричної резонансної наноструктури, яка складається з нан шару металу та діелектричної структури типу дзеркала Брегга з потовщеним останнім шаром. Аналіз експериментальних даних для структури $\text{Ag}/[\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2]_3$ показує, що ширина резонансу для ТЕ-поляризації становить ~ 0.01 град та для ТМ-поляризації ~ 1 град, що узгоджується з чисельними розрахунками. Проведено порівняння чутливості запропонованої структури як сенсора показника заломлення з відомим плазмонним сенсором за схемою Кречмана. Показано, що діелектрична структура з металевим шаром може збільшити чутливість сенсору майже на два порядки.

2. Досліджено спектрально-кутові характеристики відбивання за допомогою дисперсійних мап (у координатах кут падіння – довжина хвилі) в широкому діапазоні довжин хвиль (400-1600 нм) і кутів падіння оптичного випромінювання (0-90 град). Показано, що існування спектрально-кутових резонансів залежать від локалізації поля в шарах структури.

3. Методами оптичної спектрофотометрії досліджено моди Тамма в резонансних багатошарових метал-діелектричних структурах та ефект оптичної невзаємності спектрів відбивання при збудженні хвиль з протилежних сторін зразка.

4. Знайдено умови існування чотирьох типів кутових резонансів, які залежать від співвідношення між дійсною та уявною частинами діелектричної проникності першого шару структури, а саме: провал, пік, два комбінованих резонанси типу провал/пік, пік/провал. Розраховано та експериментально реалізовано структуру $\text{Cr}/[\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2]_3$, яка характеризується вузьким піком для ТЕ-поляризації (0.01 град). Показано можливість її застосування в широкоапертурних лазерах для отримання високої якості лазерного пучка.

5. Побудовано аналітичну модель динаміки змін коефіцієнта відбивання при наявності в згаданій структурі останнього шару з нелінійним відгуком. Досліджено умови реалізації низькопорогової оптичної бістабільності в інтенсивності відбитого випромінювання для структур з нелінійно-оптичним відгуком.

6. Досліджена кубічна нелінійність полімерів на основі полівініліденфториду при опроміненні одиночними пікосекундними лазерними імпульсами на довжині хвилі 1064 нм в широкому діапазоні ($0.01 - 2000 \text{ ГВт/см}^2$) пікової інтенсивності випромінювання. Показано, що з ростом пікової інтенсивності випромінювання до 1 ГВт/см^2 плівки кополімеру вініліденфториду з трифторетиленом демонструють ефект самофокусування лазерного пучка.

Подяки

Автор висловлює слова щирої подяки всім, хто зустрівся на її професійному та науковому шляху та мав великий вплив. Величезна подяка науковому керівнику професору В.Б. Тараненку, директору Міжнародного центру «Інститут прикладної оптики», який підтримував впродовж усіх етапів написання наукового дослідження та давав хороші поради. Також велика подяка професору В.Я. Гайворонському, керівнику Лабораторії нелінійно-оптичної діагностики новітніх матеріалів, Інституту фізики НАН України, за підтримку в процесі виконання наукових досліджень та підготовку дисертаційної роботи. Автор висловлює подяку співавторам: Р.А. Лимаренку, вченому секретарю Міжнародного центру «Інститут прикладної оптики», за підтримку та консультації, допомогу у виконанні експериментальної частини, що пов'язана з дослідженням багатошарових метал-діелектричних структур та науковому співробітнику Лабораторії нелінійно-оптичної діагностики новітніх матеріалів, Інституту фізики НАН України В.В. Мультяну за допомогу у виконанні експериментів, що стосуються дослідження нелінійно-оптичних властивостей полімерів на основі PVDF. А також автор вдячна Антоніно С. Фіорілло професору Департаменту наук про здоров'я, Університету "Magna Græcia", Катандзаро, Італія за надані зразки полімерів для дослідження.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] J. Li, K. Ueda, L. Zhong, M. Musha, A. Shirakawa, T. Sato, Efficient excitations of radially and azimuthally polarized Nd^{3+} :YAG ceramic microchip laser by use of subwavelength multilayer concentric gratings composed of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, *Opt. Express*. 16 (2008) 10841. <https://doi.org/10.1364/OE.16.010841>.
- [2] P.V. Parimi, W.T. Lu, P. Vodo, S. Sridhar, Imaging by flat lens using negative refraction, *Nature*. 426 (2003) 404–404. <https://doi.org/10.1038/426404a>.
- [3] L. Maigyte, K. Staliunas, Spatial filtering with photonic crystals, *Applied Physics Reviews*. 2 (2015) 011102. <https://doi.org/10.1063/1.4907345>.
- [4] W.-N. Liu, R. Chen, W.-Y. Shi, K.-B. Zeng, F.-L. Zhao, J.-W. Dong, Narrow-frequency sharp-angular filters using all-dielectric cascaded meta-gratings, *Nanophotonics*. 9 (2020) 3443–3450. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2020-0141>.
- [5] D.F. Santos, A. Guerreiro, J.M. Baptista, SPR-based PCF D-type sensor based on a metamaterial composed of planar metals for refractive index sensing, in: E. Lewis (Ed.), Limerick, Ireland, 2016: p. 991619. <https://doi.org/10.1117/12.2236522>.
- [6] J. Homola, Surface Plasmon Resonance Sensors for Detection of Chemical and Biological Species, *Chem. Rev.* 108 (2008) 462–493. <https://doi.org/10.1021/cr068107d>.
- [7] S. Wuestner, A. Pusch, K.L. Tsakmakidis, J.M. Hamm, O. Hess, Overcoming Losses with Gain in a Negative Refractive Index Metamaterial, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 127401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.127401>.
- [8] M. Ozaki, J. -i. Kato, S. Kawata, Surface-Plasmon Holography with White-Light Illumination, *Science*. 332 (2011) 218–220. <https://doi.org/10.1126/science.1201045>.
- [9] R.C. Nesnidal, T.G. Walker, Multilayer dielectric structure for enhancement of evanescent waves, *Appl. Opt.* 35 (1996) 2226. <https://doi.org/10.1364/AO.35.002226>.
- [10] D.V. Sotnikov, A.V. Zherdev, B.B. Dzantiev, Detection of Intermolecular Interactions Based on Surface Plasmon Resonance Registration, *Biochemistry Moscow*. 80 (2015) 1820–1832. <https://doi.org/10.1134/S0006297915130131>.
- [11] V.V. Klimov, *Nanoplazmonika*, Fizmatlit, Moskva, 2010.
- [12] M. Piliarik, J. Homola, Surface plasmon resonance (SPR) sensors: approaching their limits?, *Opt. Express*. 17 (2009) 16505. <https://doi.org/10.1364/OE.17.016505>.

- [13] Z. Chen, L. Liu, Y. He, H. Ma, Resolution enhancement of surface plasmon resonance sensors with spectral interrogation: resonant wavelength considerations, *Appl. Opt.* 55 (2016) 884. <https://doi.org/10.1364/AO.55.000884>.
- [14] C. da S. Moreira, L.C. Oliveira, R. Fischer, E.S. Medeiros, A.M.N. Lima, H. Neff, Polymer-based surface plasmon resonance biochip: construction and experimental aspects, *Res. Biomed. Eng.* 32 (2016) 92–103. <https://doi.org/10.1590/2446-4740.0709>.
- [15] H.O. Alshabani, H.A. Alsharif, A.A. Alturkistani, Factors Toward The Development Of A Robust Surface Plasmon Resonance Based Sensor, (n.d.) 6.
- [16] X. Zhao, Y. Chu-Su, W.-H. Tsai, C.-H. Wang, T.-L. Chuang, C.-W. Lin, Y.-C. Tsao, M.-S. Wu, Improvement of the sensitivity of the surface plasmon resonance sensors based on multi-layer modulation techniques, *Optics Communications*. 335 (2015) 32–36. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2014.09.001>.
- [17] M. Alam, Hybrid Plasmon Waveguides: Theory and Applications, Thesis, 2012. <https://tspace.library.utoronto.ca/handle/1807/33902> (accessed August 17, 2021).
- [18] V. Fitio, I. Yaremchuk, Y. Bobitski, Optical excitation of surface plasmon polariton and waveguide modes resonances on prismatic structures, (n.d.) 11.
- [19] J. Tao, Q.J. Wang, X.G. Huang, All-Optical Plasmonic Switches Based on Coupled Nano-disk Cavity Structures Containing Nonlinear Material, *Plasmonics*. 6 (2011) 753–759. <https://doi.org/10.1007/s11468-011-9260-1>.
- [20] G. Veronis, S. Fan, Bends and splitters in metal-dielectric-metal subwavelength plasmonic waveguides, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 131102. <https://doi.org/10.1063/1.2056594>.
- [21] Z. Zhang, F. Shi, Y. Chen, Tunable Multichannel Plasmonic Filter Based on Coupling-Induced Mode Splitting, *Plasmonics*. 10 (2015) 139–144. <https://doi.org/10.1007/s11468-014-9787-z>.
- [22] C. Fan, F. Shi, H. Wu, Y. Chen, Tunable all-optical plasmonic diode based on Fano resonance in nonlinear waveguide coupled with cavities, *Opt. Lett.* 40 (2015) 2449. <https://doi.org/10.1364/OL.40.002449>.
- [23] Z. Han, L. Liu, E. Forsberg, Ultra-compact directional couplers and Mach–Zehnder interferometers employing surface plasmon polaritons, *Optics Communications*. 259 (2006) 690–695. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2005.09.034>.
- [24] Y.-J. Jen, C.-C. Lee, K.-H. Lu, C.-Y. Jheng, Y.-J. Chen, Fabry-Perot based metal-dielectric multilayered filters and metamaterials, *Opt. Express*. 23 (2015) 33008. <https://doi.org/10.1364/OE.23.033008>.
- [25] B. Wang, G.P. Wang, Plasmon Bragg reflectors and nanocavities on flat metallic surfaces, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 013107. <https://doi.org/10.1063/1.1954880>.

- [26] M. ElKabbash, T. Letsou, S.A. Jalil, N. Hoffman, J. Zhang, J. Rutledge, A.R. Lininger, C.-H. Fann, M. Hinczewski, G. Strangi, C. Guo, Fano-resonant ultrathin film optical coatings, *Nat. Nanotechnol.* 16 (2021) 440–446. <https://doi.org/10.1038/s41565-020-00841-9>.
- [27] V. Pervak, C. Teisset, A. Sugita, S. Naumov, F. Krausz, A. Apolonski, High-dispersive mirrors for femtosecond lasers, *Opt. Express.* 16 (2008) 10220. <https://doi.org/10.1364/OE.16.010220>.
- [28] R.C. Nesnidal, T.G. Walker, Multilayer dielectric structure for enhancement of evanescent waves, *Appl. Opt.* 35 (1996) 2226. <https://doi.org/10.1364/AO.35.002226>.
- [29] D. Gailevicius, V. Koliadenko, V. Purlys, M. Peckus, V. Taranenko, K. Staliunas, Photonic Crystal Microchip Laser, *Sci Rep.* 6 (2016) 34173. <https://doi.org/10.1038/srep34173>.
- [30] P. Dombi, V.S. Yakovlev, K. O’Keeffe, T. Fuji, M. Lezius, G. Tempea, Pulse compression with time-domain optimized chirped mirrors, *Opt. Express.* 13 (2005) 10888. <https://doi.org/10.1364/OPEX.13.010888>.
- [31] I. Moreno, J.J. Araiza, M. Avendano-Alejo, Thin-film spatial filters, *Opt. Lett.* 30 (2005) 914. <https://doi.org/10.1364/OL.30.000914>.
- [32] Y. Zhang, H.-J. Qi, K. Yi, Y.-Z. Wang, Z. Sui, J.-D. Shao, Analysis of the spatial filter of a dielectric multilayer film reflective cutoff filter-combination device, *Chinese Phys. B.* 24 (2015) 104216. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/24/10/104216>.
- [33] A.E. Serebryannikov, P. Lalanne, A.Yu. Petrov, E. Ozbay, Wide-angle reflection-mode spatial filtering and splitting with photonic crystal gratings and single-layer rod gratings, *Opt. Lett.* 39 (2014) 6193. <https://doi.org/10.1364/OL.39.006193>.
- [34] A.E. Serebryannikov, A.Y. Petrov, E. Ozbay, Toward photonic crystal based spatial filters with wide angle ranges of total transmission, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 181101. <https://doi.org/10.1063/1.3127443>.
- [35] G. Liang, P. Han, H. Wang, Narrow frequency and sharp angular defect mode in one-dimensional photonic crystals from a photonic heterostructure, *Opt. Lett.* 29 (2004) 192. <https://doi.org/10.1364/OL.29.000192>.
- [36] X. Zhang, X. Yuan, S. Wu, J. Feng, K. Zou, G. Zhang, Two-dimensional angular filtering by volume Bragg gratings in photothermorefractive glass, *Opt. Lett.* 36 (2011) 2167. <https://doi.org/10.1364/OL.36.002167>.
- [37] B.I. Afinogenov, A.A. Popkova, V.O. Bessonov, A.A. Fedyanin, Measurements of the femtosecond relaxation dynamics of Tamm plasmon-polaritons, *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 171107. <https://doi.org/10.1063/1.4966288>.

- [38] B.I. Afinogenov, V.O. Bessonov, I.V. Soboleva, A.A. Fedyanin, Observation of Hybrid States of Tamm and Surface Plasmon-Polaritons in Photonic Crystals, in: *Frontiers in Optics 2013*, OSA, Orlando, Florida, 2013: p. FTu4D.4. <https://doi.org/10.1364/FIO.2013.FTu4D.4>.
- [39] C. Symonds, A. Lemaître, E. Homeyer, J.C. Plenet, J. Bellessa, Emission of Tamm plasmon/exciton polaritons, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 151114. <https://doi.org/10.1063/1.3251073>.
- [40] S.-G. Huang, K.-P. Chen, S.-C. Jeng, Phase sensitive sensor on Tamm plasmon devices, *Opt. Mater. Express.* 7 (2017) 1267. <https://doi.org/10.1364/OME.7.001267>.
- [41] P.S. Maji, M.K. Shukla, R. Das, Blood component detection based on miniaturized self-referenced hybrid Tamm-plasmon-polariton sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical.* 255 (2018) 729–734. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.031>.
- [42] A. Kavokin, I. Shelykh, G. Malpuech, Optical Tamm states for the fabrication of polariton lasers, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 261105. <https://doi.org/10.1063/1.2136414>.
- [43] W.L. Zhang, S.F. Yu, Bistable switching using an optical Tamm cavity with a Kerr medium, *Optics Communications.* 283 (2010) 2622–2626. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.02.035>.
- [44] F. Wu, J. Wu, C. Fan, Z. Guo, C. Xue, H. Jiang, Y. Sun, Y. Li, H. Chen, Omnidirectional optical filtering based on two kinds of photonic band gaps with different angle-dependent properties, *EPL.* 129 (2020) 34004. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/129/34004>.
- [45] M.F. Limonov, M.V. Rybin, A.N. Poddubny, Y.S. Kivshar, Fano resonances in photonics, *Nature Photon.* 11 (2017) 543–554. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2017.142>.
- [46] J.A. Fan, C. Wu, K. Bao, J. Bao, R. Bardhan, N.J. Halas, V.N. Manoharan, P. Nordlander, G. Shvets, F. Capasso, Self-Assembled Plasmonic Nanoparticle Clusters, *Science.* 328 (2010) 1135–1138. <https://doi.org/10.1126/science.1187949>.
- [47] V. Giannini, Y. Francescato, H. Amrania, C.C. Phillips, S.A. Maier, Fano Resonances in Nanoscale Plasmonic Systems: A Parameter-Free Modeling Approach, *Nano Lett.* 11 (2011) 2835–2840. <https://doi.org/10.1021/nl201207n>.
- [48] V.A. Fedotov, M. Rose, S.L. Prosvirnin, N. Papasimakis, N.I. Zheludev, Sharp Trapped-Mode Resonances in Planar Metamaterials with a Broken Structural Symmetry, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 147401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.147401>.

- [49] A.J. Lovinger, Ferroelectric Polymers, *Science*. 220 (1983) 1115–1121. <https://doi.org/10.1126/science.220.4602.1115>.
- [50] J.B. Lando, W.W. Doll, The polymorphism of poly(vinylidene fluoride). I. The effect of head-to-head structure, *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2 (1968) 205–218. <https://doi.org/10.1080/00222346808212449>.
- [51] S.-W. Jung, S.-M. Yoon, S.Y. Kang, B.-G. Yu, PROPERTIES OF FERROELECTRIC P(VDF-TrFE) 70/30 COPOLYMER FILMS AS A GATE DIELECTRIC, *Integrated Ferroelectrics*. 100 (2008) 198–205. <https://doi.org/10.1080/10584580802541106>.
- [52] J. Seo, J.Y. Son, W.-H. Kim, Structural and ferroelectric properties of P(VDF-TrFE) thin films depending on the annealing temperature, *Materials Letters*. 238 (2019) 294–297. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.156>.
- [53] J.F. Legrand, Structure and ferroelectric properties of P(VDF-TrFE) copolymers, *Ferroelectrics*. 91 (1989) 303–317. <https://doi.org/10.1080/00150198908015747>.
- [54] D.E. Septiyani Arifin, J.J. Ruan, Study on the curie transition of P(VDF-TrFE) copolymer, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 299 (2018) 012056. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/299/1/012056>.
- [55] Li, Liao, Tjong, Electrospun Polyvinylidene Fluoride-Based Fibrous Scaffolds with Piezoelectric Characteristics for Bone and Neural Tissue Engineering, *Nanomaterials*. 9 (2019) 952. <https://doi.org/10.3390/nano9070952>.
- [56] T. Sharma, K. Aroom, S. Naik, B. Gill, J.X.J. Zhang, Flexible Thin-Film PVDF-TrFE Based Pressure Sensor for Smart Catheter Applications, *Ann Biomed Eng.* 41 (2013) 744–751. <https://doi.org/10.1007/s10439-012-0708-z>.
- [57] R. Marsili, Measurement of the dynamic normal pressure between tire and ground using PVDF piezoelectric films, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 49 (2000) 736–740. <https://doi.org/10.1109/TIM.2000.863916>.
- [58] T. Wang, M. Farajollahi, Y.S. Choi, I.-T. Lin, J.E. Marshall, N.M. Thompson, S. Kar-Narayan, J.D.W. Madden, S.K. Smoukov, Electroactive polymers for sensing, *Interface Focus*. 6 (2016) 20160026. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2016.0026>.
- [59] J. Van der Spiegel and A. S. Fiorillo, U.S. Patent 5,254,504, Oct. 19, 1993, n.d.
- [60] R.S. Dahiya, A. Adami, C. Collini, M. Valle, L. Lorenzelli, POSFET tactile sensing chips using CMOS technology, in: 2013 IEEE SENSORS, IEEE, Baltimore, MD, USA, 2013: pp. 1–4. <https://doi.org/10.1109/ICSENS.2013.6688149>.
- [61] K. Hosoda, Y. Tada, M. Asada, Anthropomorphic robotic soft fingertip with randomly distributed receptors, *Robotics and Autonomous Systems*. 54 (2006) 104–109. <https://doi.org/10.1016/j.robot.2005.09.019>.

- [62] Z. Kappassov, J.-A. Corrales, V. Perdereau, Tactile sensing in dexterous robot hands — Review, *Robotics and Autonomous Systems*. 74 (2015) 195–220. <https://doi.org/10.1016/j.robot.2015.07.015>.
- [63] L. Seminara, L. Pinna, A. Ibrahim, L. Noli, M. Capurro, S. Caviglia, P. Gastaldo, M. Valle, Electronic Skin: Achievements, Issues and Trends, *Procedia Technology*. 15 (2014) 549–558. <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2014.09.015>.
- [64] R.S. Dahiya, M. Valle, Tactile Sensing: Definitions and Classification, in: R.S. Dahiya, M. Valle (Eds.), *Robotic Tactile Sensing: Technologies and System*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2013: pp. 13–17. https://doi.org/10.1007/978-94-007-0579-1_2.
- [65] A.S. Fiorillo, S.A. Pullano, M.G. Bianco, C.D. Critello, Bioinspired US sensor for broadband applications, *Sensors and Actuators A: Physical*. 294 (2019) 148–153. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.05.019>.
- [66] A.S. Fiorillo, S.A. Pullano, C.D. Critello, Spiral-Shaped Biologically-Inspired Ultrasonic Sensor, *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr.* 67 (2020) 635–642. <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2019.2948817>.
- [67] E. Yamaka, Pyroelectric IR sensor using vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer film, *Ferroelectrics*. 57 (1984) 337–342. <https://doi.org/10.1080/00150198408012772>.
- [68] J.G. Bergman, J.H. McFee, G.R. Crane, PYROELECTRICITY AND OPTICAL SECOND HARMONIC GENERATION IN POLYVINYLIDENE FLUORIDE FILMS, *Appl. Phys. Lett.* 18 (1971) 203–205. <https://doi.org/10.1063/1.1653624>.
- [69] J. Extermann, L. Bonacina, E. Cuña, C. Kasparian, Y. Mugnier, T. Feurer, J.-P. Wolf, Nanodoublers as deep imaging markers for multi-photon microscopy, *Opt. Express*. 17 (2009) 15342. <https://doi.org/10.1364/OE.17.015342>.
- [70] D. Staedler, T. Magouroux, R. Hadji, C. Joulaud, J. Extermann, S. Schwung, S. Passemard, C. Kasparian, G. Clarke, M. Germann, R. Le Dantec, Y. Mugnier, D. Rytz, D. Ciepielewski, C. Galez, S. Gerber-Lemaire, L. Juillerat-Jeanneret, L. Bonacina, J.-P. Wolf, Harmonic Nanocrystals for Biolabeling: A Survey of Optical Properties and Biocompatibility, *ACS Nano*. 6 (2012) 2542–2549. <https://doi.org/10.1021/nn204990n>.
- [71] L. Le Xuan, C. Zhou, A. Slablab, D. Chauvat, C. Tard, S. Perruchas, T. Gacoin, P. Villeval, J.-F. Roch, Photostable Second-Harmonic Generation from a Single KTiOPO₄ Nanocrystal for Nonlinear Microscopy, *Small*. 4 (2008) 1332–1336. <https://doi.org/10.1002/sml.200701093>.
- [72] W. Denk, J. Strickler, W. Webb, Two-photon laser scanning fluorescence microscopy, *Science*. 248 (1990) 73–76. <https://doi.org/10.1126/science.2321027>.

- [73] C. Schmidt, J. Riporto, A. Uldry, A. Rogov, Y. Mugnier, R.L. Dantec, J.-P. Wolf, L. Bonacina, Multi-Order Investigation of the Nonlinear Susceptibility Tensors of Individual Nanoparticles, *Sci Rep.* 6 (2016) 25415. <https://doi.org/10.1038/srep25415>.
- [74] V.V. Multian, J. Riporto, M. Urbain, Y. Mugnier, G. Djanta, S. Beauquis, C. Galez, V.Y. Gayvoronsky, R. Le Dantec, Averaged third-order susceptibility of ZnO nanocrystals from Third Harmonic Generation and Third Harmonic Scattering, *Optical Materials.* 84 (2018) 579–585. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.07.032>.
- [75] G.O. Clay, A.C. Millard, C.B. Schaffer, J. Aus-der-Au, P.S. Tsai, J.A. Squier, D. Kleinfeld, Spectroscopy of third-harmonic generation: evidence for resonances in model compounds and ligated hemoglobin, *J. Opt. Soc. Am. B.* 23 (2006) 932. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.23.000932>.
- [76] R.D. Schaller, J.C. Johnson, R.J. Saykally, Nonlinear Chemical Imaging Microscopy: Near-Field Third Harmonic Generation Imaging of Human Red Blood Cells, *Anal. Chem.* 72 (2000) 5361–5364. <https://doi.org/10.1021/ac000699r>.
- [77] D. Oron, D. Yelin, E. Tal, S. Raz, R. Fachima, Y. Silberberg, Depth-resolved structural imaging by third-harmonic generation microscopy, *Journal of Structural Biology.* 147 (2004) 3–11. [https://doi.org/10.1016/S1047-8477\(03\)00125-4](https://doi.org/10.1016/S1047-8477(03)00125-4).
- [78] E.C. Barbano, K. Harrington, S.C. Zilio, L. Misoguti, Third-harmonic generation at the interfaces of a cuvette filled with selected organic solvents, *Appl. Opt.* 55 (2016) 595. <https://doi.org/10.1364/AO.55.000595>.
- [79] S. Witte, A. Negrean, J.C. Lodder, C.P.J. de Kock, G. Testa Silva, H.D. Mansvelder, M. Louise Groot, Label-free live brain imaging and targeted patching with third-harmonic generation microscopy, *Proceedings of the National Academy of Sciences.* 108 (2011) 5970–5975. <https://doi.org/10.1073/pnas.1018743108>.
- [80] N.V. Kuzmin, P. Wesseling, P.C. de W. Hamer, D.P. Noske, G.D. Galgano, H.D. Mansvelder, J.C. Baayen, M.L. Groot, Third harmonic generation imaging for fast, label-free pathology of human brain tumors, *Biomed. Opt. Express.* 7 (2016) 1889. <https://doi.org/10.1364/BOE.7.001889>.
- [81] S.G. Ilchenko, V.V. Multian, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, S.A. Pullano, A.S. Fiorillo, V.Ya. Gayvoronsky, Application of P(VDF-TrFE) Glass Coating for Robust Harmonic Nanoparticles Characterization, *Micromachines.* 12 (2021) 41. <https://doi.org/10.3390/mi12010041>.
- [82] Q. Wang, J. Cui, A. Xie, J. Lang, C. Li, Y. Yan, PVDF composite membrane with robust UV-induced self-cleaning performance for durable oil/water emulsions

- separation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 110 (2020) 130–139. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.02.024>.
- [83] A.B. Radwan, A.M.A. Mohamed, A.M. Abdullah, M.A. Al-Maadeed, Corrosion protection of electrospun PVDF–ZnO superhydrophobic coating, *Surface and Coatings Technology*. 289 (2016) 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.12.087>.
- [84] C. Bosshard, U. Gubler, P. Kaatz, W. Mazerant, U. Meier, Non-phase-matched optical third-harmonic generation in noncentrosymmetric media: Cascaded second-order contributions for the calibration of third-order nonlinearities, *Phys. Rev. B*. 61 (2000) 10688–10701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.10688>.
- [85] Y. Barad, H. Eisenberg, M. Horowitz, Y. Silberberg, Nonlinear scanning laser microscopy by third harmonic generation, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 922–924. <https://doi.org/10.1063/1.118442>.
- [86] A.J. Yuffa, J.A. Scales, Object-oriented electrodynamic S-matrix code with modern applications, *Journal of Computational Physics*. 231 (2012) 4823–4835. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2012.03.018>.
- [87] S.G. Ilchenko, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, Metal-Multilayer-Dielectric Structure for Enhancement of s- and p-Polarized Evanescent Waves, *Nanoscale Res Lett*. 11 (2016) 42. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1274-3>.
- [88] P.B. Johnson, R.W. Christy, Optical Constants of the Noble Metals, *Phys. Rev. B*. 6 (1972) 4370–4379. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.6.4370>.
- [89] M.P. Hobson, J.E. Baldwin, Markov-chain Monte Carlo approach to the design of multilayer thin-film optical coatings, *Appl. Opt.* 43 (2004) 2651. <https://doi.org/10.1364/AO.43.002651>.
- [90] O. Razskazovskaya, T.T. Luu, M. Trubetskov, E. Goulielmakis, V. Pervak, Nonlinear absorbance in dielectric multilayers, *Optica*. 2 (2015) 803. <https://doi.org/10.1364/OPTICA.2.000803>.
- [91] W.N. Hansen, Electric Fields Produced by the Propagation of Plane Coherent Electromagnetic Radiation in a Stratified Medium, *J. Opt. Soc. Am.* 58 (1968) 380. <https://doi.org/10.1364/JOSA.58.000380>.
- [92] Z. Knittl, *Optics of thin films: an optical multilayer theory*, Wiley, London, New York, 1976.
- [93] S.G. Ilchenko, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, N. Kyzas, A. Belosludtsev, Multilayer dielectric structure for mode selection of wide-aperture laser, in: 2019 IEEE 8th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL), IEEE, Sozopol, Bulgaria, 2019: pp. 1–4. <https://doi.org/10.1109/CAOL46282.2019.9019492>.

- [94] S.G. Ilchenko, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, K. N., B. A., Types of angular resonances for multilayer structures under illumination in total internal reflection, in: 2019 IEEE 8th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL), IEEE, Sozopol, Bulgaria, 2019: pp. 157–160. <https://doi.org/10.1109/CAOL46282.2019.9019534>.
- [95] A. Belosludtsev, N. Kyžas, Real-time in-situ investigation of copper ultrathin films growth, *Materials Letters*. 232 (2018) 216–219. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.127>.
- [96] Auguié (2015). Critical coupling to Tamm plasmons.pdf, (n.d.).
- [97] B. Auguié, A. Bruchhausen, A. Fainstein, Critical coupling to Tamm plasmons, *J. Opt.* 17 (2015) 035003. <https://doi.org/10.1088/2040-8978/17/3/035003>.
- [98] E.M. Yeatman, Resolution and sensitivity in surface plasmon microscopy and sensing, *Biosensors and Bioelectronics*. 11 (1996) 635–649. [https://doi.org/10.1016/0956-5663\(96\)83298-2](https://doi.org/10.1016/0956-5663(96)83298-2).
- [99] J.I. Larruquert, A.P. Pérez-Marín, S. García-Cortés, L. Rodríguez-de Marcos, J.A. Aznárez, J.A. Méndez, Self-consistent optical constants of sputter-deposited B₄C thin films, *J. Opt. Soc. Am. A*. 29 (2012) 117. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.29.000117>.
- [100] P. Johnson, R. Christy, Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd, *Phys. Rev. B*. 9 (1974) 5056–5070. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.9.5056>.
- [101] S.G. Ilchenko, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, Optical bistability in reflection from multilayer metal-dielectric structure with Kerr nonlinearity, *SPQEO*. 24 (2021) 71–75. <https://doi.org/10.15407/spqeo24.01.071>.
- [102] S.G. Ilchenko, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, Using Metal-Multilayer-Dielectric Structure to Increase Sensitivity of Surface Plasmon Resonance Sensor, *Nanoscale Res Lett*. 12 (2017) 295. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2073-1>.
- [103] V.Y. Bazhenov, M.S. Soskin, V.B. Taranenko, Spatial hysteresis and switching waves in a nonlinear planar waveguide, *Sov. J. Quantum Electron*. 16 (1986) 1534–1536. <https://doi.org/10.1070/QE1986v016n11ABEH008352>.
- [104] C.C. Evans, Nonlinear optics in titanium dioxide: from bulk to integrated optical devices, (n.d.) 246.
- [105] O. Reshef, C.C. Evans, S. Griesse-Nascimento, J.D.B. Bradley, E. Mazur, Maximizing Intensity in TiO₂ Waveguides for Nonlinear Optics, in: B. Di Bartolo, J. Collins, L. Silvestri (Eds.), *Nano-Structures for Optics and Photonics*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2015: pp. 551–552. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9133-5_65.

- [106] S. Lu, C. Zhao, Y. Zou, S. Chen, Y. Chen, Y. Li, H. Zhang, S. Wen, D. Tang, Third order nonlinear optical property of Bi₂Se₃, *Opt. Express*. 21 (2013) 2072. <https://doi.org/10.1364/OE.21.002072>.
- [107] H. Zhang, S. Virally, Q. Bao, L. Kian Ping, S. Massar, N. Godbout, P. Kockaert, Z-scan measurement of the nonlinear refractive index of graphene, *Opt. Lett.* 37 (2012) 1856. <https://doi.org/10.1364/OL.37.001856>.
- [108] W.L. Zhang, Y. Jiang, Y.Y. Zhu, F. Wang, Y.J. Rao, All-optical bistable logic control based on coupled Tamm plasmons, *Opt. Lett.* 38 (2013) 4092. <https://doi.org/10.1364/OL.38.004092>.
- [109] V.V. Multian, A.V. Uklein, A.N. Zaderko, V.O. Kozhanov, O.Y. Boldyrieva, R.P. Linnik, V.V. Lisnyak, V.Y. Gayvoronsky, Synthesis, Characterization, Luminescent and Nonlinear Optical Responses of Nanosized ZnO, *Nanoscale Res Lett.* 12 (2017) 164. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1934-y>.
- [110] L. Zhang, Y. Jiang, Y. Ding, M. Povey, D. York, Investigation into the antibacterial behaviour of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids), *J Nanopart Res.* 9 (2007) 479–489. <https://doi.org/10.1007/s11051-006-9150-1>.
- [111] I. Rocha-Mendoza, S. Camacho-López, Y.Y. Luna-Palacios, Y. Esqueda-Barrón, M.A. Camacho-López, M. Camacho-López, G. Aguilar, Second-harmonic generation of ZnO nanoparticles synthesized by laser ablation of solids in liquids, *Optics & Laser Technology*. 99 (2018) 118–123. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.08.021>.
- [112] V.M. Pergamenshchik, V.V. Multian, V.Ya. Gayvoronsky, V.A. Uzunova, S.V. Kredentser, V.G. Nazarenko, Interaction of supramolecular aggregates and the enhanced optical torque on the director in a dye doped nematic liquid crystal, *Soft Matter*. 15 (2019) 8886–8895. <https://doi.org/10.1039/C9SM01705D>.
- [113] A.V. Uklein, V.V. Multian, B.V. Oliinyk, V.V. Doroshchuk, S.A. Alekseev, V.V. Lysenko, M.S. Brodyn, V.Ya. Gayvoronsky, Impact of Water Adsorption on Nonlinear Optical Properties of Functionalized Porous Silicon, *Nanoscale Res Lett.* 12 (2017) 69. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1805-y>.
- [114] H.M. Shanshool, M. Yahaya, W.M.M. Yunus, I.Y. Abdullah, Influence of CuO nanoparticles on third order nonlinearity and optical limiting threshold of polymer/ZnO nanocomposites, *Opt Quant Electron.* 49 (2017) 18. <https://doi.org/10.1007/s11082-016-0830-5>.
- [115] H.M. Shanshool, M. Yahaya, W.M.M. Yunus, I.Y. Abdullah, Measurements of Nonlinear Optical Properties of PVDF/ZnO Using Z-Scan Technique, *Braz J Phys.* 45 (2015) 538–544. <https://doi.org/10.1007/s13538-015-0345-8>.

- [116] K. Sabira, P. Saheeda, M.C. Divyasree, S. Jayalekshmi, Impressive nonlinear optical response exhibited by Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/reduced graphene oxide (RGO) nanocomposite films, *Optics & Laser Technology*. 97 (2017) 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.06.008>.
- [117] A.V. Uklein, V.V. Multian, V.Ya. Gayvoronsky, Linear and Nonlinear Optical Characterizations of TiO₂-Based Hybrids at the Self-Action of CW Laser Irradiation and Picosecond Laser Pulses, *Ukr. J. Phys.* 58 (2013) 1132–1137. <https://doi.org/10.15407/ujpe58.12.1132>.
- [118] A.V. Uklein, V.V. Multian, G.M. Kuz'micheva, R.P. Linnik, V.V. Lisnyak, A.I. Popov, V.Ya. Gayvoronsky, Nonlinear optical response of bulk ZnO crystals with different content of intrinsic defects, *Optical Materials*. 84 (2018) 738–747. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.08.001>.
- [119] A.V. Uklein, A.S. Popov, V.V. Multian, M.S. Brodyn, V.V. Kononets, O.T. Sidletskiy, V.Y. Gayvoronsky, Photoinduced refractive index variation within picosecond laser pulses excitation as the indicator of oxyorthosilicates single crystals composition modification, *Nanoscale Res Lett*. 10 (2015) 102. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0799-1>.
- [120] P. Viswanath, P.V. Rambhatla, P. Sai Kiran, V.S. Muthukumar, Third order nonlinear optical properties of β enhanced PVDF based nanocomposite thin films, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 30 (2019) 12447–12455. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01604-6>.
- [121] H.M. Shanshool, M. Yahaya, W.M.M. Yunus, I.Y. Abdullah, Measurements of Nonlinear Optical Properties of PVDF/ZnO Using Z-Scan Technique, *Brazilian Journal of Physics*. 45 (2015) 538–544. <https://doi.org/10.1007/s13538-015-0345-8>.
- [122] H.M. Shanshool, M. Yahaya, W.M.M. Yunus, I.Y. Abdullah, Influence of CuO nanoparticles on third order nonlinearity and optical limiting threshold of polymer/ZnO nanocomposites, *Optical and Quantum Electronics*. 49 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11082-016-0830-5>.
- [123] K. Sabira, P. Saheeda, M.C. Divyasree, S. Jayalekshmi, Impressive nonlinear optical response exhibited by Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/reduced graphene oxide (RGO) nanocomposite films, *Optics & Laser Technology*. 97 (2017) 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.06.008>.
- [124] V.V. Multian, J. Riporto, M. Urbain, Y. Mugnier, G. Djanta, S. Beauquis, C. Galez, V.Y. Gayvoronsky, R. Le Dantec, Averaged third-order susceptibility of ZnO nanocrystals from Third Harmonic Generation and Third Harmonic Scattering, *Optical Materials*. 84 (2018) 579–585.

- <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.07.032>.
- [125] E.C. Barbano, K. Harrington, S.C. Zilio, L. Misoguti, Third-harmonic generation at the interfaces of a cuvette filled with selected organic solvents, *Appl. Opt.* 55 (2016) 595. <https://doi.org/10.1364/AO.55.000595>.
 - [126] D. Débarre, E. Beaurepaire, Quantitative Characterization of Biological Liquids for Third-Harmonic Generation Microscopy, *Biophysical Journal*. 92 (2007) 603–612. <https://doi.org/10.1529/biophysj.106.094946>.
 - [127] D. Débarre, W. Supatto, E. Beaurepaire, Structure sensitivity in third-harmonic generation microscopy, *Opt. Lett.* 30 (2005) 2134. <https://doi.org/10.1364/OL.30.002134>.
 - [128] V.V. Multian, J. Riporto, M. Urbain, Y. Mugnier, G. Djanta, S. Beauquis, C. Galez, V.Y. Gayvoronsky, R. Le Dantec, Averaged third-order susceptibility of ZnO nanocrystals from Third Harmonic Generation and Third Harmonic Scattering, *Optical Materials*. 84 (2018) 579–585. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.07.032>.
 - [129] V. Gayvoronsky, A. Galas, E. Shepelyavyy, Th. Dittrich, V.Yu. Timoshenko, S.A. Nepijko, M.S. Brodyn, F. Koch, Giant nonlinear optical response of nanoporous anatase layers, *Appl. Phys. B*. 80 (2005) 97–100. <https://doi.org/10.1007/s00340-004-1676-2>.
 - [130] J. Jones, L. Zhu, N. Tolk, R. Mu, Investigation of ferroelectric properties and structural relaxation dynamics of polyvinylidene fluoride thin film via second harmonic generation, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 072901. <https://doi.org/10.1063/1.4817519>.
 - [131] J. Lim, J. Moon, K. Yu, E. Lim, G. Park, S.-D. Lee, Birefringence and second harmonic generation in PVDF/PMMA blends, *Ferroelectrics*. 230 (1999) 257–261. <https://doi.org/10.1080/00150199908214928>.
 - [132] A. Kubono, T. Kitoh, K. Kajikawa, S. Umemoto, H. Takezoe, A. Fukuda, N. Okui, Second-Harmonic Generation in Poly(vinylidene fluoride) Films Prepared by Vapor Deposition under an Electric Field, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) L1195–L1197. <https://doi.org/10.1143/JJAP.31.L1195>.
 - [133] S.G. Ilchenko, R.A. Lymarenko, V.B.Y. Taranenko, V.V. Multian, V.Ya. Gayvoronsky, S.A. Pullano, D.C. Critello, A.S. Fiorillo, Detection of CBRN Agents at the Interface with P(VDF–TRFE) Film by Scanning Third Harmonic Generation, in: J. Bonča, S. Kruchinin (Eds.), *Advanced Nanomaterials for Detection of CBRN*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2020: pp. 185–197. https://doi.org/10.1007/978-94-024-2030-2_12.

- [134] J. Dai, M.-H. Yuan, J.-H. Zeng, Q.-F. Dai, S. Lan, C. Xiao, S.-L. Tie, Controllable color display induced by excitation-intensity-dependent competition between second and third harmonic generation in ZnO nanorods, *Appl. Opt.* 53 (2014) 189. <https://doi.org/10.1364/AO.53.000189>.
- [135] V. Multian, R. Le Dantec, V. Gayvoronsky, Characterization of colloidal nanoparticle suspensions using the third harmonic generation at interfaces, *Ukr. J. Phys. Opt.* 19 (2018) 92–98. <https://doi.org/10.3116/16091833/19/2/92/2018>.

ДОДАТОК 1. СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, які індексуються в міжнародних наукометричних базах
Scopus та/або Web of Science Core Collection:

Наукові праці, які індексуються в міжнародних наукометричних базах
Scopus та/або Web of Science Core Collection:

- 8*. **S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, V.V. Multian, V.Ya. Gayvoronsky, S.A. Pullano, D.C. Critello, A.S. Fiorillo «Detection of CBRN agents at the interface with P(VDF-TrFe) film by scanning third harmonic generation» *NATO Science for Peace and Security, Chapter title: Advanced Nanomaterials for Detection of CBRN. NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology*. 2020, ch.12, pp.185-197. doi: 10.1007/978-94-024-2030-2
- 9*. **S.G. Ilchenko**, V.V. Multian, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, S.A. Pullano, A.S. Fiorillo, V.Ya. Gayvoronsky, «Application of P(VDF-TrFE) Glass Coating for Robust Harmonic Nanoparticles Characterization» *Micromachines*, 2021, 12, 41, Impact factor (IF) 2.523. doi: 10.3390/mi12010041
- 10*. **S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Metal-multilayer-dielectric structure for enhancement of s- and p-polarized evanescent waves», *Nanoscale Res Lett.* – 2016, 11, 42, IF 2.812. doi: 10.1186/s11671-016-1274-3
- 11*. **S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Using metal-multilayer-dielectric structure to increase sensitivity of surface plasmon resonance sensor», *Nanoscale Res Lett.*, 2017, 12, 295, IF 3.064. doi: 10.1186/s11671-017-2073-1
- 12*. **S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Optical bistability in reflection from metal-multilayer-dielectric structure with Kerr nonlinearity», *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, 2021, 24 (1), pp. 71-75. doi:10.15407/spqeo24.01.71
- 13*. **S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, N. Kyžas, A. Belosludtsev, «Types of angular resonances for multilayer structures under illumination in total internal reflection», *Conference: 2019 IEEE 8th International Conference on*

Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL-2019), September 6-8. – Sozopol (Bulgaria), 2019, p. 157-160. doi: 10.1109/CAOL46282.2019.9019534

- 14*.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, N. Kyžas, A. Belosludtsev, «Multilayer dielectric structure for mode selection of wide-aperture laser», *Conference: 2019 IEEE 8th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL-2019)*, September 6-8, 2019. – Sozopol (Bulgaria), 2019, p. 184-187. doi: 10.1109/CAOL46282.2019.9019492

**Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації на
вітчизняних та міжнародних конференціях:**

- 17.E.O. Berezhniy, M.M. Burykin, **S.G. Ilchenko**, A.P. Ostroukh, R.A. Lymarenko, «Dynamic holographic grating in liquid crystalline polymer», *International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL 2013)*, 9-13 Sept. 2013: abstract. - Sudak (Ukraine), 2013, p. 363
- 18.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Color selectivity of surface plasmon holograms in Otto configuration», *Material of IV International Conference for Young Scientists "Low Temperature Physics" (ICYS-LTP)*, June 2-5, 2015: abstract. – Kharkiv (Ukraine), 2015, p. 64.
- 19.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, E. I. Zabello, V.B. Taranenko, «Surface plasmon resonance for studying dynamic of laser ablation process», *Scientific and Technical Conference «Laser Technologies. Lasers and Their Application» (LTLA-2015)*, June 9, 2017: abstract. – Truskavets (Ukraine), 2017, pp. 62-64
- 20.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Metal-multilayer-dielectric structure for enhancement of evanescent waves», *International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2015)*, August 26-29, 2015: abstract. – Lviv (Ukraine), 2015, p. 363
- 21.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Evanescent-wave dynamic gratings in liquid crystalline polymers at surface plasmon resonance», *International*

- research and practice conference: *Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2015)*, August 26-29, 2015: abstract. – Lviv (Ukraine), 2015, p.366
- 22.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Selective metal-dielectric multilayer structure for laser modulation», *7-th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL-2016)*, September 12-15, 2016: abstract.- Odessa (Ukraine), 2016, p. 173.
- 23.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Optimization of metal multilayer-dielectric structure for plasmonic holography», *International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2016)*, August 24-27, 2016: abstract. – Lviv (Ukraine), 2016, p.419
- 24.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Metal-multilayer-dielectric plasmonic structure as introcavity laser modulator», *Scientific and technical conference «Laser technologies. Lasers and their application» (LTLA-2017)*, June 7-9, 2017: abstract. - Truskavets (Ukraine), 2017, p. 35
- 25.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Nonlinear effects in resonant multilayer structure», *Scientific and technical conference «Laser technologies. Lasers and their application» (LTLA-2017)*, June 7-9, 2017: abstract. - Truskavets (Ukraine), 2017, p. 26
- 26.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Nonlinear properties of plasmon-waveguide modes in resonant multilayer structure», *International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2017)*, August 23-26, 2017: abstract. – Lviv (Ukraine), 2017, p.681
- 27.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Angular selective multilayer dielectric structure», *Scientific and technical conference «Laser Technologies. Lasers and their application» (LTLA-2019)*, June 11-13, 2019: abstract. - Truskavets (Ukraine) 2019, p. 54-56
- 28.**S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, N. Kyžas, A. Belosludtsev. «Theoretical and experimental total internal reflection investigation of multilayered metal-dielectric structure», *7th International research and practice conference*

- «*Nanotechnology and nanomaterials*» (NANO-2019), August 27 – 30, 2019: abstract. – Lviv (Ukraine), 2019, p. 506
29. **S.G. Ilchenko**, V.V. Multian, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, S.A. Pullano, A.S. Fiorillo, V. Ya. Gayvoronsky, «Optical properties of polyvinylidene fluoride nanolayers», *7th International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2019)*, August 27 – 30, 2019: abstract. – Lviv (Ukraine), 2019, p. 505
30. **S.G. Ilchenko**, V. V. Multian, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, S.A. Pullano, A.S. Fiorillo, V. Ya. Gayvoronsky, «P(VDF-TrFe) films for harmonic nanoparticles characterization», *8th International Conference «Nanotechnologies and Nanomaterials» (NANO-2020)*, August 26 – 29, 2020: abstract. – Lviv (Ukraine), 2020, p.426
31. R.A. Lymarenko, **S.G. Ilchenko**, V.B. Taranenko, «Topological vortices on dispersion maps of resonant metal-dielectric coatings», *8th International Conference «Nanotechnologies and Nanomaterials» (NANO-2020)*, August 26 – 29, 2020: abstract. – Lviv (Ukraine), 2020, p 424
32. **S.G. Ilchenko**, R.A. Lymarenko, V.B. Taranenko, «Reflection from nonlinear resonant multilayer structure», *8th International Conference «Nanotechnologies and Nanomaterials» (NANO-2020)*, August 26 – 29, 2020: abstract. – Lviv (Ukraine), 2020, p. 425