

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ

МУЛЬТЯН ВОЛОДИМИР ВІКТОРОВИЧ



УДК 535.530.182

**КВАДРАТИЧНИЙ ТА КУБІЧНИЙ НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ
ВІДГУКИ ГАРМОНІЧНИХ НАНОЧАСТИНОК ZnO ТА
МОНОКРИСТАЛІВ KDP З ІНКОРПОРОВАНИМИ
НАНОЧАСТИНКАМИ МЕТАЛОКСИДІВ**

01.04.05 – оптика, лазерна фізика

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата
фізико-математичних наук

Київ-2019

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Інституті фізики НАН України

Науковий керівник: доктор фіз.-мат. наук, професор
Гайворонський Володимир Ярославович
завідувач лабораторії нелінійно-оптичної
діагностики новітніх матеріалів
Інституту фізики НАН України

Науковий консультант: Професор
Ронан Дантек
університет Савоя Монблан, Франція

Офіційні опоненти: доктор фіз.-мат. наук, професор
Юхимчук Володимир Олександрович
завідувач відділу оптики і спектроскопії
Інституту фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України.

кандидат фіз.-мат. наук, ст.н.с.
Лимаренко Руслан Анатолійович
вчений секретар Міжнародного центру
«Інститут прикладної оптики»
НАН України

Захист дисертації відбудеться « » лютого 2019 р. о годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д26.159.01 при Інституті фізики НАН України (03028, м. Київ, проспект Науки, 46).

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту фізики НАН України.

Автореферат розіслано « » січня 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



О.О. Чумак

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Гармонічні наночастинки (ГНЧ) [1–3] – це термін, введений у провідних англomовних наукових джерелах для позначення нового класу наночастинок (НЧ), які ефективно перетворюють частоту лазерного випромінювання, а саме генерують другу (ДГ), третю (ТГ) та вищі оптичні гармоніки. ГНЧ є перспективними для застосувань в області дослідження біологічних об'єктів завдяки можливості зміни довжини хвилі збудження, високої глибини візуалізації зображень [4] та фотостабільності для довготривалих спостережень. Такі біологічні маркери легко ідентифікуються завдяки сигналам їх оптичних гармонік на фоні відгуку компонентів біологічних тканин [5,6].

Зазвичай ефективну генерацію оптичних гармонік отримують в нелінійно-оптичних (НЛО) кристалах при виконанні умов фазового синхронізму. Внаслідок сильної дисперсії показників заломлення такі умови виконуються у НЛО кристалі лише в обмеженому діапазоні хвиль збудження та при певних орієнтаціях кристала і поляризації лазерного пучка накачки. Якщо розмір згаданих кристалів не перевищує одного мікрона, обмеження через невиконання умов фазового синхронізму знімаються [7], а ефекти запізнення майже не впливають на ефективність генерації оптичних гармонік, оскільки розмір типової НЧ істотно менший за довжину хвилі збудження.

В останні декілька років значно розширюються межі застосування новітніх біологічних маркерів, що базуються на ефекті генерації оптичних гармонік. Проблема ретельної характеристики нелінійно-оптичних властивостей ГНЧ або наноструктур на їх основі зараз є дуже актуальною. На перших етапах досліджень гармонійних НЧ основний акцент робився на вивченні ефективності генерації другої гармоніки (ГДГ), але з часом в прикладних задачах виникла потреба в отриманні відгуку на частотах третьої (ГТГ) та вищих оптичних гармонік, що покращує точність ідентифікації ГНЧ на фоні відгуку компонентів біологічних тканин.

З експериментальної точки зору дослідження ефективності ГТГ є більш складним у порівнянні з аналогічним для генерації ДГ. Найбільш очевидний підхід з використанням методики мультифотонної мікроскопії окремих наночастинок, коли одночасно реєструються сигнали оптичних гармонік та люмінесценції, потребує багато часу для набору статистичних даних, а отримані результати складно аналізувати через необхідність урахування орієнтації НЧ [8–10]. Зазвичай для вивчення ефективності ГДГ використовують методику гіперрелеївського розсіювання (ГРР@ДГ), що базується на порівнянні відгуку НЧ з відгуком еталонних молекул [11–13]. Дослідження ГРР на частоті ТГ (ГРР@ТГ) значно складніші та менш прецизійним з точки зору експериментального впровадження.

У роботі описано впроваджену методику сканування межі розділу двох середовищ на довжині хвилі ТГ (СМР@ТГ) для дослідження ефективності ГТГ у колоїдних суспензіях НЧ ZnO. Проведено порівняння отриманих результатів за згаданою методикою з даними вимірювань за методиками ГРР@ДГ та ГРР@ТГ.

У роботі проведено дослідження НЧ ZnO, які ефективно генерують сигнали другої та третьої оптичних гармонік [14]. Останнім часом виникла задача зменшення розміру НЧ без значного зменшення ефективності ГДГ та ГТГ. Відомо, що в електродипольному наближенні інтенсивність другої оптичної гармоніки зростає як квадрат об'єму нанокристалів, що було підтверджено низкою вимірювань ефективності ГДГ у вже відомих ГНЧ [2,3]. Зменшення розмірів НЧ дасть можливість збільшити їх проникну здатність та ефективність подальшого виведення з організму. Тому зараз дуже важливим є створення та характеристика нових маленьких ГНЧ, в яких ефективність генерації оптичних гармонік підвищується шляхом функціоналізації поверхні.

Також у роботі було досліджено кристали дигідрофосфату калію (KDP), що є модельним представником сегнетоелектриків та поширеним НЛО матеріалом, який широко використовується в інформаційних технологіях, у лазерній фізиці та в нелінійній оптиці. Основними його перевагами є відносно проста та дешева технологія вирощування з водного розчину, високий поріг лазерного руйнування та можливість створення широкоапертурних елементів на його основі.

Властивості номінально чистих кристалів KDP широко охарактеризовані, тому ці кристали з теоретичної та практичної точок зору мають перевагу для створення новітніх композитних матеріалів. У роботі досліджено монокристали KDP:TiO₂ з інкорпорованими наночастинками TiO₂, KDP:НОА нанопібрилами Al₂O₃·n(H₂O) наноструктурованого оксигідроксиду алюмінію (НОА) та з введеними молекулами L-аргініну. Показано, що інкорпорування наночастинок дає можливість підсилити НЛО відгук системи та істотно підвищити ефективність генерації оптичних гармонік.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась у відділі нелінійної оптики Інституту фізики НАН України в рамках наукових тем: М/312-12-18, М/275-2013 "Розробка методів нелінійно-оптичної діагностики композитних матеріалів для сонячної енергетики" (№ держ. реєстрації: 0112U006100, 0113U004650); ДФФД-РФФД № Ф40.2/098 "Підсилення нелінійно-оптичних взаємодій у твердотільних композитних структурах з інкорпорованими напівпровідниковими нанокристаллами в умовах зв'язаних електронних, коливальних та фотонних резонансів" (№ держ. реєстрації 0112U004443); НАНУ-УНТЦ №12-4956/09 "Нові нелінійно-оптичні гетерогенні функціональні матеріали для фотоніки на основі діелектричної матриці з включеннями нанокристалів металооксидів" (№ держ. реєстрації: 0109U007531); цільова програми Президії НАН України 1.4. В/166 "Дослідження оптичних і нелінійно-оптичних властивостей напівпровідникових, металевих і металооксидних наноструктур і їх композитів з діелектричними матрицями" (№ держ. реєстрації: 0113U001668), М/30-2018 "Нелінійно-оптична характеристика гармонійних наночастинок: прояв впливу розміру, форми та стану поверхні" (№ держ. реєстрації: 0118U001357). Дисертант був співвиконавцем вказаних робіт.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є дослідження оптичних та нелінійно-оптичних властивостей гармонічних наночастинок - нового класу біологічних маркерів, та композитів на основі монокристалів KDP з інкорпорованими наночастинами металооксидів.

Реалізація поставленої мети передбачає розв'язання таких **наукових завдань**:

1. Розробка й впровадження експериментальних методів для дослідження та оптимізації ефективності генерації оптичних гармонік в гармонічних наночастинках.

2. Вивчення різних підходів для підсилення ефективності генерації гармонік шляхом зміни розмірів та функціоналізації поверхні.

3. Дослідження впливу інкорпорування наночастинок металооксидів в матрицю KDP для підсилення ефективності генерації оптичних гармонік

Об'єктом дослідження є великі наночастинки ZnO ($\Phi = 40-150$ нм) отримані методом дроблення; маленькі наночастинки ZnO ($\Phi < 10$ нм), що синтезовані методами мокрої хімії, а також великі наночастинки ZnO ($\Phi > 100$ нм), поверхня яких функціоналізована малими НЧ ZnO; монокристали ZnO з різною дефектністю $Zn_{1-x}O_{1-y}$: ZnO-II ($x=0.062$, $y=0.060$) та ZnO-III ($x= 0.048$, $y=0.051$); монокристали KDP:TiO₂ та KDP:HOA з інкорпорованими НЧ TiO₂ та з нанofібрилами HOA, а також кристали KDP з введеними молекулами L-аргініну.

Предметом дослідження є квадратичний та кубічний нелінійно-оптичні відгуки гармонічних наночастинок ZnO та монокристалів KDP з інкорпорованими наночастинами металооксидів.

Методи дослідження. Для характеристики оптичної якості та визначення оптичних властивостей використано методи дослідження спектрів поглинання та фотолюмінесценції, а також індикатрис пружного оптичного розсіювання. Для визначення фотоіндукованих змін оптичного поглинання та показника заломлення використовувалась методика самовпливу лазерного випромінювання при неперервному та імпульсному пікосекундному (*пс*) лазерному збудженні на довжинах хвиль 532 та 1064 нм. Дослідження ефективності генерації оптичних гармонік колоїдних суспензій наночастинок проводився за методиками гіперрелеївського розсіювання при збудженні фемтосекундними імпульсами на довжині хвилі 800 нм та методикою сканування поверхні розділу двох середовищ на довжині хвилі третьої гармоніки при збудженні наносекундними (*нс*) імпульсами на довжині хвилі 1064 нм. Ефективність генерації оптичних гармонік від окремої наночастинок досліджувалась за допомогою методики мультифотонної мікроскопії при збудженні фемтосекундними (*фс*) лазерними імпульсами в діапазоні довжин хвиль 710-1300 нм.

Наукова новизна одержаних результатів. Основні результати, які визначають наукову новизну дисертаційної роботи:

1. Вперше отримано усереднену за орієнтацією невироджену кубічну нелінійно-оптичну сприйнятливості для НЧ ZnO з розмірами 40–150 нм методом сканування межі розділу середовищ. Досліджено вплив розмірів НЧ на ефективність генерації третьої гармоніки гармонічними наночастинами.

2. Досліджено лінійний, квадратичний та кубічний нелінійно-оптичні відгуки синтезованих у різних розчинниках НЧ ZnO з розмірами до 10 нм. Порівняно вплив умов синтезу на ефективності генерації другої гармоніки при фемтосекундному лазерному збудженні на довжині хвилі 800 нм та прояву явищ самовпливу пікосекундних лазерних імпульсів на довжині хвилі 1064 нм.

3. Для пояснення НЛО відгуку наночастинок ZnO проведено діагностику об'ємних монокристалів ZnO з різним ступенем дефектності та досліджено різні типи оптичних відгуків ГНЧ ZnO. Продемонстровано кореляцію між величинами дійсної та уявної частин кубічної НЛО сприйнятливості з даними фотолюмінесценції та ІЧ спектроскопії в області дефектних смуг, а також ефективності пружного оптичного розсіювання – з концентрацією власних дефектів.

4. Вперше вивчено спектри збудження другої та третьої оптичних гармонік, та фотолюмінесценції окремих НЧ ZnO за методикою мультифотонної мікроскопії при збудженні ϕc лазерними імпульсами в спектральному діапазоні 710–1300 нм. Досліджено ефективність генерації оптичних гармонік НЧ ZnO (<100 нм), поверхня яких була функціоналізована малими кристалічними НЧ ZnO (<10 нм).

5. Досліджено вплив інкорпорування в кристали KDP наночастинок TiO_2 , нанопібрил $Al_2O_3 \cdot n(H_2O)$ та введення молекул L-аргініну. Продемонстровано ефект підсилення ефективності генерації оптичних гармонік в таких композиціях.

Практичне значення одержаних результатів. Більшість отриманих результатів мають прикладне значення:

1. Розроблено експериментальний прототип приладу для аналізу перерізу індикатрис пружного розсіювання світла при неперервному лазерному збудженні. Пристрій апробовано на широкому класі об'єктів. Зокрема для номінально чистих монокристалів KDP показано, що втрати на пружне оптичне розсіювання на довжині хвилі 1064 нм перевищують відповідні для кристалів KDP: TiO_2 з інкорпорованими НЧ TiO_2 внаслідок меншої концентрації неконтрольованих домішок в останньому. Встановлено, що існує кореляція між втратами на оптичне розсіювання в монокристалі KDP:НОА та концентрацією нанопібрил НОА. Для монокристалів ZnO показано високу чутливість оптичного розсіювання до вмісту дефектів через високу поляризованість дефектних станів та ефективний рефрактивний відгук фотоіндукованих делокалізованих носіїв.

2. Реалізовано методику дослідження ефективності генерації третьої гармоніки від колоїдних суспензій гармонічних наночастинок методом сканування поверхонь розділу комірки з циркуляцією колоїдного розчину у напрямку розповсюдження пучка накачки. Виміряно усереднену за орієнтацією невироджену кубічну нелінійно-оптичну сприйнятливості $\langle |\chi_{ZnO}^{(3)}(3\omega)|^2 \rangle^{1/2} \sim 10^{-10}$ од. СГСЕ для наночастинок ZnO з середніми розмірами 40–150 нм.

3. Продемонстровано високу чутливість рефрактивного та абсорбційного НЛО відгуків НЧ до типу розчинника, що використовувався для синтезу НЧ ZnO та впливав на процес створення оболонки при формуванні ядра НЧ. Цей

підхід можна використати для моніторингу якості синтезованих наночастинок. Також продемонстровано, що таке створення поверхневих шарів навколо маленьких НЧ а також функціоналізація поверхні великих НЧ впливає на ефективність генерації другої гармоніки при збудженні ϕc лазерними імпульсами, що є важливим для створення високоефективних біологічних маркерів.

4. Отримано підсилення ефективності генерації другої гармоніки в кристалах KDP:TiO₂ на 60% та 35% для пірамідального/призматичного секторів росту при збудженні ϕc лазерними імпульсами на довжині хвилі 800 нм. Також отримано зростання на порядок ефективності генерації другої гармоніки в KDP:HOA в порівнянні з номінально чистим кристалом KDP при збудженні наносекундними лазерними імпульсами на довжині хвилі 1064 нм

Публікації та особистий внесок здобувача. Основні результати досліджень, що проводились в рамках дисертаційної роботи, відображено у 10 наукових публікаціях у провідних фахових журналах [1*-10*], зокрема:

Наведено приклад застосування методики самовпливу лазерного випромінювання для аналізу різних підходів для підсилення ефективності сучасних оксиортосилікатів LSO: заміщення атомів Lu на атоми Gd та введенням атомів Ce [1*].

Проведено дослідження ефективності генерації другої гармоніки в монокристалах KDP з інкорпорованими нанofібрилами наноструктурованого оксидгидроксида алюмінію [2*] та наночастинами діоксиду титану [6*].

Проведені вимірювання та проаналізовано експериментальні дані НЛО відгуку оксидованих карбонових матеріалів нижче порогу абляції в роботі [3*].

Досліджено індикатриси пружного оптичного розсіювання в наноструктурованих плівках кремнію [4*].

Проведено вимірювання ефективності генерації другої гармоніки в колоїдних суспензіях наночастинок ZnO з розмірами <10 нм [5*].

В роботі [7*] досліджено перспективи застосування кристалів KDP з введеними молекулами L-аргініну для перетворення частоти лазерного випромінювання.

Впроваджено експериментальну методику для дослідження ефективності генерації третьої гармоніки в колоїдних суспензіях гармонічних наночастинок ZnO [8*] та проведено порівняння результатів з методикою гіперрелеївського розсіювання [10*].

Досліджено нелінійно-оптичний відгук та оптичну якість монокристалів ZnO з різною концентрацією дефектів для аналізу відгуку від окремих наночастинок ZnO [9*].

Здобувачем проведені всі експериментальні дослідження, що згадано вище, проаналізовані отримані результати. Він брав участь в обговоренні та інтерпретації результатів, написанні та оформленні вказаних робіт спільно з науковим керівником та співавторами.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідались на семінарах відділу нелінійної оптики Інституту фізики НАН України, семінарі лабораторії SYMME в університеті Савоя Монблан (м.Ансі, Франція), а також представлені на багатьох міжнародних і вітчизняних наукових

конференціях, зокрема: Int. Summer School “Nanotechnology: From Fundamental Research to Innovations”, Yaremche, Migove Ukraine (2014, 2017); International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials", Lviv, Chernivtsi, Kyiv, Ukraine (2015, 2016, 2017, 2018); Porous Semiconductors - Science and Technology, Alicante-Benidorm, Spain; (2014); The Fifth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, Gdańsk, Poland, (2015); LUMDETR 2015. Tartu, Estonia, (2015).

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі змісту, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, що містить 180 найменувань. Повний обсяг дисертації становить 145 сторінок, з них список використаних джерел займає 16 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі висвітлено проблематику, визначено об'єкт та напрямки дослідження, обґрунтовано актуальність та наукову новизну роботи, сформульовано мету й завдання, визначено методи дослідження, окреслено практичну цінність одержаних результатів та форми їхньої апробації.

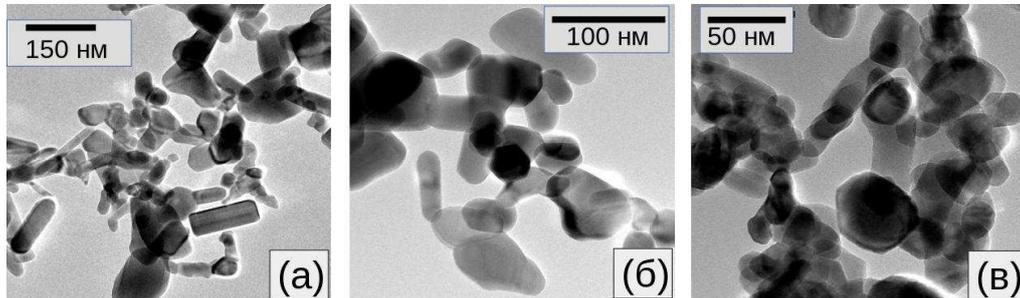


Рис. 1. Типові ПЕМ зображення (а) ZnO1, (б) ZnO2, (в) ZnO3 в етанолі.

У першому Розділі проаналізовано літературні джерела щодо оптичних та нелінійно-оптичних властивостей гармонічних наночастинок та композитів на основі монокристалів KDP. Наведено літературні дані стосовно ефективності генерації оптичних гармонік в наночастинках різного типу та описано підходи для підсилення ефективності генерації гармонік шляхом функціоналізації поверхні. Проаналізовано шляхи підвищення ефективності перетворення частоти монокристалами KDP, створюючи композити на їх основі.

У Розділі 2 описані методики виготовлення малих наночастинок ZnO (<10нм) з використанням різних розчинників на етапі синтезу. Також описано методики підготовки зразків (див. Рис.1) для вимірювання ефективності генерації третьої гармоніки та для мультифотонної мікроскопії.

Наведено методики, що використовувались для дослідження оптичних та нелінійно-оптичних властивостей об'єктів. Зокрема описані експериментальні установки, що застосовувались для оптичної характеристики зразків (спектри поглинання та фотолюмінесценції) та дослідження кубічного НЛО відгуку в різних режимах збудження.

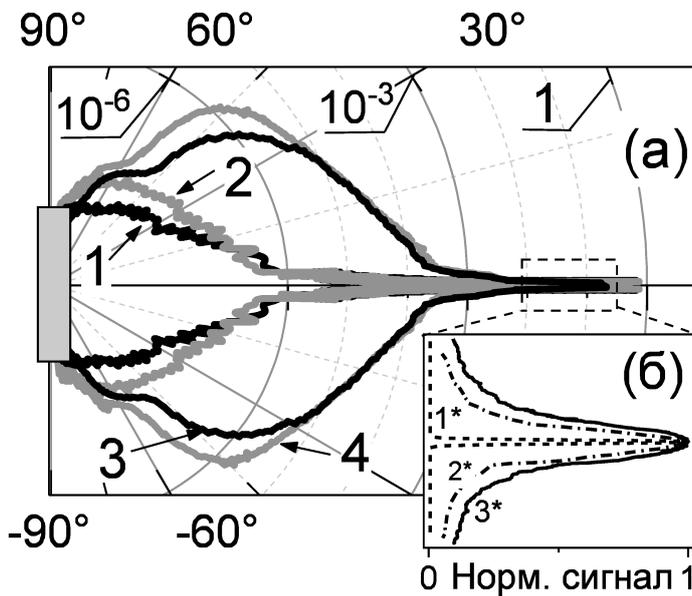


Рис. 2. а) індикатриси пружного оптичного розсіювання на довжині хвилі 532 нм у номінально чистому KDP (1) та у KDP:HOA (2), у монокристалах ZnO-III (3) та ZnO-II (4) з різним вмістом власних дефектів. б) прояв ефекту самофокусування лазерного пучка (1*) у ZnO-II при інтенсивностях випромінювання 0.37 Вт/см² (2*) та 0.78 Вт/см² (3*).

Викладено методи розрахунку фотоіндукованих змін коефіцієнта поглинання, показника заломлення та величини кубічної НЛЮ сприйнятливості ($\chi^{(3)}$).

Описано експериментальний прототип приладу для аналізу індикатрис оптичного розсіювання при неперервному лазерному збудженні у видимому та інфрачервоному діапазоні. Впроваджено дві експериментальні конфігурації вимірювання: 1) вимірювання індикатрис пружного оптичного розсіювання в передню та задню півсфери 2) вимірювання малокутового розсіювання в зворотному напрямі до розповсюдження лазерного променя. Представлено спектр практичних застосувань для широкого класу об'єктів: сильнопоглинаючих карбонових матеріалів, наночастинок, колоїдних розчинів, полімерних плівок та високоякісних кристалів для лазерної техніки (див. Рис. 2).

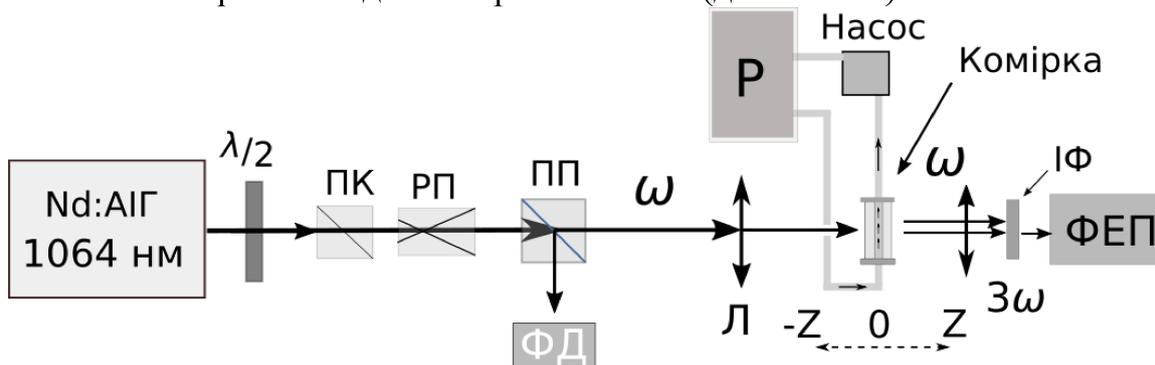


Рис. 3. Схема експерименту для вимірювання ефективності третьої гармоніки шляхом сканування межі розділу. ПП – поділювач пучка; Л – фокусуюча лінза; ФД – фотодіод; ФЕП – фотопомножувач; $\lambda/2$ – півхвильова пластинка; ПК – поляризаційний куб; ІФ – інтерференційний фільтр; РП – розширювач пучка; Р – резервуар з колоїдною суспензією.

В роботі використовується методика дослідження ефективності генерації третьої гармоніки від колоїдних суспензій гармонічних наночастинок методом сканування сигналу у напрямку розповсюдження пучка накачки від інтерфейсів комірки з прокачкою колоїдного розчину (див. Рис. 3). В цій методиці ко-

мірка з кварцовими стеклами, через яку прокачуються колоїдні суспензії з резервуара Р, сканується перетяжкою лазерного пучка, який сфокусований лінзою Л. Зчитування сигналу здійснюється через інтерференційні фільтри ІФ за допомогою фотопомножувача ФЕП. Порівняння сигналів третьої гармоніки на межах розділу кварц/повітря та колоїд/кварц (див. Рис. 4) дає можливість оцінити ефективну кубічну сприйнятливість колоїдної суспензії $\chi_{col}^{(3)}(3\omega)$ за формулою [15]:

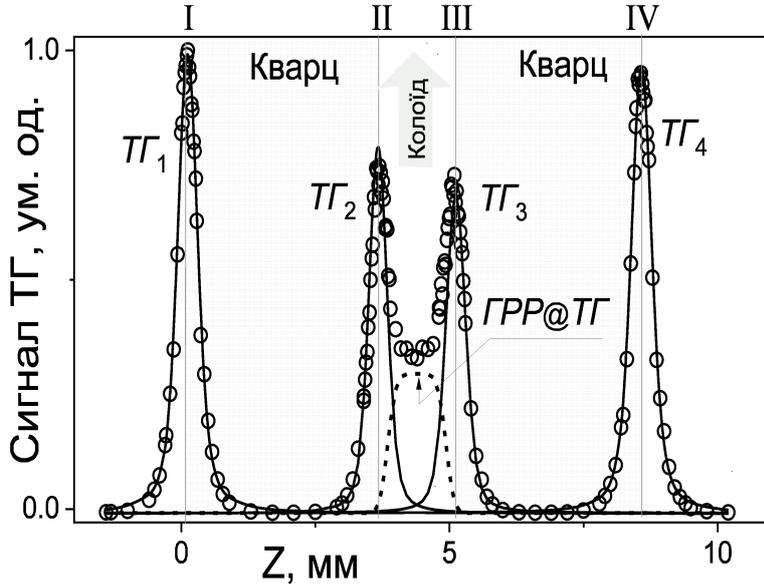


Рис. 4. Приклад сигналу ТГ для колоїду НЧ ZnO1 в етанолі. (○) – експериментальні дані сигналу ТГ; $ТГ_1$, $ТГ_2$, $ТГ_3$, та $ТГ_4$ – піки сигналу ТГ від інтерфейсів I, II, III, IV відповідно. $ГРР@ТГ$ – гіперрелеївське розсіювання від об’єму колоїду на ТГ.

$$\chi_{col}^{(3)}(3\omega) \sim \chi_{gl}^{(3)}(3\omega) \left(1 + (I_s/I_a)^{1/2}\right),$$

де $\chi_{gl}^{(3)}(3\omega)$ – кубічна сприйнятливість кварцу, $I_{s,a}$ – інтенсивності сигналу третьої гармоніки на межах розділу колоїд/кварц та кварц/повітря відповідно.

Тоді, для концентраційних залежностей, можна застосувати модель ефективного середовища для оцінки орієнтаційно-усередненої кубічної сприйнятливості НЧ $\langle \chi_{NPs}^{(3)}(3\omega) \rangle$:

$$\chi_{col}^{(3)}(3\omega) = fF \langle \chi_{NPs}^{(3)}(3\omega) \rangle + \chi_s^{(3)}(3\omega),$$

де F – фактор локального поля, $\chi_s^{(3)}$ – кубічна сприйнятливість розчинника, f – об’ємна частка НЧ.

Основними перевагами цієї методики в порівнянні з відомою методикою вимірювання гіперрелеївського розсіювання в перпендикулярному напрямі до напрямку розповсюдження пучка накачки є: (i) більша чутливість реєстрації сигналу ТГ за нижчої інтенсивності накачки, (ii) просте та ефективне калібрування відгуку колоїду НЧ на основі вже відомої з літератури ефективності НЛО відгуку кварцового скла, (iii) контроль відтворюваності результатів через розрахунок кубічної сприйнятливості розчинника до та після вимірювання.

Також у розділі описано основні принципи мультифотонної мікроскопії для зчитування відгуків від окремих наночастинок.

У Розділі 3 представлено результати характеристики ефективності генерації третьої гармоніки в колоїдних суспензіях наночастинок ZnO.

Таблиця 1: Порівняння орієнтаційно-усереднених значень кубічної сприйнятливості для НЧ ZnO з різними розмірами, які отримані за допомогою методик СМР та ГРР

Зразок	d, нм	$\langle \chi_{\text{ZnO}}^{(3)} \rangle, 10^{-10}$ од. СГСЕ	
		СМР	ГРР
ZnO1	145	2.6 ± 0.2	1.1 ± 0.4
ZnO2	100	2.2 ± 0.2	1.4 ± 0.6
ZnO3	40	1.3 ± 0.3	0.6 ± 0.3

середніми розмірами 40–150 нм (див. табл.1). Показано, що ефективність генерації третьої гармоніки зростає зі збільшенням розмірів НЧ і досягає літературних даних для об'ємних кристалів ZnO.

Проведено порівняння результатів ефективності генерації третьої гармоніки за методикою сканування поверхонь розділу з відповідними даними, отриманими при реєстрації гіперрелеївського розсіювання на частоті третьої гармоніки у напрямку, перпендикулярному до осі пучка накачки. Для обох експериментальних методик величини $\langle \chi_{\text{NPs}}^{(3)} \rangle$ добре узгоджуються між собою та відповідають даним для об'ємного ZnO.

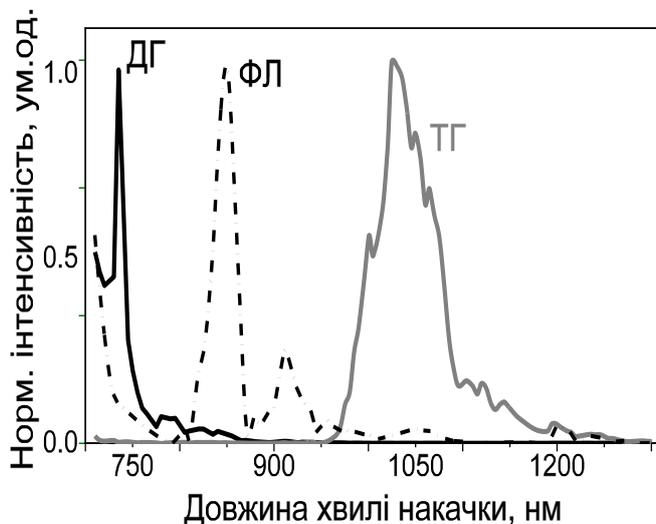


Рис. 5 Нормовані спектри збудження другої та третьої гармонік а також піку люмінесценції (центр піку на 378 нм) від довжини хвилі накачки.

Досліджено ефективність генерації третьої гармоніки за впровадженою методикою сканування поверхонь розділу у напрямку розповсюдження пучка накачки для колоїдних суспензій гармонічних наночастинок ZnO при збудженні наносекундними лазерними імпульсами на довжині хвилі 1064 нм. Використовуючи еталонні дані для кварцу, одержано усереднену за орієнтацією характеристичну невироджену кубічну нелінійно-оптичну сприйнятність $\langle |\chi_{\text{ZnO}}^{(3)}(3\omega = \omega + \omega + \omega)| \rangle \sim 10^{-10}$ од. СГСЕ для наночастинок ZnO з

Запропоновану методику можна застосувати у неруйнівній експрес-діагностиці наночастинок для характеризування їхніх нелінійно-оптичних властивостей, вивчення впливу на них розмірів і форми наночастинок, а також подальшого підвищення їхньої ефективності генерації гармонік.

Досліджено спектри збудження другої та третьої оптичних гармонік, та фотолюмінесценції окремих НЧ ZnO (див. Рис. 5) за методикою мультифотонної мікроскопії при збудженні fs лазерними імпульсами в спектральному діапазоні $\lambda_{\text{ex}} = 710\text{--}1300$ нм. Для НЧ ZnO з розміром ~ 150 нм показано,

що існує три діапазони збудження з найбільш характерним певним типом відгуку: $\lambda_{ex} < 800$ нм для ДГ, $800 < \lambda_{ex} < 950$ нм для ФЛ, та $950 < \lambda_{ex} < 1200$ нм для ТГ. Збудження НЧ в одному з цих діапазонів дає можливість працювати переважно з одним типом відгуків, підвищуючи точність ідентифікації НЧ в біологічних тканинах.

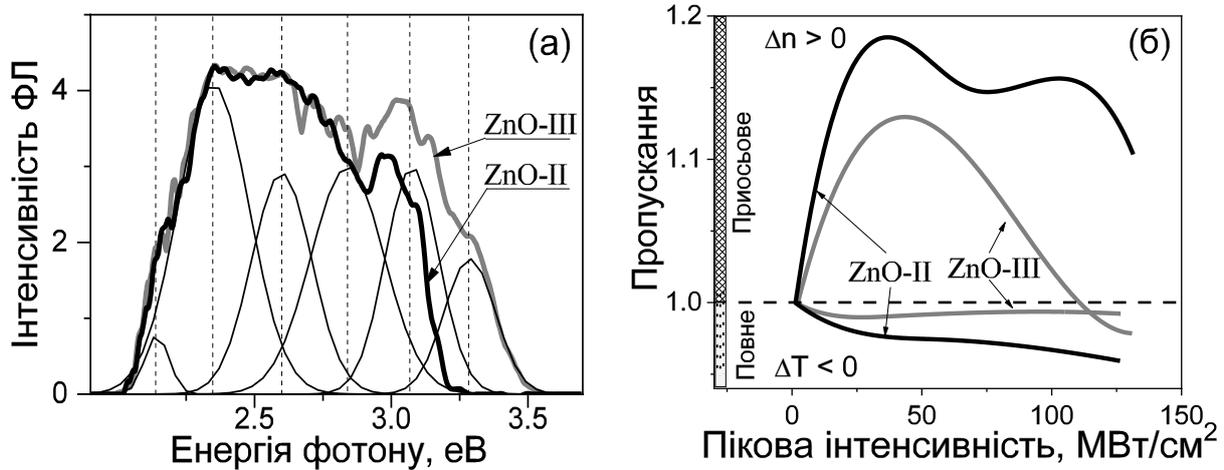


Рис. 6 (а) Порівняння спектрів ФЛ для кристалів ZnO-II та ZnO-III при збудженні на 4.8 eV, а також розклад на характерні піки, що отримані з аналізу ФЛ в кристалі ZnO-III. (б) фотоіндуковані зміни приосьового та повного пропускання кристалів ZnO-II та ZnO-III при пікосекундному лазерному збудженні на довжині хвилі 532 нм.

У Розділі 4 представлено результати характеристики різних типів матеріалів на основі ZnO функціоналізованих наночастинок з різними розмірами, а також об'ємних кристалів з різним рівнем дефектності.

Проведено характеристику за методикою самовпливу *ps* лазерних імпульсів на довжині хвилі 1064 нм синтезованих НЧ ZnO, отриманих методом мокрої хімії з колоїдних суспензій різних спиртів. Показано, що ефективності рефрактивного $\text{Re}(\chi^{(3)})$ та абсорбційного $\text{Im}(\chi^{(3)})$ НЛО відгуків залежать від типу розчинника, що використовувався для синтезу НЧ. Продемонстровано кореляцію між величиною $\text{Im}(\chi^{(3)})$ та площею смуги ФЛ близько 2.34–2.41 eV, яка відповідає відгуку вакансій кисню в ZnO.

Досліджено ефективність генерації другої гармоніки в синтезованих НЧ ZnO при *fs* лазерному збудженні на довжині хвилі 800 нм. Показано, що в діапазоні інтенсивності 10–13 ГВ/см² ефективний порядок *p* НЛО відгуку $I_{2\omega} \sim (I_{\omega})^p$ становить 1.7 для великих (~150 нм) комерційних НЧ ZnO і синтезованих в етанолі; для синтезованих в ізопропанолі – 1.9. Ця інформація є важливою для практичних застосувань в області біомаркування.

Представлені результати дослідження відгуків від окремих наночастинок є складними для аналізу й моделювання. Для того, щоб краще зрозуміти природу процесів генерації гармонік в НЧ ZnO на різних довжинах хвиль, було проведено НЛО діагностику об'ємних монокристалів ZnO з різним ступенем дефектності. Для цих кристалів проаналізовано спектри ФЛ (див. Рис. 6а) та ІЧ спектроскопії в області дефектних смуг, досліджено ефекти самовпливу лазерного

випромінювання (див. рис. 6б) та ефективності пружного оптичного розсіювання (див. рис. 2) та описано кореляції між оптичними параметрами та концентрацією дефектів.

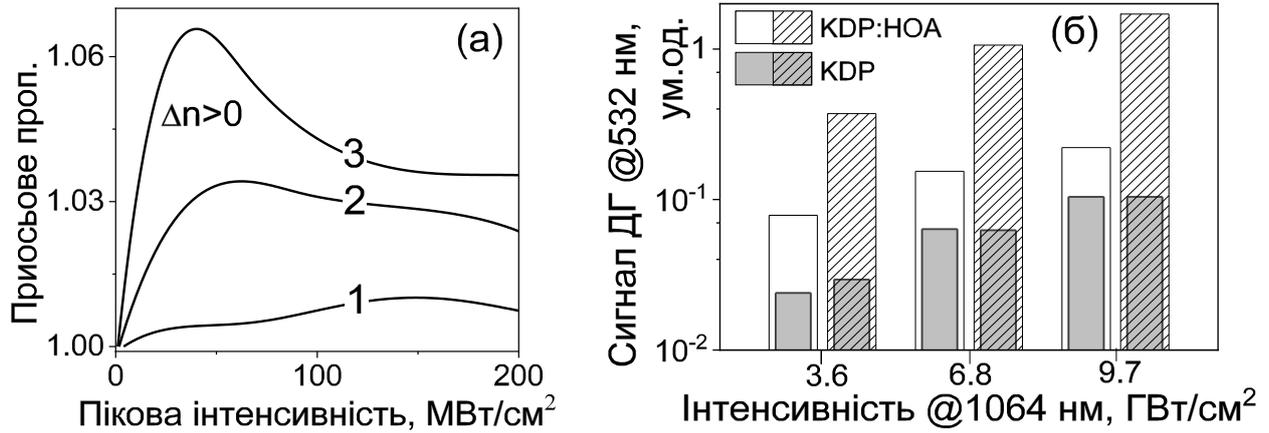


Рис. 7. а) Фотоіндуковані зміни присьового пропускання Z-зрізів з пірамідального сектору росту номінально чистих кристалів KDP (1) та KDP:HOA 10⁻⁵ мас.% (2) та 10⁻⁴ мас.% (3). б) Сигнал другої гармоніки в номінально чистих кристалах KDP та KDP:HOA, що отримані з пірамідального (незаштриховані) та призматичного (заштриховані) секторів росту.

Проведено аналіз ефективності генерації оптичних гармонік комерційними НЧ ZnO (~150 нм), поверхня яких була функціоналізована малими кристалічними НЧ ZnO (<10 нм) методом газофазної епітаксії в умовах підвищених температур та тиску. Показано, що така функціоналізація з використанням диетиланліну в процесі формування НЧ розширює спектри збудження другої та третьої оптичних гармонік.

Таблиця 2. Втрати на розсіювання ϵ_{scat} для монокристалів KDP з інкорпорованими нанofібрилами HOA при CW лазерному збудженні на 532 нм. Дійсна та уявна частини кубічної нелінійно-оптичної сприйнятливості $\chi^{(3)}$ при пікосекундному лазерному збудженні ($\lambda = 532$ нм). П – пірамідальний сектор, Пр – призматичний сектор росту.

Зразок	Конц. HOA у розч., мас.%	Конц. Al у крист., 10 ⁻⁴ мас.%	ϵ_{scat} , %	$\text{Re}(\chi^{(3)})$, 10 ⁻¹⁰ од.СГСЕ	$\text{Im}(\chi^{(3)})$, 10 ⁻¹³ од.СГСЕ
П / Пр	-	1.0 / 1.0	0.7 / 1.1	-3.0 / 1.0	-3.2 / 1.1
П5 / Пр5	10 ⁻⁵	2.0 / 1.5	0.6 / 1.5	1.3 / -0.3	-0.5 / 0.4
П4 / Пр4	10 ⁻⁴	2.0 / 3.0	0.6 / 3.3	3.7 / 0.1	-0.6 / -0.1

У Розділі 5 досліджуються ефективність генерації оптичних гармонік в композитних матеріалах на основі монокристалу KDP з інкорпорованими наночастинками металооксидів. Показано, що для номінально чистих монокристалів KDP втрати на пружне оптичне розсіювання на довжині хвилі 1064 нм

перевищують відповідні втрати для кристалів KDP:TiO₂ з інкорпорованими НЧ TiO₂ внаслідок меншої концентрації неконтрольованих домішок в останньому.

Продемонстровано підсилення ефективності генерації другої гармоніки в кристалах KDP:TiO₂ на 60% для пірамідального сектора росту та на 35% для призматичного в порівнянні з номінально чистим кристалом при збудженні *φс* лазерними імпульсами на довжині хвилі 800 нм.

Для кристалів KDP:НОА з інкорпорованими нанofібрилами наноструктурованого оксигідроксиду алюмінію Al₂O₃·*n*(H₂O) показано кореляцію втрат оптичного пружного розсіювання на довжині хвилі 532 нм з концентрацією нанofібрил (див. табл. 2). Вищі значення втрат на розсіювання в призматичного сектору росту пояснено кращим входженням нанofібрил у згаданому секторі.

Отримано зростання на порядок ефективності генерації другої гармоніки в KDP:НОА в порівнянні з номінально чистим кристалом KDP (див. Рис. 8.б) при збудженні наносекундними лазерними імпульсами на довжині хвилі 1064 нм. Це корелює з проявом ефективних фотоіндукованих змін показника заломлення $|\Delta n| \sim 10^{-4}$ при самовпливі *пс* лазерних імпульсів на довжині хвилі 532 нм (див. Рис. 7).

Для матриці KDP з введеними молекулами L-аргініну показано підсилення рефрактивного НЛО відгуку на порядок та зміну знаку на самофокусування в порівнянні з самодефокусуванням, що характерне для номінально чистого кристалу KDP. Цей ефект може забезпечити підсилення ефективності генерації оптичних гармонік внаслідок локалізації лазерного випромінювання.

Висновки

Основними результатами дисертаційної роботи є:

1. Впроваджено методику дослідження ефективності генерації третьої гармоніки від колоїдних суспензій гармонічних наночастинок методом сканування поверхонь розділу комірки з циркуляцією колоїдного розчину у напрямку розповсюдження пучка накачки. Виміряно усереднену за орієнтацією невироджену кубічну НЛО сприйнятливість $\langle |\chi_{ZnO}^{(3)}(3\omega = \omega + \omega + \omega)| \rangle \sim 10^{-10}$ од. СГСЕ для наночастинок ZnO з середніми розмірами 40–150 нм. Показано, що ефективність ГТГ зростає зі збільшенням розмірів НЧ та досягає літературних даних для кристалів ZnO. Отримані результати добре узгоджуються з даними аналізу гіперрелеївського розсіювання та даними для об'ємних кристалів ZnO.

2. Проведено характеризацію (досліджено спектри поглинання та фотолюмінесценції, індикатриси пружного оптичного розсіювання, ефекти самовпливу лазерного випромінювання, генерацію другої гармоніки та ін.) синтезованих НЧ ZnO, які осаджені з колоїдних суспензій різних спиртів, за методикою самовпливу *пс* лазерних імпульсів на довжині хвилі 1064 нм. Оцінено ефективності рефрактивного та абсорбційного НЛО відгуків НЧ, що залежать від типу розчинника, використаного для синтезу НЧ. Також продемонстровано, що різні типи розчинників впливають на ефективність генерації другої гармоніки при збудженні *пс* лазерними імпульсами на довжині хвилі 800 нм.

3. Для порівняльного аналізу різного типу оптичних відгуків НЧ ZnO проведено НЛЮ діагностику об'ємних монокристалів ZnO з різним ступенем дефектності. Встановлено, що існує кореляція між величиною дійсної та уявної частин кубічної НЛЮ сприйнятливості з даними ФЛ та ІЧ спектроскопії в області дефектних смуг, а ефективності пружного оптичного розсіювання – з концентрацією власних дефектів.

4. Досліджено ефект підсилення ефективності генерації оптичних гармонік в монокристалах KDP, внаслідок інкорпорування НЧ металооксидів. Встановлено, що інкорпорування НЧ TiO_2 підсилює ефективність генерації другої гармоніки в кристалах KDP: TiO_2 на 60% для пірамідального сектору росту та на 35% для призматичного при збудженні ϕc лазерними імпульсами на довжині хвилі 800 нм. Також отримано зростання на порядок ефективності генерації другої гармоніки в KDP:НОА в порівнянні з номінально чистим кристалом KDP при збудженні наносекундними лазерними імпульсами на довжині хвилі 1064 нм.

5. Розроблено експериментальний прототип автоматизованого приладу для аналізу перерізу індикатрис пружного розсіювання світла в передню та задню півсфери при неперервному лазерному збудженні у видимому та ближньому інфрачервоному діапазоні. Динамічний діапазон приладу становить вісім порядків, кутова роздільна здатність до кутової секунди. Пристрій апробовано на широкому класі об'єктів: сильнопоглинаючих карбонових матеріалах, наночастинках, колоїдних розчинах та кристалах для лазерної техніки. Зокрема для номінально чистих монокристалів KDP показано, що втрати на пружне оптичне розсіювання на довжині хвилі 1064 нм перевищують відповідні для кристалів KDP: TiO_2 з інкорпорованими НЧ TiO_2 внаслідок меншої концентрації неконтрольованих домішок в останньому. Також встановлено залежність втрат на оптичне розсіювання в монокристалі KDP:НОА від концентрації нанофібрил НОА. Для монокристалів ZnO показано високу чутливість оптичного розсіювання до вмісту дефектів через високу поляризованість дефектних станів та ефективний рефрактивний відгук фотоіндукованих делокалізованих носіїв.

Список опублікованих праць за темою дисертації

Публікації в наукових журналах:

1*. Photoinduced refractive index variation within picosecond laser pulses excitation as the indicator of oxyorthosilicates single crystals composition modification / Uklein A. V., Popov A. S., Multian V. V., Brodyn M. S., Kononets V. V., Sidletskiy O. T., Gayvoronsky V. Ya. // Nanoscale Research Letters. – 2015. – Vol. 10., No. 1 – P. 102 (7pp).

2*. Nonlinear optical response of nanocomposites based on KDP single crystal with incorporated $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanofibriles under CW and pulsed laser irradiation at 532nm / Popov A. S., Uklein A. V., Multian V. V., Dantec R., Pritula I. M., Gayvoronsky V. Ya., Kostenyukova E. I., Bezkravnaya O. N. // Optics Communications. – 2016. – Vol. 379. – P. 45–53.

- 3*. Characterization of oxidized carbon materials with photoinduced absorption response / Uklein A. V., Multian V. V., Diyuk V. E., Grishchenko L. M., Lisnyak V. V., Gayvoronsky V. Ya., Kozhanov V. O., Boldyrieva O. Y. // *Applied Physics B*. – 2016. – Vol. 122. – P. 287-295.
- 4*. Optical properties of thin nanosilicon films / Buchenko V. V., Multian V. V., Rodionova T. V., Goloborodko A. A., Uklein A. V., Gayvoronsky V. Ya., Sutyagina A. S. // *Optical Materials*. – 2016. – Vol. 62. – P. 612–620.
- 5*. Synthesis, characterization, luminescent and nonlinear optical responses of nanosized ZnO / Multian V. V., Uklein A. V., Zaderko A. N., Kozhanov V. O., Lisnyak V. V., Gayvoronsky V. Ya., Boldyrieva O. Y., Linnik R. P. // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – Vol. 12, No. 1. – P. 164 (8pp).
- 6*. Nonlinear optical response of the KDP single crystals with incorporated TiO₂ nanoparticles in visible range: effect of the nanoparticles concentration / Popov A. S., Uklein A. V., Multian V. V., Pritula I. M., Khasanov O., Gayvoronsky V. Ya., Budnyk P. I. // *Functional Materials*. – 2017. – Vol. 24. – P. 5–10.
- 7*. Effect of L-arginine additive on the growth and physical properties of potassium dihydrogen phosphate single crystals / Kostenyukova E. I., Uklein A. V., Multian V. V., Pritula I. M., Bezkravnaya O. N., Doroshenko A. G., Khimchenko S. V., Fedorov A. G., Levchenko A. N., Starikov A. I., Gayvoronsky V. Ya. // *Functional materials*. – 2018. – Vol. 25. – P. 246–257.
- 8*. Multian V.V., Dantec R., Gayvoronsky V.Ya., Characterization of colloidal nanoparticle suspensions using the third harmonic generation at interfaces // *Ukrainian Journal of Physical Optics*. – 2018. – Vol. 19. – P. 92–98.
- 9*. Nonlinear optical response of bulk ZnO crystals with different content of intrinsic defects / Uklein A. V., Multian V. V., Kuz'micheva G. M., Linnik R. P., Lisnyak V. V., Popov A. I., Gayvoronsky V. Ya. // *Optical Materials*. – 2018. – Vol. 84. – P. 738–747.
- 10*. Averaged third-order susceptibility of zno nanocrystals from third harmonic generation and third harmonic scattering / Multian V. V., Riporto J., Urbain M., Mugnier Y., Djanta G., Beauquis S., Galez C., Gayvoronsky V. Ya., Dantec R. // *Optical Materials*. – 2018. – Vol. 84. – P. 579–585.

Тези доповідей на наукових конференціях:

1. The effect of sintering temperature on linear and nonlinear optical properties of YAG nanoceramics. *Nanocomposites, Nanophotonics* / Gayvoronsky V.Ya., Popov A.S., Brodyn M.S., Uklein A.V., Multian V.V., Shul'zhenko O.O. // *Nanobiotechnology, and Applications, Eddition Springer Proceedings in Physics 156*, Chapter: 13, Publisher: Springer International Publishing Switzerland 2015, Eds: O. Fesenko, L. Yatsenko, 2014. – P.147-164.
2. New evidence of non-Rayleigh type of light scattering in silicon nanowire arrays formed by metal-assisted chemical etching / Efimova A. I., Tkachev A.V., Gonchar K.A., Osminkina L.A., Multian V.V., Gayvoronsky V.Ya. // *Porous Semiconductors - Science and Technology – Alicante-Benidorm (Spain) 2014*. – P. 40.

3. Nonlinear optical characterization of the KDP single crystals with incorporated titania, alumina and zirconia nanoparticles / Uklein A.V., Popov A.S., Multian V.V., Dantec R., Brodyn M.S., Gayvoronsky V.Ya. // NANO-2014, – Yaremche, Lviv (Ukraine) 2014. – P. 45.
4. Impact of point defects concentration in bulk-ZnO single crystals on self-action of picosecond laser pulses / Gayvoronsky V.Ya., Uklein A.V., Multian V.V., Kuz'micheva G.M., Moskina A., Eglitis R.I. // The Fifth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials – Gdańsk (Poland) 2015. – P. 108.
5. Self-action effects manifestation in harmonic nanoparticles colloids / Multian V.V., Uklein A.V., Dantec R., Mugnier Y., Brodyn M.S., Gayvoronsky V.Ya. // NANO-2015 – Lviv (Ukraine) 2015. – P. 337.
6. Effect of Aluminum Oxyhydroxide Nanoparticles Incorporation on Nonlinear Optical Response of the KDP Single Crystals / Popov A.S., Uklein A.V., Multian V.V., Pritula I.M., Brodyn M.S., Gayvoronsky V.Ya. // NANO-2015, – Lviv (Ukraine) 2015. – P. 349.
7. Nonlinear optical response of ZnO scintillator crystals under picosecond laser excitation / Uklein A.V., Multian V.V., Kuz'micheva G.M., Popov A.I., Moskina A., Gayvoronsky V.Ya. // LUMDETR 2015 – Tartu (Estonia) 2015. – P. We-P-15.
8. Characterization of the nonlinear optical properties of harmonic nanoparticles / Multian V.V., Uklein A.V., Dantec R., Mugnier Y., Brodyn M.S., Gayvoronsky V.Ya. // NANO-2016 – Lviv (Ukraine) 2016. – P. 389.
9. Nonlinear optical characterization of the KDP single crystals with incorporated titania nanoparticles of different crystallographic modifications / Popov A.S., Multian V.V., Uklein A.V., Kuz'micheva G.M., Pritula I.M., Gayvoronsky V.Ya. // NANO-2016 – Lviv (Ukraine) 2016. – P. 403.
10. The correlation of photoinduced total transmission with the degree of the surface functionalization of carbons obtained from natural renewable sources / Diyuk V.E., Grishchenko L.M., Kozhanov V.O., Lisnyak V.V., Uklein A.V., Multian V.V., Gayvoronsky V.Ya. // Ukr. J. Phys. 61, 2016. – P. 863-872.
11. Nonlinear optical analysis of bulk oxidized carbonaceous materials response / Uklein A.V., Multian V.V., Grishchenko L.M., Diyuk V.E., Lisnyak V.V., Gayvoronsky V.Ya. // CAOL *2016 – Odessa (Ukraine) 2016. – P. 51.
12. Third-order nonlinear susceptibility of ZnO nanoparticles using third-harmonic generation at interfaces / Multian V.V., Riporto J., Mugnier Y., Dantec R., Gayvoronsky V.Ya. // NANO-2017 – Migove-Chernivtsi region (Ukraine) 2017. – P. 52.
13. The optical properties and nonlinear optical response of nanosized ZnO / Uklein A.V., Multian V.V., Boldyrieva O., Lisnyak V.V., Gayvoronsky V.Ya. // NANO-2017 – Chernivtsi (Ukraine) 2017. – P. 33.
14. Surface Response of Brominated Carbon Media on Laser and Thermal Excitation: Optical and Thermal Analysis Study / Multian V.V., Kinzerskyi F.E., Mischanchuk O.V., Kozhanov V.O., Lisnyak V.V., Gayvoronsky V.Ya. // Nanoscale Research Letters. –2017. –Vol. 12, No. 1. –P. 146. (8pp).

15. Impact of water adsorption on nonlinear optical properties of functionalized porous silicon / Uklein A.V., Multian V.V., Oliinyk B.V., Doroshchuk V.V., Alekseev S.A., Lysenko V.V., Brodyn M.S., Gayvoronsky V.Ya. // *Nanoscale Research Letters*. — 2017. — Vol. 12, No. 1. — P. 69 (10pp).
16. Multian V.V., Dantec R., Mugnier Y., Gayvoronsky V.Ya., Characterization of the nonlinear optical properties of ZnO nanoparticles // *NANO-2018 – Kyiv (Ukraine) 2018*. – P. 707.
17. Multian V.V., Budnik P.I., Lisnyak V.V., Gayvoronsky V.Ya., Elastic optical scattering of ZnO nanoparticles and bulk crystals under CW laser excitation at 532 nm // *NANO-2018 – Kyiv (Ukraine) 2018*. – P. 180.

Список цитованої літератури:

1. Bonacina L. Nonlinear nanomedicine: harmonic nanoparticles toward targeted diagnosis and therapy // *Mol. Pharm.* – 2013. – Vol. 10. – P. 783–792.
2. Ladj R. et al. Individual inorganic nanoparticles: preparation, functionalization and in vitro biomedical diagnostic applications // *J. Mater. Chem. B*. 2013. Vol. 1. P. 1381-1396.
3. Rogov A., Mugnier Y., Bonacina L. Harmonic nanoparticles: noncentrosymmetric metal oxides for nonlinear optics // *J. Opt.* – 2015. – Vol. 17. – P. 033001 (12pp).
4. Extermann J. et al. Nanodoublers as deep imaging markers for multi-photon microscopy // *Opt. Express*. – 2009. – Vol. 17. – P. 15342–15349.
5. Staedler D. et al. Harmonic nanocrystals for biolabeling: a survey of optical properties and biocompatibility // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 6. – P. 2542–2549.
6. Le Xuan L. et al. Photostable second-harmonic generation from a single KTiOPO_4 nanocrystal for nonlinear microscopy // *Small*. – 2008. – Vol. 4. – P. 1332–1336.
7. Sandeau N. et al. Defocused imaging of second harmonic generation from a single nanocrystal // *Opt. Express*. – 2007. – Vol. 15. – P. 16051-60.
8. Brasselet S. et al. *In Situ* diagnostics of the crystalline nature of single organic nanocrystals by nonlinear microscopy // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 92. – P. 207401 (5pp).
9. Bonacina L. et al. Polar $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ nanocrystals as local probes for nonlinear microscopy // *Appl. Phys. B*. – 2007. – Vol. 87. – P. 399–403.
10. Yang X., Xie S. Expression of third-order effective nonlinear susceptibility for third-harmonic generation in crystals // *Appl. Opt.* – 1995. – Vol. 34, No. 27. – P. 6130-6135.
11. Biaggio I. Nonlocal contributions to degenerate four-wave mixing in noncentrosymmetric materials // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – Vol. 82. – P. 193–196.
12. Bosshard C. et al. Non-phase-matched optical third-harmonic generation in noncentrosymmetric media: cascaded second-order contributions for the calibration of third-order nonlinearities // *Phys. Rev. B*. – 2000. – Vol. 61. – P. 10688-10701.

13. Bredas J.L. et al. Third-order nonlinear optical response in organic materials: theoretical and experimental aspects // Chem. Rev. – 1994. – Vol. 94. – P. 243–278.
14. Joulaud C. et al. Characterization of the nonlinear optical properties of nanocrystals by Hyper Rayleigh scattering // J. Nanobiotechnology. – 2013. – Vol. 11, Suppl 1. – P. S8(9pp).
15. Barbano E.C. et al. Third-harmonic generation at the interfaces of a cuvette filled with selected organic solvents // Appl. Opt. – 2016. – Vol. 55. – P. 595-602.

АНОТАЦІЯ

Мультиян В.В. “ Квадратичний та кубічний нелінійно-оптичні відгуки гармонічних наночастинок ZnO та монокристалів KDP з інкорпорованими наночастинами металооксидів”

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.05 – оптика, лазерна фізика. – Інститут фізики НАН України. – Київ, 2019.

У роботі досліджено лінійний, квадратичний та кубічний нелінійно-оптичні (НЛО) відгуки біологічних маркерів – гармонічних наночастинок ZnO, та композитів на основі монокристалів KDP з НЧ металооксидів TiO₂ та Al₂O₃ при збудженні неперервним та імпульсним лазерним випромінюванням.

Проведено вимірювання ефективності генерації третьої гармоніки (ГТГ) в колоїдних суспензіях НЧ ZnO з використанням методики сканування межі розділу середовищ при збудженні *нс* лазерними імпульсами на довжині хвилі 1064 нм. Для НЧ ZnO з середніми розмірами 40-150 нм отримано просторово усереднену ефективну сприйнятливості $\langle \chi_{\text{ZnO}}^{(3)} \rangle \sim 10^{-10}$ од. СГСЕ. Показано, що ефективність ГТГ зростає зі збільшенням розмірів НЧ та досягає літературних даних для кристалів ZnO. Запропоновану методику можна використати для неруйнуючої експрес-діагностики колоїдних суспензій НЧ після стадії синтезу, з метою характеристики НЛО властивостей гармонічних наночастинок.

Для аналізу механізмів підсилення НЛО відгуку НЧ ZnO проведено спектральний аналіз та досліджено НЛО властивості монокристалів ZnO з різним вмістом дефектів. Показано, що існує кореляція між значеннями дійсної та уявної частин кубічної НЛО сприйнятливості з даними ФЛ та ІЧ-спектроскопії в області дефектних смуг, ефективності пружного оптичного розсіювання - з концентрацією дефектів.

Досліджена ефективність генерації другої гармоніки (ГДГ) у монокристалах KDP з інкорпорованими НЧ оксидів металів. Зокрема показано, що включення НЧ TiO₂, збільшує ефективність ГДГ у кристалах KDP:TiO₂ на 60% та 35 % для пірамідального/призматичного секторів росту при збудженні *фс* лазерними імпульсами на довжині хвилі 800 нм. У KDP:НОА з нанofібрилами наноструктурованого оксигідроксиду алюмінію (НОА) отримано збільшення на порядок ефективності ГДГ у порівнянні з номінально чистим кристалом KDP при імпульсному збудженні *нс* імпульсами на 1064 нм.

Ключові слова: генерація оптичних гармонік; гармонічні наночастинки; оксид цинку; KDP; самовплив лазерного випромінювання; оптичне розсіювання; підсилення ефективності перетворення частоти лазерного випромінювання.

АННОТАЦИЯ

Мультиян В.В. "Квадратичный и кубический нелинейно-оптические отклики гармонических наночастиц ZnO и монокристаллов KDP с инкорпорированными наночастицами металлооксидов"

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 - оптика, лазерная физика. - Институт физики НАН Украины. - Киев, 2019.

В работе исследованы линейный, квадратичный и кубической нелинейно-оптические (НЛО) отклики биологических маркеров - гармонических наночастиц ZnO, и композитов на основе монокристаллов KDP с НЧ оксидами металлов TiO₂ и Al₂O₃ при возбуждении непрерывным и импульсным лазерным излучением.

Проведено измерение эффективности генерации третьей гармоники (ГТГ) в коллоидных суспензиях НЧ ZnO с использованием методики сканирования границе раздела сред при возбуждении *нс* лазерными импульсами на длине волны 1064 нм. Для НЧ ZnO со средними размерами 40-150 нм получено пространственно усредненную эффективную восприимчивость $\langle \chi_{\text{ZnO}}^{(3)} \rangle \sim 10^{-10}$ ед. СГСЭ. Показано, что эффективность ГТГ растет с увеличением размеров НЧ и достигает литературных данных для кристаллов объемного ZnO. Предложенную методику можно использовать для неразрушающей экспресс-диагностики коллоидных суспензий НЧ после стадии синтеза, с целью характеристики НЛО свойств гармонических наночастиц.

Для анализа механизмов усиления НЛО отклика НЧ ZnO проведено спектральный анализ и исследованы НЛО свойства монокристаллов ZnO с различным содержанием дефектов. Показано, что существует корреляция между значениями действительной и мнимой частей кубической НЛО восприимчивости с данным ФЛ и ИК-спектроскопии в области дефектных полос, эффективности упругого оптического рассеяния - с концентрацией дефектов.

Исследовано эффективность генерации второй гармоники (ГВГ) в монокристаллах KDP с инкорпорированными НЧ оксидов металлов. В частности показано, что включение НЧ TiO₂, увеличивает эффективность ГВГ в кристаллах KDP:TiO₂ на 60% и 35% для пирамидального/призматического секторов роста при возбуждении *фс* лазерными импульсами на длине волны 800 нм. В KDP:НОА с нанопризматическими наноструктурированного оксигидроксида алюминия (НОА) получено увеличение на порядок эффективности ГВГ в сравнении с номинально чистым кристаллом KDP при импульсном возбуждении *нс* импульсами на 1064 нм.

Ключевые слова: генерация оптических гармоник; гармонические наночастицы; оксид цинка; KDP; самовоздействие лазерного излучения; оптическое рассеяние; усиление эффективности преобразования частоты лазерного излучения.

ABSTRACT

Multian V.V. “Quadratic and cubic nonlinear optical responses of ZnO harmonic nanoparticles and KDP single crystals with incorporated metal oxides nanoparticles”

Thesis for a candidate degree by specialty 01.04.05 – Optics, Laser Physics. – Institute of Physics NAS of Ukraine. – Kyiv, 2019.

In this work the analysis was performed of optical and nonlinear-optical properties of harmonic nanoparticles - a new class of biological markers, and composites based on KDP single crystals with incorporated metal oxide nanoparticles under CW and pulsed laser excitation.

Third harmonic generation (THG) efficiency measurements within interface scanning technique for the ZnO NPs colloidal suspensions under *ns* range laser pulses excitation at 1064 nm were performed. For the ZnO NPs with mean sizes 40–150 nm it was obtained characteristic spatially averaged $\langle \chi_{\text{ZnO}}^{(3)} \rangle \sim 10^{-10}$ esu. It was shown that obtained THG efficiencies are increasing with growth of NPs size and exceeding values for bulk ZnO; estimated data are in a good agreement with data from hyper-Rayleigh scattering measurements technique and with the reference data for bulk ZnO. The proposed technique can be applied for nondestructive express diagnostics of NPs colloidal suspensions after synthesis stage in order to characterize the nonlinear optical properties of harmonic nanoparticles, studying the impact of their size and shape.

Characterization of synthesized ZnO NPs, which was deposited from colloidal suspensions of various solvents, was carried out by the self-action of *ps* laser pulses at 1064 nm. It was shown that the efficiency of the refractive and absorptive NLO responses depends on the type of solvent used for the synthesis of NPs. It was demonstrated that different types of solvents used for the NPs synthesis change the second-harmonic generation (SHG) efficiency under *fs* laser pulses excitation at 800 nm.

For the analysis of NLO response enhancement mechanisms of ZnO NPs, spectral analysis was performed and the NLO properties of ZnO single crystals with a different defect content were studied. It was shown that there is a correlation between the values of the real and imaginary parts of the cubic NLO susceptibility with the data of PL and IR spectroscopy in the area of defective bands, the efficiency of elastic optical scattering - with the concentration of defects.

The efficiency of SHG in KDP single crystals with incorporated metal oxides NPs has been studied. In particular, it was shown that the incorporation of TiO₂ nanoparticles increases the efficiency of SHG in KDP:TiO₂ crystals by 60% and 35% for pyramidal/prismatic growth sectors under *fs* laser excitation at 800 nm. In KDP:NOA with a nanostructured oxyhydroxide of aluminum (NOA) nanofibers, an increase in

the order of magnitude of SHG efficiency was obtained in comparison with a nominally pure KDP crystal under ns pulsed excitation at 1064 nm.

The prototype of the device for analyzing the cross section of the elastic optical scattering indicatrices under continuous laser excitation was designed. The device was tested on a wide class of objects, in particular for nominally pure KDP single crystals, it was shown that the elastic optical scattering losses at 1064 nm is lower than for KDP:TiO₂ crystals with incorporated TiO₂ NPs due to the lower concentration of uncontrolled impurities. It was shown that optical scattering losses in a KDP:NOA single crystal depends on NOA nanofibers concentration. For ZnO single crystals, high optical scattering sensitivity to defect content was shown due to high polarizability of defective states and an effective refractive response of photoinduced delocalized carriers.

Keywords: second and third optical harmonics generation; zinc oxide; harmonic nanoparticles; laser radiation self-action effects; elastic optical scattering; KDP; laser radiation frequency conversion efficiency enhancement.