

ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

МУЛЬТАН ВОЛОДИМИР ВІКТОРОВИЧ

Прим. № ____
УДК 535.530.182

ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.04.05 – оптика, лазерна фізика

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних
наук (доктора філософії)

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

_____ B.B. Мультан

Науковий керівник:

д.ф.-м.н., професор
Гайворонський Володимир Ярославович

Науковий консультант:

професор
Дантек Ронан

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Мультян В.В. “Квадратичний та кубічний нелінійно-оптичні відгуки гармонічних наночастинок ZnO та монокристалів KDP з інкорпорованими наночастинками 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 сприйнятливість $\langle \chi_{ZnO}^{(3)} \rangle \sim 10^{-10}$ 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 характеризації 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 піраміdalного/призматичного секторів росту при збудженні фс

лазерними імпульсами на довжині хвилі 800 нм. У KDP:HOA з нанофібралами наноструктурованого оксигідроксиду алюмінію (HOA) отримано збільшення на порядок ефективності ГДГ у порівнянні з номінально чистим кристалом KDP при імпульсному збудженні *ns* імпульсами на 1064 нм.

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

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.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

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 TiO_2 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., Mis-chanchuk 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.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	1
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА.....	4
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	7
РОЗДІЛ 1. Огляд літератури.....	9
РОЗДІЛ 2. Методики та матеріали, що досліджуються	22
2.1 Методики характеризації оптичної якості	23
2.2 Отримання та загальна характеризація об'єктів дослідження	46
Висновки до другого розділу	56
РОЗДІЛ 3. Нелінійно-оптичний відгук гармонічних наночастинок ZnO	58
3.1. Дослідження гіперрелейського розсіювання на довжині хвилі другої та третьої оптичних гармонік в колоїдних суспензіях гармонічних наночастинок.....	58
3.2 Характеризація ефективності генерації третьої гармоніки колоїдних суспензій гармонічних наночастинок	60
3.3. Порівняння результатів методик сканування межі розділу та гіперрелейського розсіювання	70
3.4. Мультифотонна мікроскопія окремих наночастинок ZnO	73
Висновки до третього розділу	79
РОЗДІЛ 4. Характеризація різних типів матеріалів на основі ZnO: синтезованих, функціоналізованих наночастинок та об'ємних кристалів з різним вмістом дефектів	80
4.1 Дослідження впливу розмірів синтезованих наночастинок ZnO на нелінійно-оптичний відгук	80
4.2 Мультифотонна мікроскопія функціоналізованих НЧ ZnO	89
4.3 Аналіз енергетичної структури та нелінійно-оптичного відгуку об'ємних кристалів ZnO з різним вмістом дефектів	90
4.4 Дослідження індикаторис пружного оптичного розсіювання для характеризації матеріалів на основі ZnO	103
Висновки до четвертого розділу	106
РОЗДІЛ 5. Аналіз ефективності генерації оптичних гармонік в композитних матеріалах на основі монокристалу KDP з інкорпорованими наночастинками металооксидів.....	107
5.1 Нелінійно-оптичний відгук монокристалу KDP з інкорпорованими наночастинками TiO ₂	107
5.2 Вплив інкорпорування нанофібріл Al ₂ O ₃ ·nH ₂ O в монокристал KDP на ефективність генерації оптичних гармонік	114
5.3 Вплив додавання L-аргиніну в монокристал KDP на ефективність НЛО відгуку	122
Висновки до п'ятого розділу	125
ВИСНОВКИ	127
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	130

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

α – коефіцієнт оптичного поглинання	P_0 – потужність випромінювання
$\Delta\alpha$ – фотоіндуковані зміни коефіцієнта поглинання	ε_{scat} – втрати на розсіювання
ϵ – діелектрична проникність середовища	T_0 – лінійний коефіцієнт пропускання світла
λ – довжина хвилі	ΔT – фотоіндуковані зміни повного пропускання
φ_{nl} – нелінійно-оптичний набіг фази	R – коефіцієнт відбивання світла
$\chi^{(3)}$ – нелінійно-оптична сприйнятливість третього порядку	$B3$ – валентна зона
CW – неперервне випромінювання (continuous wave)	ГД – глибокий дефект
d_{36} – квадратичний нелінійно-оптичний коефіцієнт	ГДГ – генерація другої гармоніки
DPSS лазер – твердотільний лазер з діодною накачкою (Diode-pumped solid-state laser)	ГРР – гіперрелейське розсіювання
E_g – ширина забороненої зони	ГРР@ДГ(ТГ) - ГРР на довжині хвилі ДГ(ТГ)
f – об'ємна частка компонентів в композиті	ГТГ – генерація третьої гармоніки
FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) – інфрачервона Фур'є-спектроскопія	ДГ – друга гармоніка
FWHM – повна ширина на напіввісоті (Full Width Half Maximum)	ЗЗ – заборонена зона
FOM – параметр якості	ЗП – зона провідності
I – інтенсивність лазерного випромінювання	ІЧ – інфрачервона область спектру
I_0 – пікова інтенсивність	НЛО – нелінійно-оптичний
KDP – дигідрофосфат калію KH_2PO_4	НОА – наноструктурований оксигідроксид алюмінію $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$
k – хвильове число	НЧ – наночастинка/и
L – товщина зразка	ПЕМ – просвічуча електронна мікроскопія
L_{eff} – ефективна товщина зразка	ПЗЗ – прилад із зарядовим зв'язком
n – показник заломлення	РСА – рентгеноструктурний аналіз
Δn – фотоіндуковані зміни показника заломлення	СМР – методика сканування межі розділу
	СТМ – сканувальна тунельна мікроскопія
	ТГ – третя гармоніка
	УФ – ультрафіолетова область спектру
	ФЕП - фотоелектронний помножувач
	ФЛ – фотолюмінесценція

РОЗДІЛ 1. Огляд літератури

Нелінійно-оптична мікроскопія базується на взаємодії світла й матерії, яка є характерною та специфічними властивостями хімічних/біологічних сполук та структур. Контраст отриманих зображень визначається відмінністю оптичних властивостей об'єкту дослідження та оточуючого середовища.

Ефективність взаємодії світла з речовиною характеризується діелектричною сприйнятливістю матеріалу. При збудженні об'єктів випромінюванням галогенових ламп чи неперервних (CW) лазерів електромагнітний відгук є лінійним відносно величини падаючого світлового поля. Однак, при використанні імпульсного лазерного випромінювання високої інтенсивності, що зазвичай перевищує декілька МВт/см², починають яскраво проявлятися низка нелінійно-оптических (НЛО) ефектів, вклади яких залежать від інтенсивності збудження.

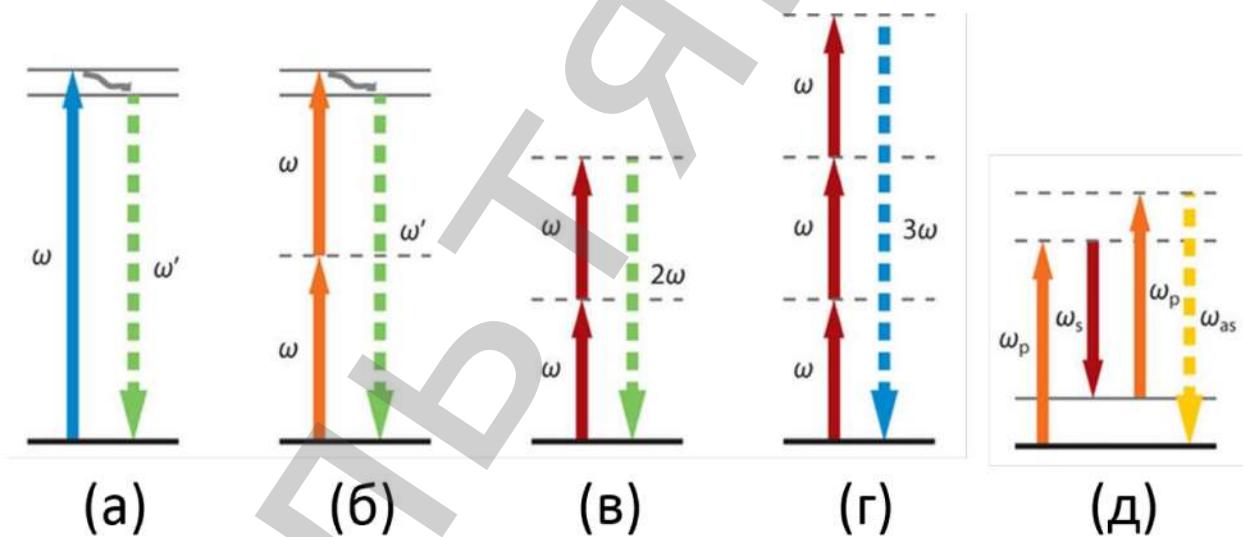


Рис. 1.1. Енергетична діаграма для флуоресценції та нелінійно-оптических процесів: (а) флуоресценція, (б) двофотонна флуоресценція, (в) генерації другої гармоніки, (г) генерації третьої гармоніки, (д) КАРС – когерентна анти-Стоксівська Раманівська спектроскопія. Пунктирні лінії відповідають віртуальним рівням [1].

Типово формування зображення в НЛО мікроскопії базується на двох типах НЛО ефектів, що призводять до перетворення частоти лазерного випромінювання: (i) генерація оптичних гармонік, та (ii) генерація комбінаційного випромінювання через збудження коливальних резонансів хімічних зв'язків. У

згаданих параметричних процесах спостерігається генерація когерентного випромінювання на довжинах хвиль, які відрізняються від довжини хвилі збудження [2].

На Рис.1.1 схематично представлені енергетичні діаграми для наступних процесів, які включають ефекти флуоресценції при одно- (а) та (б) двофотонному збудженні, генерації другої (ДГ) та третьої (ТГ) оптичних гармонік, а також когерентного антистоксового раманівського розсіяння світла (КАРС) [1]. У порівнянні з флуоресцентною мікроскопією при однофотонному збудженні, мультифотонна мікроскопія має підвищену глибину візуалізації та високу просторову роздільність шляхом зчитування сигналу лише з області перетяжки лазерного пучка [3].

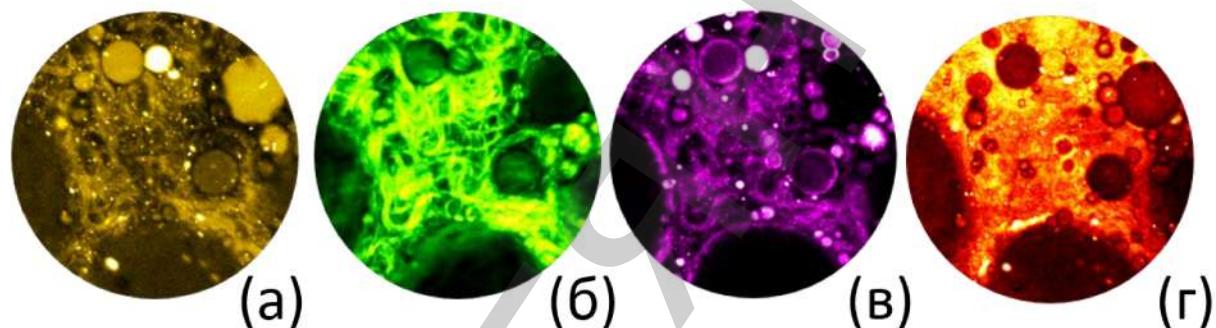


Рис. 1.2 Приклади одночасно зареєстрованих зображень за методиками мультифотонної мікроскопії свіжої тканини раку грудей людини при збудженні у вікні прозорості: (а) двофотонна флуоресценція відбуває флуоресцентні властивості; (б) ГДГ – прояв нецентросиметричності; (в) ГТГ – прояв неоднорідності; (г) КАРС – хімічний склад тканини [4].

Гармонічні наночастинки (ГНЧ) - новий тип НЛО маркерів для біологічних систем, який базується на використанні неорганічних нанороз-мірних кристалів оксидів з нецентросиметричною граткою, що ефективно перетворюють частоту лазерного випромінювання [5–7]. Цей термін було введено у провідних англомовних наукових джерелах для позначення нового широкого класу наночастинок (НЧ), які одночасно можуть генерувати ДГ, ТГ та вищі оптичні гармоніки з високою ефективністю.

Маркери на основі ГНЧ є перспективними для застосувань в області дослідження біологічних об'єктів завдяки можливості зміни довжини хвилі збудження, високої глибини візуалізації зображень [8] та фотостабільності при довготривалих спостереженнях. Такі біологічні маркери легко ідентифікуються завдяки сигналам їх оптичних гармонік на фоні відгуку компонентів біологічних тканин [9, 10].

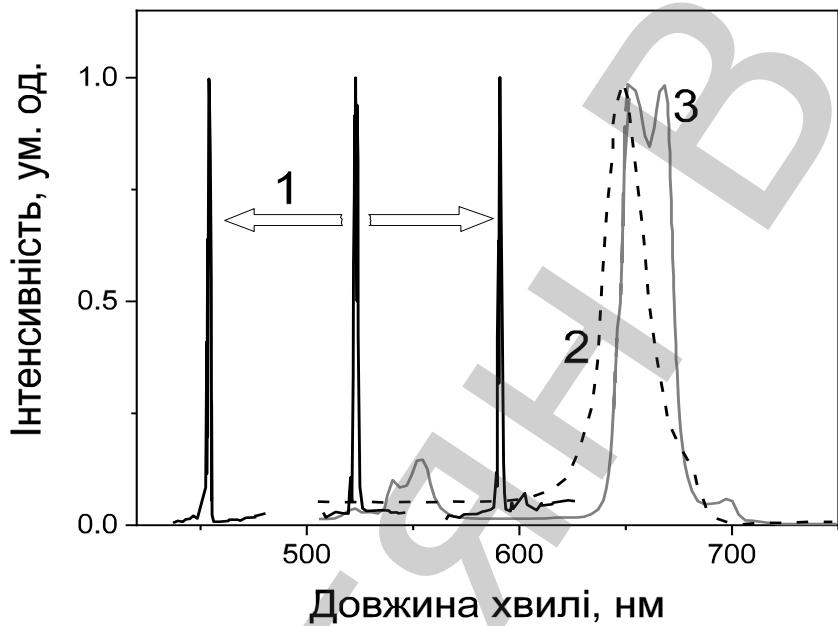


Рис. 1.3 Приклад можливості перебудови вузьких піків сигналу на частоті ДГ (1) ГНЧ $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ з розміром 42 нм у порівнянні зі смугами люмінесценції квантових точок CdSe з розміром 4 нм (2) та НЧ, що роблять ап-конверсію світла, $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (3) з розміром 18 нм при двофотонному збудженні [11].

Типовими представниками ГНЧ є: KNbO_3 , BiFeO_3 (BFO), LiNbO_3 , BaTiO_3 , $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$, $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ (BBO), KTiOPO_4 (KTP), та ZnO [7]. Загалом до ГНЧ можна вінести більшість НЧ, що базуються на вже відомих кристалах - перетворювачах частоти лазерного випромінювання. В порівнянні з типовими молекулами флуорофорів, ГНЧ мають на 2-3 порядки вищу яскравість випромінювання (див. табл. 1.1) а їх спектральний відгук є значно вужчим, чим в інших маркерів (див Рис. 1.3).

Типово ефективну генерацію оптичних гармонік отримують в нелінійно-оптичних (НЛО) кристалах при виконанні умов фазового синхронізму. Внаслідок сильної дисперсії показників заломлення такі умови можуть бути

виконані у НЛО кристалі лише в обмеженому діапазоні хвиль збудження, при певних орієнтаціях кристалу та поляризації лазерного пучка/ів накачки. Якщо розмір згаданих кристалів не перевищує одного мікрону, обмеження через невиконання умов фазового синхронізму знімаються [12], а ефекти запізнення майже не впливають на ефективність генерації оптичних гармонік оскільки розмір типової ГНЧ є суттєво меншим довжини хвилі збудження.

Таблиця 1.1. Нормовані значення просторово усереднених електрооптичних коефіцієнтів різних неорганічних наноматеріалів, та порівняння ефективності відгуку при двофотонному збудженні для різних типів матеріалів [9].

ГНЧ	KNbO_3	LiNbO_3 ,	BaTiO_3	КTP	ZnO
$\langle d \rangle$, пм/В	3.4 ± 1.1	4.8 ± 1.6	4.6 ± 0.7	1.4 ± 0.3	1.9 ± 0.6
Маркер			σ_{2P} , ГМ*		Літ.
Родамін 6G			150		[13]
Квантові точки			47×10^3		[14]
ГНЧ BaTiO_3 (120 нм)			13×10^3		[15]

*Величини виражені в одиницях Гопперта-Майера ($1 \text{ ГМ} = 10^{-50} \text{ см}^4 \cdot \text{с} \cdot \text{фотон}^{-1}$)

Оптичний контраст на основі процесу подвоєння та потроєння частот може принести ряд переваг для біо-візуалізації. В першу чергу, через залучення виключно віртуальних електронних станів, коли процес відбувається без поглинання енергії, запобігаючи знебарвленню, що зазвичай спостерігається в флуоресцентних та люмінесцентних наночастинок. Таким чином, можна домогтися спостережень протягом тривалого часу без зниження якості сигналу [9]. Крім того, ГДГ та ГТГ – нерезонансні процеси, що можуть виникнути для будь-якої довжини хвилі збудження [8, 9, 16]. Отже, довжини хвиль збудження можуть бути підібрані в спектральному діапазоні, де поглинання і розсіяння біологічних тканин є низькими, що обмежить фоторуйнування і збільшить глибину проникнення [17]. Правильний вибір довжини хвилі збудження також дозволяє уникнути накладання автофлуоресценції зразка, що

збільшує контрастність зображення. З точки зору інтенсивності випромінювання, сигнал ДГ, розсіяний НЧ, пов'язаний квадратичною залежністю з інтенсивністю збудження. Детектування та візуалізація таких індивідуальних біологічних маркерів, як правило, вимагає високої пікової потужності збудження, що в наш час легко досягти за допомогою фемтосекундних лазерних джерел, навіть при дуже помірних енергіях імпульсу [17, 18].

Вицвітання і мерехтіння – добре відомі причини деградації зображення. У випадку маркерів на основі флуоресцентних молекул, досягнувши збудженого стану при поглинанні фотонів, вони з незначною ймовірністю можуть перейти на інший безвипромінювальний збуджений стан. Очевидно, що цей перехід пов'язаний з наявністю реальних рівнів енергії і не виникає у випадку ГДГ. Аналогічно, коливання інтенсивності, що впливають на випромінювання з квантових точок (мерехтіння), як наслідок від захоплення фотозбуджених електронів на поверхні НЧ, не можуть виникати при ГДГ.

Відомо, що в електродипольному наближенні інтенсивність другої оптичної гармоніки зростає як квадрат об'єму нанокристалів, що було підтверджено низкою вимірювань ефективності генерації другої гармоніки (ГДГ) у нанокристалах оксидів, які не мають центру інверсії [19–21]. Прояв суттєвого зменшення ефективності генерації (у 64 рази при зменшенні радіусу нанокристалу вдвічі) накладає обмеження на область практичних застосувань. ГНЧ мають багато привабливих характеристик для маркування, але реальне біологічне впровадження вимагає мініатюризації розмірів НЧ для кращої проникної здатності частинок в біологічні тканини та успішного виведення їх з організму природнім шляхом. Так оптимальними НЧ вважаються частинки, що мають розміри менше 10 нм [22]. Ці вимоги стимулюють створення гібридних наноструктур та наночастинок з функціоналізованою поверхнею.

Одним з підходів є поєднання діелектричного ядра перетворювача частоти випромінювання накачки з металевою оболонкою для підсилення локальних полів через резонансне збудження поверхневих плазмонів. Серед таких

матеріалів слід згадати НЧ BaTiO_3 з золотою оболонкою, які продемонстрували ефективну ГДГ [23] та параметричне підсилення світлового випромінювання [24]. Аналогічне явище спостерігалося для генерації третьої гармоніки через підсилення локальних полів окремих НЧ, які були розташовані у проміжку плазмової антени [25, 26].

Генерація резонансно підсиленої ДГ добре вивчена в металевих НЧ [27], де підсилення локального електричного поля досягається завдяки вкладу плазмонних резонансів. Такі наноструктури генерують НЛО відгук через поверхневі ефекти або порушення симетрії збуджених мод [28], оскільки об'ємний тензор сприйнятливості другого порядку $\chi^{(2)}$ дорівнює нулю через симетрію решітки.

Упродовж останніх років інтенсивно розвивалася нанофотоніка на основі різних діелектриків як альтернативний підхід до плазмоніки. Цей напрямок базується на використанні об'ємних резонансів Мі-типу – резонансів струмів зміщення - замість відгуку поверхневих плазмонів. Відповідно до теорії розсіювання Mi [29] НЧ з показником заломлення n має резонанси першого порядку, коли $\lambda \sim nd$, де λ – довжина хвилі збудження, а d – характерний розмір НЧ. Хоча підсилення поля в цих діелектричних структурах зазвичай слабше, ніж у металевих аналогів, їх високі фактори добротності дозволяють реалізувати ефективні НЛО відгуки. Нелінійні ефекти, такі як ГДГ та ГТГ, також чутливі до резонансних властивостей діелектричних наноструктур. Це дозволило дослідникам спостерігати значне підсилення ГДГ в діелектричних і напівпровідникових матеріалах [30, 31].

Іншим підходом, для розширення меж застосування гармонічних наночастинок, є створення композитів, які можуть реалізувати генерацію оптичних гармонік при імпульсному збудженні та забезпечити ап-конверсію при неперевному лазерному збудженні [32]. На відміну від традиційних флуоресценційних маркерів з УФ-збудженням (квантові точки, молекули флуорофорів), збудження в близькому ІЧ діапазоні дозволяє суттєво мінімізувати вклад ауто-

флуоресценції тканин та реалізує спостереження з більш високою просторовою роздільною здатністю. Ці нові багатофункціональні двофотонні маркери поєднують резонансні і нерезонансні умови збудження [33] процесів ап-конверсії та ГДГ при збудженні у першому ІЧ вікні прозорості біологічних тканин (700-900 нм), що розширює область застосувань таких ГНЧ в задачах біовізуалізації.

В останні декілька років відбувається значне розширення меж застосування ГНЧ, яке зробило актуальну потребу ретельної характеризації нелінійно-оптичних властивостей ГНЧ або наноструктур на їх основі. На перших етапах досліджень гармонійних НЧ основний акцент робився на вивчені ефективності генерації другої гармоніки, але з часом в прикладних задачах виникла потреба в отриманні відгуку на частотах третьої тавищих оптичних гармонік. Вимірювання сигналів сразу кількох гармонік та порівняння цих зображень дозволяє значно підвищити точність ідентифікації ГНЧ на фоні широкого спектра відгуків біологічних тканин.

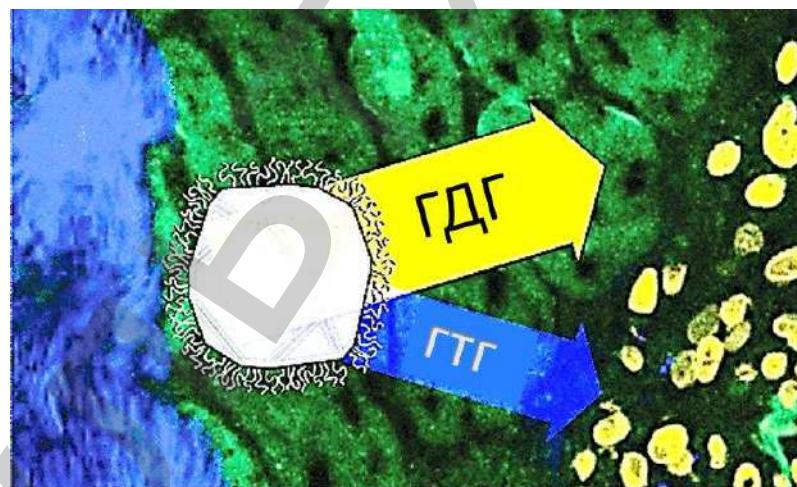


Рис. 1.4 Приклад одночасної генерації сигналів ДГ та ТГ гармонічними НЧ ВФО у стовбурових клітинах скелетних м'язів людини [34].

У роботі [34] з метою вивчення можливості терапевтичного впровадження підходу, що базується на використанні стовбурових клітин, а саме їх розповсюдження та закріplення, було використано ГНЧ ВФО як маркер стовбурових клітин з скелетних м'язів людини (hMuStem). Було показано, що од-

ночасне вимірювання сигналів на частотах ДГ та ТГ дозволяє відокремити відгук ГНЧ від випромінювання біологічних тканин, для суттєвого збільшенням селективності зображень (Рис.1.4). Продемонстровано можливість виявлення ГНЧ з розмірами <100 нм в об'ємі м'язової тканини на відстані понад 1 мм від шляхом використання мультифотонної мікроскопії при збудженні у другому вікні прозорості близького інфрачервоного діапазону 1000 -1700 нм. Ці дослідження проводилися 14 днів без будь-якої модифікації проліфераційних та морфологічних особливостей клітин hMuStem при накопиченні різних концентрацій ГНЧ BFO з ПЕГ покриттям. Дослідження продемонстрували високу біосумісність таких НЧ та ефективність біовізуалізації таких НЧ [34].

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, який дозволяє одночасно реєструвати сигнали оптичних гармонік та люмінесценції, потребує багато часу для набору статистичних даних, а отримані результати складно аналізувати через необхідність урахування орієнтації НЧ [35–37]. Типово для вивчення ефективності ГДГ використовують методику гіперрелейського розсіювання (ГРР@ДГ), що базується на порівнянні відгуку НЧ з відгуком еталонних молекул [38–40], але дослідження ГРР на частоті ТГ (ГРР@ТГ) є суттєво складнішим та менш прецизійним з точки зору експериментального впровадження.

У роботі застосовано методику гіперрелейського розсіювання (ГРР) та методику дослідження генерації третьої гармоніки за допомогою сканування межі розділу двох середовищ (СМР@ТГ), яка спочатку була розроблена для дослідження генерації третьої гармоніки в рідинах і газах [41] та характеризації ефективності ГДГ та ГТГ колоїдних суспензій наночастинок.

Наномедицина є однією з галузей нанотехнологій, що демонструє найбільші темпи зростання, революціонізуючи парадигму діагностики захворювань і терапії як на клітинному, так і на молекулярному рівнях. В останні де-

сятиліття наночастинки оксидів металів набувають важливого значення в галузі біології та медицини завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям. Серед цих наноматеріалів наночастинки оксиду цинку привернули велику увагу дослідників для терапевтичних і діагностичних цілей через їх зменшену токсичність і низьку вартість. ZnO використовується для різних біомедичних застосувань, включаючи доставку біомолекул (лікарський засіб, гентошо), терапію раку, ангіогенну терапію, антибактеріальне застосування, тканинну інженерію, біовізуалізацію, біосенсорику та ін. [42, 43].

Оксид цинку належить до широкозонних напівпровідників з шириною забороненої зони для об'ємних кристалів з $E_g = 3.37$ еВ. Цей матеріал широко використовується в оптоелектроніці [44–48], а наноструктури на основі ZnO, зокрема квантові точки, знайшли своє застосування в якості датчиків випромінювання, світлодіодів тощо, і є корисними для сучасної наноелектроніки.

В останній час було показано можливість використання НЧ ZnO як гармонічних наночастинок [20]. Було показано, що такі НЧ ефективно генерують сигнали другої та третьої оптичних гармонік. Останнім часом виникла задача зменшення розміру НЧ без значного зниження ефективності ГДГ та ГТГ, що дасть змогу поліпшити процес їх “біомаркування”.

В сучасних біологічних дослідженнях від біомаркерів вимагається наявність не тільки ефективного оптичного відгуку, а й магнітного. Магнітні властивості в ГНЧ, дозволяють відстежувати їх в біологічних тканинах не тільки за допомогою лазерного збудження, а й з використанням магнітно-резонансної візуалізації. Цей підхід є основою для реконструкції 3D зображення розподілу частинок в тканинах в режимі реального часу. Також на такому принципі базуються методики гіпертермічного лікування раку [49]. Найбільш активно в цій області використовуються НЧ BFO, для яких вже показано високу біосумісність та ефективність генерації ДГ та ТГ[34]. НЧ ZnO є діамагнетиком, але створення специфічних нанокомпозитів на основі ZnO, дозволяє розширити межі їх застосування. Так в роботі [50] продемонстровано можливість ство-

рення методами мокрої хімії НЧ ZnO легованих Al з інкапсульованим аморфним SiO₂. Такі частинки демонструють ефективний феромагнітний відгук та є перспективними для високоточних методик біодіагностики.

Композитні матеріали на основі монокристалів KDP з інкорпорованими неорганічними НЧ та органічними домішками

Монокристали групи дигідрофосфату калію (KDP, DKDP, ADP) широко застосовуються у нелінійній оптиці, оптоелектроніці та лазерній інженерії. Високий поріг лазерного руйнування та можливість вирощування кристалів великих розмірів, робить ці матеріали економічно вигідними для виготовлення широкоапертурних перетворювачів лазерного випромінювання та комірок Покельса для потужних лазерних установок [51]. В кристалах KDP міститься велика кількість водневих зв'язків, тому вони здатні ефективно захоплювати домішки різної природи, що робить їх модельними об'єктами для пошуку нових елементів пам'яті, речовин для нелінійної оптики та лазерів. [52].

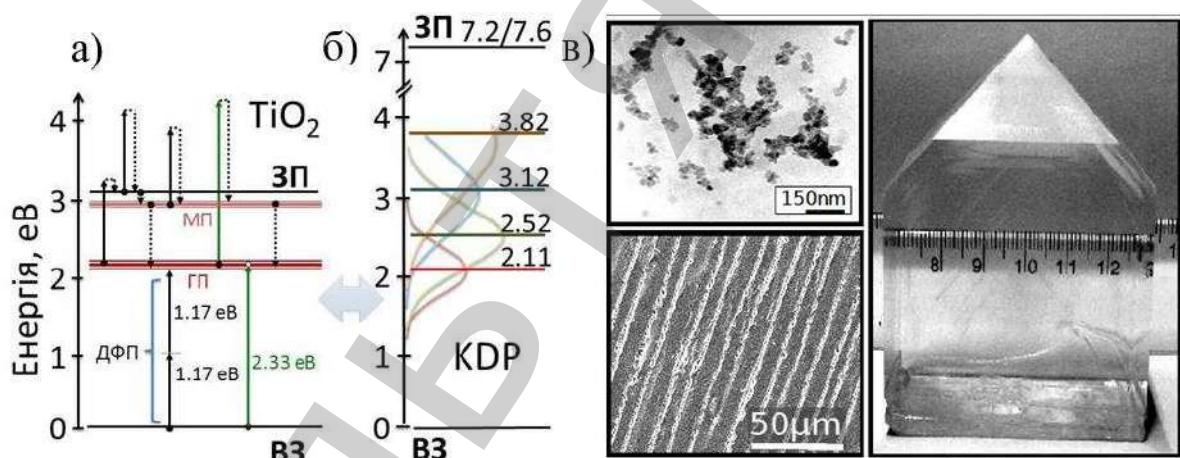


Рис. 1.5 Схема енергетичних рівнів власних дефектів (а) нанокристалічного TiO₂ в модифікації анатазу [53, 54] та (б) монокристалу KDP [55]. Для анатазу наведено схему збудження/релаксації носіїв при впливі лазерного випромінювання з енергіями квантів 1.17 eВ (1064 нм) та 2.33 eВ (532 нм). ВЗ та ЗП – валентна зона та зона провідності, МП та ГП – мілкі та глибокі пастки. (в) Фото монокристалів KDP:TiO₂ з інкорпорованими НЧ анатазу, ПЕМ зображенням НЧ та структура їх пошарового входження в кристалічну матрицю KDP.

Відомо, що легування кристалів KDP складними органічними молекулами типу L-аргінін призводить до збільшення ефективності генерації другої гармоніки (ГДГ) на 30-70%, яка до певного порогу зростає пропорційно збіль-

шенню концентрації органічних сполук в KDP [56]. В кристалах KDP з карбамідом при концентрації карбаміду 2 мас. % відносно чистого KDP встановлено збільшення ефективності ГДГ на 30% [57]. Ефект такого підсилення обумовлено додатковою деформацією зарядженого тетраедра $(\text{PO}_4)^{3-}$ шляхом утворення водневих зав'язків між аміногрупою карбаміду та гідрофосфатною $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ групою кристалічної матриці.

Також було показано, що введення наночастинок оксидів металів у кристалічну матрицю номінально чистого KDP призводить за певних умов збудження до гігантського підсилення кубічного НЛО відгуку НЧ [58], яке у свою чергу індукує нелокальну перебудову системи водневих зв'язків навколо НЧ у кристалі [59]. Розміри сформованих нанорозмірних доменів з індукованою НЧ спонтанною поляризацією суттєво перевищують розмір самої НЧ. В результаті при кімнатній температурі відбувається формування ефективного середовища за типом «хазяїн - гість», де в ролі «хазяїна» виступає кристалічна матриця KDP у параелектричному стані, а в ролі «гостя» – НЧ, яка оточена нелокальним шаром збурених водневих зав'язків матриці з спонтанною поляризацією. Це призводить до зростання фотоіндукованих змін макроскопічного показника заломлення та до прояву явища самофокусування лазерного пучка накачки, що зумовлює підсилення процесу генерації оптичних гармонік шляхом локалізації лазерного випромінювання.

Фахівцями інститутів фізики та монокристалів НАНУ було створено новий функціональний матеріал – нанофазний композит KDP: TiO_2 на основі кристалу KDP з інкорпорованими наночастинками діоксиду титану в модифікації анатазу [60] (див. Рис.1.5). Вперше було встановлено, що різні сектори росту кристалів KDP та KDP: TiO_2 мають різну ефективність генерації другої гармоніки та швидкість безвипромінювальних фотоіндукованих втрат; а також встановлено підсилення ефективності перетворення другої гармоніки в кристалі KDP: TiO_2 відносно чистого кристала KDP на довжині хвилі збудження 1064 нм [61], що обумовлено внутрішнім ефектом самофокусування пучка накачки,

викликаного гігантським кубічним нелінійної оптичним відгуком від інкорпорованих НЧ [62].

Підхід до отримання модифікованих нелінійно-оптичних середовищ має перевагу відносно існуючих аналогів тому, що, внаслідок встановленого ефекту гігантського НЛО відгуку НЧ в полі пікосекундних лазерних імпульсів[53], індуковане на інтерфейсі кожної НЧ та «статичне» відносно періоду оптичних коливань електричне поле збурює протонну підсистему матриці KDP та свідомо підсилює ефективність НЛО сприйнятливості композитного матеріалу KDP:TiO₂. В композиті KDP:TiO₂ було отримано підсилення ефективності ГДГ на 70% більше у порівнянні з чистим монокристалом KDP (при незмінній величині коефіцієнта d_{36}) при збудженні лазерними імпульсами тривалості порядку 40 пс на довжині хвилі 1.06 мкм [61]. При скороченні тривалості імпульсу накачки до одиниць пікосекунд було отримано вдвічі вищу ефективність генерації сумарної частоти [63]. При переході до фемтосекундних імпульсів збудження отримано генерацію широкосмугового оптичного континууму (400-800 нм) та втрічі вищу ефективність ГДГ при збудженні на довжині хвилі 1.3 мкм [64]. Раніше було проведено ефектів самовпливу в монокристалах KDP з інкорпорованими нанофібрілами оксигідроксиду алюмінію [65]. У дисертаційній роботі показано, що додавання таких нанофібріл також призводить до суттєвого підсилення ефективності ГДГ (у 15-17 разів) у порівнянні з номінально чистим KDP при збудженні 1 нс лазерними імпульсами на довжині хвилі 1064 нм [66].

У теоретичній роботі [67] показано, що у кристалі KDP:TiO₂ за умов лінійного поглинання підвищення ефективності генерації випромінювання ТГц діапазону складає декілька відсотків у порівнянні з номінально чистим кристалом KDP. При суттєвому прояві ефекту двофotonного поглинання випромінювання надкоротких імпульсів накачки таке підсилення у ТГц діапазоні може складати 15%, а ефективність апконверсії частоти лазерного випромінювання може зростати на 70% [68].

На сьогодні ведуться дослідження в області створення композитних матеріалів на основі діелектричних матриць з інкорпорованими органічними домішками [52, 69] та наночастинками [62, 70, 71]. *Вклад органічної підсистеми (органічних молекул)* полягає в підсиленні квадратичної гіперполяризованості (ангармонізму коливань) PO_4 групи в періодичній гратці кристалу. За оцінками згаданий ангармонізм зумовлює $\sim 99\%$ макроскопічного квадратичного НЛО відгуку номінально чистого кристала, решта пов'язана з вкладом водневих зв'язків. *Вклад неорганічної підсистеми (наночастинок)* полягає в підсиленні макроскопічної кубічної НЛО сприйнятливості, яка зумовлює ефективне самофокусування випромінювання накачки, що насичується («вимикається») з ростом рівня збудження. Такі композитні середовища “діелектрична матриця/НЧ (або органічні молекули)” є дуже перспективними для розробки нелінійно-оптичних елементів для управління лазерним світлом та перетворення частоти лазерного випромінювання.

РОЗДІЛ 2. Методики та матеріали, що досліджуються

При створенні новітніх високоефективних матеріалів виникає потреба ретельної характеризації, для розуміння механізмів фізичних процесів в таких новостворених об'єктах та для оптимізації їх властивостей. Для цього потрібно створити набір методик, що забезпечать зворотний зв'язок з процесами синтезу нових матеріалів. Важливими умовами до цих експериментальних методик є: (i) висока чутливість, (ii) швидкий аналіз та (iii) відсутність руйнування зразків. Нелінійно-оптичні методики досліджень задовольняють кожен з цих пунктів.

У цьому розділі представлено методи дослідження НЛО відгуку зразків: ефективності перетворення частоти лазерного випромінювання у другу та третю гармоніку, прояву ефекту самовпливу неперервного та імпульсного лазерного випромінювання фемто-, піко-, наносекундного діапазонів. Також описано впроваджену методику сканування межі розділу двох середовищ на довжині хвилі ТГ (СМР@ТГ) для дослідження ефективності ГТГ у колоїдних суспензіях НЧ ZnO та її порівняння з методикою гіперрелейського розсіювання. Ця методика може слугувати ефективною альтернативою досліджень за допомогою мультифотонного мікроскопу, для експрес аналізу ефективності ГТГ після етапу синтезу.

Також викладено способи отримання та загальна характеризація наночастинок ZnO з різними розмірами та функціоналізацією поверхні. Описано структурні властивості монокристалів ZnO з різним вмістом дефектів, а також матриць KDP з інкорпорованими наночастинками металооксидів. Наведено методики вимірювання спектрів пропускання та відбиття УФ, видимого та ІЧ діапазонів спектру.

Описано експериментальний прототип приладу для аналізу індикаторис оптичного розсіювання при неперервному лазерному збудженні у видимому та інфрачервоному діапазоні. Продемонстровано широкий спектр його застосування на різних типах матеріалів.

2.1 Методики характеризації оптичної якості

2.1.1 Спектральний аналіз

Дані стосовно характеристик приладів, що були застосовані для вимірювання спектрів наведено в Таблиці 2.1.

Характеризація оптичних та наноструктурних властивостей НЧ ZnO проводилась наступним чином. Спектри ультрафіолетового дифузного відбивання (УФ-ДВ) монокристалів ZnO та твердих осадів, що містять НЧ ZnO, а також спектри поглинання ультрафіолетових променів (УФ) розчинів НЧ ZnO, реєструвались зі швидкістю сканування 1 нм за допомогою спектрофотометра СФ1 (див. Табл. 2.1). Для вимірювання пропускання використовувався спектрофотометр СФ2. Пропускання та відбиття монокристалів ZnO також вимірювались за допомогою інтегральної сфери для підвищення точності вимірювання.

Спектри інфрачервоної Фур'є-спектроскопії (FTIR) були отримані на СФ3. Для дослідження близнього інфрачервоного діапазону, використовувався монохроматор СФ4.

Таблиця 2.1 Застосовані прилади для спектральних досліджень.

Скорочення	Марка	Діапазон	Застосування
		λ , мкм	
СФ1	Shimadzu, UV-2700	0.2-0.9	Відбиття, пропускання
СФ2	Shimadzu UV-2450	0.2-1.1	Пропускання
СФ3	Thermo Nicolet Nexus 470 FTIR	2.0-25.0	Пропускання
СФ4	MDR-6 LOMO	0.4-1.3	Пропускання
СФ5	LS 55, Perkin-Elmer	0.2-0.8	ФЛ
СФ6	Andor Shamrock 193	0.2-2.2	ФЛ, ГДГ, ГТГ
СФ7	Lambda 35 PerkinElmer	0.2-1.1	Пропускання

Для вивчення фотолюмінесценції в НЧ ZnO, диспергованих у розчинниках, та монокристалів ZnO вимірювали при 25 °C за допомогою спектрофлуориметра СФ5 з ксеноновою лампою (150 Вт). Довжина хвилі збудження змінювалась від 200 до 600 нм з кроком 5 нм.. Спектри збудження

та випромінювання реєструвались в діапазоні 200-800 нм при оптимальних умовах на максимальних довжинах хвиль для кожної системи, що досліджувалась. Спектральні дані були отримані з використанням смуги пропускання 3 нм та кроком 0.5 нм для монохроматорів випромінювання та збудження. Слід зауважити, що всі вимірювання проводились через калібровані діафрагми для мінімізації втрат корисної інформації через ефекти розсіювання.

В методиці мультифотонної мікроскопії використовувався монохроматор СФ6 з ПЗЗ матрицею iDus 401, що має охолодження за допомогою елементу Пельтьє.

Спектри пропускання кристалів KDP з інкорпорованими наночастинками, досліджувались за допомогою спектрофотометра СФ7.

2.1.4 Методика вимірювання індикаторис пружного розсіювання

Переріз кутовий розподілу інтенсивності пружного оптичного розсіювання досліджувався на розробленій експериментальній платформі, що представлена на Рис.2.1 [72]. У якості джерел було використано колімовані пучки (TEM₀₀ мода) неперервних (CW) лазерів на довжинах хвиль 405, 532, 660 та 1064 нм, потужність яких у площині зразка не перевищувала 100 мВт.

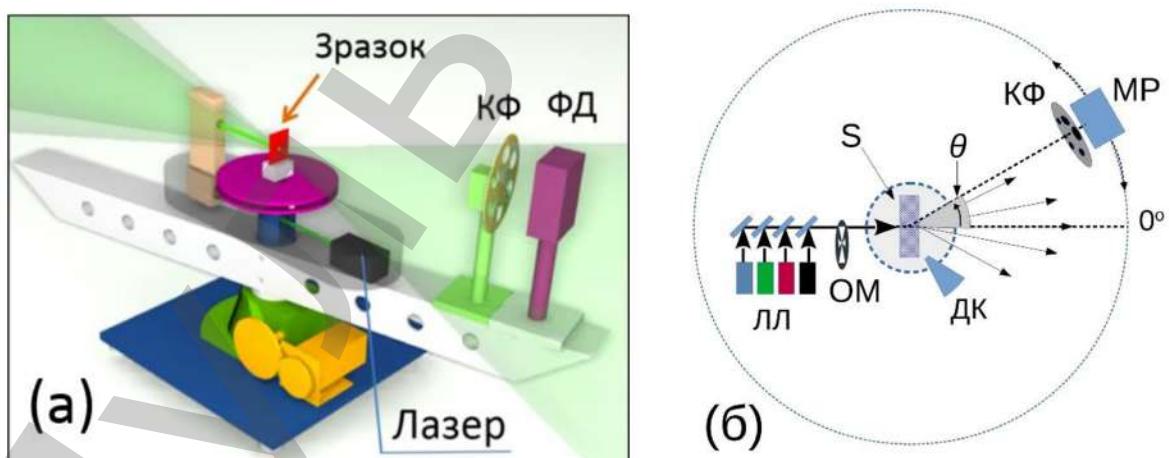


Рис. 2.1 а) Прототип приладу для вимірювання поперечного перерізу індикаторис пружного оптичного розсіювання. КФ – колесо нейтральних фільтрів, ФД – фотодіод, фотопомножувач, або ПЗЗ матриця. б) Концептуальна схема установки: МР – модуль реєстрації (ФД, ФЕП, ПЗЗ), ДК – датчик кутового повороту, ОМ – оптичний модулятор, ЛЛ – лінійка лазерів (1064, 660, 532, 405 нм).

В роботі представлені результати дослідження індикатора розсіювання при нормальному падінні пучка на зразок, який відцентровано на осі обертання установки. Блок реєстрації розсіяного випромінювання знаходиться на рухомому плечі приладу, яке обертається навколо вісі кривим двигуном з сенсором кутового повороту в якості зворотного зв'язку. Такий підхід забезпечує обертання блоку реєстрації в діапазоні $-180^\circ < \theta < 180^\circ$ від напрямку розповсюдження пучка $\theta = 0^\circ$ з кутовою роздільною здатністю $\sim 0.05^\circ$.

Реєстрація сигналу $P(\theta)$ відбувалась за допомогою ФЕП, ФД або ПЗЗ матриці, перед якими було розміщено колесо з набором нейтральних фільтрів. Програмний комплекс реєстрації адаптивно встановлює фільтр з відомим пропусканням в автоматичному режимі з метою зчитування сигналу у вробочому діапазоні АЦП.

Для реалізації прецизійних вимірювань було використано детектори з високою чутливістю в діапазоні довжин хвиль збудження: у видимому та УФ діапазонах - фотопомножувач (Hamamatsu H10721-2103 спектральною чутливістю 230-700 нм), у близькому ІЧ діапазоні – германієвий фотодіод. Динамічний діапазон фотопомножувача становить ~ 6 порядків – вихідні струми від 1 нА до сотень мкА.

Для зчитування даних було використано 16-бітний АЦП з розмахом вимірювання однополярного сигналу від 0 до 10 В. Для повного перекриття діапазону інтенсивностей випромінювання від фонового сигналу до піка інтенсивності лазеру, використовується набір з п'яти нейтральних фільтрів з оптичною густиною від 0.6 до 7. Для збільшення чутливості вимірювань було застосовано стробування лазерного променя оптичним модулятором з частотою 100 Гц. Це дозволило збільшити співвідношення сигнал/шум та зменшити вплив прояву теплових ефектів у зразку. Наприклад, відносна похибка реєстрації сигналу розсіяння у повітрі не перевищує 15% у перпендикулярному до осі лазерного пучка напрямі.

Загалом впровадження згаданих підходів дозволило отримати динамічний діапазон зчитування до восьми порядків у випадку фотопомножувача та до 6

порядків – для германієвого фотодіода. Висока чутливість розробленого пристрою дає можливість застосовувати його для дослідження широкого класу матеріалів від сильнопоглинаючих та високодисперсних матеріалів до прозорих кристалів.

Для ізотропних середовищ розсіювання є аксіально-симетричним, тому для дослідження достатньо вимірювати поперечний переріз кутового розподілу інтенсивності світла в одній площині. У сферичній системі координат оптична індикаторика розсіювання визначається потужністю розсіяного випромінювання $\Delta P(\theta)$ у тілесному куті $\Delta\Omega = 4\pi \sin^2(\Delta\theta/2)$ вздовж напрямку зенітного кута θ , $\Delta\theta = \arctg(d/2L)$ – відношенням апертури d детектора до його відстані від осі обертання L . У наближенні ізотропного розсіяння інтегральний коефіцієнт пропускання ε_s у конусі $\gamma_1 \leq \theta \leq \gamma_2$ можна розрахувати за формулою [45]:

$$\varepsilon_s(\gamma_1, \gamma_2) = \frac{2\pi}{P_0} \int_{\gamma_1}^{\gamma_2} \frac{\Delta P(\theta)}{\Delta\Omega} \sin\theta d\theta, \quad (2.1)$$

де P_0 – потужність випромінювання.

На основі даних кутового розподілу розсіяного випромінювання можна відокремити вклади балістичного пропускання T_b вздовж напрямку лазерного пучка та екстинкції світла через перерозподіл напрямку розповсюдження світла внаслідок пружного розсіяння у зразку. Для оцінки $T_b = \varepsilon_s(0, \theta_b)$ у формулі (2.1) інтегрування здійснюється в діапазоні від 0 до кутового розміру $\theta_b = \arctg(D/2L)$ колімованого пучка з діаметром D .

Коефіцієнт втрат на пружне оптичне розсіювання у передню напівсферу $\varepsilon_{scat} = \varepsilon_s(\theta_b, \pi/2)$ виступає ефективною метрикою при аналізі оптичних властивостей різноманітних дисперсних матеріалів. На Рис. 2.2б співставлено кутові розміри лазерного пучка, що падає на зразок, з розмірами після проходження кристалу ZnO-II з ростом інтенсивності лазерного випромінювання. Вимірюаний кутовий розподіл розсіяного випромінювання підтверджив результати дослідження впливу делокалізованих носіїв на прояв ефекту самодефокусування при неперервному лазерному збудженні на довжині хвилі 532 нм (див. Розділ 4).

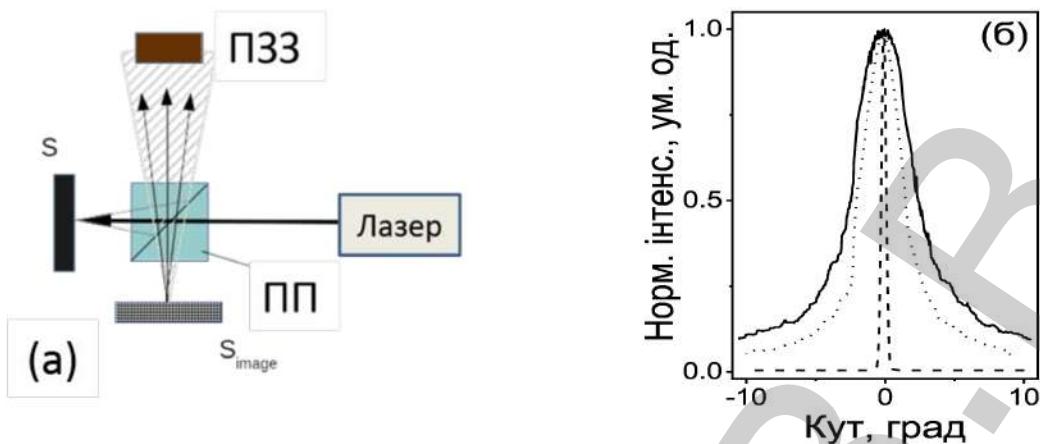


Рис. 2.2 а) Схема розширення для вимірювання точного розсіювання назад: S, S_{image} – зразок та його зображення, ПП – поділювач пучка, ПЗС – камера, фотодіод або фотопомножувач. б) Прояв ефекту самодефокусування в ZnO-II прямому напрямку при інтенсивності лазерного збудження $0.37 \text{ Вт}/\text{см}^2$ (пунктирна крива) та $0.78 \text{ Вт}/\text{см}^2$ (суцільна крива), штрихова крива вільному розповсюдженю лазерного променя.

Для дослідження повної індикатриси розсіювання було розроблено розширення (див. область DR на Рис.2.3 а), що дозволяє реєструвати відбитий промінь разом з розсіяним назад світлом в діапазоні $\pm 15^\circ$ від нормалі. В цій схемі розповсюдження лазерного променя та положення зразка розраховані так, що зображення зразка формується на осі обертання детектора. Для калібрування використовується дзеркало з відомим коефіцієнтом відбиття.

На прикладі монокристалів $\text{Zn}_{1-x}\text{O}_{1-y}$, які були вирощені гідротермальним методом з різною стехіометрією – ZnO-II ($x=0.062$, $y=0.060$) та ZnO-III ($x=0.048$, $y=0.051$) [74], було показано високу чутливість методики дослідження індикатрис оптичного розсіювання на довжині хвилі 532 нм до вмісту нативних дефектів. Аналіз індикатрис розсіювання показав (див. Рис. 2.3), що кристали мають більш високі втрати на розсіювання вперед порівняно з екстинцією у зворотньому напрямку.

Основні відмінності у кутовому розподілі інтенсивностей розсіювання спостерігаються в діапазонах $30^\circ < |\theta| < 60^\circ$ та $100^\circ < |\theta| < 135^\circ$ у передню та задню напівсферу відповідно. Також показано, що в цих діапазонах кристал з більшим вмістом дефектів ZnO-II демонструє більшу ефективність розсіювання в порівнянні з ZnO-III. На основі кутового розподілу було розраховано

коєфіцієнти повного пропускання кристалів $T = \varepsilon_s(0, \pi/2)$ та відбиття $R = \varepsilon_s(\pi/2, \pi)$, які корелюють з даними спектрів пропускання та відбиття для $\lambda=532$ нм в умовах реєстрації інтегральною сферою. Такий підхід дозволив коректно оцінити коєфіцієнти оптичного поглинання $\alpha = -\ln(T/(1-R))/d$, де d - товщина кристала, для дисперсних кристалів. Так при значному вкладу втрат на розсіювання вперед 22.7/18.5 % та назад 5.9/5.1% оптичне поглинання складає 5.1/4.2 cm^{-1} для ZnO-II/III відповідно. Отримані величини α корелюють з співвідношенням молярного вмісту вакансій кисню у. Більш детальний аналіз індикаторів розсіювання в кристалах ZnO описано у Розділі 4.

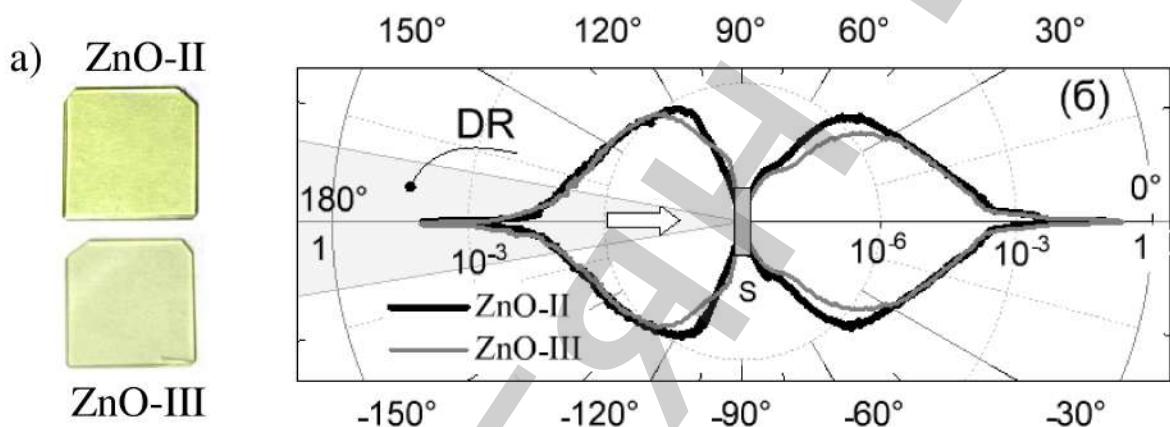


Рис. 2.3 а) Фото кристалів ZnO-II та ZnO-III з різним вмістом дефектів б) Графік поперечного перерізу просторового розподілу пружно розсіяного світла у кристалах ZnO на 532 нм в полярних координатах (логарифмічна шкала по радіальній осі), DR – область точного розсіювання назад, S - позиція зразка, стрілка відповідає падаючому лазерному променю.

Поряд з дослідженням впливу власних дефектних станів на кутовий розподіл розсіяного випромінювання у монокристалах ZnO, було проаналізовано вплив НЧ TiO₂ та нанофібріл НОА у ефективність розсіювання світла у кристалах KDP:TiO₂ та KDP:HOA відповідно. Згаданий вплив суттєво проявляється на великих кутах розсіювання у порівнянні з відгуком номінально чистого кристала KDP [75]. Це вказує на перспективність застосування методики для харacterизації нанорозмірних непоглинаючих підсистем в області прозорості діелектричної матриці з використанням джерел видимого та близького ІЧ діапазонів. Зокрема для номінально чистих монокристалів KDP показано, що

втрати на пружне оптичне розсіювання на довжині хвилі 1064 нм перевищують відповідні для кристалів KDP:TiO₂ з інкорпорованими НЧ TiO₂ внаслідок меншої концентрації неконтрольованих домішок в останньому (див. Рис.5.1) [76]. Встановлено, що існує кореляція [66] між втратами на оптичне розсіювання в монокристалі KDP:HOA та концентрацією нанофібріл HOA (див. Рис.5.6) на 532 нм. Це дозволяє оцінити ступінь входження нанофібріл у кристалічну матрицю без застосування спектроскопії УФ діапазону, коли поряд з HOA спостерігається відгуки неконтрольованих домішок перехідних металів.

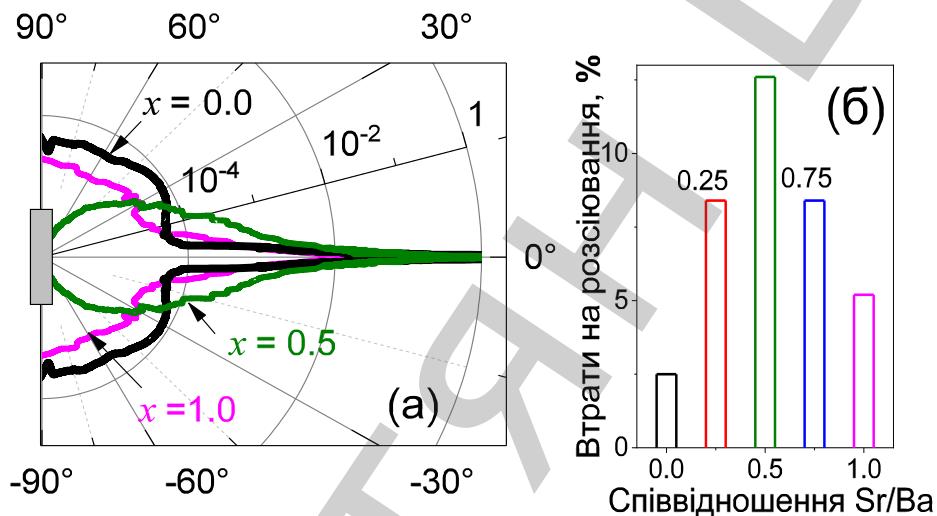


Рис. 2.4. а) Індикатриси пружного оптичного розсіювання в Nd³⁺:Ba_{1-x}Sr_xLPGL при збудженні на 1064 нм. б) Втрати на розсіювання в передню півсферу для різного співвідношення Sr/Ba: x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0.

За методикою аналізу індикаторис пружного розсіювання було досліджено прояв ступеню нестехіометрії за киснем у фосфатних лазерних стеклах 58P₂O₅–13K₂O–8Al₂O₃–4B₂O₃–2.5La₂O₃–2SiO₂–0.5Nd₂O₃–12(Ba_{1-x}O/Sr_xO) з різним ступенем молярного заміщення x [77]. Аналіз виявив немонотонні зміни ефективності пружного оптичного розсіювання зі зростанням співвідношення Sr/Ba, що корелює з вмістом кисневих вакансій в цих стеклах (див. Рис. 2.4б). У випадках x = 0.25 та 0.75 втрати на розсіювання складають 8.4%. Через стеричний фактор ці втрати зростають в 1.5 рази для співмірного ступеня заміщення x = 0.5. Найменший вклад пружного розсіювання спостерігається для стекол з одним типом іона Sr²⁺ (x = 0) або Ba²⁺(x = 1). У останньому випадку

вони вдвічі більші у порівнянні з $x = 0$ через менший радіус катіона Sr^{2+} проти Ba^{2+} .

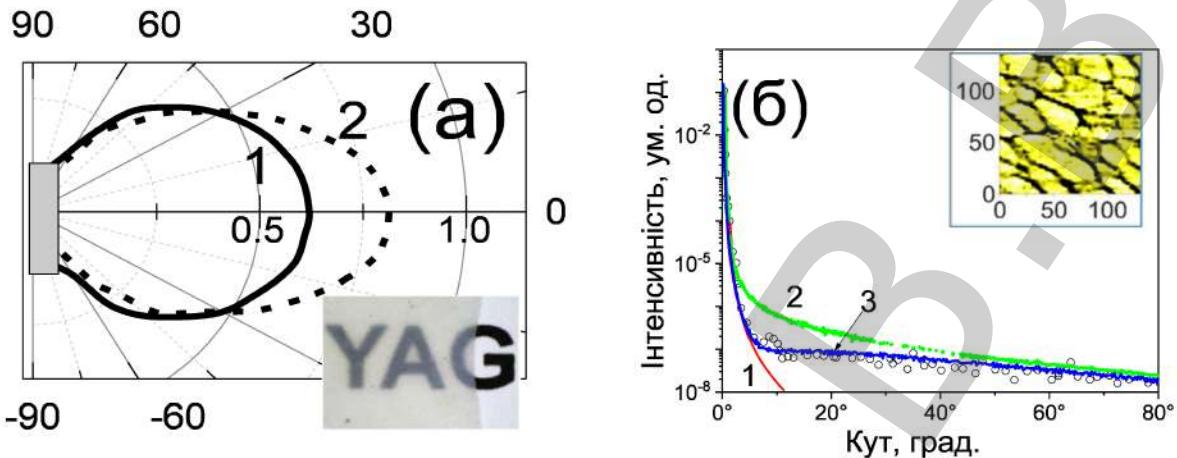


Рис.2.5. а) Індикатриси пружного оптичного розсіювання лазерних керамік АІГ з температурами відпалу $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1) та $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ на довжині хвилі 532 nm . На вставці представлено фото зразка лазерної кераміки АІГ. б) Порівняння різних наближень для апроксимації індикатрис розсіювання від нанокристалічного кремнію: 1) – РГД, 2) - амплітудно-фазовий екран, 3) - Т-матриця. На вставці наведено АСМ зображення острівкової плівки нанокремнію товщиною 10 nm .

Явища, пов'язані з розсіюванням світла на частинках, можна повністю описати рішенням рівняння M_i [73]. Однак для аналізу за цією моделлю потрібні значні обчислювальні ресурси, що обумовлює використання декілька наближень, серед яких наближення Релея–Ганса–Дебая (РГД) [73]. Цю модель було використано для аналізу відгуку лазерних керамік АІГ[78], які було виготовлено при різних температурах відпалу. Тому вони мають різний розмір зерна, який потрібно було оцінити. Відповідно до РГД наближення розподіл інтенсивності розсіяного світла можна описати виразом:

$$I(\theta) = I_0 \frac{32\pi^4}{9\lambda^4 l^2} \left(\frac{\Delta n}{n} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) P_p(u),$$

де l - відстань від зразка до детектора, θ - кут розсіювання, n - показник заломлення середовища, Δn - різниця показників заломлення розсіювача та оточуючого середовища, $P_p(u)$ – формфактор розсіювання для полідисперсних зразків, що визначається як:

$$P_p(u) \equiv \sum_V r_j^6 P(u_j), \text{ де } P(u) \equiv \left[\frac{3}{u^3} (\sin u - u \cos u) \right]^2, \quad u \equiv \frac{4\pi r}{\lambda} \sin \left(\frac{\theta}{2} \right).$$

У рамках РГД моделі було показано, що збільшенням температури від палу АІГ керамік від 400 °C до 500 °C призводить до зростання розмірів елементарних розсіювачів від 80 до 180 нм з максимумом при 475 °C, що добре узгоджується з даними електронної мікроскопії. Ця інформація є важливою для виготовлення оптичних керамік з високою якістю [78].

Для аналізу кутового розподілу розсіянного випромінювання складних наноструктур необхідно використовувати більш складні моделі, які вимагають значних обчислювальних ресурсів. Так в роботі [79] було досліджено зразки острівкових плівок нанокремнію з товщиною від 3 нм до 85 нм на кремнієвому субстраті. Було показано високу чутливість індикатора розсіювання до розмірів наноструктур на поверхні кремнію. Для моделювання використовувались три підходи: амплітудно-фазовий екран [80, 81], РГД апроксимація та метод Т-матриці [82] (див. Рис.2.5 б). Було показано, що можна з високою точністю визначати розміри елементарного розсіювача в таких структурах, якщо використовувати оцінки початкових параметрів підгонки з даних спектрального аналізу зразків. Запропонований підхід на основі аналізу даних оптичного відгуку можна використати як альтернативну чи допоміжну методику до даних АСМ для експрес-діагностики новітніх наноструктур [79].

Розроблений пристрій також показав високу ефективність при дослідженні сильнопоглинаючих та розсіюючих середовищ. У роботі [72] описано застосування методики аналізу індикатора розсіювання для вивчення впливу бромування волокон карбонових сорбентів з метою розрізняти кутовий розподіл вкладів фізично та хімічно адсорбованого бруму на поверхні волокон. Відомо, що фізадсорбований бром, розміщений у нанопорах, індукує діелектричний і структурний вплив на поляризовність і провідність поверхні шляхом зарядного ефекту. Аналіз експериментальних даних пружного оптичного розсіювання на довжині хвилі 532 нм показав кореляції (i) між ефективністю розсіяння уперед та концентрацією хімадсорбованого бруму; (ii) між сигналом розсіянням у задню півсферу та інтегральною інтенсивністю HBr^+ у профілях температурно-програмованої десорбції та мас-спектроскопії [72].

Для дослідження кутового розподілу розсіяного випромінювання також було використано реконструкції *панорам розсіювання* з використанням 16-бітної ПЗЗ матриця ATiK 16 IC-HS (640x480 пікселів 7.4x7.4 мкм) для зчитування сигналу. Для розширення динамічного діапазону реєстрації сигналу було застосовано комбінування наборів нейтральних фільтрів та змінної апаратної витримки від 10 с до 1 мкс.

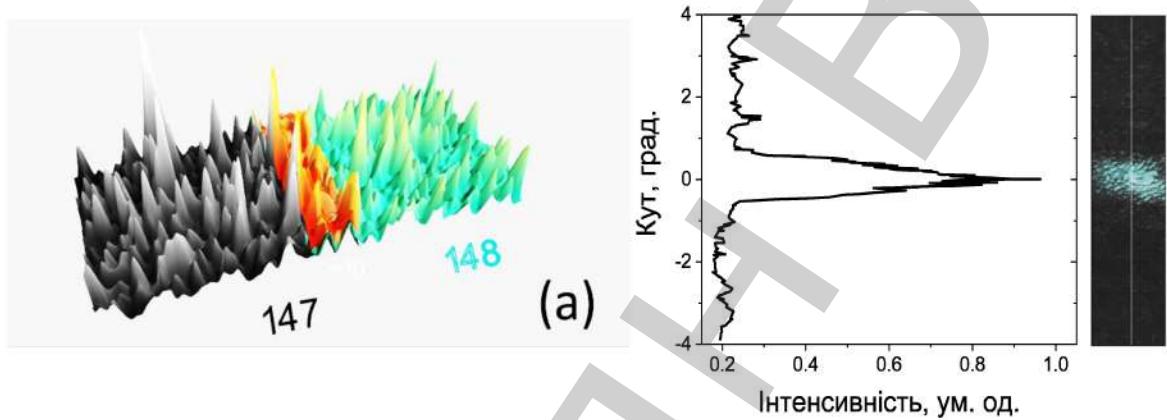


Рис. 2.6 а) Область перекриття послідовних кадрів. б) Приклад відтвореної панорами зі зрізом сигналу через пік пучка

Процес чисової реконструкції індикаторис розсіювання полягає в поєднанні кадрів, що зареєстровані ПЗЗ матрицею для відповідних кутових положень плеча реєстрації, та одержання зрізу розподілу інтенсивності в горизонтальній площині. Кутовий розмір більшої сторони знімку можна записати, як $\theta_{CCD} = \arctg(a/R) \approx 1.13^\circ$, де $a = 640\text{px} \times 7.4\text{мкм}$ — горизонтальний розмір сенсора, $R = 24$ см — відстань від ПЗЗ матриці до центра приладу. Вимірювання проводились з кроком в 1° , внаслідок чого формується область перекриття двох послідовних кадрів (рис. 2.6а). Для кожного кадру здійснюється видалення фонової компоненти та фільтрація двовимірним гаусівським фільтром. Для області перекриття також використовується фільтрація ковзаючим середнім для забезпечення відновлення рівномірної сітки на межах кадру. Після поєднання кадрів отримується одновимірний перетин 2D панорами, що проходить через центр піку інтенсивності (див. Рис. 2.6б).

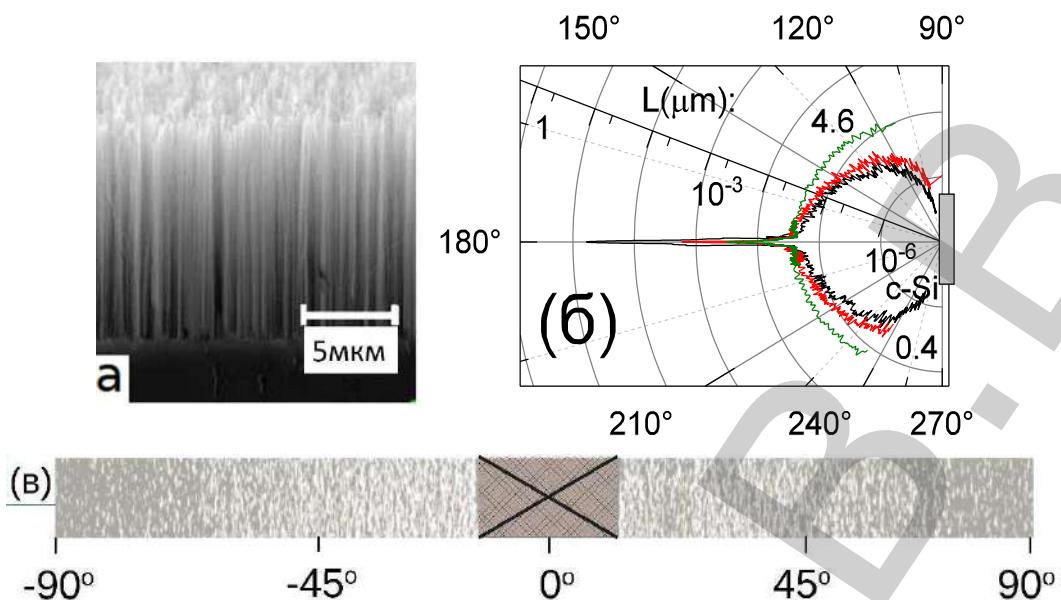


Рис. 2.7. а) СЕМ зображення нанониток кремнію. б) Перерізи індикаторис розсіювання в задню півсферу для кремнію c-Si та нанониток кремнію з довжинами 0.4 та 4.6 нм на довжині хвилі 1064 нм. в) реконструкція панорами розсіювання в задню півсферу.

Отриманий профіль схожий на профілі рентгенівської дифракції [83] та містить багато інформації про особливості зразка. Враховуючи розміри пікселя та відстань до зразка, кутова роздільна здатність такого методу реєстрації становить 6 кутових секунд для одного кадру. Для забезпечення такої високої точності по всій панорамі розсіювання, використовується алгоритм програмної стабілізації кадру. Цей процес полягає в адаптації положення наступного кадру шляхом мінімізації різниці інтенсивностей області зшивання за методом ньютонівських сполучених градієнтів [84]. Функція для мінімізації в області перекриття $N \times M$ має наступний вигляд:

$$F_{err}(n, p) = \frac{1}{2N \cdot M} \sum_i \sum_j [S_1(x_i, y_j) - S_2(x_i + n, y_j + p)].$$

Такий підхід дає можливість підвищити точність позиціювання кадрів та покращити якість профілювання.

Представлений підхід дозволив провести аналіз розсіювання від нанониток кремнію з розмірами, що близькі до довжини хвилі збудження. Для цих зразків показано вплив довжини нанониток на ефективність розсіювання сигналу [85].

Використання ПЗЗ матриці дозволяє також досліджувати ефекти самовпливу лазерного випромінювання та аналізувати зміни профілю пучка при проходженні через зразок (див. Рис. 2.2б). Так Для монокристалів ZnO показано високу чутливість оптичного розсіювання до вмісту дефектів через високу поляризовність дефектних станів та ефективний рефрактивний відгук фотоіндукованих делокалізованих носіїв [74].

2.1.3 Методики вимірювання НЛО відгуку

В лінійній оптиці ми визначаємо макроскопічну поляризацію P індуковану в середовищі електромагнітним полем E (характеризуються частотою коливань ω і довжиною хвилі $\lambda = 2\pi c/\omega$) як $P \propto \chi E$. Відповідно до цього відношення, поляризація пропорційна до поля падаючої хвилі, і лінійний відгук середовища характеризується сприйнятливістю χ . Інтенсивність випромінювання пропорційна інтенсивності падаючої хвилі, а частота залишається незмінною. В нелінійній оптиці інтенсивність падаючого електричного поля значно вища і індукована поляризація не пропорційна до падаючого поля: потрібно враховувати додаткові нелінійні умови та сприйнятливості вищого порядку $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ є тензорами, що залежать від характеристик середовища, які визначають його нелінійно-оптичний відгук. Генерація другої гармоніки – це оптичний процес другого порядку, що залежить від $\chi^{(2)}$, при якому падаюча світлова хвиля перетворюється у випромінювання з частотою в два рази більшою. Варто зазначити, що ГДГ спостерігається тільки в нецентрросимметричних середовищах. Для генерації третьої гармоніки, що залежить від $\chi^{(3)}$ та відбувається з потроєнням частоти випромінювання, немає обмеження на симетрію середовища.

Визначення та основні рівняння. При використанні лазерів в якості джерел збудження, за умови великої інтенсивності випромінювання, зв'язок між поляризацією середовища P і полем E втрачає лінійний характер (гранича застосовності законів лінійної оптики) і записується як:

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)} : EE + \chi^{(3)} : EEE + \dots$$

В цьому виразі кожен доданок відповідає прояву певного фізичного ефекту в середовищі. Так, в роботі проведено дослідження пружного розсіювання ($\omega = \omega + 0$), що відповідає переважаючому вкладу першого доданку. Також вимірюють ефективності генерації другої ($2\omega = \omega + \omega$) та третьої ($3\omega = \omega + \omega + \omega$) оптичних гармонік, що описуються другим та третім доданком відповідно. Поряд з невиродженим кубічним відгуком при генерації третьої гармоніки, було досліджено вироджений відгук в ефектах самовпливу лазерного випромінювання ($\omega = \omega \pm (\omega - \omega)$), що є дуже чутливим механізмом при дослідженні властивостей матеріалів.

Коефіцієнти χ , $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$.. в (2.1) залежать від властивостей середовища і називаються оптичними сприйнятливостями. Нелінійна залежність поляризації середовища від зовнішнього поля призводить до самовпливу лазерного випромінювання, взаємодії лазерних пучків між собою та порушення принципу суперпозиції.

В ізотропних середовищах або кристалічних структурах з центром інверсії найнижчою нелінійністю, відмінною від нуля, є кубічна нелінійність $\chi^{(3)}$. Для такого середовища:

$$P = \chi E + \chi^{(3)} E^3. \quad (2.2)$$

У такому наближенні комплексний показник заломлення середовища $\tilde{n} = n(1 + i\alpha/2k)$, де: n – дійсна частина показника заломлення, α – коефіцієнт поглинання, $k = 2\pi/\lambda$ – хвильовий вектор) визначається формулами $D = E + 4\pi P = \epsilon E = \tilde{n}^2$, звідки $\tilde{n} = (1 + 4\pi P/E)^{1/2}$. З урахуванням (2.2) для показника заломлення отримуємо вираз: $\tilde{n} = (1 + 4\pi(\chi + \chi^{(3)}E^2))^{1/2}$.

В наближенні керівської нелінійності коефіцієнти двофotonного поглинання (ДФП) β та НЛО показника заломлення n_2 визначаються з рівнянь:

$$\alpha(I) = \alpha + \beta \cdot I, \text{ та } n(I) = n + n_2 \cdot I, \quad (2.3)$$

де α та n – поглинання та показник заломлення середовища в лінійно-оптичному режимі, I – інтенсивність випромінювання, яка в системі СГСЕ пов'язана

з амплітудою електричного поля як: $I[\text{ерг}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})] = c\varepsilon E^2/(8\pi)$ [В/см], а в системі СІ: $I[\text{Вт}/\text{м}^2] = \frac{1}{2}cne_0E^2$ [В/м].

За умов $n_0 \gg n_2 \cdot I$, та $n_0 \gg \alpha \cdot k$ отримуємо пряму пропорціональність між дійсною частиною кубічної сприйнятливості $\text{Re}(\chi^{(3)})$ та n_2 , а також між уявною частиною кубічної сприйнятливості $\text{Im}(\chi^{(3)})$ та β . При використанні найбільш поширених в літературі одиниць вимірювання такі співвідношення для ефекту самовпливу можна записати у вигляді:

$$\text{Im}(\chi^{(3)})[\text{од. СГСЕ}] = n^2 \cdot c \cdot \lambda / (19.2\pi^3) \cdot \beta \quad [\text{см}/\text{МВт}] \quad (2.4)$$

$$\text{Re}(\chi^{(3)})[\text{од. СГСЕ}] = 3 \cdot (n_0/4\pi)^2 \cdot n_2 \cdot 10^{-3} \quad [\text{см}^2/\text{МВт}] \quad (2.5)$$

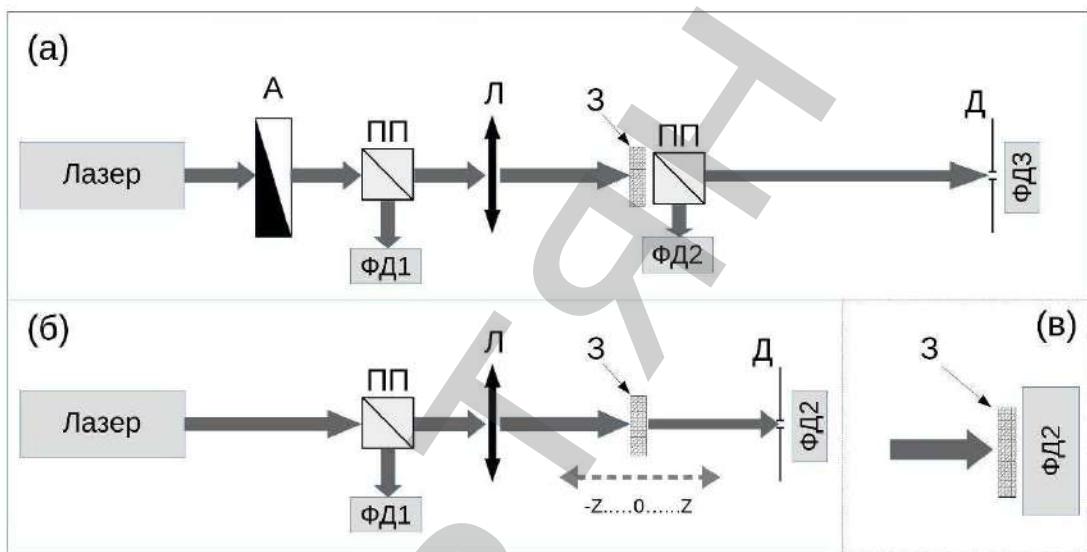


Рис. 2.8 а) Оптична схема НЛО експерименту. А – оптичний атенюатор, Л – лінза; ПП – поділювач пучка; З – зразок; Д – діафрагма; фотодіоди: – ФД1 – опорний, ФД2 – повного пропускання, ФД3 – пропускання на вісі. б) - приклад експериментальної схеми для Z-сканування. в) - модифікація схеми (а) для точного вимірювання повного пропускання зразка.

Методика вимірювання нелінійно-оптичного відгуку через зміну профілю в дальньому полі. Для вимірювання НЛО характеристик середовища застосовувались методики на основі самовпливу лазерного випромінювання, що базуються на аналізі просторового профілю пучка в дальньому полі [86].

Для НЛО вимірювань застосувалась модифікація методики Z-сканування, що більш ефективно дозволяє визначити параметри НЛО відгуку середовища за наявності декількох механізмів [87]. Її оптичну схему наведено на

Рис. 2.8а. На відміну від Z-сканування (Рис. 2.8 б), варіювання інтенсивності лазерного пучка відбувалося шляхом зміни оптичного пропускання атенюатора А [88–90].

Пучок з гаусовим розподілом інтенсивності фокусується лінзою Л на зразок, який розташований на певній відстані z від площини перетяжки пучка. Інтенсивність випромінювання визначається координатою z зразка та пропусканням атенюатора А. Комбінування зміною обох параметрів дозволяє вимірювати НЛО відгук у широкому діапазоні інтенсивності збудження.

В схемі (Рис. 2.8а) застосовується три вимірювальні фотодіоди: опорний фотодіод ФД1, фотодіод ФД2, який вимірює потужність падаючого пучка, та фотодіод ФД3, що вимірює потужність на осі пучка в дальньому полі.

При переміщенні атенюатора змінюється інтенсивність падаючого випромінювання, це дає можливість дослідити залежність нелінійного коефіцієнта пропускання зразка від інтенсивності збудження, який є пропорційним до відношення $\Phi\text{D}2/\Phi\text{D}1$. З отриманої залежності, визначається НЛО коефіцієнт поглинання β , який є пропорційним до уявної частини ефективної нелінійної сприйнятливості третього порядку $\text{Im}(\chi^{(3)})$. При дослідженні НЛО поглинання в режимі неперервного збудження, вимірювальний канал ФД2 був розташований впритул позаду зразка, щоб запобігти впливу ефектів зміни показника заломлення та екстинкції на повне пропускання.

Сигнал, який реєструється фотодіодом ФД3, є чутливим до кутової розбіжності лазерного пучка в дальньому полі і, як наслідок, до зміни показника заломлення зразка [91]. Нелінійний показник заломлення n_2 визначається через зміну приосьового пропускання ($\Phi\text{D}3/\Phi\text{D}2$) від інтенсивності падаючого випромінювання. НЛО показник заломлення пропорційний до дійсної частини нелінійної сприйнятливості середовища третього порядку $\text{Re}(\chi^{(3)})$.

1) аналіз повного пропускання зразка:

Повне пропускання зразка визначається за формулою [92]:

$$T(I_0) = T_{lin} \cdot \ln(1+q)/q, \quad (2.6)$$

де $q = \beta I_0 L_{eff}$ – безрозмірний параметр, який відображає нелінійний характер процесу поглинання. $L_{eff} = (1 - \exp(-\alpha L))/\alpha$ – ефективна довжина взаємодії, яка у наближенні сильного поглинання ($\alpha L \ll 1$) дорівнює величині $1/\alpha$, а в наближенні слабого поглинання ($\alpha L > 1$) дорівнює товщині зразка L ; T_{lin} – пропускання зразка в лінійному режимі: $T_{lin} = 1 - R - A - S$, де R – втрати на відбиття від поверхонь.

У випадку імпульсного збудження емпіричний вираз для повного пропускання має наступний вигляд [93]:

$$T(I_0) = \frac{T_{lin} \cdot \ln(1+q) \cdot (1 + 0.228q)}{q(1 + 0.136q)}. \quad (2.7)$$

2) аналіз приосьового пропускання зразка:

При проходженні пучка лазера крізь НЛО зразок, внаслідок зміни показника заломлення, відбувається зміна кутової розбіжності пучка. В найпростішому випадку спостерігається лінійна залежність показника заломлення n від інтенсивності світла I (керівський тип нелінійності):

$$n(I) = n_0 + \Delta n I, \quad (2.8)$$

де n_0 -показник заломлення в лінійному оптичному режимі, Δn -коефіцієнт нелінійної рефракції. У випадку коли $\Delta n > 0$, зразок буде фокусувати пучок, та на впаки, дефокусувати при $\Delta n < 0$.

Аналітичний вираз для пропускання на осі можна представити у вигляді ряду по степенях нелінійного фазового набігу фази $\Delta\varphi$:

$$T_a(I_0) = S [1 + C_1 \Delta\varphi(I_0) + C_1 (\Delta\varphi(I_0))^2 + \dots], \quad (2.9)$$

де S та C_m – коефіцієнти, що є залежними від геометрії експерименту та визначаються за формулами:

$$S = 1 - \exp\{-2(r_0 k a)^2 / [4z^2(1 + b^2)]\} \quad (2.10)$$

$$C_1 = \frac{1}{S} \exp\left(-\frac{4r_0^2(3 + b^2)}{a^2(9 + b^2)}\right) \sin\left(\frac{8r_0^2 b}{a^2(9 + b^2)}\right)$$

$$C_2 = \frac{1}{3S} \left\{ \exp \left(-\frac{6r_0^2(5+b^2)}{a^2(25+b^2)} \right) \cos \left(\frac{24r_0^2b}{a^2(25+b^2)} \right) - \exp \left(-\frac{6r_0^2(1+b^2)}{a^2(9+b^2)} \right) \right\}$$

де r_0 – радіус апертури діафрагми на ФДЗ, $b = -(1-z/R)(2z/ka^2)^{-1}$ – відношення геометричного та дифракційного розфокусування пучка. У випадку імпульсного режиму збудження завдяки усередненню по часовому профілю імпульсу коефіцієнти c_n помножуються на $(n+1)^{-1/2}$. Параметр S можна розглядати, як пропускання крізь діафрагму Δ для системи за відсутності зразка.

Значення приосьового пропускання нормувалося на величину повного пропускання при відповідній інтенсивності збудження для виключення ефектів фотоіндукованої зміни пропускання зразка.

2.1.4 Методики вимірювання ефективності перетворення частоти лазерного випромінювання

Теоретичний аналіз сигналів ГТГ отриманих при скануванні межі розділу середовищ детально описаний в [94]. Інтенсивність ТГ, що генерується сильно сфокусованим гаусовим пучком та поширюється у напрямку z , записується як:

$$I(3\omega) = G(\omega) \left| b \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \exp(ib\Delta k\xi) (1+2i\xi)^{-2} \chi^{(3)}(3\omega, \xi) \right|^2 I^3(\omega), \quad (2.11)$$

де $G(\omega)$ – експериментальний коефіцієнт, який залежить від геометрії та ефективності системи збору сигналу, $\xi = z/b$ – нормалізована відстань з фокусом при $\xi=0$ та $I(\omega)$ інтенсивність збудження. У геометрії з урахуванням межі дифракції конфокальний параметр виражається як $b = 2\pi \lambda^{-1} w_o n(\omega)$, де $n(\omega)$ – показник заломлення і w_o – радіус тарілки пучка у фокальній площині. $\Delta k = 6\pi\lambda^{-1}(n(\omega) - n(3\omega))$ визначає узгодження фаз між збудженням і випромінюваними ТГ.

Ізотропні середовища генерують слабкі сигнали ТГ через фазовий зсув Гуй [95, 96], що спостерігається на кожній стороні фокуса, який призводить до деструктивної інтерференції у прямому напрямку. Це обмеження зникає, якщо оптичні властивості, а саме показник заломлення та кубічна сприйнятливість,

відрізняються вздовж перетяжки. Таким чином, ефективність ГТГ суттєво збільшується на межі двох оптично різних матеріалів [97, 98], а для інтенсивності сигналу ТГ у далекому полі можна записати спрощений вираз:

$$I(3\omega) = G(\omega) \left| \chi_1^{(3)} b_1 J(b_1 \Delta k_1) - \chi_2^{(3)} b_2 J(b_2 \Delta k_2) \right|^2 I^3(\omega), \quad (2.12)$$

якщо знехтувати вкладом ефектів відбиття та поглинання та й використати $J(b\Delta k) = \int_0^\infty d\xi (1 + i2\xi)^{-2} \exp(ib\Delta k\xi)$ – безрозмірний інтеграл узгодження фаз. Реєстрація сигналів ТГ від двох різних інтерфейсів в одному експерименті дозволяє не проводити виміри апаратної функції $G(\omega)$ та інтенсивності збудження $I(3\omega)$. За звичай у вимірюваннях використовується кювета з кварцового скла [99, 100] з відомою ефективністю ГТГ $\chi^{(3)}(3\omega) = 1.99 \pm 0.15 \cdot 10^{-22} \text{ м}^2/\text{В}^2$ [101]. З урахуванням $\chi_{sol}^{(3)} \gg \chi_{air}^{(3)} \approx 0$ співвідношення сигналів ТГ на межах розділу скло/розчинник та скло/повітря, $I(3\omega)_{sol/gl}$ та $I(3\omega)_{gl/air}$, відповідно, може бути записано з рівняння (2.12) як:

$$\frac{I(3\omega)_{sol/gl}}{I(3\omega)_{gl/air}} = \left[1 - \frac{\chi_{sol}^{(3)} b_{sol} J(b_{sol} \Delta k_{sol})}{\chi_{gl}^{(3)} b_{gl} J(b_{gl} \Delta k_{gl})} \right]^2 \quad (2.13)$$

З якого кубічна сприйнятливість розчинника $\chi_{sol}^{(3)}$ може бути виражена як:

$$\chi_{sol}^{(3)}(3\omega) = \chi_{gl}^{(3)}(3\omega) \frac{J(b_{gl} \Delta k_{gl}) b_{gl}(\omega)}{J(b_{sol} \Delta k_{sol}) b_{sol}(\omega)} \times \left(1 + \left[\frac{I(3\omega)_{sol/gl}}{I(3\omega)_{gl/air}} \right]^{1/2} \right) \quad (2.14)$$

Удосконалена модель [94] враховує різні відбиття на інтерфейсах та умови поглинання середовища. Зверніть увагу, що ці додаткові корекції призводять до поправок, менших за 15% від кінцевих значень. У цьому випадку скориговане співвідношення піків сигналу на інтерфейсах, R_{THG} , виражається як:

$$R_{THG} = \frac{I(3\omega)_{sol/gl}}{I(3\omega)_{air/gl}} \times \frac{[1 - r^2(\omega)_{gl/sol}]^3}{[1 - r^2(3\omega)_{gl/sol}] [1 - \alpha(3\omega)_{gl}]} \quad (2.15)$$

де $r(\omega)_{gl/sol} = [n(\omega)_{gl} - n(\omega)_{sol}] / [n(\omega)_{gl} - n(\omega)_{sol}]$ враховує відбиття на інтерфейсах а параметр $a(\omega) = \{[1 - r(\omega)]^2 - t(\omega)\} / [1 - r(\omega)]^2$ відповідає поглинанню в склі з лінійним пропусканням $t(\omega)$. Нарешті, всі корекції, що враховують відбиття на інтерфейсі ($\rho(\omega)$) та варіації розміру перетяжки пучка та конфокальних параметрів ($\beta(\omega)$) включені в вираз (2.15):

$$\chi_{sol}^{(3)}(3\omega) = \chi_{gl}^{(3)}(3\omega) \frac{J(b_{gl/air}\Delta k_{gl})b_{gl/air}(\omega)}{J(b_{sol/gl}\Delta k_{sol})b_{sol/gl}(\omega)} \times (\beta(\omega)\rho(\omega) + \sqrt{R_{THG}})$$

$$\beta(\omega) = \frac{J(b_{sol/gl}\Delta k_{gl})b_{sol/gl}(\omega)}{J(b_{gl/air}\Delta k_{gl})b_{gl/air}(\omega)}, \quad \rho(\omega) = \left[\frac{[1 - r_{sol/gl}^2(\omega)]^3}{[1 - r_{sol/gl}^2(3\omega)]} \right]^{1/2} \quad (2.16)$$

З метою перевірки оптичної схеми та загального підходу процедура спочатку була випробувана різними розчинниками з відомими $\chi_{sol}^{(3)}$, а саме чистим метанолом або етанолом, і двома кюветами, зробленими з кварцу та N-BK7 для подальшого порівняння. Отримані з експерименту значення $\chi_{sol}^{(3)}$ добре узгоджуються з літературними даними, як показано в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2. Порівняння отриманих результатів з літературними даними $\chi^{(3)}$ для етанолу, метанолу, N-BK7.

	$\chi^{(3)}, \cdot 10^{-22} \text{ м}^2/\text{В}^2$		Посилання
	Експ.	Літ.	
Кварц		1.99±0.15	[101]
N-BK7	2.63±0.2	2.98±0.15	[101]
Етанол	2.66±0.2	2.42±0.13	[99]
Метанол	2.25±0.3	1.91±0.10	[102]

$$\chi^{(3)}[\text{м}^2/\text{В}^2] = (4\pi \cdot 10^{-8}/9)\chi^{(3)}[\text{од. СГСЕ}]$$

Для дуже низької об'ємної частки наночастинок f ефективна сприйнятливість $\chi_{sol+NPs}^{(3)}$ нанокомпозиту, що складається з випадково диспергованих наночастинок у розчиннику, може бути записана у вигляді [103]:

$$\chi_{sol+NPs}^{(3)} = f \left(\frac{3\epsilon_{sol}^{3\omega}}{\epsilon_{NPs}^{3\omega} + 2\epsilon_{sol}^{3\omega}} \right) \left(\frac{3\epsilon_{sol}^{\omega}}{\epsilon_{NPs}^{\omega} + 2\epsilon_{sol}^{\omega}} \right) \chi_{NPs}^{(3)} + \chi_{sol}^{(3)} \quad (2.17)$$

де ϵ_{sol} та ϵ_{NPs} діелектричні проникності розчинника та наночастинок відповідно.

Для сусpenзій з чітко визначеним розміром НЧ без агломератів, очікується лінійна залежність $\chi_{sol+NPs}^{(3)}$ від об'ємної частки f . Це підтверджується експериментальними даними, та дозволяє оцінити усереднену за орієнтацією кубічну НЛО сприйнятливість $\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle_{THG}$ для нанокристалів ZnO.

Схема експерименту для сканування межі розділу

Як показано на Рисунку 2.9а, лазерний промінь АІГ-лазера (Wedge HB, Bright solutions, 1064 нм, тривалість імпульсу 1 нс, частота повторення 1 кГц) фокусується лінзою Л1 ($f = 5\text{ см}$) на різних інтерфейсах заповненої кювети, встановленої на прецензійній рухомій платформі. Сигнали ТГ, що розповсюджуються в прямому Z-напрямку, збираються лінзами і вимірюються фотопомножувачем (Hamamatsu H10721-210) з інтерференційним фільтром, розташованими перед ним, щоб відрізати сигнал накачки та відокремити сигнал третьої гармоніки на 355 нм.

Для спостереження за змінами потужності лазера та регулювання інтенсивності горизонтально поляризованого пучка збудження використовується комплекс, що складається з фотодіода, напівхвильової пластини та поляризаційного куба. Розширювач пучка з діафрагмою, розташованою після його фокальної площини, також дозволяє фільтрувати профіль пучка. Оптимальний об'єм перетяжки, з точки зору кількості освітлених нанокристалів та роздільної здатності інтерфейсних сигналів, відповідає розміру перетяжки $w_0 \approx 15\text{ мкм}$ та конфокальному параметру $b \approx 0.6\text{ мм}$, що оцінюються за методикою knife-edge. Можливі артефакти, що виникають внаслідок термічних процесів в межах області зчитування, коливання концентрації та налипання нанокристалів на стінки комірки були також ретельно зведені до мінімуму. По-перше, щоб уникнути будь-якого оптичного пошкодження нанокристалічних сусpenзій та стінок кювети, енергія лазерного збудження встановлювалася нижче

20 мкДж. Однак для частоти повторення лазерного випромінювання 1 кГц коливання сигналу, як і раніше, ведуть до спотворень результатів, коли використовується статична комірка. Це питання буде більш детально описано в наступному розділі.

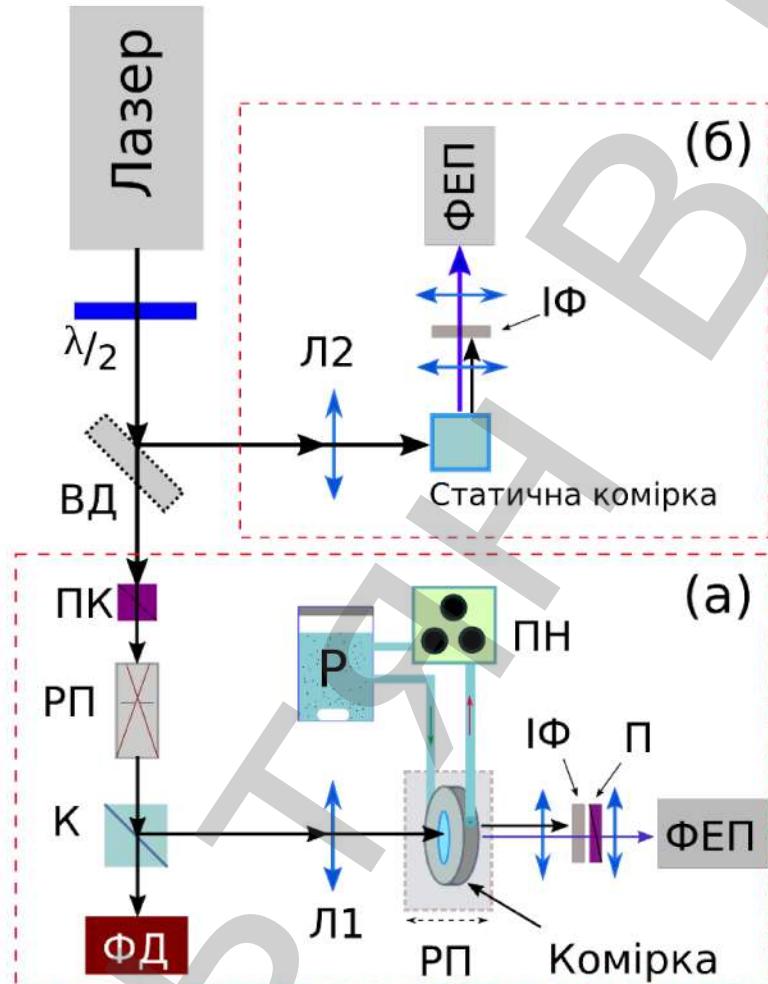


Рис. 2.9. Схема експериментальних установок: (а) для вимірювання ефективності ГТГ за методикою сканування межі розділу СМР@ТГ. (б) детектування сигналі ГДГ та ГТГ в перпендикулярному напрямку за методиками ГРР@ДГ та ГРР@ТГ. К - поділювач пучка; Л1 і Л2 - фокусувальні лінзи; ФД - фотодіод; ФЕП, фотопомножувач; $\lambda/2$ - півхвильова пластина; П - поляризатор; ПК - поляризаційний куб; ІФ - інтерференційні фільтри; РП – трансляційна платформа; РП - розширювач пучка; ВД – відкидне дзеркало; ПН - перистальтичний насос, Р - основний резервуар.

Експериментальна установка для дослідження гіперрелейського розсіювання на довжині хвилі ДГ та ТГ [104], наведена на Рисунку 2.9б. В цій схемі, лазерний промінь фокусується лінзою Л2 (без використання розширювача пу-

чка) у центрі 1 см кварцової квадратної кювети, що містить колоїдну суспензію НЧ. Реєстрація сигналів ДГ та ТГ здійснюється перпендикулярному напрямі до пучка накачки за допомогою фотопомножувача (Hamamatsu H10721-210) з інтерференційними фільтрами (з центром на 532 нм та 355 нм для ДГ та ТГ, відповідно). Півхвильова пластина використовується для повороту вхідної поляризації, інтенсивність збудження становить ~ 8.7 ГВт/см², фокусна відстань лінзи Л2 становить 3 см.

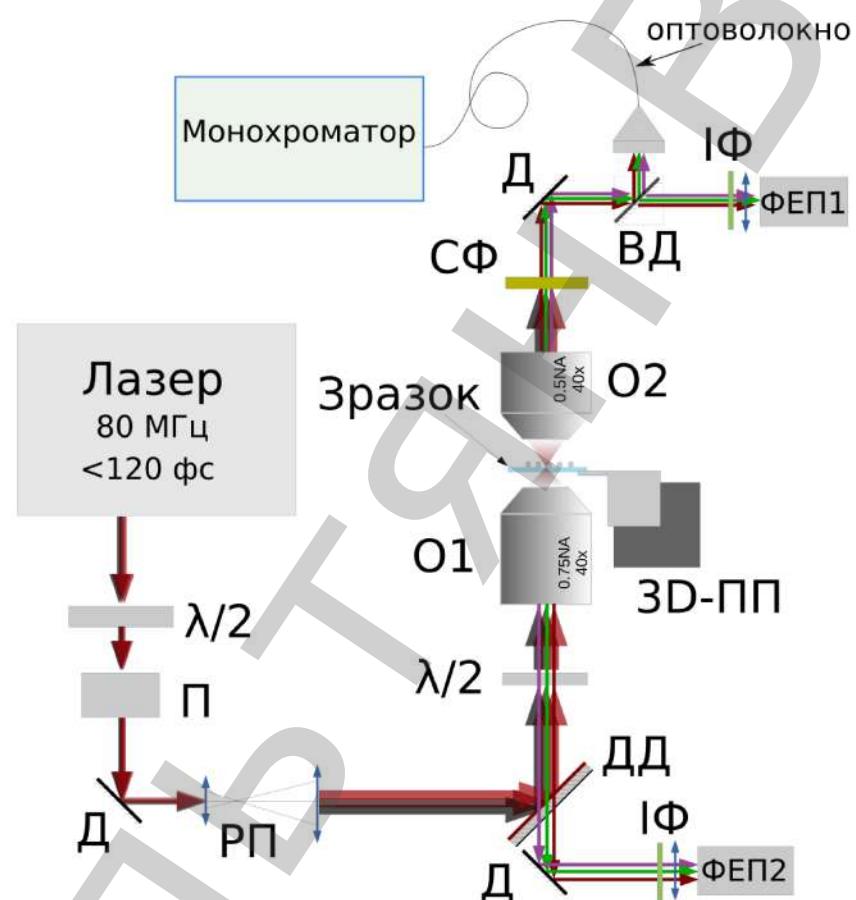


Рис.2.10 Схематичне представлення методики мультифотонної мікроскопії. П – поляризатор, $\lambda/2$ – півхвильова пластина, Д – дзеркала, РП – розширювач пучка, ІФ – інтерференційні фільтри, ДД – дихроїчне дзеркало, ФЕП1,2 – фотопомножувач, О1,2 – об'єктиви, 3D-ПП – трьохосівська п'єзоплатформа (робочий діапазон 100мкм по трьох осях, мінімальний крок 0.4 нм), СФ – смуговий фільтр, ВД – відкидне дзеркало.

2.1.5 Мультифотонна мікроскопія окремих наночастинок ZnO

Методика сканування ТГ на інтерфейсі комірки з колоїдною суспензією є ефективним інструментом, що дозволяє швидко аналізувати нові наноматеріали одразу після етапу їхнього синтезу. Вона є перспективною для характеризації наночастинок з малим розкидом за розміром та дає можливість

оцінити ефективну кубічну сприйнятливість наночастинок, що усереднена по орієнтаціях наночастинок в просторі.

Для дослідження окремих наночастинок потрібно застосовувати більш складні підходи, такі як методика мультифотонної мікроскопії [3], що описана на Рис. 2.10. Вона дає можливість збуджувати окремі наночастинки та читувати сигнали другої, третьої та вищих гармонік, а також сигнали люмінесценції[16**]. За рахунок використання фемтосекундних лазерних імпульсів з високою інтенсивністю $\sim 0.5 \text{ ГВт}/\text{см}^2$, але з малою енергією $\sim 1 \text{ нДж}$ в імпульсі не відбувається руйнування наночастинок та їх переміщення по поверхні скельця, що дає високу відтворюваність результатів.

В цій методиці проводяться вимірювання сигналів гармонік від НЧ, які висаджені з колоїдної суспензії на поверхні кварцового скельця. Лазерне випромінювання фокусується на зразку за допомогою об'єктиву в високою числовою апертурою та збирається рефлексивним об'єктивом, що має малі втрати пропускання в широкому діапазоні довжин хвиль. Сам зразок розташовується на трьохосовій п'єзоплатформі зі зворотнім зв'язком, що має високу роздільну здатність ($\sim 0.4 \text{ нм}$). Для отримання спектрального відгуку, зразок переміщується відносно перетяжки лазерного пучка. Це дає можливість відтворювати растрое зображення зразка, де для кожного пікселя реєструється повний спектр збудження з сигналами гармонік та люмінесценції. Для швидкого сканування великих об'ємів зразка ($100 \times 100 \times 100 \text{ мкм}$) використовуються фотопомножувачі Hamamatsu H10721-210), що реєструють сигнали в прямому та зворотному напрямках до лазерного збудження через інтерференційні фільтри. Прецензійне читування та аналіз даних від ідентифікованих на склі частинок, здійснюється за допомогою монохроматора с ПЗЗ матрицею СФ6.

Пристрій дозволяє проводити прецензійні вимірювання спектрів збудження в спектральному діапазоні накачки 710-1300 нм. Для довготривалих вимірювань, використовується набір алгоритмів оптимізації сканування, що описано на прикладі НЧ ZnO в розділі 3.

2.2 Отримання та загальна характеристика об'єктів дослідження

2.2.1 Наночастинки ZnO з різними розмірами

Дослідження проводились з нанопорошками ZnO з різними середніми розмірами нанокристалів: ZnO1 - 90-200 нм (NanoAmor Inc.), ZnO2 - 40-100 нм (NanoTek, Alfa Aesar) і ZnO3 40 нм (NanoAmor Inc.). Процедура приготування стабільних колоїдних суспензій проводилася в три етапи. На першій стадії нанопорошки розводили розчинником у об'ємі об'ємом 200 мл з початковою концентрацією ~ 1 мг/мл та оброблялись в ультразвуковій ванні приблизно протягом 2 годин. Потім їх лишали для осадження агломератів протягом 2 тижнів при 18° С. Отриманий об'єм зі стабільною концентрацією відділявся з материнського резервуара і поміщався в ультразвукову ванну перед оптичними вимірюваннями.

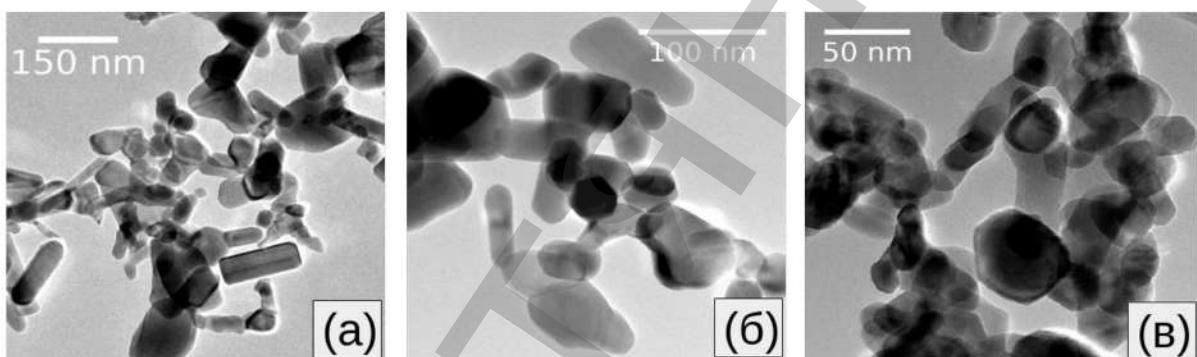


Рис. 2.11. Типові ПЕМ зображення (а) ZnO1, (б) ZnO2, (в) ZnO3 в етанолі.

Такий підхід дозволяє отримати стабільний мінімальний розмір наночастинок (або їх агломератів у випадку нанопорошків з малим розміром нанокристалів). Об'ємні фракції визначались шляхом випаровування об'єму стабільної суспензії та зважування порошку. Контроль розміру НЧ здійснювався через динамічне розсіювання світла (ДРС) за допомогою пристрою Zetasizer Nano ZS перед кожним оптичним вимірюванням. ПЕМ зображення (див. Рис.2.11) нанопорошків показують широкий розкид за розмірами нанокристалів та їх форми.

2.2.2 Синтез та характеристика НЧ ZnO

Для отримання нанорозмірних частинок оксиду цинку [105] було розроблено хімічний метод в рамках парадигми мокрої хімії, який за визначенням

передбачає стабілізацію нанооксидів ZnO аміном в присутності малих кількостей гідролітичного агенту і надлишку здатного до гідролітичної дисоціації ацетату цинку в середовищі абсолютної розчинника. Надлишок ацетату цинку грає роль стабілізуючого агента, обмежує зростання великих наночастинок оксиду. При охолодженні виготовлених розчинів (розчинники ацетонітрил (MeCN), етанол (EtOH), ізопропіловий спирт (i-PrOH)) випала значна кількість білого кристалічного осаду, сам розчин над осадом залишився жовтим, в випадки використання в якості розчинника поліетилен-гліколю при охолодженні не спостерігалося виділення осаду.

Дослідним шляхом показано, що при приготуванні наночастинок оксиду цинку запропонованим методом контролюваного гідролізу, нанорозмірні частинки оксиду найбільш добре визривають при нагріванні вихідного розчину до 60 °C. Останнє супроводжується виникненням люмінесценції при опроміненні розчину LED, довжина хвилі 365 нм.

Слід зазначити, що для розчинів, в яких реєструється люмінесценція, яка притаманна нанооксидам, не спостерігається конус Тіндаля, що свідчить про те, що розмірність утворених гідролітичних наночастинок оксиду менше, ніж розмірність наночастинок в колоїдах – імовірно сферичні малі нанорозмірні частинки з розмірами 2-10 нм.

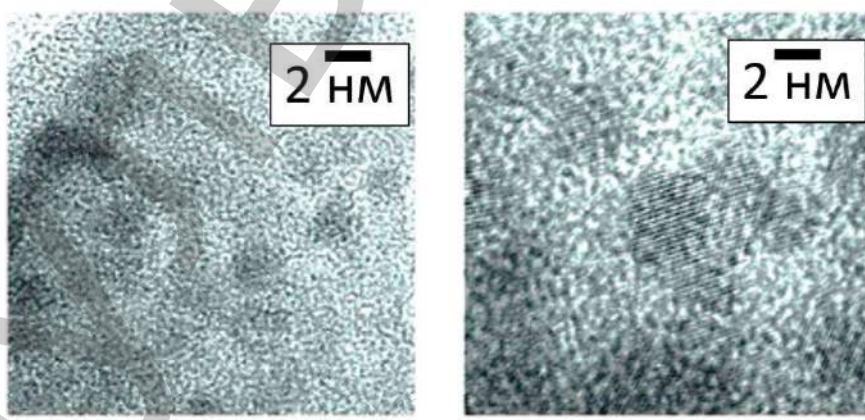


Рис. 2.12. СЕМ зображення осаджених твердих компонентів з розчинів НЧ ZnO.

Під час тривалого зберігання колоїдів (більше доби) в нормальних умовах спостерігалося випадіння білого осаду.

Було проведено дослідження за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Отримані СЕМ зображення наведено на Рис. 2.12. Можна побачити, що розмір НЧ становить ~ 2 нм, як і було показано за допомогою спектроскопії (див. розділ 4).

2.2.3 ZnO з функціоналізованою поверхнею

Для дослідження впливу функціоналізації поверхні нанокристалів ZnO на ефективність генерації оптичних гармонік були створені гібридні наночастинки (див. Рис. 2.13). Для цього поверхню НЧ ZnO (~ 150 нм) функціоналізовали маленькими НЧ ZnO (<10 нм), що отримані шляхом гідролізу з застосуванням диетиланіліну (PhNEt_2), триетиланіліну (Et_3N) та інших сполук. Методика забезпечує створення інтерфейсу між великими та маленькими НЧ. Слід уважити, що маленькі НЧ мають кристалічну структуру через застосування високих тисків та температур в процесі синтезу.

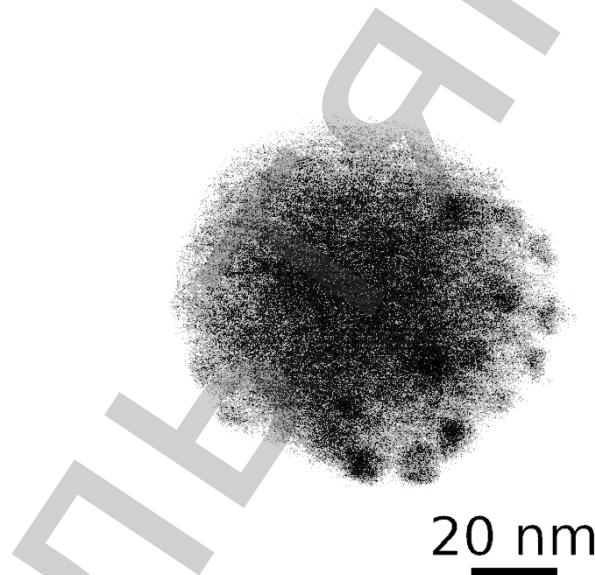


Рис. 2.13. НЧ ZnO з функціоналізованою поверхнею за допомогою маленьких НЧ ZnO (<10 нм)

2.2.4 Монокристали ZnO з різною концентрацією дефектів

В роботах [106, 107] вивчались так звані «зелені» монокристали ZnO з високим вмістом власних дефектів. Серед цих кристалів ZnO, було обрано два зразки, позначені як ZnO-II і ZnO-III. Їх нейtronно-дифракційні структури (НД) були індексовані на основі примітивної гексагональної комірки у просторовій групі з високою симетрією $P6_3mc$. Проте обидві моделі демонструють

додаткові дифракційні піки, що вказує на те, що ці кристали мають упорядковані атоми. Присутність таких піків виявлялася також за допомогою рентгенівської дифракції, взятої з мікрофрагментів і порошкових монокристалів [106]. Загалом, ці піки містять інформацію про зниження симетрії кристала. Кристали мають подібні структури, отримані за даними НД, а саме: обидва мають вакансії цинку і кисню на однакових позиціях. Отримані результати для монокристалів з близькою стехіометрією та подібністю структурних ознак є основою для майбутніх досліджень впливу типів вакансій та їх змісту на різні види оптичного відгуку, включаючи НЛО.

Згідно з [107], індексація додаткових піків може бути проведена в нижній групі симетрії Лауе $P\bar{3}$. Виходячи з співіснування двох фаз, в НД-аналізі виявлено вміст низькосиметричної фази 15.45% і 16.12% у кристалах ZnO-II і ZnO-III відповідно. На підставі цього уточнення було запропоновано формування «об'ємного дефекту» [107]. З кристалографічної точки зору походження формування "об'ємного дефекту" в кристалічній структурі вюрциту може бути впорядкуванням вакансій і міжвузловими атомами. Це упорядкування може включати подвійно заряджений цинк V_{Zn} і вакансії нейтрального кисню V_O , але в міжвузеллі повинні бути лише атоми цинку Zn_i .

На цьому фону доцільно розглянути сучасне бачення росту кристалів і генезу дефектів. Дослідження росту кристалів надтонкого ZnO показало, що сусідні вакансії V_{Zn} і V_O можуть з'являтися одночасно [108]. Вони залишаються в безпосередній близькості один від одного на стадії росту. Окремі пари $V_{Zn} - V_O$ можуть агломеруватися в дефектоподібний $(V_{Zn})_m - (V_O)_n$ ($m \approx n$) комплекс під час відпалу при помірних температурах [109] з утворенням нанорозмірних пустот [110, 111]. Коалесценція двох відкритих об'ємних дефектів з аналогічними розмірами зменшує енергію системи. Відкрите збільшення обсягу забезпечує пустоти, що демонструють високу стабільність навіть при температурах вище 300° С [112, 113]. Наявність дефектоподібного $(V_{Zn})_m - (V_O)_n$ -комплексу, навіть для малих значень $m = 1$ і $n = 1, 2$, може викликати локальну релаксацію решітки [114] з утворенням Zn_i . Експериментально показано для

опроміненого ZnO, що витіснені атоми Zn ($<0.1 \text{ \AA}$) можуть бути джерелом Zn_i [115]. Їх поява викликає різке падіння опору на сім порядків.

Що стосується досліджуваних кристалів, то склад кристалів ZnO-II та ZnO-III близький, що випливає з проведеного НД-аналізу [107]. Зазначена структурна формула кристала ZnO-II записується у вигляді: $[(\text{Zn}(1)_{0.438} \square 0.062)(\text{Zn}(2)_{0.500})][(\text{O}(1)_{0.500})(\text{O}(2)_{0.440} \square 0.060)]$. Аналогічний вираз для кристала ZnO-III: $[(\text{Zn}(1)_{0.452} \square 0.048)(\text{Zn}(2)_{0.500})][(\text{O}(1)_{0.500})(\text{O}(2)_{0.449} \square 0.051)]$. В обох кристалічних структурах вакансії цинку і кисню знаходяться в положеннях Zn(1) і O(2). Показано, що кристал ZnO-II має найвищий вміст всіх вакансій цинку і кисню. Як показано в [107], уточнені композиції корелюють з міжатомними відстанями. Для обох кристалів концентрація вакансій кисню знаходиться в негативній кореляції з довжиною зв'язку Zn–O(2). Значний дефіцит таких зв'язків, 1.970 \AA (ZnO-II) проти 1.982 \AA (ZnO-III), був виявлений при збільшенні кількості вакансій кисню. Це вказує на зростання вкладу віртуальних переходів у посилення рефрактивного НЛО відгуку ZnO-II в діапазоні прозорості [116].

Отримано більш високу ефективність рефрактивних і абсорбційних НЛО відгуків у кристалі ZnO-II проти ZnO-III при лазерному збудження на 532 nm , що корелює з даними НД з [107]. Це явище демонструє істотний вплив вмісту власних дефектів на прояв ефектів самовпливу лазерного пучка в кристалах ZnO. Для того, щоб зрозуміти НЛО цих кристалів та використати його для пояснення відгуку окремих НЧ ZnO, було досліджено ФЛ спектри в діапазоні збудження $2.2\text{--}5.6 \text{ eV}$. Також було виміряно кутовий розподіл пружного оптичного розсіювання для перевірки гіпотези впливу делокалізованих носіїв на самодефокусування при CW збудженні.

У роботі співставлені результати досліджень за різними оптичними методиками, такими як:

- FTIR та спектроскопія УФ, видимого та близького ІЧ діапазонів;
- аналіз ФЛ зі збудженням в діапазоні $5.6\text{--}2.3 \text{ eV}$;
- аналіз перерізу оптичної індикаториси розсіяння на 2.33 eV (532 nm);

- самовплив пікосекундних лазерних імпульсів та неперервного лазерного випромінювання на 2.33 еВ.

2.2.5 Композитні матеріали на основі монокристалів KDP

Монокристали дигідрофосфату калію (KH_2PO_4 , KDP) широко використовуються завдяки їх нелінійно-оптичним та електрооптичним властивостям. Надзвичайно висока структурна та оптична досконалість кристалів дає можливість виготовляти широкоапертурні помножувачі частоти лазерного випромінювання та комірки Покельса для потужних лазерних установок [51, 117].

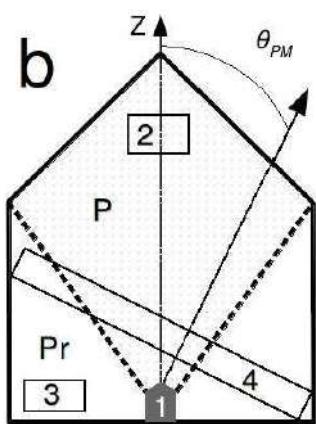


Рис.2.14. Схематичне представлення кристалів KDP з пірамідалальним (P) та призматичним (Pr) секторами росту, θ_{PM} – кут синхронізму. 1 – зародковий кристал, 2,3 – зразки Z-зрізів з P та Pr секторів росту, 4 – типовий зразок з максимальною апертурою.

об'єктів для нових елементів обробки даних, нелінійного та активного лазерного середовища.

В роботі досліджуються кристали KDP та композити на їх основі, що вирощені в інституті монокристалів НАН України.

Монокристали KDP з інкорпорованими НЧ TiO_2 .

Чисті кристали KDP і KDP: TiO_2 з інкорпорованими НЧ TiO_2 (10^{-5} – 10^{-3} мас.%) вирощували методом зниження температури в кристалізаторі [70]. Ос-

Зазвичай, для створення широкоапертурних елементів на основі KDP, зріз кристалу максимізується (див. 4 на Рис 1.1). В результаті до фінального продукту входять частини з різних ростових граней. В роботах [62, 70] було показано, що такий підхід є деструктивним, адже властивості кожної з граней відрізняються.

Оскільки кристали групи KDP містять розвинену мережу водневих зв'язків, вони можуть ефективно захоплювати домішкові центри різної природи. Це сприяє їх застосуванню як моделі

таточний розмір вирощених кристалів становив 60x60x70 мм, середня швидкість росту $\sim 3\text{мм}\cdot\text{день}^{-1}$ в обох напрямках [001] і [100]. Не виявлено впливу концентрації TiO_2 на pH розчину, температуру насичення та морфологію кристалів. Більш детальну інформацію про вирощування кристалів та їх характеристизацію описано в [62, 70]. Експериментальні зразки вирізали з різного ростового сектора у вигляді тонких пластин $10 \times 10 \times 0.8 \text{ мм}^3$ (див. Рис. 1.1), перпендикулярних оптичній осі (Z-зрізи). Позначення зразків, їх концентрація НЧ у розчині росту та концентрація НЧ у вирощених кристалах представлена в таблиці 2.3. Можна бачити, що НЧ переважно захоплюються піраміdalним (P) сектором росту, що пояснюється різним поверхневим зарядом різних секторів зростання [118]. Також НЧ формують шарувату структуру в кристалі (див. Рис. 2.15). Спектри пропускання представлені на Рис. 2.16а.

Таблиця 2.3. Концентрація наночастинок TiO_2 в ростовому розчині та концентрація нанокристалів TiO_2 в монокристалі KDP: TiO_2

Зразок	Конц. TiO_2 , мас. %	Конц. НЧ, 10^{10} см^{-3}
P	-	-
P5	10^{-5}	3.2
P4	10^{-4}	33
Pr	-	-
Pr5	10^{-5}	1.6
Pr4	10^{-4}	16
Pr3	10^{-3}	160

стала KDP. Для «тонких» ($\sim 0.8 \text{ мм}$) зразків не було показано суттєвої зміни квадратичного нелінійного коефіцієнта, обумовленого включенням НЧ, що також не змінювалося з концентрацією НЧ [119]. Отримане зниження ефективності ГДГ приблизно в 2 рази для кристала Pr4 в порівнянні з чистим Pr було пояснено резонансним поглинанням енергії довжини хвилі ДГ та двофотонним поглинанням накачки за рахунок НЧ TiO_2 . Досліджені «тонкі» зразки не

раніше вже було проведено дослідження «товстих» ($\sim 1 \text{ см}$) кристалів KDP: TiO_2 в умовах синхронізму при збудженні пікосекундними лазерними імпульсами на 1064 нм. Було продемонстровано [76] близько 70% підвищення ефективності ГДГ. Ефект пояснювався внутрішнім ефектом самофокусування в нанокомпозитів, що утворюється гіганським кубічним НЛО відгуком нанокристалів анатазу, вбудованими в матрицю, та його впливу на протонну підсистему кри-

мають суттєвого впливу на високого впливу на НЛО відгук вищих порядків та ефективність ГДГ.

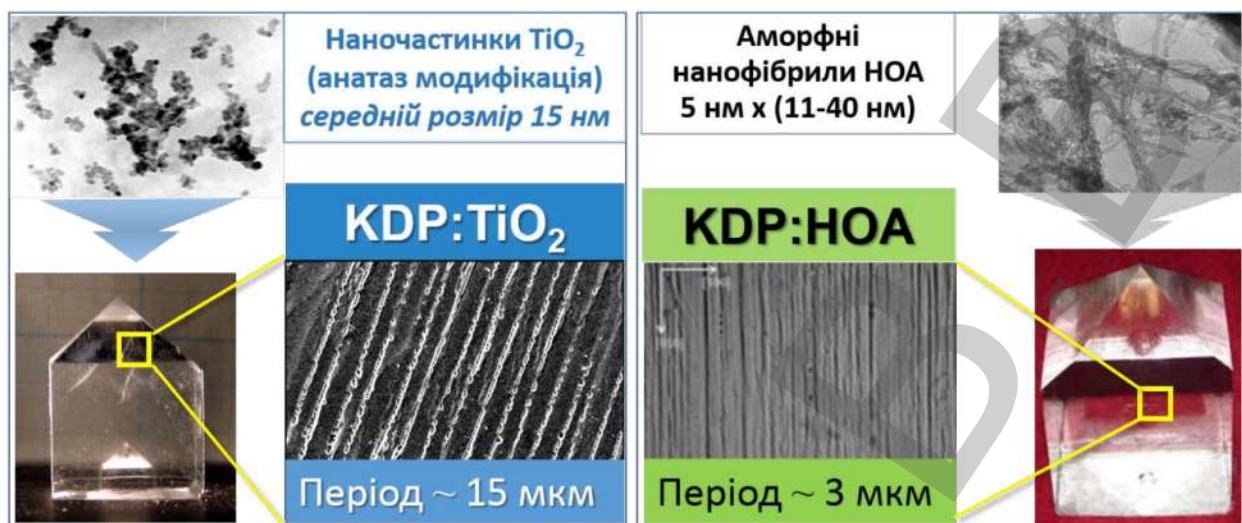


Рис. 2.15 Шарувата структура в композитах на основі матриці KDP з інкорпорованими НЧ TiO_2 та нанофібралами НОА.

Монокристали KDP з інкорпорованими нанофібралами НОА.

Номінально чисті кристали KDP і кристали KDP:HOA з різними концентраціями нанофібр (НФ) НОА вирощували з водних розчинів методом зниження температури на точкових зародках з розмірами $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$. Як сировину, ми використовували солі дигідрофосфату калію з домішками (Fe, Cr, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pb) менше 10^{-5} мас.%, Al $\leq 10^{-4}$ мас.%. НФ НОА готували окисненням алюмінію у вологій атмосфері через ртутну плівку при кімнатній температурі [121]. Отриманий матеріал складався з аморфних НФ діаметром $\sim 5 \text{ nm}$ і довжиною $\sim 150 \text{ nm}$ з високою (~99%) пористістю і низькою густинною (0.02–0.04 g/cm^3) [121]. Концентрація НФ НОА варіювала від 10^{-5} до 10^{-3} мас.%

Таблиця 2.4. Концентрація НФ НОА в ростовому розчині та концентрація НФ в монокристалі KDP:HOA

Зразок	Конц. НФ у розч., мас.%	Конц. Al у крист. · 10^{-4} мас. % [120]
P	-	1
P5	10^{-5}	2
P4	10^{-4}	2
P3	10^{-3}	2
Pr	-	10
Pr5	10^{-5}	15
Pr4	10^{-4}	30
Pr3	10^{-3}	100

Аморфні нанофібрили НОА
5 nm x (11-40 nm)

KDP:HOA

Період ~ 3 мкм

у розчині для росту. Процес росту кристалів KDP:HOA детально описаний у роботі [120].

Для експериментів використовувались оптично відполіровані Z-зрізи пластиини $5 \times 5 \times 0.7$ мм³ з пірамідних (P) і призматичних (Pr) секторів росту. Для нормального падіння пучка вздовж кристалічної Z-осі пластиини мають ізотропний лінійний оптичний відгук. Позначення зразків, їх концентрація НФ у розчині росту та концентрація НФ у вирощених кристалах представлена в Таблиці 2.4.

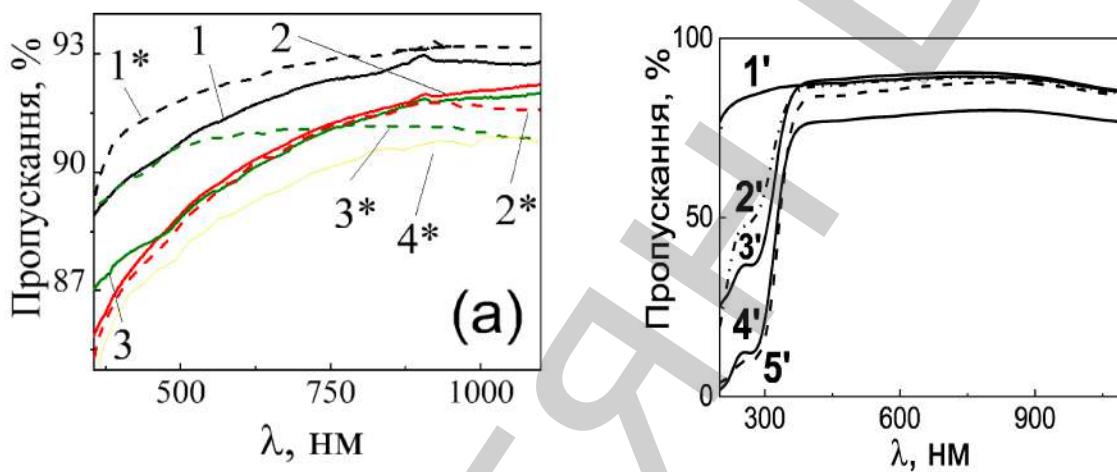


Рис. 2.16. а) Спектри пропускання зразків KDP:TiO₂, вирізаних з пірамідального та призматичного секторів росту кристала. 1/1* – Pr/P; 2/2* – Pr5/P5; 3/3* – Pr4/P4; 4* – Pr3 [122]. б) Спектри пропускання зразків KDP:HOA: 1 - P, 2 - Pr, 3 - Pr5, 4 - Pr4, 5 - Pr3.

Смуга поглинання з положенням піку при $\lambda = 270$ нм спостерігалася для зразків, вирізаних з секторів росту Pr. Коефіцієнт пропускання в УФ-діапазоні при $\lambda \leq 350$ нм різко зменшується (Рис. 2.16б) з підвищенням концентрації Al³⁺ (Табл. 2.4). Це означає, що смуга поглинання в призматичних секторах зростання {1 0 0} може бути викликана включенням HOA в кристал KDP.

Ефект супроводжується червоним зсувом краю фундаментального поглинання. Для довгих хвиль 350–1100 нм зростання концентрації НФ в кристалах Pr призводить до зменшення пропускання з ~ 89% (Pr і Pr5) до ~ 85% (Pr4) і 78% (Pr3). Таку тенденцію можна пояснити проявом екстинкції розсіювання

внаслідок стандартної процедури вимірювання в кюветному блоці спектрометра. Ефект поглинання фракції НФ НОА через їх власні переходи у видимому діапазоні [123] може забезпечити незначний внесок у зменшення пропускання.

Порівняння спектральних властивостей KDP:HOA і KDP: TiO₂ [124] демонструє кореляцію рівня включення оксидів металів зі зменшенням пропускання композитних монокристалів. А саме, для KDP:TiO₂ Pr і кристалів KDP:HOA P, домішка НЧ / НФ у розчині не впливає суттєво на пропускання. Водночас для KDP:TiO₂ P і кристалів KDP:HOA Pr ефективне зменшення пропускання можна пояснити втратами на розсіювання.

Монокристали KDP з введеними молекулами L-аргініну. Монокристали дигідрофосфату калію, що доповані амінокислотою L-аргінін (L-arg), були вирощені з водних розчинів на точковій затравці, методом зниження температури [125]. Входження молекул L-arg (1.4 мас.% в материнському розчині та 0.1 мас.% в кристалі) в кристал було підтверджено за допомогою нінгідринової реакції[125]. Чисті та доповані L-arg кристали KDP охарактеризовані методом рентгенодифрактометрії, показано, що структурна досконалість допованих кристалів відповідає чистому KDP[125]. Встановлено, що входження молекул L-arg призводить до утворення додаткових водневих зв'язків в решітці і зникнення протонних вакансій пов'язаних з присутністю аліовалентних домішок.

Оскільки в кристалах існують різні домішкові дефекти, то молекули L-arg в залежності від виду дефекту орієнтуються в решітці різним чином, зменшуючи анізотропію. Входження молекул L-arg в кристалічну матрицю призводить до збільшення на порядок ефективності рефрактивного нелінійно-оптичного відгуку і зміни його знаку, самодефокусування лазерного випромінювання, що спостерігається для чистого KDP, змінюється на самофокусування. Аналогічне збільшення ефективності нелінійно-оптичного відгуку спостерігається в кристалах KDP з інкорпорованими наночастинками TiO₂. Це явище може забезпечити підвищення ефективності генерації оптичних гармонік за

рахунок локалізації лазерного випромінювання і поліпшення реалізації умов фазового синхронізму.

Висновки до другого розділу

1. Розроблено експериментальний прототип автоматизованого пристроя для аналізу перерізу оптичного розсіювання при неперервному лазерному збудженні в видимому та інфрачервоному діапазоні. Завдяки високому динамічному діапазону реєстрації сигналів, який становить 8 порядків, пристрій було апробовано на широкому класі об'єктів: сильнопоглинаючих карбонових матеріалах та наноструктурованому «чорному» кремнію, наночастинках та їх колоїдних розчинах, на кристалах та оптичних кераміках для лазерної техніки. Основними перевагами розробленого пристрою реєстрації кутового розподілу розсіянного випромінювання є:

- (i) автоматизований процес вимірювання перерізу індикатори пружного оптичного розсіяння у видимому та близькому ІЧ діапазонах;
- (ii) широкий динамічний діапазон реєстрації кутового розподілу розсіянного випромінювання, який становить 8(6) порядків у видимому(ІЧ) діапазонах завдяки використанню сучасних детекторів, набору нейтральних фільтрів та синхронному детектуванню сигналу розсіювання;
- (iii) вимірювання сигналів у передню ($|\theta| < 90^\circ$) та задню ($90^\circ < |\theta| \leq 180^\circ$) півсфери, а також точне відбиття та малокутове розсіювання назад, з високою кутовою роздільною здатністю – до 3 кутових хвилин при реєстрації детектором, та до 6 кутових секунд при реєстрації ПЗЗ;
- (iv) можливість реконструкції панорам розсіювання з високою кутовою роздільною здатністю для дослідження зразків зі складним профілем сигналу розсіювання.

2. Впроваджено методику 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. Основними перевагами цієї методики в порівнянні з відомою методикою вимірювання гіперрелейського розсіювання в перпендикулярному напрямі до вісі пучка накачки є:

- (i) досягнена більш висока чутливість за нижчих інтенсивностей збудження;
- (ii) робастний метод калібрування відгуку колоїду наночастинок за допомогою відгуку кварцового скла;
- (iii) контроль відтворюваність результатів через розрахунок кубічної сприйнятливості розчинника до і після вимірювання.

МУЛЬТИАН

РОЗДІЛ 3. Нелінійно-оптичний відгук гармонічних наночастинок ZnO

Гармонічні наночастинки добре зарекомендували себе для задач мікроскопічних біологічних досліджень. Перші успішні результати були продемонстровані для великих наночастинок >150 нм, що ефективно генерують сигнали другої гармоніки. Для більш точного ідентифікування наночастинок по відгуку, зараз починають використовувати також сигнали третьої, четвертої та вищих гармонік. Наступним кроком є оптимізація розмірів НЧ, підвищення ефективності генерації другої, третьої та вищих гармонік та функціоналізації поверхні. Для дослідження цих нових матеріалів, потрібно розробити серію методик, що дадуть можливість швидко характеризувати властивості створених НЧ без їхнього руйнування та потреби в великих об'ємах тестового матеріалу. В цьому розділі описано методику сканування інтерфейсів, що використовується для аналізу ефективності генерації третьої гармоніки від колоїдних суспензій наночастинок, та методику мультифотонної мікроскопії для дослідження відгуку від окремих НЧ.

3.1. Дослідження гіперрелейського розсіювання на довжині хвилі другої та третьої оптичних гармонік в колоїдних суспензіях гармонічних наночастинок

Орієнтаційно-усереднена сприйнятливість $\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle$ в вимірюваннях ГРР оцінюється за двостадійною процедурою [104]. Спочатку проводяться вимірювання з еталонними молекулами пара-нітроаніліну (pNA), розчиненими в метанолі, для калібрування відгуку експериментальної установки на ДГ. Для суспензії, де N - концентрація нанокристалів, V - середній розмір НЧ та I_ω - інтенсивність збудження, розсіяний сигнал ДГ може бути виражений як:

$$I_{2\omega} = \frac{1}{4} G_{2\omega} \lambda_{2\omega}^{-4} N T_{2\omega} \langle (\chi_{NPs}^{(2)})^2 \rangle V^2 I_\omega^2. \quad (3.1)$$

В цьому виразі $G_{2\omega}$ описує експериментальну ефективність реєстрації сигналу та фундаментальні константи, $\langle (\chi^{(2)})^2 \rangle$ – квадрат ефективної сприй-

нятливості другого порядку нанокристалів, що усереднена за всіма орієнтаціями [126], а $T_{2\omega}$ - коефіцієнт зменшення поля, який описує внутрішнє макроскопічне поле в межах об'єму нанокристалів [127].

Враховуючи квазісферичність НЧ, $T_{2\omega} = (t_{\omega}^2 t_{2\omega})^2$ з $t_{\omega_i} = 3n_{sol}^2(\omega_i)/(2n_{sol}^2(\omega_i) + n_{NPs}^2(\omega_i))$ де $n_{sol}(\omega_i)$ та $n_{NPs}(\omega_i)$ відповідають усередненим показникам заломлення розчинника та НЧ на ω_i відповідно. Analogічний формалізм використовується для сигналу ТГ, що розсіюється в перпендикулярному напрямку:

$$I_{3\omega} = \frac{1}{16} G_{3\omega} \lambda_{3\omega}^{-4} N T_{3\omega} \langle (\chi_{NPs}^{(3)})^2 \rangle V^2 I_{\omega}^3, \quad (3.2)$$

де коефіцієнт 1/16 відповідає моделі, що описана в роботі [101]. $T_{3\omega}$ тут відповідно визначається як $(t_{\omega}^3 t_{3\omega})^2$.

Співвідношення між двома розсіяними гармонічними сигналами може бути використане для оцінки $\langle (\chi_{NPs}^{(3)})^2 \rangle$. Зазначимо, що більш елегантний і прямолінійний підхід, який використовує внутрішній еталонний стандарт, був недавно опублікований ван Стетергемом та ін. для оцінки другої гіперполяризації молекул розчинника [128]. Вона не була реалізована тут, бо потребує більш високої інтенсивності збудження та високочутливого обладнання для реєстрації сигналів.

Орієнтаційно-усереднена сприйнятливість другого порядку $\langle (\chi_{NPs}^{(2)})^2 \rangle^{1/2} = \langle \chi_{NPs}^{(2)} \rangle$ спочатку виводиться з порівняння відгуку частинок pNA. Зауважимо, що для поля вертикально поляризованого променю накачки та без аналізатора на шляху реєстрування сигналів $\langle (\chi_{NPs}^{(2)})^2 \rangle = \langle (\chi_{XXX}^{(2)})^2 \rangle + \langle (\chi_{ZXX}^{(2)})^2 \rangle$. Для кожного зразка ZnO експериментально виміряні значення $\langle \chi_{NPs}^{(2)} \rangle = 2 \langle d_{NPs}^{(2)} \rangle$, показані в таблиці 3.1. Співвідношення ДГ / ТГ потім було отримано з коефіцієнта нахилу кожного гармонічного сигналу і становить 1.6

для зразка ZnO1 при інтенсивності збудження ~ 9 ГВт/см². Сприйнятності третього порядку $\langle (\chi_{NPs}^{(3)})^2 \rangle^{1/2} = \langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle$ також включені в таблицю 3.1 для порівняння з вимірами ГТГ від межі розділу двох середовищ.

3.2 Характеризація ефективності генерації третьої гармоніки колоїдних сусpenзій гармонічних наночастинок

Добре відомою методикою що використовується, для дослідження ефективності генерації другої гармоніки від гармонічних наночастинок, є методика вимірювання гіперрелейського розсіювання (див. Розділ 2.1) в колоїдних сусpenзіях. Цей простий експериментальний підхід дозволяє оцінити квадратичну НЛО сприйнятливість НЧ за допомогою порівняння відгуку від колоїдної сусpenзії з відгуком від добре відомих молекул pNA. У випадку третьої гармоніки цей підхід потребує охарактеризованого матеріалу для порівняння відгуків та більших інтенсивностей збудження. У випадку наносекундних імпульсів цей параметр є критичний через прояв закипання розчинника та вигорання частинок. В роботі [129] показано, що для вирішення цієї проблеми можна скористатись підходом, що складається з двох кроків вимірювання та дає можливість оцінювати кубічну сприйнятливість частинок. Цей метод дає можливість оцінити характеристики НЧ на третій гармоніці, але багатокровість вимірювань, потреба в визначенні додаткових параметрів оптичної системи й розміру частинок знижує його точність та чутливість.

На противагу методиці гіперрелейського розсіювання, для аналізу ефективності генерації третьої гармоніки в колоїдних сусpenзіях було використано методику дослідження ефективності генерації третьої гармоніки за допомогою сканування межі розділу (СМР@ТГ) двох середовищ [130]. Представлена методика дає можливість оцінити ефективну кубічну НЛО сприйнятливість колоїдної сусpenзії $\chi_{col}^{(3)}$ з різною концентрацією наночастинок, що дозволяє оцінити просторово-усереднену сприйнятливість наночастинок $\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle$ та розчиннику $\chi_s^{(3)}$. В цьому випадку оцінена сприйнятливість розчинника, яка добре відома з літератури, дозволяє контролювати якість кожного вимірювання.

3.2.1 Недоліки статичної системи

Перші вимірювання проводились з статичними кюветами (див Рис3.1а) з товщиною стінок 1мм та оптичним шляхом 3 та 10мм. Оптимальна енергія лазерних імпульсів, за якої не відбувалося руйнування стінок кювети, не спостерігалось закипання розчинника чи генерація сигналів з вищим порядком нелінійності, становила менше 20 мкДж.

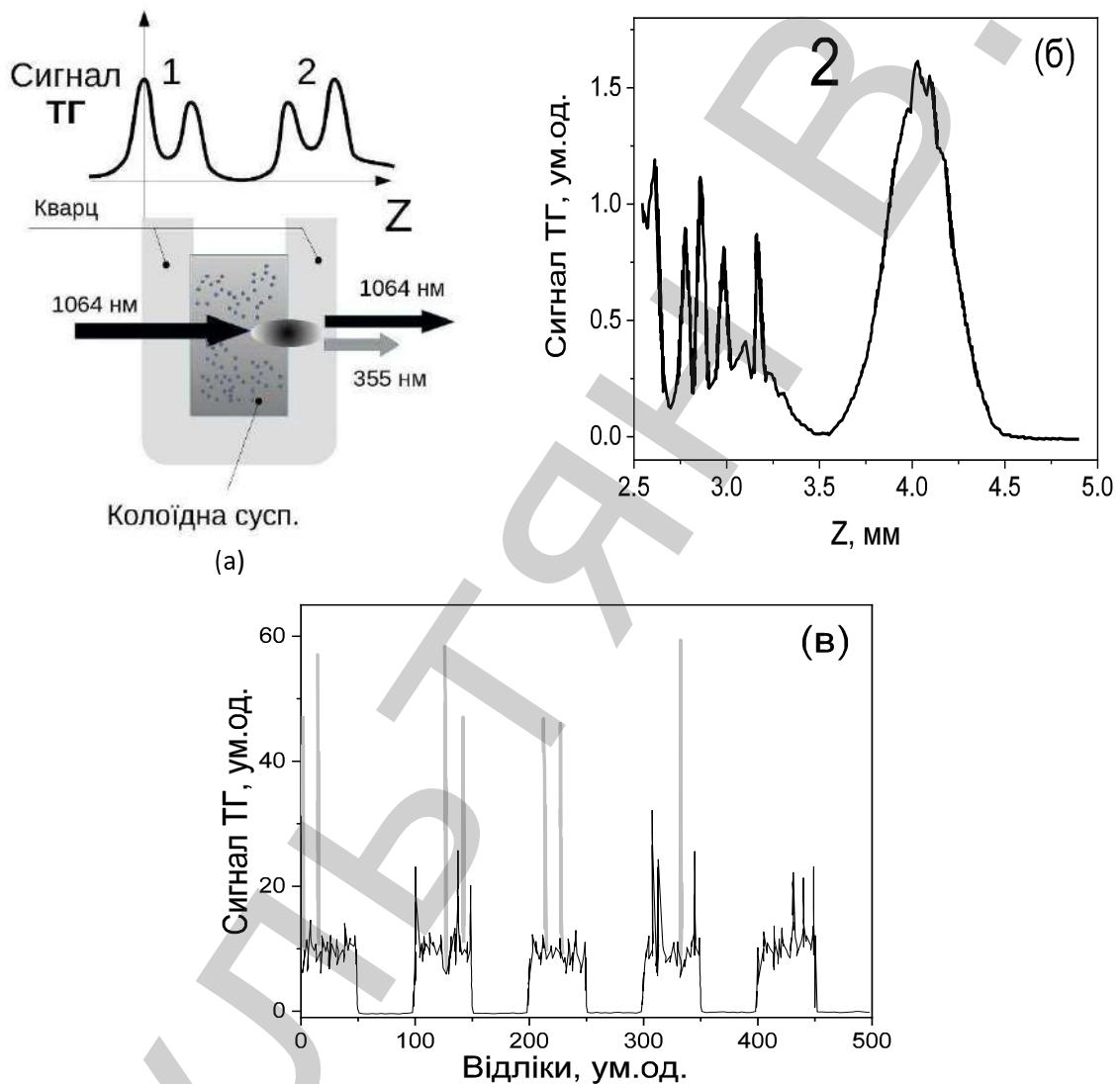


Рис 3.1 Сканування статичної кювети зі колоїдною сусpenзією наночастинок. а) схематичне представлення кювети та відгуку на інтерфейсах колоїд/кварц та кварц/повітря. б) сигнал третьої гармоніки при скануванні з довгим часом усереднення (> 2 с). в) викиди сигналу, що відповідають змінній кількості НЧ в перетяжці та великим агломератам.

Для імпульсного режиму збудження можна оцінити зміну температури області перетяжки від одного імпульсу [131], що становить $T_{\text{peak}} \approx 0.12\text{K}$ з часом релаксації отриманого тепла $\tau_T \approx 0.06\text{s}$. При великих частотах

повторення імпульсів, область, яка досліжується, нагрівається, що стимулює термогідродинамічний рух НЧ через область перетяжки та реєструється як випадкові викиди сигналу (див. Рис. 3.1 б, в).

Для маленького об'єму перетяжки (з використанням короткофокусної лінзи), коли кількість частинок не перевищує кілька сотень, цей ефект тільки підсилюється. Таким чином, при наносекундному лазерному збудженні вимірювання з статичною коміркою дають не відтворювані результати, що залежать від загального часу вимірювання (див. Рис 3.1 б,в).

3.2.2 Вимірювання з системою циркуляції колоїдної сусpenзїї

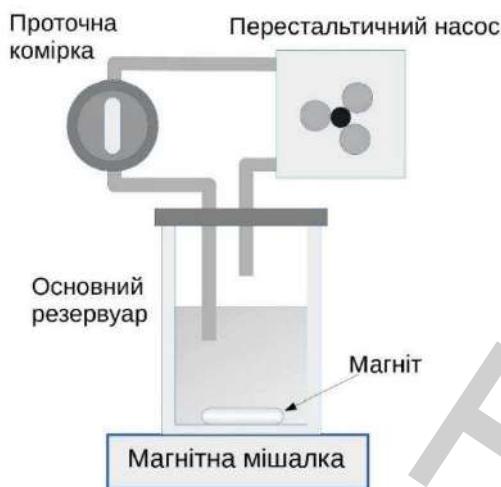


Рис 3.2 Схема системи циркуляції колоїдної сусpenзїї.

Для стабілізації концентрації, колоїд постійно перемішується. Це дозволяє мінімізувати агломерацію частинок з часом.

Система циркуляції зі швидкістю прокачки ~60 мл/хв дає можливість оновлювати об'єм перетяжки практично для кожного наступного імпульсу, при частоті повторення імпульсів 1 кГц. В результаті, відгук сусpenзїї практично не залежить від часу (див. Рис.3.4) і відтворюється при повторному скануванні.

На Рисунку 3.3 представлено залежність інтенсивності генерації ТГ на інтерфейсі колоїд/скло від інтенсивності збудження для чистого етанолу та НЧ ZnO в етанолі. Показано, що залежність інтенсивності генерації ТГ на

Для усунення проблем, що пов'язані з впливом тепла та однорідності колоїдної сусpenзїї, було розроблено комірку з системою циркуляції колоїду. В цій системі (Рис. 3.2) через комірку, що складається з кварцових оптичних стекол з товщиною 5 мм (оптичний шлях 2 мм), за допомогою перистальтичного насоса прокачується колоїдна сусpenзія з основного резервуара з об'ємом 50мл.

інтерфейсі має кубічну залежність $I_{3\omega} \sim (I_\omega)^3$ в діапазоні до ~ 1 ГВт/см², який обрано для вимірювань. На вищих інтенсивностях збудження спостерігаються прояви нелінійностей вищого порядку, які є складнішими для аналізу та інтерпретації. Для підвищення точності вимірювань, сканування проводилось на трьох різних інтенсивностях для певної концентрації НЧ: 0.3, 0.6 та 1 ГВт/см².

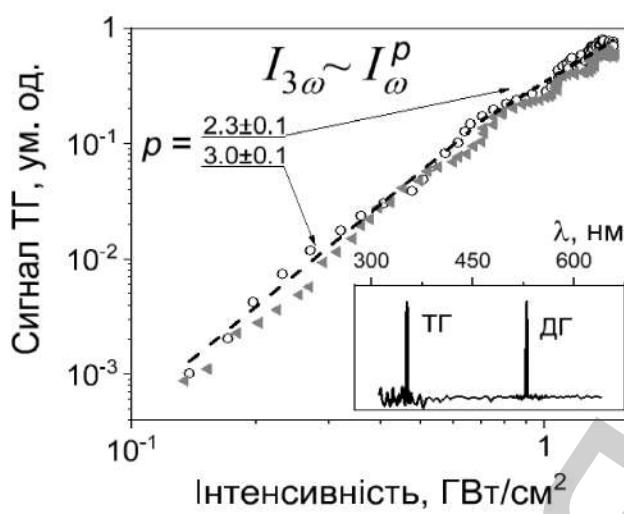


Рис. 3.3. Інтенсивність ГТГ на інтерфейсі колоїд/скло від пікової інтенсивності лазерного випромінювання на довжині хвилі 1064 нм. (◀) – чистий етанол, (○) – колоїдна суспензія з НЧ ZnO. На вставці представлена спектр збудження на довжині хвилі 1064 нм для інтерфейсу колоїд/скло.

Приклад сигналу ТГ, що отриманий при скануванні протічної комірки з колоїдною суспензією НЧ представлено на Рисунку 3.4а. На графіку чітко видно чотири піки ТГ на інтерфейсах повітря/скло, скло/колоїд, колоїд/скло та скло/повітря. Також, окрім сигналів від інтерфейсів, спостерігається прояв гіперрелейського розсіювання на третьій гармоніці від об'єму колоїдної суспензії.

Для апроксимації

отриманого сигналу $I(z)$, використовується наступна формула:

$$I(z) = A_0 + P_1(z) + P_2(z) + S(z) + P_3(z) + P_4(z), \quad (3.3)$$

де A_0 – фоновий сигнал, $P_i(z) = A_i PV(z)$ – функція псевдо-Войт [132], що добре описує реальні піки сигналу ТГ на i -му інтерфейсі. Амплітуди A_i використовуються для оцінки кубічної сприйнятливості. Ширина піку (FWHM) дозволяє оцінити значення ефективного конфокального параметру на кожному з інтерфейсів.

Для опису розсіювання від об'єму комірки використовується наступна формула:

$$S(z) = S_0 \left[1 - \left(1 + \exp \left(\frac{z-\mu_1}{\sigma_1} \right) \right)^{-1} - \left(1 + \exp \left(-\frac{z-\mu_2}{\sigma_2} \right) \right)^{-1} \right], \quad (3.4)$$

де $\mu_2 - \mu_1$ – ширина плато, σ_i – ширина плато, S_0 – амплітуда сигналу розсіювання. Слід зазначити, що визначення точної значення параметрів, які входять до $S(z)$, є дуже непростою задачею, адже в області інтерфейсу плато $S(z)$ накладається на пік сигналу від інтерфейсу $P_i(z)$.

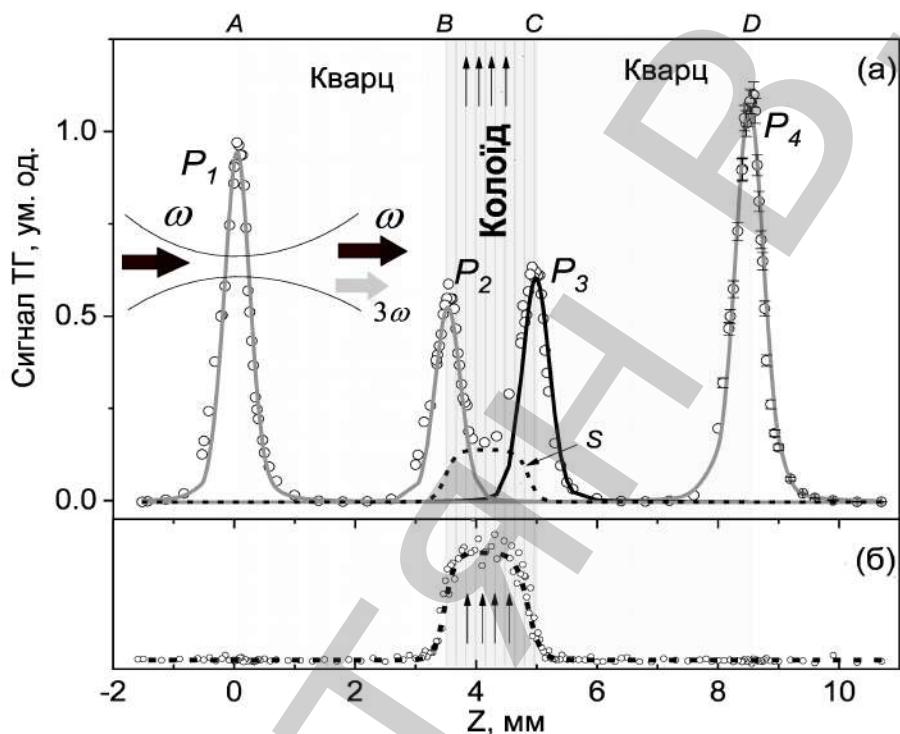


Рис 3.4. (а) Схематичне представлення протічної комірки та апроксимація сигналу ТГ для колоїдної сусpenзії НЧ ‘ZnO1’ з концентрацією 1.4×10^{-2} мг/мл в етанолі. (●) – експериментальні дані сигналу ТГ; P_1 , P_2 , P_3 , та P_4 – піки сигналу ТГ від інтерфейсів A , B , C , D відповідно. S – плато сигналу розсіювання від об’єму колоїдної сусpenзії. Типові похибки для 300 лазерних імпульсів представлена для піку P_4 . (б) Сигнал другої гармоніки від колоїдної сусpenзії наночастинок BFO в етанолі для оцінки параметрів плато з формули $S(z) = S_{2\omega}(z)^{3/2}$

Одним із способів розділення вкладу розсіювання в сигнал на інтерфейсі є вимірювання індикаториси сигналу ТГ. На Рисунку 3.5 представлено кутовий розподіл інтенсивності сигналу ТГ для центру комірки та на інтерфейсі колоїд/скло. Цей підхід дає можливість чітко розділити вклад розсіювання. На графіку добре видно, що рівень сигналу розсіювання майже на два порядки нижчий за пік сигналу третьої гармоніки, але на порядок вищий за фоновий сигнал. Так як зміни рівню сигналу ТГ на інтерфейсі для низьких концентрацій

НЧ в колоїді зазвичай не перевищують 20% зі збереженням відтворюваності результатів, вкладом сигналу розсіювання не можна нехтувати. Хоча цей підхід і дає багато інформації, проте він потребує в кілька разів більше часу для експерименту. У випадку проведення концентраційних вимірювань, цей факт є критичним через прояв ефекту налипання частинок.

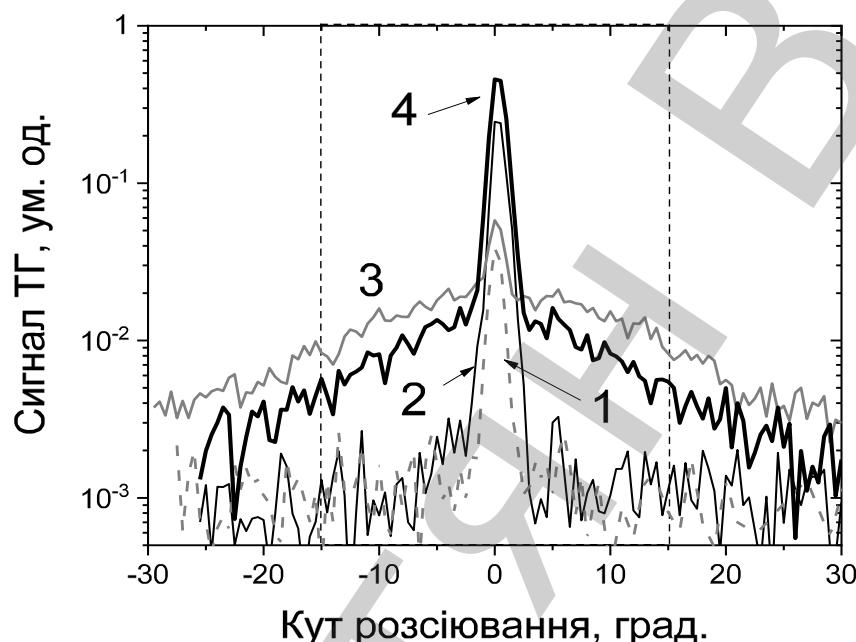


Рис. 3.5 Індикатори розсіювання сигналу ТГ в передню півсферу: 1 - розсіювання від центру комірки з етанолом (відповідає перекриттю піків ТГ від меж В та С на Рис. 3.4), 2 - розсіювання від межі етанол/кварц, 3 - розсіювання від центру комірки з ZnO1 в етанолі, 4 - розсіювання від межі між ZnO1 в етанолі та кварцом. Реєстрація сигналу здійснювалась через діафрагму 1.2мм. Прямокутник вказує на область захоплення сигналу в стандартній схемі з лінзою та фотопомножувачем без діафрагм.

Іншим підходом є моделювання профілю плато розсіювання $S(z)$, який залежить лише від розмірів перетяжки та відстані між стінками. В цьому випадку, його параметри μ_i та σ_i оцінюються наступним чином: комірка, через яку прокачується колоїдна суспензія НЧ з високою ефективністю генерації другої гармоніки, сканується з використанням інтерференційного фільтру пропусканням на 532 нм (див Рис.3.4б). В даному режимі збудження сигнал другої гармоніки від об'єму колоїду є домінуючим та залежить від геометрії системи. Апроксимуючи профіль сигналу $S_{2\omega}(z)$ можна оцінити μ_i та σ_i та

зареєструвати в процесі апроксимації сигналу третьої гармоніки від об'єму та інтерфейсів $I(z)$.

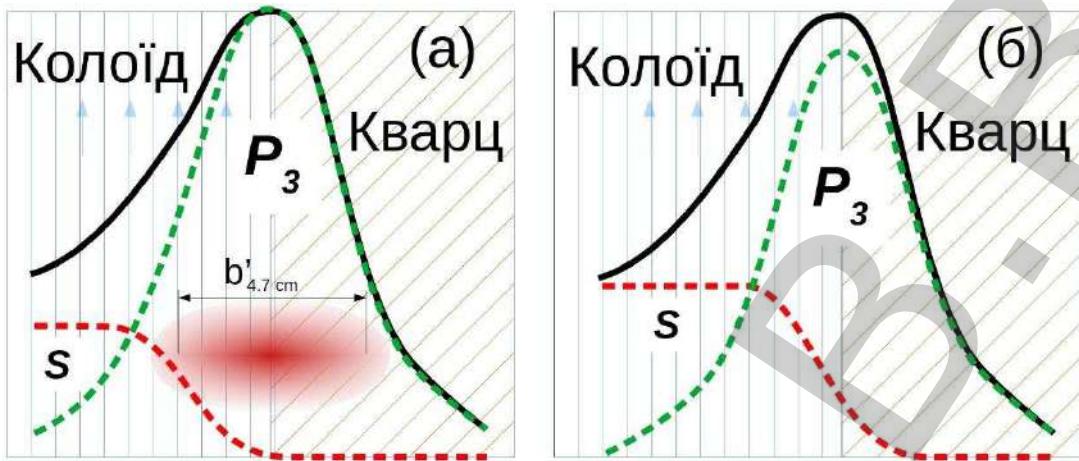


Рис. 3.6 Схематичне представлення двох крайніх випадків для аналізу сигналу ТГ на інтерфейсі колоїд/скло C (а) переважний вклад в результиуючий сигнал ТГ (чорна суцільна лінія) вносить ТГ від інтерфейсу (зелена пунктирна лінія). (б) спільний вклад розсіювання від об'єму та сигналу від інтерфейсу: параметри плато розсіювання $S(z)$ (червона пунктирна крива) оцінені по сигналу розсіювання на довжині хвилі ДГ від тестового зразка.

Представлений підхід не дає можливості чітко розділити вклад некогерентного розсіювання та генерації гармоніки на інтерфейсі. Реальне значення ефективної кубічної сприйнятливості буде лежати в межах від (i) відгуку при повної відсутності вкладу розсіювання в сигнал на інтерфейсі (Рис. 6 а) до (ii) спільному вкладу некогерентного розсіювання (профіль якого оцінений по другій гармоніці) та генерації гармоніки на інтерфейсі (Рис. 3.6 б). Застосування обох підходів дозволяє оцінити діапазон значень $\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle$.

Приклад росту сигналу ТГ та розсіювання від об'єму комірки для наночастинок ZnO1 в етанолі з концентраціями $0-2.8 \times 10^{-2}$ мг/мл наведено на Рис.3.7а. Несиметричний рівень сигналів від внутрішніх інтерфейсів комірки свідчить про прояв ефекту поглинання на довжині хвилі ТГ. Для усунення впливу поглинання та пружного розсіювання в об'ємі колоїду, в аналізі використовуються лише сигнали з інтерфейсів C та D .

Для кожної концентрації наночастинок, вимірювання проводились на трьох інтенсивностях збудження. Також кожна точка кривої нормувалась на відповідне значення сигналу з опорного кремнієвого фотодіоду [130], щоб усунути вплив коливань потужності лазеру.

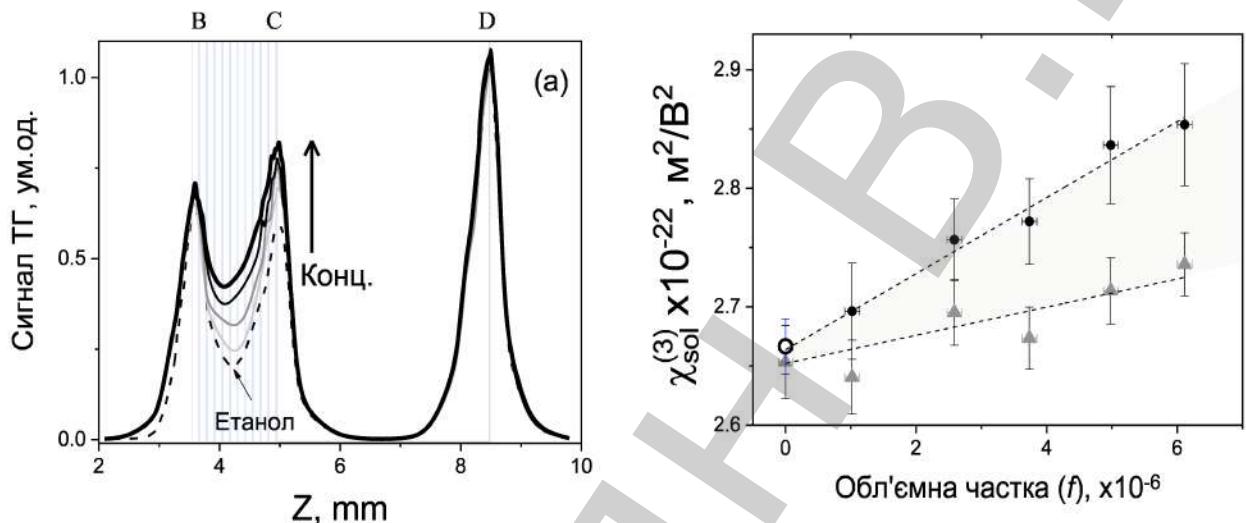


Рис 3.7. (а) Приклад росту сигналу ТГ з ростом концентрації НЧ для зразка ZnO1 в етанолі. Діапазон концентрації від 0 (чистий етанол) до 2.8×10^{-2} мг/мл. (б) Оцінені значення ефективних кубічних сприйнятливостей $\chi_{sol+NPs}^{(3)}$ отриманих для двох граничних випадків: (●) – домінуючий вклад ТГ від інтерфейсу (див. Рис. 3.6а), (▲) – спільний вклад розсіювання від об’єму та ТГ від інтерфейсу (див. Рис. 3.6 б). (○) – контрольне вимірювання для чистого етанолу після концентраційних вимірювань.

Отримане співвідношення сигналів ТГ на інтерфейсах C/D використовувалось для розрахунку ефективної кубічної сприйнятливості колоїдної сусpenзії $\chi_{sol+NPs}^{(3)}$ за допомогою рівняння (3.5). Лінійне зростання значення $\chi_{sol+NPs}^{(3)}$ з ростом концентрації наночастинок представлено на Рис. 3.7б.

$$\chi_{sol+NPs}^{(3)} = f \left(\frac{3\epsilon_{sol}^{3\omega}}{\epsilon_{NPs}^{3\omega} + 2\epsilon_{sol}^{3\omega}} \right) \left(\frac{3\epsilon_{sol}^{\omega}}{\epsilon_{NPs}^{\omega} + 2\epsilon_{sol}^{\omega}} \right) \chi_{NPs}^{(3)} + \chi_{sol}^{(3)} \quad (3.5)$$

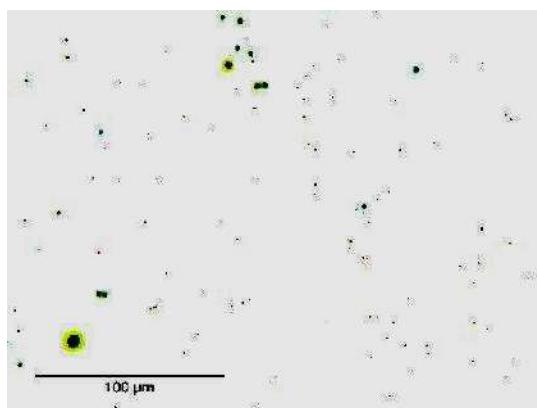


Рис. 3.8 Оптичне зображення поверхні скла комірки після довготривалого прокачування колоїдної суспензії.

дозволяє швидко перевірити вплив налипання частинок на скло.

Для перевірки відтворюваності результатів кожного разу проводилось контрольне вимірювання: після кількох циклів вимірюванням з підвищеним концентрації НЧ, з системи циркуляції зливалась колоїдна суспензія та основний резервуар заповнювався чистим етанолом. Цей простий тест

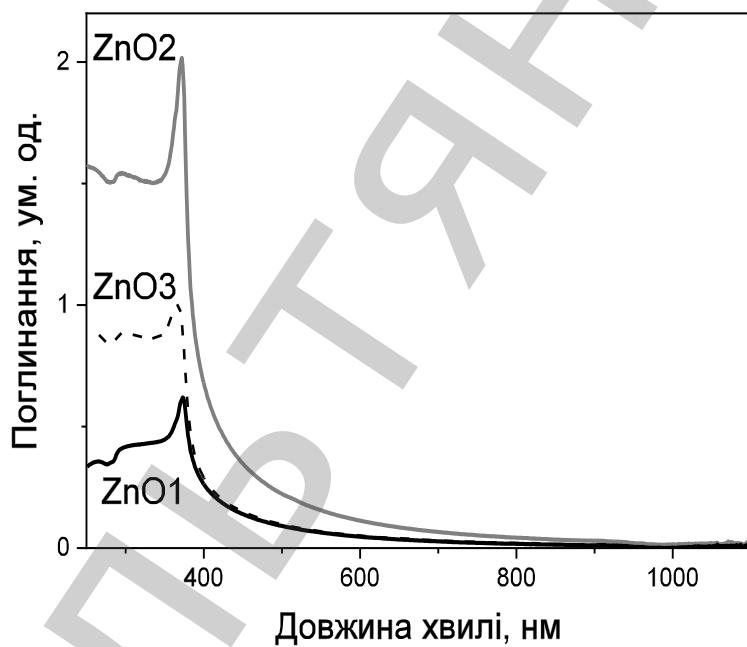


Рис. 3.9 Спектри поглинання для наночастинок ZnO з різним розміром в етанолі.

Більш детально вплив налипання частинок було досліджено за допомогою мікроскопу в режимі темного поля (див. Рис. 3.8). Зображення отримане після 30 хв прокачування концентрованої колоїдної суспензії наночастинок ZnO через комірку. На цьому знімку добре видно, що на поверхні формуються острівці наночастинок, але середня відстань між ними менша за діаметр перетяжки. Тривалість концентраційних вимірювань не

перевищувала 15 хв, а в кінці кожного вимірювання повторно сканувалась комірка з відповідним розчинником, щоб переконатись в відтворюваності відгуку.

Апроксимація лінійних залежностей $\chi_{sol+NPs}^{(3)}$ від об'ємної фракції наночастинок за допомогою рівняння (5) дозволяє оцінити ефективне орієнтаційно-усереднене значення сприйнятливості $\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle$ для окремих наночастинок. Отримані значення для зразків наночастинок ZnO з різними розмірами наведені в Таблиці 3.1. Бачимо, що розраховані значення кубічної сприйнятливості слабо зростають з ростом розмірів НЧ та становлять $\sim 3 \times 10^{-18} \text{ м}^2/\text{В}^2$.

Таблиця 3.1: Порівняння орієнтаційно-усереднених значень кубічної сприйнятливості для НЧ ZnO з різними розмірами, які отримані за допомогою методик СМР@ТГ та ГРР@ДГ/ТГ

Зразок	Розч.	$D_{(TEM)}$, нм	D_n , нм	$\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle, 10^{-18} \text{ м}^2/\text{В}^2$		$\langle \chi_{NPs}^{(2)} \rangle, \text{пм}/\text{В}$
				СМР@ТГ*	ГРР@ТГ	
ZnO1	Етанол	145	143	(1.4-4.3) ± 0.3	1.3 ± 0.7	6 ± 1
ZnO2		100	137	(1.3-3.7) ± 0.4	1.9 ± 0.8	5.8 ± 0.9
ZnO3		40	110	(0.6-2.1) ± 0.3	0.9 ± 0.4	2.4 ± 0.4
ZnO1M	Метанол	145	136	2.1 ± 0.4	-	-
ZnO2M		100	127	1 ± 0.2	-	-
ZnO3M		40	141	2 ± 0.5	-	-

$D_{(TEM)}$ – розмір НЧ, отриманий з TEM зображень, D_n – розмір, оцінений за допомогою динамічного розсіювання світла; *діапазон $\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle$ відповідає двом підходам, що описані в тексті.

Запропонований підхід також був застосований для колоїдних суспензій цих же НЧ приготованіх на основі метанолу. Стабільна концентрація частинок в цьому розчиннику є майже на порядок меншою, тому оцінки кубічної сприйнятливості для цих зразків здійснювалась за моделлю, що представлена на Рис.3.6а. Для методики ГРР така концентрація є надто низькою та виходить за межі застосовності цього експериментального

підходу. Отримані результати для серії зразків в метанолі наведені, щоб продемонструвати незалежність методики від типу розчинника.

Відносно високі значення кубічної сприйнятливості добре узгоджуються з результатами, що отримані за допомогою гіперрелейського розсіювання та літературними даними $\chi^{(3)} = 3.5 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{В}^2$ для об'ємного ZnO [133]. Також ці результати пояснюються за допомогою теоретичного моделювання. Ефект може бути пояснений застосуванням реальних рівнів власних дефектів в процес генерації ТГ (див. Рис. 3.9).

Основними перевагами впровадженої методики сканування сигналу третьої гармоніки на інтерфейсах комірки є:

- Використання відгуку від кварцового скла, добре охарактеризоване, для порівняння з відгуком колоїдної суспензії;
- Можливість стабілізувати концентрацію наночастинок та запобігти їх агломерації на час вимірювань;
- Контроль якості вимірювань по узгодженню розрахованих кубічних сприйнятливостей для розчинника одразу після вимірювання концентраційних залежностей.
- Висока чутливість без підвищення інтенсивностей лазерного випромінювання збудження.

Серед недоліків слід виділити вплив налипання частинок при довготривалому вимірюванні, який можна мінімізувати за допомогою нанесення захисних покриттів на поверхню стекол комірки.

3.3. Порівняння результатів методик сканування межі розділу та гіперрелейського розсіювання

В випадку резонансного збудження, що спостерігається для ZnO (точкова група $6mm$), симетрія Клейнмана ігнорується, а в тензорі 4-го рангу сприйнятливості $\chi_{ijkl}^{(3)}$ відображаються чотири незалежних коефіцієнти, як показано нижче, де використовуються матричні позначення $\chi_{im}^{(3)}$, представлені Янгом та співавторами [134]:

$$\chi_{im}^{(3)}(ZnO) = \begin{pmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{16} & 0 & \frac{1}{3}\cdot\chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{11} & 0 & \chi_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{3}\cdot\chi_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} & 0 & \chi_{35} & 0 & \chi_{35} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

Для вимірювань ГТГ в передню півсферу, процедура орієнтаційного-усереднення розглядається для горизонтально поляризованого (вздовж осі Y) падаючого пучка. Всі 81 елементи тензора $\chi_{ijkl}^{(3)}$, виражені у власній системі координат нанокристалу, спочатку проектиуються в лабораторній системі координат (X, Y, Z) за допомогою множення трьох звичайних матриць обертання R_Ω з кутами Ейлера $\Omega(\theta, \phi, \psi)$. Вираз:

$$\langle \chi_{YYYY}^{(3)} \rangle_{THG} = \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} \int_{\psi=0}^{\psi=2\pi} \sum_{ijkl} (R_{Yi} R_{Yj} R_{Yk} R_{Yl}) \chi_{ijkl}^{(3)} \sin \theta d\theta d\phi d\psi$$

в декартовій системі координат узгоджується з виразом $\langle \chi_{YYYY}^{(3)} \rangle_{THG} = 1/15 \sum_{ij} (\chi_{iijj}^{(3)} + \chi_{ijji}^{(3)} + \chi_{ijji}^{(3)})$, що описаний в [135], та в результаті маємо:

$$\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle_{THG} = \langle \chi_{YYYY}^{(3)} \rangle_{THG} = \frac{1}{5} \chi_{33} + \frac{8}{15} \chi_{11} + \frac{2}{5} \chi_{35} + \frac{2}{5} \chi_{16}. \quad (3.7)$$

Слід зауважити, що для простоти ми зберігаємо позначення матриці $\chi_{im}^{(3)}$ для незалежних коефіцієнтів і що $\chi_{35} \neq \chi_{16}$ для резонансних умов.

Що стосується орієнтаційно-усередненої сприйнятливості, розрахованої для сигналу ГРР, що реєструється в перпендикулярному напрямі, $\chi_{ijkl}^{(3)}$ тепер замінюються на $\chi_{ijkl}^{(3)} \chi_{mnpq}^{(3)}$ в попередньому інтегруванні а кількість матриць обертання постійно збільшується. В результаті макроскопічні величини $\langle (\chi_{ZXXX}^{(3)})^2 \rangle_{THS}$ та $\langle (\chi_{XXXX}^{(3)})^2 \rangle_{THS}$ вказані нижче, де незалежні коефіцієнти все ще виражаються з матричному вигляді.

$$\langle (\chi_{XXXX}^{(3)})^2 \rangle_{THS} = \frac{1}{9} \chi_{33}^2 + \frac{128}{315} \chi_{11}^2 + \frac{8}{35} \chi_{16}^2 + \frac{8}{35} \chi_{35}^2 + \frac{16}{35} \chi_{33} \chi_{11} + \frac{4}{21} \chi_{33} \chi_{16} + \frac{4}{21} \chi_{33} \chi_{35} + \frac{32}{105} \chi_{11} \chi_{16} + \frac{32}{105} \chi_{11} \chi_{35} + \frac{16}{35} \chi_{16} \chi_{35} \quad (3.8)$$

$$\langle (\chi_{ZXXX}^{(3)})^2 \rangle_{THS} = \frac{1}{63} \chi_{33}^2 + \frac{8}{315} \chi_{11}^2 + \frac{1}{7} \chi_{16}^2 + \frac{8}{35} \chi_{35}^2 - \frac{8}{315} \chi_{33} \chi_{11} - \frac{2}{21} \chi_{33} \chi_{16} + \frac{8}{105} \chi_{33} \chi_{35} + \frac{8}{105} \chi_{11} \chi_{16} - \frac{16}{105} \chi_{11} \chi_{35} - \frac{8}{35} \chi_{16} \chi_{35} \quad (3.9)$$

Якщо для ZnO є нерезонансні взаємодії (тобто, $\chi_{35} = \chi_{16}$), то описані

вище 2 рівняння можуть бути певною мірою спрощені та легко отримуються (з точки зору часу розрахунку та простоти) з полінома сферичних інваріантів, як нещодавно обговорювалося в [128, 136] та після розгляду перетворення декартових до сферичних компонентів для групи симетрії C_{6v} , як це детально описано в [137]. Використовуючи вертикальну вхідну поляризацію без аналізатора, усереднена по орієнтації сприйнятливість, що вимірюється в конфігурації ГРР, записується як $\langle (\chi_{NPS}^{(3)})^2 \rangle_{THS} = \langle (\chi_{XXXX}^{(3)})^2 \rangle_{THS} + \langle (\chi_{ZXXX}^{(3)})^2 \rangle_{THS}$.

Безпосереднє і очевидне зауваження, що випливає з вказаних вище рівнянь, полягає в тому, що пряме порівняння двох експериментальних значень $\langle \chi_{NPS}^{(3)} \rangle$, отриманих з експериментів ГРР та СМР, не є коректним через різні процедури усереднення в цих методиках. З іншого боку, кількісна оцінка двох незалежних коефіцієнтів $\chi_{im}^{(3)}$ досліджувалась лише для об'ємного ZnO [133]: $\chi_{33}^{(3)} = \chi_{11}^{(3)} = 3.5 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{В}^2$ при збудженні 1064 нм. Це добре узгоджується отриманими експериментальними значеннями, наведеними у таблиці 3.1, припускаючи слабкий внесок коефіцієнтів $\chi_{35}^{(3)}$ та $\chi_{16}^{(3)}$. У цьому випадку усереднена сприйнятливість СМР стає $\langle \chi_{NPS}^{(3)} \rangle_{THG} \approx 0.7 \chi_{33}^{(3)}$, використовуючи вираз (3.7). Що стосується вимірювань ГРР, то одне й те ж саме припущення призводить до $\langle \chi_{NPS}^{(3)} \rangle_{THS} \approx \chi_{33}^{(3)}$ з рівнянь (3.8) і (3.9).

Для конфігурації з вимірюванням ГТГ вперед, перекриття між сигналами ГТГ та ГРР ускладнює аналіз даних та отримання $\langle \chi_{NPS}^{(3)} \rangle$ є менш простими, тому що використовуються нанокомпозитні моделі. Як видно на рисунку 3а, вимірювання ГТГ також страждають відносно слабким збільшенням інтенсивності піку ТГ відповідно до концентрації нанокристалів через вже присутній ненульовий інтерфейсний сигнал (або зміщення) для чистих розчинників.

З іншого боку, розмір нанокристалів може бути проігнорований, оскільки в оцінці сприйнятливості розглядається лише об'ємна частка.

Орієнтаційно-усереднені вирази, також набагато простіші, ніж для конфігурації ГРР. Для цього інтенсивність у області перетяжки повинна бути точно відома, якщо внутрішній еталонний метод не реалізований з еталонними молекулами, як нещодавно було продемонстровано [128]. Відзначимо також, що необхідний середній розмір НЧ, отриманий тут з даних динамічного розсіювання світла, і що більш складні орієнтовано-усереднені вирази ускладнюють ідентифікацію найбільш важливих компонентів $\chi_{ijkl}^{(3)}$ тензорну. Проте збільшення інтенсивності ГРР легко вимірюється і пропорційне до концентрації НЧ.

Серед майбутніх кроків зменшення полідисперсності НЧ за формою та розмірами має важливе значення для подальшого підвищення загальної точності оцінок. З метою зменшення кількості незалежних коефіцієнтів в експериментах СМР та ГРР, зміщення довжини хвилі збудження до нерезонансних областей та вивчення нанокристалів, що належать до точкових груп вищої симетрії, очевидно, мають на меті повністю використати додаткову інформацію, доступну з кожної методики. Нарешті, поляризаційні рішення, які не проводились тут через велику кількість незалежних коефіцієнтів для ZnO, також можуть бути реалізовані у випадку ГРР [136].

3.4. Мультифотонна мікроскопія окремих наночастинок ZnO

Методика сканування ТГ на межі розділу комірки з колоїдною суспензією є ефективним інструментом, що дозволяє швидко аналізувати нові наноматеріали одразу після етапу їхнього синтезу. Вона є перспективною для характеризації наночастинок з малим розкидом за розміром та дає можливість оцінити ефективну кубічну сприйнятливість наночастинок, що усереднена по орієнтаціях наночастинок в просторі.

Для дослідження окремих наночастинок потрібно застосовувати більш складні підходи, такі як методика мультифотонної мікроскопії, що описана на Рис. 2.10. Вона дає можливість збуджувати окремі наночастинки та читувати сигнали другої, третьої та вищих гармонік, а також сигнали люмінесценції [16**]. За рахунок використання фемtosекундних лазерних імпульсів з

високою інтенсивністю ~ 0.5 ГВт/см², але дуже малою енергією (~ 1 нДж) не відбувається руйнування наночастинок та їх переміщення по поверхні

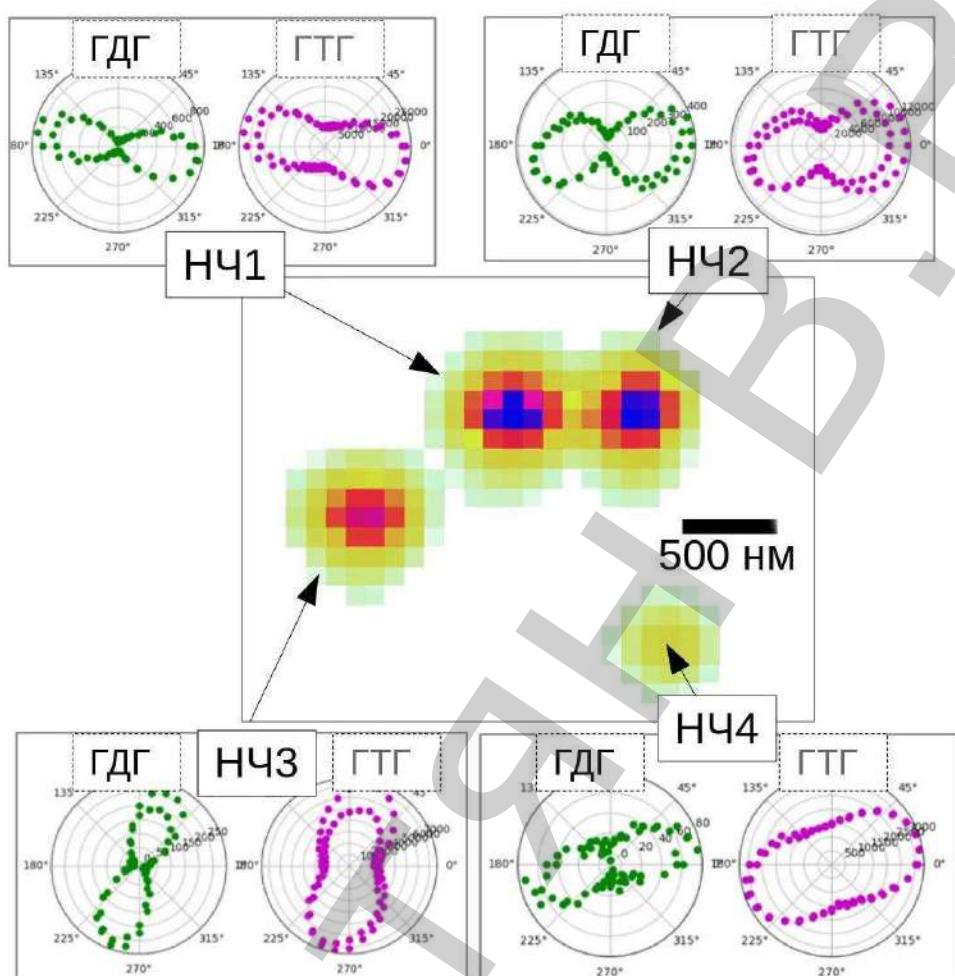


Рис. 3.10 Поляризаційний відгук окремих НЧ ‘ZnO1’ з різною орієнтацією на скляній підкладці

скельця, що дає високу відтворюваність результатів.

В процесі розробки прототипу мультифотонного мікроскопу було встановлено, що при коливанні температури в лабораторії в межах 2 °C, можливий зсув кадру через теплове розширення механічної частини мікроскопу та трансляційної платформи. За таких коливань температури спостерігається дрейф кадру в діапазоні ~ 300 нм при тривалих вимірюваннях (~ 1 год). Для підвищення стабільності вимірювань, було розроблено алгоритм оптимізації системи координат кадру, для мінімізації впливу теплового дрейфу області сканування. Для цього на початку вимірювань визначаються координати однієї яскравої наночастинки, що слугує якірною точною. На

ножному кроці вимірювань сканується 3D область навколо цієї частинки та визначаються координати з максимальним сигналом.

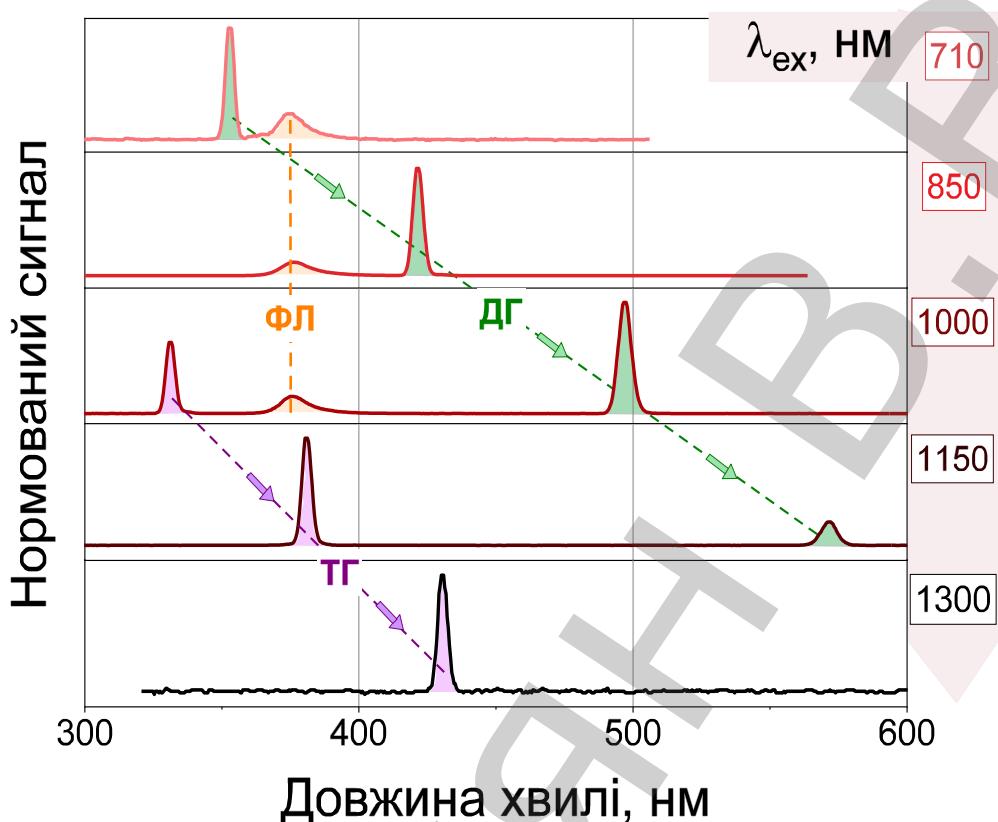


Рис. 3.12 Спектральний відгук НЧ ZnO1 при різних довжинах хвиль збудження

Якщо в процесі вимірювань виникає відхилення від початкових координат якірної точки, то система координат зміщується на відповідний зсув цієї наночастинки. Підтримання стабільної температури в лабораторії та активна оптимізація системи координат кадру дозволяють значно підвищити точність вимірювань та проводити аналіз у всьому діапазоні хвиль збудження (710-1300 нм), який зазвичай триває від 1 до 2 год.

3.4.1 Поляризаційний відгук окремих наночастинок.

На першому етапі дляожної наночастинки визначається її орієнтація в просторі за допомогою зміни поляризації променю накачки. Оскільки роздільна здатність мікроскопу не дозволяє розрізнати окрему частинку, цей підхід дає можливість встановити, чи відповідає пік сигналу на зображені окремій НЧ (або групі однаково зорієнтованих НЧ), чи це сигнал від агломерації невпорядкованих частинок (див. Рис. 3.10). У випадку великої

агломерації НЧ дають сильний сигнал, який не залежить від поляризації накачки.

Отриманий поляризаційний відгук кожної частинки аналізується для визначення оптимальної поляризації збудження для конкретної частинки. Надалі ця інформація використовується для оптимізації поляризації для кожної конкретної частинки під час зчитування спектрів на різних довжинах хвиль збудження.

3.4.2 Спектральний відгук окремих НЧ

Після визначення координат наночастинок та їхньої орієнтації в просторі розпочинається вимірювання спектрів збудження в діапазоні довжин хвиль накачки від 710 до 1300 нм. Для ZnO, що має ширину забороненої зони ~ 3.4 eВ, такий широкий діапазон лазерного випромінювання накачки дозволяє дослідити ефект резонансного підсилення ефективності генерації другої та третьої гармонік шляхом залучення реальних енергетичних рівнів до процесу генерації.

На Рисунку 3.12 представлено типові спектри збудження для різних довжин хвиль накачки для зразка ZnO з розмірами ~ 150 нм. На спектрах чітко видно три характерні піки сигналу, що відповідають другій та третій гармоніці а також пік люмінесценції близько 378 нм. Слід зазначити, що для гармонічних НЧ рівні сигналу гармонік є дуже високими, тому на їх фоні практично не видно сигнали люмінесценції.

Спектри на Рисунку 3.12 наглядно демонструють ідею застосування гармонічних НЧ в якості біомаркерів. Так, при зміні довжини хвилі накачки, спектрально вузькі піки сигналів гармонік теж зміщуються, тоді як широкі сигнали люмінесценції лишаються на тому ж місці. Це дає можливість чітко ідентифікувати гармонічні НЧ в біологічних тканинах.

Проінтегрувавши відповідні піки та відкалібрувавши рівні сигналу з урахуванням чутливості ПЗЗ матриці спектрометру й пропускання оптичних елементів в каналі реєстрації сигналу, можна отримати залежності ефективності генерації гармонік та люмінесценції від довжини хвилі накачки.

На Рисунку 3.13 представлена нормовані сигнали другої та третьої гармонік а також піку люмінесценції (~ 378 нм) від довжини хвилі накачки для НЧ ZnO з розміром ~ 150 нм. Слід зауважити, що піки сигналу другої та третьої гармонік зміщуються, при зміні довжини хвилі збудження, бо процес генерації гармонік відбувається через віртуальні рівні. У випадку ФЛ це пік сигналу на одній і тій же довжині хвилі тому, що вимірювання завжди відбувається з конкретного реального енергетичного рівня.

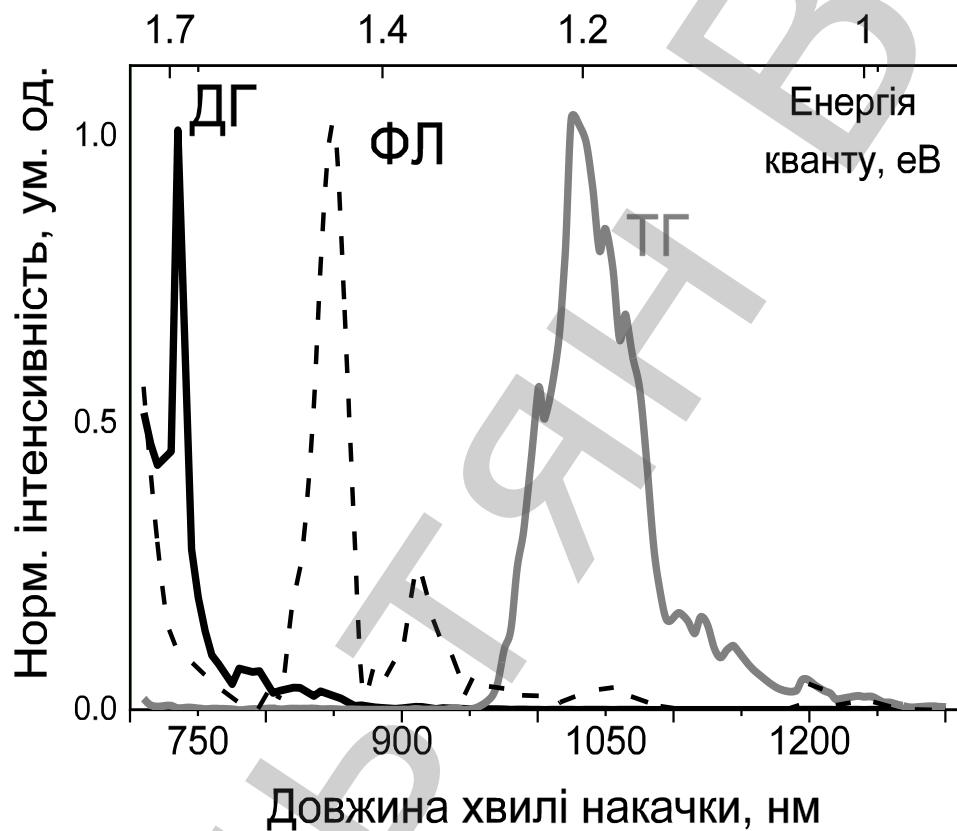


Рис. 3.13 Нормовані сигнали другої та третьої гармонік а також піку люмінесценції (~ 378 нм) від довжини хвилі накачки.

Положення характерних максимумів сигналу становлять 735 нм для ДГ, 850 нм для ФЛ та 1025 нм для ТГ. Для другої та третьої гармонік ці значення відповідають спектрам поглинання (див. Рис. 3.9). Отримані дані демонструють ефект резонансного підсилення ефективності генерації гармонік за рахунок залучення реальних рівнів. Так, при наближенні піку сигналу другої чи третьої гармоніки до піку люмінесценції (~ 378 нм), вони зливаються в один пік з високою інтенсивністю сигналу відповідної гармоніки.

Також ці дані підтверджують результати аналізу колоїдних суспензій на довжині хвилі збудження 1064нм за допомогою методики сканування меж розділу комірки, що отримані в попередньому підрозділі.

3.4.3 Вплив розмірів наночастинок на ефективність генерації гармонік

Одним із способів модифікації відгуку НЧ є зменшення їхнього розміру для підвищення вкладу поверхні в відгук частинки. Для перевірки цього ефекту, було проведено порівняння відгуку НЧ ZnO з різними розмірами нанокристалів, які вже досліджувались за допомогою методики сканування меж розділу.

Результати мікроскопічних досліджень представлені на рисунку 3.14. Для зіставлення відгуків, сигнали другої та третьої гармонік віднормовані на відповідний сигнал великих НЧ ZnO1. Найбільш відмінності від великих НЧ ці зразки демонструють в діапазоні від 950 до 1050нм. Зменшення розмірів веде до підвищення ефективності генерації другої та третьої гармоніки. В порівнянні з великими частинками ZnO (~150нм) співвідношення поверхня/об'єм зростає зі зменшенням розмірів, що веде до прояву поверхневих станів в

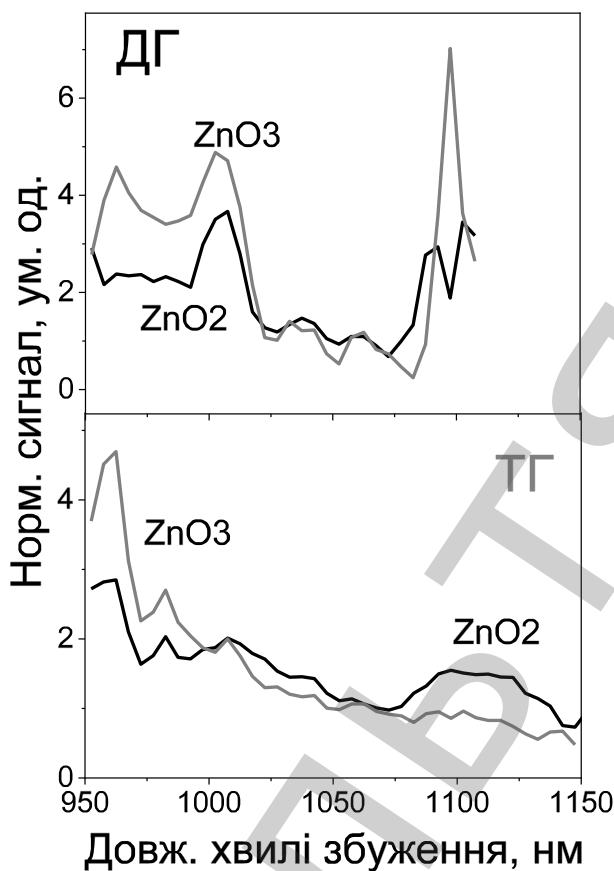


Рис. 3.14 Сигнали другої та третьої гармонік для НЧ ZnO₂ (~100нм) та ZnO₃ (~40нм) нормовані на відповідні сигнали для НЧ ZnO₁ від довжини хвилі накачки.

процесі генерації гармонік.

Висновки до третього розділу

1. 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. Оцінено усереднену за орієнтацією невироджену кубічну нелінійно-оптичну сприйнятливість $\langle |\chi_{NPs}^{(3)}(3\omega = \omega + \omega + \omega)| \rangle \sim 10^{-18} \text{ м}^2/\text{В}^2$ для наночастинок ZnO з середніми розмірами 40–150 нм. Показано, що ефективність генерації третьої гармоніки зростає зі збільшенням розмірів НЧ і в великих НЧ відповідає літературним даним для об'ємних кристалів ZnO.
2. Проведено порівняння результатів ефективності генерації третьої гармоніки за методикою сканування поверхонь розділу з відповідними даними, що було отримано при реєстрації гіперрелейського розсіювання на частоті третьої гармоніки у напрямку перпендикулярному до вісі пучка накачки. Для обох експериментальних методик величини $\langle \chi_{NPs}^{(3)} \rangle$ добре узгоджуються між собою та відповідають даними для об'ємного ZnO.
3. Досліджено спектри збудження другої та третьої оптичних гармонік, та фотолюмінесценції окремих НЧ ZnO за методикою мультифотонної мікроскопії при збудженні ϕ лазерними імпульсами в спектральному діапазоні $\lambda_{ex} = 710\text{--}1300$ 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 та підвищити точність ідентифікації НЧ в біологічних тканинах.

РОЗДІЛ 4. Характеризація різних типів матеріалів на основі ZnO: синтезованих, функціоналізованих наночастинок та об'ємних кристалів з різним вмістом дефектів

Перші дослідження були проведені зі зразками комерційних НЧ ZnO, що отримані методом дроблення об'ємних кристалів. В попередньому розділі показано, що в таких зразках відгук відповідає відгуку об'ємних кристалів.

Реальні прикладні біологічні задачі вимагають зменшення розмірів частинок, що неодмінно веде до втрати ефективності. В цьому розділі представлено результати для нових НЧ на основі ZnO, які є перспективними для вирішення проблеми мініатюризації НЧ. Для розширення області прикладних застосувань було досліджено відгук від синтезованих наночастинок ZnO з розмірами $<10\text{nm}$ та великих НЧ ZnO ($\sim 150\text{nm}$) поверхня яких функціоналізована маленькими ZnO. Також проведено широкий спектр досліджень об'ємних кристалів ZnO з різним вмістом дефектів для розшифровки механізмів відгуку окремих НЧ ZnO.

4.1 Дослідження впливу розмірів синтезованих наночастинок ZnO на не-лінійно-оптичний відгук

В роботах [48, 138–140] показано можливість стабілізування ядро ZnO за допомогою триетаноламіну (TEA) на ранніх стадіях гідролізу ацетату цинку ZnAc_2 в абсолютизованих розчинниках таких, як ізопропіл (*i*-PrOH), етанол (EtOH), поліпропіленгліколь (PPG) та ацетонітрил (MeCN). Зростання НЧ ZnO відбувається завдяки високій концентрації ZnAc_2 разом з TEA. Захист ядра НЧ ZnO з адсорбатами на тлі зростаючої в'язкості розчину достатній для запобігання коагуляції НЧ. На Рис. 4.1а показані УФ спектри поглинання з наведеними НЧ ZnO в різних розчинниках. Як правило, зменшення розміру НЧ веде до загального зменшення поглинання ультрафіолету та уширення зв'язаного з екситоном на 360-370 nm [141]. У представлених спектрах спостерігаються згладжені піки адсорбції, що забезпечує зменшення рівномірного поглинання в ультрафіолетовому діапазоні та синього спектрального зсуву до $\sim 330\text{-}350\text{ nm}$. Згідно з наближенням [142], отримані НЧ ZnO можна віднести до сферичних частинок з середнім діаметром D в

діапазоні ~ 1.5-2.0 нм. Вплив контрастної в'язкості наведених розчинів НЧ ZnO може бути причиною дисперсії в значеннях D . Також треба врахувати, що абсолютна кількість води є різною в абс. розчинниках, що використовуються.

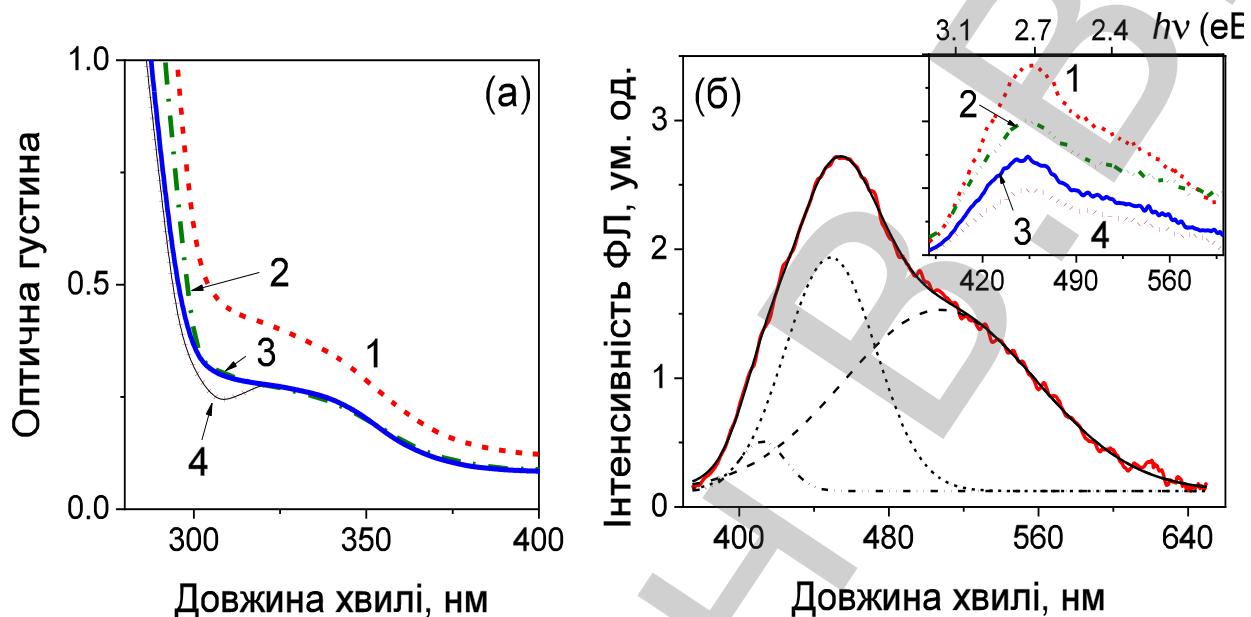


Рис 4.1 а УФ спектри НЧ ZnO в різних розчинниках: EtOH (1), i-PrOH (2), MeCN (3), PPG (4); б) спектри ФЛ для НЧ ZnO в EtOH з розкладом на окремі гаусівські піки (пунктирні лінії); на лівій вставці представлена спектри ФЛ для НЧ ZnO в інших розчинниках.

Підготовлені НЧ ZnO були проаналізовані методом збуджувально-випромінювальної спектрофлуориметрії. Спектри ФЛ для НЧ ZnO в різних розчинниках мають широке випромінювання в діапазоні від 400 до 600 нм з особливістю в діапазоні фіолетово-синього кольору, Рис.4.1б. Розклад спектрів ФЛ здійснювався на гаусові піки з центрами на 2.3 еВ, 2.8 еВ та 3.0 еВ (539, 443 та 413 нм відповідно). Кілька смуг сигналу ФЛ не можна пояснити наявністю різних НЧ оскільки абс. розчинник і надлишок ацетату повинні запобігати агрегації малих НЧ. Інтенсивність ФЛ зменшується в діапазоні використаних розчинів від EtOH до PPG. Цей результат корелює з концентрацією НЧ та поглинанням в УФ та видимому діапазонах (див. Рис. 4.1а та 4.1б). Властивості ФЛ в ZnO загалом є дуже чутливими до дефектів. Найбільш вірогідне пояснення отриманих спектрів ФЛ це формування багатьох енергетичних рівнів. Як правило такі рівні виникають з різних дефектів, включаючи вакансії та міжатомні включення.

Згідно з посиланням [143], зелене випромінювання на \approx 2.3-2.4 eВ (539-516 нм) спрямована на перехід від зони провідності (СВ) до станів глибокого рівня, що відповідають вакансіям кисню (OV) на інтерфейсі НЧ. Піки фіолетового та синього випромінювання можна віднести до інших дефектів [144–146]. Піки на довжина хвиль \sim 413 і 443 нм можна пояснити переходами між найвищим станами міжвузлового цинку (Zn_i) та найменшою валентною смugoю (VB) [144]. Очевидно, що інтенсивне випромінювання фіолетового

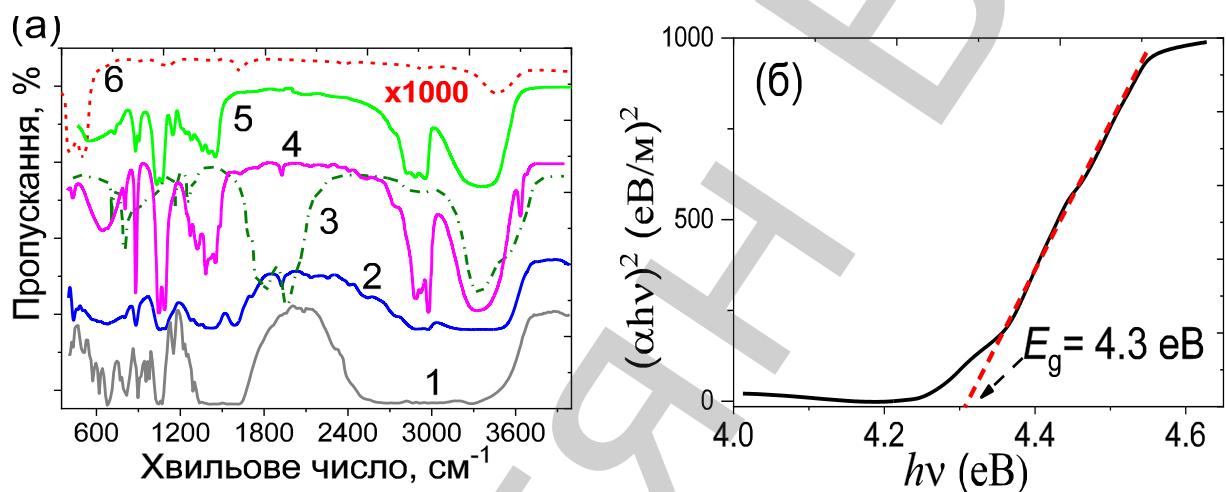


Рис. 4.2 а) ІЧ-спектри НЧ ZnO осаджених з суспензій на основі EtOH (6); *abs.* EtOH (4); TEA (5); НЧ ZnO в розчині EtOH (2), всі зразки розміщені між вікнами з KBr; $ZnAc_2 \times 2H_2O$ (3) та тверді осади НЧ ZnO з EtOH (1) (таблетки в KBr); б) Таук графік $(\alpha h\nu)^2$ від енергії фотону $h\nu$ для осадів НЧ ZnO з розчину *abs.* EtOH

проміння обумовлено дефектами (Zn_i). Виявлене блакитне випромінювання може бути адресоване різним дефектам, навіть вакансіям цинку, як це зазначено у [145].

Висока інтенсивність випромінювання ФЛ (див. ліву вставку на Рис. 4.1б) вказує на високу щільність розширених дефектів у структурі ZnO. Цей факт ще раз підкреслює не рівноважний характер процесу формування НЧ.

В роботі було досліджено три типи НЧ ZnO, що містять зразки: НЧ ZnO в різних розчинах (до і після осадження) та НЧ ZnO, осади цих частинок з відповідних розчинів. На Рисунку 4.2 представлена типові ІЧ спектри

реагентів, їх суміші та продукту реакції, твердих частинок ZnO, виділених з

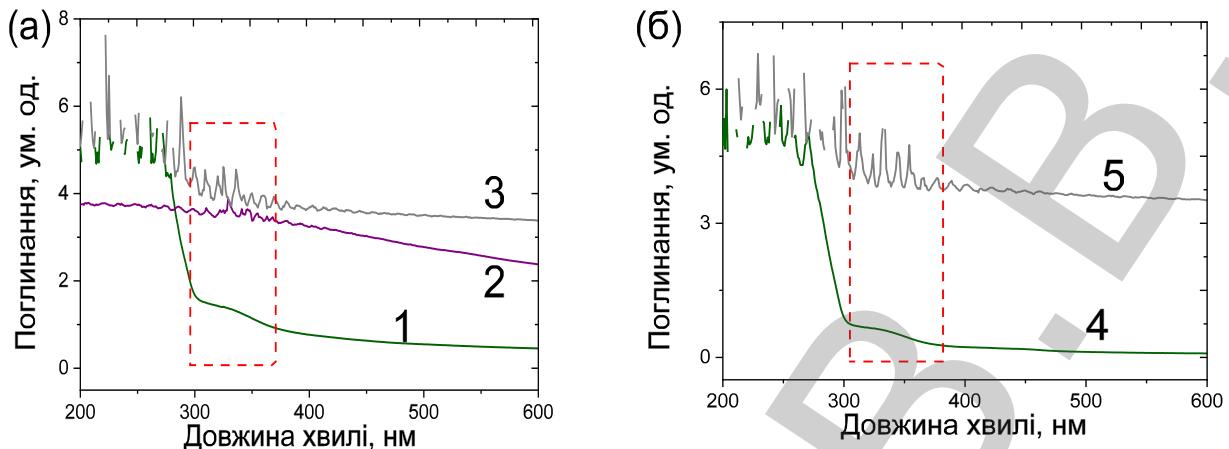


Рис. 4.3 Порівняння УФ спектрів поглинання НЧ ZnO у розчинах та твердих осадах: 1 – НЧ ZnO в EtOH, 2 – НЧ ZnO осаджені з EtOH між пластинами KBr (2), 3 – НЧ ZnO осаджені з EtOH , 4 – НЧ ZnO в i-PrOH, 5 – НЧ ZnO осаджені з i-PrOH.

EtOH. Для порівняння спектрів НЧ ZnO були центрифуговані з розчину EtOH (при 8000 об/хв протягом 30 хв.) і отриману тверду речовину ретельно промито з абс. EtOH. Отриману блідо-жовту тверду речовину сушили в печі з гарячим повітрям протягом ночі при 60 °C.

Для ізольованих НЧ ZnO було виявлено дві ефективні смуги поглинання на приблизно 407 і 503 cm^{-1} . Смуга при 407 cm^{-1} була віднесена до коливань розтягування Zn-O, тоді як смуга при 503 cm^{-1} може відповідати дефіциту кисню в НЧ ZnO [147]. Режим коливань згину H-O-H зареєстровано біля 1620 cm^{-1} . Асиметричні розтягувальні коливання OH-груп ідентифікуються в інтервалі 3210-3670 cm^{-1} . Ці спостереження передбачали наявність гідратації в структурі. З порівняння спектрів можна припустити покривання НЧ такими сполуками як Ac^- та TEA (Рис.4.2а).

УФ спектри для розчинів, що містять НЧ ZnO та спекти УФ-ДВ, співрозчиненої суміші реагентів та продуктів гідролізу (отриманих з тих же розчинів) є подібними (рис 4.3). Ореол, зареєстрований у спектрах УФ-ДВ, розташовується в тому ж спектральному діапазоні, як діапазони в спектрах УФ та видимого діапазонів для розчинів з НЧ, які можна вінести до вкладу НЧ ZnO.

Після спільногого осадження розчини повторно аналізували з допомогою УФ спектроскопії (Рис. 4.4), а записані спектри інтерпретували за формулою для середнього радіусу частки [142]:

$$r[\text{нм}] = \frac{-0.3049 + \sqrt{-26.23012 + 10240.72/\lambda}}{-6.3829 + 2483.2/\lambda}, \quad (4.1)$$

де λ відповідає положенням піку і вказує на більші НЧ ZnO в діапазоні D від 2.0 до 2.8 нм. Це означає коагуляцію НЧ ZnO з меншим розміром ($D \approx 1.5\text{--}2.0$ нм) після зниження температури до 16 °C. Невелика площа пікового поглинання та велика кількість осадженої твердої речовини вказує на те, що залишкова концентрація НЧ ZnO дуже низька. Процес росту НЧ не досягає стехіометричного складу ядер НЧ, що було підтверджено синім випромінюванням при 443-450 нм у спектрах ФЛ (Рис.4.1б). На фоні стабілізації з тим же аміном розмір НЧ ZnO слабо залежить від використовуваних розчинників.

Оптична енергія забороненої зони (E_g) оцінювалася з графіків Таук. Для того, щоб оцінити зміну ширини зони за розміром НЧ, можна скористатися рівнянням кластерів з роботи Джортнера [148]. У випадку з НЧ ZnO використовували модифіковану форму рівняння, запропонованого в [149]:

$$E_g = 3.35 + 100 \cdot (18.1 \cdot D^2 + 41.4 \cdot D - 0.8)^{-1}, \quad (2)$$

Таблиця 4.1 Параметри, що отримані зі спектрів ФЛ та НЛО аналізу

Розчинник	Параметри смуги V_O		НЛО параметри		
	Пік, eV	Площа, ум.од.	T_0 , %	$\text{Re}(\chi^{(3)})$, $\times 10^{-9}$ од.СГСЕ	$\text{Im}(\chi^{(3)})$, $\times 10^{-11}$ од.СГСЕ
EtOH	2.41	0.93	1.7	2.4	1.4
i-PrOH	2.44	0.56	1.0	-4.2	0.7
MeCN	2.34	0.28	0.2	2.9	0.5
HD	-	-	40.5	-7.1	0.4

*Пропускання в лінійному режимі T_0 , вплив розчину на положенні піку V_O (~514–530 нм) та площі, отримані з розкладу спектрів ФЛ. Дійсна та уявна частин кубічної НЛО сприйнятливості $\chi^{(3)}$ для осадів НЧ ZnO, отримані з різних розчинників.

На відміну від рівняння Брюса [150], яке можна застосувати для більших НЧ з діаметром понад 6 нм, діапазон дійсності рівняння (2) охоплює розміри НЧ з $D \sim 2.5$ до 6 нм [149]. Проте в даному випадку значення E_g було знайдено в діапазоні 4.10-4.72 еВ, що відповідає розміру НЧ, що коливається від $D \sim 1.8$ до 1.2 нм, що значно нижче рекомендованого інтервалу.

Безсумнівно, НЧ ZnO можна іммобілізувати шляхом оклюзії - включення наночастинок всередину зростаючої твердої речовини. Як правило, осад, на стадії початкового утворення, захоплює малі магнітні НЧ, приблизно 2-3 нм, що містяться в розчинах. Швидкий темп процесу перешкоджає подальшому зростанню НЧ. Внаслідок цього утворюються тверді речовини, що містять дефектні НЧ ZnO, подібні до повідомлень у [151, 152]. На відміну від малих НЧ ZnO, тверді речовини з HD містять 50 нм ZnO, покриті HD та залишками продуктів гідролізу.

У порівнянні з чіткими даними рентгенівської дифракції, описаними у [149, 153], профілі рентгенограм, отримані в цій роботі, в основному, мають нижчу якість. Можна припустити, що це обумовлено напіваморфним походженням твердих тіл і низьким вмістом НЧ ZnO, покритих сумішшю реагентів та продуктів.

Нелінійно-оптичний відгук твердих осадів, отриманих з *i*-PrOH, EtOH, MeCN, та 1-гексадеканолі (HD), досліджувався за допомогою самовпливу пікосекундних лазерних імпульсів (FWHM - 42 пс, частота повторення 15 Гц) на довжині хвилі 1064 нм [78, 86]. Осади поміщали в отвір $\varnothing \sim 8$ мм у плівці (Teflon®), розташовану між двома скляними мікроскопними скельцями (Marienfeld, 76×26×1 мм^3). Товщина плівки $d = 340$ мкм була вибрана для забезпечення оптичної однорідності шару твердого зразка, з достатнім для реєстрації рівнем пропускання. Цей підхід детально описаний для НЛО діагностики насипних часток вуглецевих матеріалів [154].

Слід зазначити, що НЛО характеризація осадів НЧ проводилась на довжині хвилі 1064 нм (1.17 еВ). При енергії кванту 1.17 еВ можуть викликати резонансні двофотонні поглинальні переходи в зону V_O з піком приблизно ~

2.4 еВ. Точне положення піку та площа, отримана при розкладі спектрів ФЛ, представлені в Таблиці 4.1.

На Рисунку 4а представлена фотоіндуковані зміни повного пропускання твердих осадів, отриманих з *i*-PrOH, EtOH, MeCN і HD. Отримані залежності повного та приосьового пропускання від пікової інтенсивності I представлені у вигляді згладжених кривих, отриманих з використанням локальних В-сплайнів. Кожна крива відповідає ~ 5000 зареєстрованим лазерним імпульсам. Відносні похибки кривих не перевищують 0.2% для повного та 1% для приосьового пропускання відповідно.

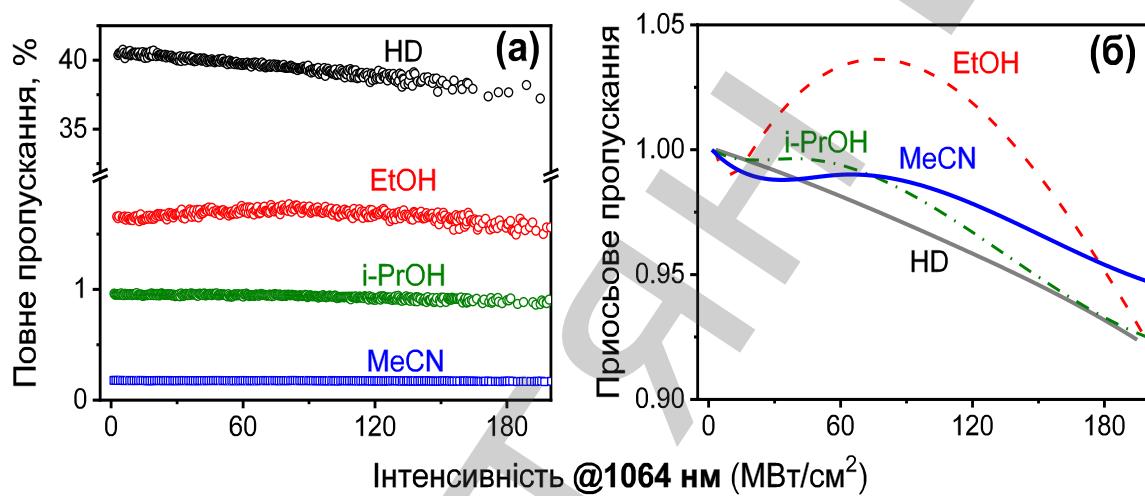


Рис. 4.5 Фотоіндуковані зміни повного пропускання при самовпливі пікосекундних лазерних імпульсів на довжині хвилі 1064 нм для осаджених НЧ ZnO, отриманих з різних розчинників: (а) залежність повного пропускання від пікової інтенсивності лазера; (б) ті самі згладжені повні пропускання, які були віднормовані на T_0 (див. Таблицю 4.1) - пропускання в лінійному режимі.

Показано, що зміни повного пропускання в досліджуваному діапазоні інтенсивності випромінювання є малими. При початковому діапазоні $I \leq 2$ МВт/см² повне пропускання є практично сталою величиною (T_0), що відповідає лінійному режиму оптичного пропускання. Величина T_0 значно залежить від розчинника (див. Таблицю 4.1). У діапазоні розчинників, що досліджуються в роботі, величина зменшується в наступному порядку: HD > EtOH > *i*-PrOH > MeCN. Щоб відокремити прояв фотоіндукованих ефектів від лінійного відгуку, отримані залежності нормуються (Рис.4.5a) на лінійне

пропускання T_0 . Результати наведено на Рисунку 4.5б як згладжені криві з відносною похибкою близько $\pm 0,2\%$ [154].

Аналіз представлених даних показує немонотонні зміни фотоіндукованого пропускання в осадах з EtOH, *i*-PrOH та MeCN, тоді як для випадку HD спостерігався монотонне фотоіндуковане затемнення. Для інтервалу інтенсивності більше $100 \text{ МВт}/\text{см}^2$ ефективне фотоіндуковане затемнення для всіх досліджених зразків можна пояснити двофотонним резонансним збудження V_O . Для цього діапазону, з отриманих залежностей, уявна частина кубічної НЛО сприйнятливості $\text{Im}(\chi^{(3)})$ була оцінена в рамках підходу, описаного в [78]. Результати представлені в Таблиці 4.1. Видно, що величини $\text{Im}(\chi^{(3)})$ зменшуються в наступному порядку $\text{EtOH} > i\text{-PrOH} > \text{MeCN}$, що корелює з площею смуги V_O та пропорційно концентрації НЧ.

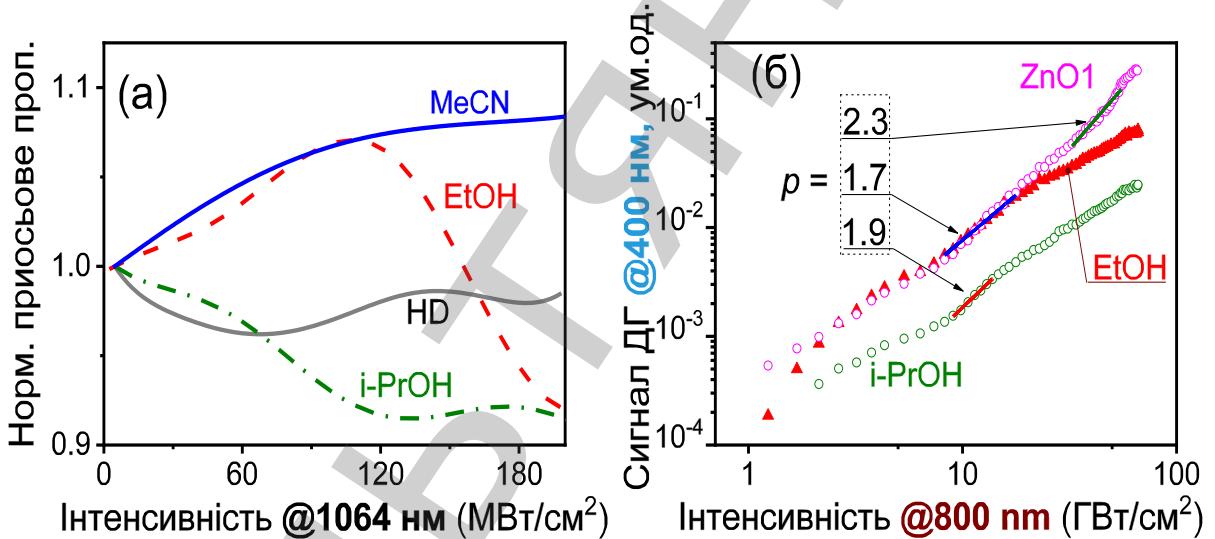


Рис. 4.6 а) Фотоіндуковані пропускання на осі при самовпливі лазерних імпульсів на 1064 нм для осаджених НЧ ZnO, отримані з різних розчинників; б) сигнали ДГ колоїдних суспензій НЧ ZnO з різними розчинниками від пікової інтенсивності ϕc лазерних імпульсів на довжині хвилі 800 нм.

Залежність пропускання на осі показує різні ознаки рефракційного НЛО відгуку для осадів НЧ ZnO, отриманих з різних розчинників. Фотоіндукований ефект самофокусування спостерігався для MeCN та EtOH, тоді як для самодефокусування – для HD й *i*-PrOH. З отриманих залежностей оцінюється дійсна частина кубічної НЛО сприйнятливості [154]. Позитивні величини $\text{Re}(\chi^{(3)})$ для осадів НЧ ZnO, що отримані з MeCN і EtOH, можна пояснити

двофотонним резонансним збудженням вакансій кисню. Енергія двох квантів 2.33 еВ не перевищує спектрального положення смуги V_O , яка визначає позитивний рефрактивний НЛО відгук у захоплених носіях [155]. У цьому випадку більш ефективний рефрактивний відгук НЧ ZnO в MeCN пов'язаний з кращим перекриттям смуги V_O з енергією двофотонних лазерних квантів. Прояв ефектів самодефокусування ($\text{Re}(\chi^{(3)}) < 0$) в осадах НЧ ZnO, що отримані з розчину *i*-PrOH потребує більш детального дослідження.

Також було досліджено ефективності ГДГ для НЧ ZnO в EtOH та *i*-PrOH при збудженні fsc лазерними імпульсами при 800 нм. Схема експериментальної установки представлена на Рисунку 2.3. Для реєстрації використовувалась ПЗЗ матриця з інтерференційним фільтром на 400 нм.

Зразок розташовувався на відстані 14.5 см від фокусуючої лінзи із фокусною відстанню 11 см. Зчитування сигналів розсіювання на другій гармоніці здійснювалось під кутом 90° від осі лазерного променя за допомогою ПЗЗ камери Atik 16IC. Для того, щоб вирізати фундаментальне випромінювання та виокремити сигнал ДГ, на ПЗЗ-камері розташовувався інтерференційний фільтр (405 нм, 10 нм FWHM). Енергія падаючих імпульсів вимірювалась відкаліброваним фотодіодом.

Враховуючи, що енергія зміщення для ZnO перевищує 55 еВ [46], утворення нових вакансій та міжатомних включень при даних режимах лазерного збудження в описаних експериментах не спостерігається.

Отримані результати порівняно з колоїдною суспензією великих НЧ ZnO в EtOH, які можна було б назвати об'ємними ZnO. Ця суспензія була одержана з НЧ з різними розмірами від 90 до 200 нм, як у [20]. Середній розмір частинок становив ~ 150 нм. У таких НЧ ефективність ГДГ визначається електродипольним механізмом і пропорційна квадрату об'єму. Залежність сигналу ДГ представлена на Рисунку 4.6 б у подвійному логарифмічному масштабі.

Для того, щоб порівняти результати, слід проаналізувати ефективність ГДГ у певних діапазонах збудження. Ефективний порядок p НЛО відгуку $I_{2\omega} \sim$

$(I_\omega)^p$ оцінювався з нахилу лінійної апроксимації представлених залежностей. В інтервалі інтенсивності 10-13 ГВт/см² максимальний $p = 1.9 \pm 0.1$ був отриманий для розчину *i*-PrOH, що містить НЧ ZnO. Синтезовані та великі НЧ ZnO продемонстрували нижчий $p = 1.7 \pm 0.1$ в EtOH. Більш висока ефективність ГДГ у малих НЧ ZnO, а не великих, вказує на прояв поверхневих механізмів на тлі об'ємного відгуку.

Для $I_\omega > 15$ ГВт/см², спостерігається більш висока ефективність ДГ для більших НЧ з $p = 2.3 \pm 0.1$. Це може бути пояснено кубічним НЛО внеском в підвищення ефективності ГДГ. Подібний ефект спостерігався в монокристалах KDP з інкорпорованими НЧ TiO₂ [61].

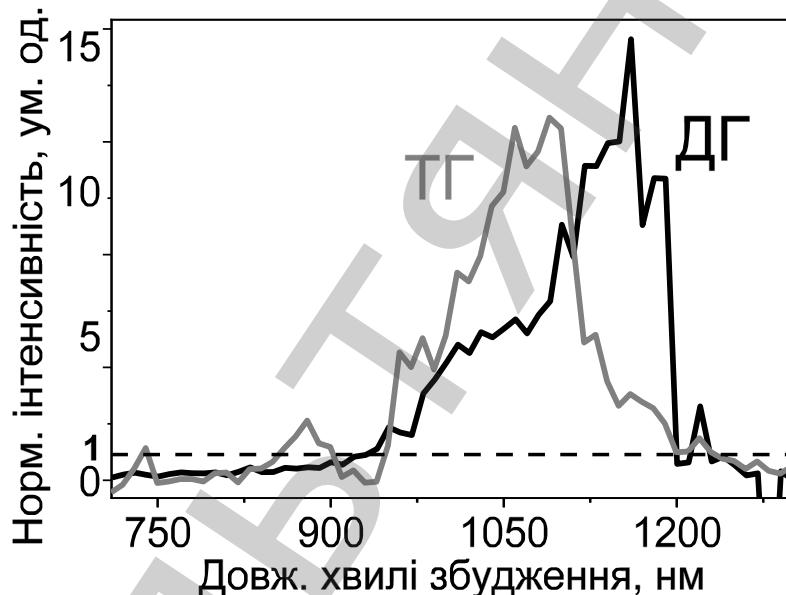


Рис. 4.8 Нормовані сигнали другої та третьої гармонік від довжини хвилі накачки для НЧ ZnO з функціоналізованою поверхнею за допомогою диетилланілу.

Отриманий результат вказує на вищу ефективність ГДГ в синтезованих НЧ ZnO з розмірами ~2 нм, ніж передбачено в електродипольному наближенні, що робить їх перспективними для застосування в області біологічного маркування [9].

4.2 Мультифотонна мікроскопія функціоналізованих НЧ ZnO

Аналогічно до підходу, що застосовувався в розділі 3.4 було проведено дослідження ефективності генерації оптичних гармонік від окремих НЧ ZnO

(90-200нм) поверхня яких функціоналізована маленькими НЧ ZnO(<10нм).

Для порівняння впливу функціоналізації поверхні на ефективність генерації гармонік, сигнали від функціоналізованих частинок було віднормовано на відгук непокритих НЧ. Так як в цих зразках є ймовірність агрегації частинок, то сигнали додатково віднормовані на відповідні значення при збудженні на 1064нм, щоб усунути розкид по інтенсивності. Результати представлені на Рис.4.8.

Аналіз даних показав, що функціоналізація за допомогою різних хімічних компонентів дає можливість розширити спектральний відгук частинок для другої та третьої гармоніки.

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 диетиланіліну в процесі формування НЧ, розширює спектри збудження другої та третьої оптичних гармонік.

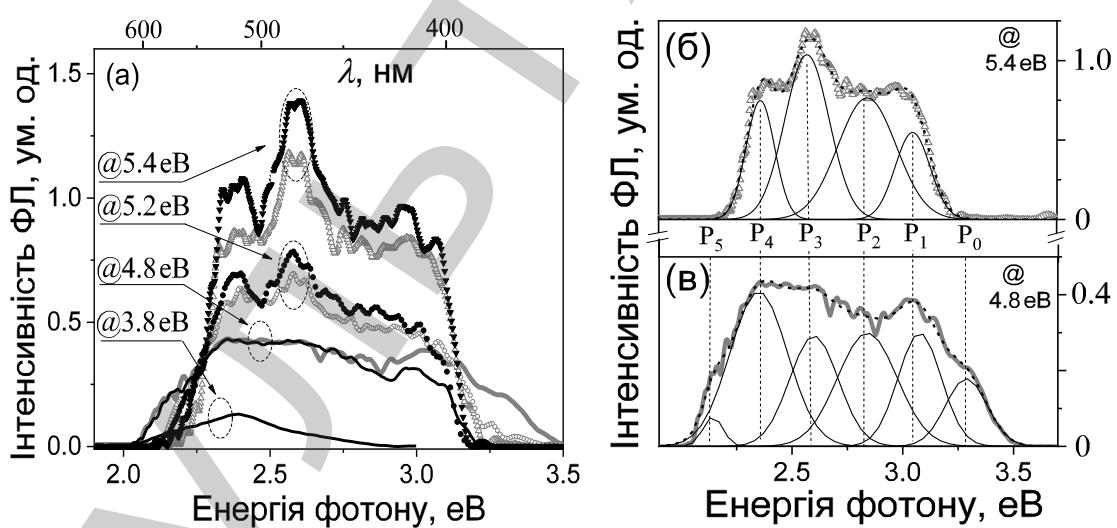


Рис. 4.9. (а) вибрані спектри ФЛ при кімнатній температурі для кристалів ZnO-ІІІ (сіра лінія) та ZnO-ІІ (чорна лінія); типові розклади спектрів ФЛ для кристала ZnO-ІІІ при збудженні на (б) 5.4 еВ (4 піки P₁-P₄) і (в) 4.8 еВ (6 піків P₀-P₅).

4.3 Аналіз енергетичної структури та нелінійно-оптичного відгуку об'ємних кристалів ZnO з вмістом дефектів

4.3.1 Аналіз спектрів люмінесценції

Було проведено детальне дослідження фотолюмінесценції кристалів ZnO при трьох режимах збудження. На Рисунку 4.9а представлена ФЛ відгук при міжзонному збудженні (І тип) з енергіями квантів 3.8, 4.8, 5.2 та 5.4 еВ. Можна побачити різке зниження ефективності ФЛ відгуку при зменшенні енергії збудження від 5.6 еВ до 3.5 еВ.

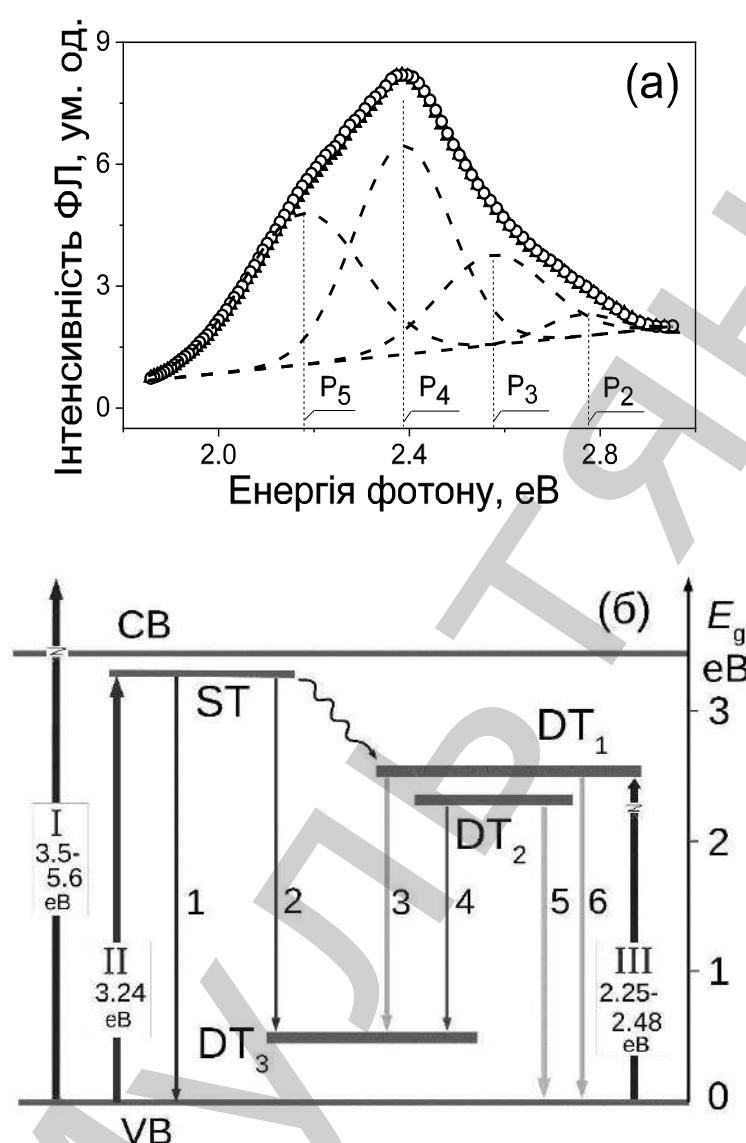


Рис. 4.10. (а) спектри ФЛ при кімнатній температурі зі збудженням на 3.24 еВ (383 нм) для кристалів ZnO-III (трикутники) та ZnO-II (круги); пунктирні криві являють собою розклад на гаусові компоненти; (б) схема електронних переходів в об'ємному ZnO: ST - дрібні пастки, DT₁, DT₂, DT₃ - глибокі пастки, CB та VB – зони провідності та валентна зона.

Для обох зразків спектри ФЛ розкладались на чотири гауссівські компоненти, з центрами на 3.04 еВ (P₁), 2.80 еВ (P₂), 2.57 еВ (P₃) і 2.35 еВ (P₄). Ці

компоненти добре описують спектральний профіль без урахування впливу тонкої структури. Вказана деконволюція представлена на Рис.4.9б для спектрів ФЛ ZnO-ІІІ, при збудженні 5.4 eВ (230 нм).

Зниження енергії квантів збудження нижче 5.3 eВ, що відповідає роботі виходу електрона в об'ємному ZnO [156], виявляє дві додаткові компоненти, з центрами на 3.32 eВ (P_0) та 2.15 eВ (P_6), див. Рис. 4.9. Прояв останньої складової через значне розширення спектрів ФЛ спостерігається в діапазоні збудження 4.3-5.2 eВ в ZnO-ІІІ. УФ смуга P_0 має найменшу площу серед усіх інших компонентів, що зазвичай спостерігається в кристалах ZnO з низьким вмістом дефектів [157]. Сині піки P_2 та P_3 в діапазоні 430-500 нм забезпечують основний вклад у спектри ФЛ. Площа жовтої смуги P_5 має максимум при $h\nu = 4.8$ eВ. Вклад цієї смуги швидко зменшується при зміні $h\nu$.

Також спостерігалося перетворення складних багатопікових профілів ФЛ у згладжений "нахилений трикутник" для $h\nu \leq 3.8$ eВ, див. Рис. 4.9а. Такий же спектральний відгук було отримано для збудження ІІ типу під зону з ВЗ у стан ST, див. Рис. 4.10а. Зменшення інтенсивності піків P_2 та P_3 з вираженим вкладом зеленого P_4 та жовтого P_5 піків визначає форму спектрів ФЛ. Слід зауважити, що жодних істотних відмінностей у спектральних профілях ФЛ не спостерігається для обох кристалів.

Є кілька пояснень видимих смуг ФЛ в ZnO, пов'язаних з кількома вкладами власних дефектів [157–165]. В роботі запропоновано схему випромінюючих переходів (див. Рис 4.10б), що передбачають залучення V_O , V_O-V_{Zn} та Zn_i , а також їх комплексів.

Поглинальні переходи з підвищенням частоти відповідають трьом типам (І - міжзонний $h\nu > E_g$, ІІ - під зону $h\nu \leq E_g$, ІІІ - внутрішньозонний $h\nu < E_g$) збудження ФЛ. Вертикальні випромінюючі переходи пронумеровані від 0 до 6, відповідають смугам P0-P6, що експериментально спостерігаються за допомогою ФЛ спектроскопії. Тут представлено смуги зони провідності CB та валентну зону VB, а також два види мілких пасток ST_{0,1} та 3 види глибоких пасток DT₁₋₃ в забороненій зоні.

Запропонованої схеми достатньо, щоб пояснити основний ФЛ відгук зразків ZnO без детального опису тонкої структури поблизу краю. Ультрафіолетове випромінювання P_0 (3.3 eV) біля краю смуги пояснюється випромінюючою рекомбінацією в VB з ST_0 , яку можна віднести до зв'язаних екситонів [159]. Червона смуга P_1 , з центром на 3.0 eV, відповідає рекомбінації $ST_1 \rightarrow VB$ з дефектів кластерів Zn_i , що пов'язана з структурними комплексами/пустотами $V_{Zn}-V_O$ [166]. Глибина розташування ST_1 відповідає роботі виходу ~0.3 eV у подібних кристалах ZnO [107].

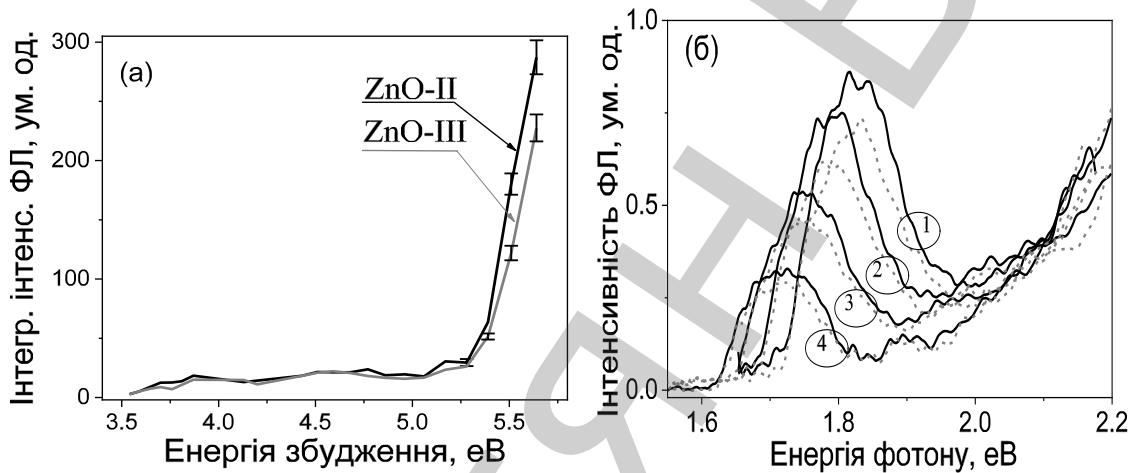


Рис.4.11. (а) Сума площ смуг P_2 та P_3 від енергії збудження для кристалів ZnO-III та ZnO-II; (б) спектри ФЛ за кімнатної температури для кристалів ZnO-III (пунктирні ліній) та ZnO-II (суцільні лінії) при збудженні 1 – 2.48, 2 – 2.40, 3 – 2.33 і 4 – 2.25 eВ.

Процеси (3) та (4) пов'язані з переходами з глибоких пасток станів DT_1 і DT_2 у VB та відповідають пікам P_3 та P_4 , відповідно. Глибоку пастку DT_1 пропонується пов'язати з кластером вакансій $V_{Zn}-V_O$ [165, 167] або окремою позитивно зарядженою вакансією кисню V_O^+ [168], але останній термодинамічно нестабільний. У літературі стан DT_1 можна було б також пояснити двократно позитивно зарядженою вакансією кисню V_O^{++} [160, 161] або V_{Zn} [162, 163]. З нашої точки зору, вони розташовуються приблизно на 0.6 eV над VB як стан DT_3 [169]. У останніх публікаціях стан DT_2 приписується вакансії нейтрального кисню V_O^0 [157, 170].

В роботі пропонується 3 випромінюючих переходи в стан DT_3 : (i) $ST_1 \rightarrow DT_3$, (ii) $DT_1 \rightarrow DT_3$ і (iii) $DT_2 \rightarrow DT_3$. Смуги ФЛ, які відповідають цим переходам: синя смуга P_2 , що розташована поблизу 2.8 еВ вище VB, помаранчева смуга P_5 (2.1 еВ) та червона смуга P_6 (2.1 еВ), відповідно. В процесі вимірювань спостерігалися смуги P_2 та P_5 при міжзонних та підзонних збудженнях (типи I і II), тоді як смуга P_6 спостерігалася лише при резонансному збудженні дефектів (тип III).

Таблиця 4.2. Енергія збудження, положення піку E та ширина ΔE , різниця енергії збудження (E_{ex}) та положення піку (E) $h\Delta v$ та загальної площині піку від спектрів ФЛ кристалів ZnO-II та ZnO-III.

Збудження, E_{ex} , еВ (λ , нм)	$E / \Delta E$, еВ	$h\Delta v$, еВ	Площа піку, ум. од.		Відношення II/III
			ZnO-III	ZnO-II	
2.48 (500)	1.82 / 0.11	0.66	91	107	1.18
2.40 (516)	1.79 / 0.11	0.61	76	77	1.01
2.33 (532)	1.74 / 0.10	0.59	41	49	1.20
2.25 (550)	1.71 / 0.10	0.54	37	37	1.00

Аналіз ефективності піків P_2 та P_3 в діапазоні 430-500 нм продемонстрував значну різницю між відгуками кристалів, що досліджувались, яка спостерігається при квантах збудження $hv > 5.3$ еВ (див. Рис.4.11а). У діапазоні збудження $3.9 < hv < 5.1$ еВ площині синьої смуги аналогічні. Близько 50% збільшення блакитного випромінювання для кристала ZnO-II було досягнуто, коли hv перевищила роботу виходу електрону 5.3 ± 0.1 еВ немодифікованого ZnO, що вирощений гідротермальним методом [156]. Ефект пояснюється іонізацією Zn_i з подальшою релаксацією решітки та перерозподілом носіїв між станами глибоких дефектів DT_1 і DT_3 , що відносяться до окремих і подвійно заряджених вакансій кисню, що визначається вмістом дефектів прекурсора.

Було досліджено ФЛ відгук кристалів ZnO при збудженні внутрішніх дефектів в забороненій зоні (тип III, див. Рис. 4.10б). За таких умов збудження спостерігається смуга випромінювання в діапазоні 1.6-2.2 еВ з положенням піку в діапазоні ~ 1.7 -1.8 еВ та ширину смуги $\Delta E \sim 0.1$ еВ (див. Табл. 4.2), які є аналогічними для обох кристалів в межах похибки експерименту. Ці смуги ФЛ було віднесено до випромінюючих переходів $DT_{1,2} \rightarrow DT_3$ з нейтрального

V_O та/або вакансії одно- зарядженого кисню у комплексі V_O-V_{Zn} у подвійний заряджений стан V_O .

Зсув піку ФЛ в червону область спектру $h\Delta\nu$ може характеризувати положення стану $D_{T_3} \sim 0.6$ еВ вище ВЗ. При резонансному збудженні, в краю смуги Р2 на 500 нм або в піку смуги Р1 на 532 нм ефективність ФЛ у кристалі ZnO-II становить приблизно на 20% більше, ніж у ZnO-III, що відповідає співвідношенню дефіциту кисню 1.18 (див. Табл. 4.2).

4.3.2 Нелінійно-оптичний відгук

Нормоване повне пропускання T_t і пропускання на вісі вдалому полі T_a , що відносяться для прояву абсорбційних та рефракційних НЛО відгуків, наведені на рисунку 4.12 для імпульсного (а) та неперервного (CW) (б) режимів збудження. Повне пропускання було віднормоване на відповідне спектральне пропускання на 532 нм, пропускання на вісі у далекому полі - на відповідне повне пропускання. Це нормування було зроблено для усунення впливу слабких ефектів поглинання/відбиття на виражений прояв ефектів самофокусування/дефокусування у дальньому полі.

Показано, що фотоіндуковані ефекти, які спостерігаються, мають протилежний знак при неперервному та імпульсному збудженнях: виражене самофокусування ($\Delta n > 0$) з величиною змін пропускання на осі приблизно 20% при імпульсному режимі збудження (а) переходить на самодефокусування ($\Delta n < 0$) з величиною менше 2% в неперервному режимі (б); у той час як фотоіндуковане поглинання зі зміною повного пропускання ($\Delta T < 0$) з величиною $< 4\%$ (а) що переходить в просвітлення ($\Delta T > 0$), а відповідна зміна становить $< 1\%$ (б). Вказана відмінність відображає різні походження НЛО-відгуку при імпульсному та неперервному режимах, однак у обох випадках прояв НЛО-ефектів, очевидно, посилюється із зростанням вмісту власних дефектів.

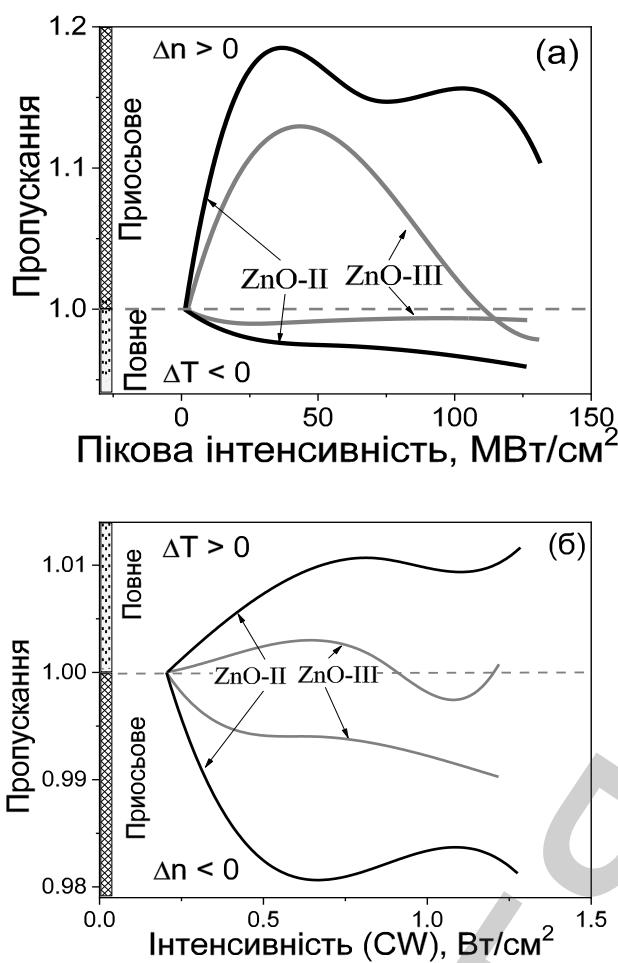


Рис. 4.12. Фотоіндуковані зміни нормованого повного та приосьового пропускання від інтенсивності в імпульсному (а) та неперервному (б) режимах збудження на 532 нм.

Лінійність найбільш яскраво виражена в початковому діапазоні $I \leq 25 \text{ MBt/cm}^2$ при зменшенні повного пропускання $\Delta T \sim 2\%$ (ZnO-II) та 1% (ZnO-III). Ефект монотонний в ZnO-II; в той час як він насичується і перетворюється на легке фотопросвітлення в ZnO-III.

Для характеризації ефективності рефрактивного та поглинального НЛО відгуків, було оцінено дійсну $\text{Re}(\chi^{(3)})$ та уявну частини $\text{Im}(\chi^{(3)})$ ефективної НЛО сприйнятливості у діапазоні пікових інтенсивностей нижче порогу насичення

В імпульсному режимі збудження спостерігається різке збільшення пропускання осі в дальньому полі (див. Рис. 4.12а) при середніх пікових інтенсивностях $I < 50 \text{ MBt/cm}^2$ внаслідок ефекту самофокусування лазерного випромінювання у цих кристалах. Досліджені залежності не є монотонними з локальними екстремумами на 19% і 13% - при піковій інтенсивності імпульсу приблизно 37 і 44 MBt/cm^2 для кристалів ZnO-II та ZnO-III, відповідно. При високій піковій інтенсивності ефект самофокусування насичується і перетворюється на самодефокусування.

Виражений ефект самофокусування супроводжується фотоіндукованим затемненням. Ефективність фотоіндукованого пог-

ефектів самофокусування та фотоіндукованого затемнення. Отримані результати представлені в Табл. 4.3; дані були отримані відповідно до методики, що описана в [86].

Для порівняння ефективностей вкладу рефрактивного та поглинального НЛО відгуків, було використано оптичний параметр якості - $FOM = \Delta n / (\lambda \Delta a)$ - на довжині хвилі $\lambda = 532$ нм [86]. Показано, що кристал ZnO-II звищим внутрішнім вмістом дефектів характеризується вищим проявом рефрактивного/поглинального НЛО відгуків; $FOM \sim 40$ такий самий, як і для ZnO-III. Це обумовлено одночасним посиленням як реальної, так і уявної частин ефективності кубічної НЛО сприйнятливості $\chi^{(3)}$ (див. Табл. 4.3), що є типовим для резонансної природи відгуку:

$$|\text{Re}(\chi^{(3)})_{\text{ZnO-II}}/\text{Re}(\chi^{(3)})_{\text{ZnO-III}}| \sim |\text{Im}(\chi^{(3)})_{\text{ZnO-II}}/\text{Im}(\chi^{(3)})_{\text{ZnO-III}}| \sim 1.6.$$

Походження ефективних фотоіндукованих змін показника заломлення пов'язане з резонансним режимом збудження лазерними квантами 2.33 еВ для дефектної смуги DT₂ відносно VB. Слід брати до уваги не тільки прямий перехід електрона з VB в DT₂, але також збудження захоплених носіїв із станів DT₂ і DT₁ у VB з подальшою безвипромінювальною рекомбінацією через ST до DT₁ і DT₂. Кожен крок збудження та захоплення електронів у забороненій зоні обумовлює істотну реконструкцію гратки та швидкий поляризаційний відгук в околі ділянки дефекту в порівнянні з типовими часами випромінюючої рекомбінації в ZnO, що перевищує 60 пс для надшвидкий канал ФЛ [171]. НЛО відгук може бути інтерпретований наступним віднесенням смуги DT₂ до нейтральної кисневої вакансії V_O та смуги DT₁ до комплексу однозарядженого V_O з дефектом V_{Zn}, який термодинамічно стабільний при кімнатній температурі [168].

Відповідно до [157] формування V_O призводить до того, що два електрони з виділеного O стають захопленими на місці вакансії і займають гідрогенний стан в забороненій зоні з сильною катіонною релаксацією всередину з найбільш ефективними зсувами йонів Zn вздовж осі *c* на 0.25 Å. При іонізації

цей ефект обернений, і тепер всі чотири найближчих сусідніх іона Zn змішуються від вакансії, виходячи з залишкової електронної області сильно локалізованої s-подібної орбіталі в вакансії. Накопичення електронів у локалізованих станах DT₁ та DT₂ через однократне збудження коротким лазерним імпульсом порядку 30 пс забезпечує ефективний самофокусуючий відгук ($\Delta n > 0$) захоплених носіїв, тоді як енергія кванту трохи менше за енергією піку P4 випромінювального переходу на рівні 2.35 eВ [155]. Він домінує над самодефокусуючим відгуком делокалізованих носіїв, які спостерігаються при неперервному випромінюванні на тій же довжині хвилі.

Таблиця 4.3 Порівняння НЛО параметрів, їх співвідношення (ZnO-II / ZnO-III) та параметрів, отриманих з спектральних даних FTIR та ФЛ.

Відгук	^{1,2} Re($\chi^{(3)}$), од.СГСЕ		^{1,2} Im($\chi^{(3)}$), од.СГСЕ		FTIR		³ ФЛ
	P, $\times 10^{-9}$	CW, $\times 10^{-3}$	P, $\times 10^{-12}$	CW, $\times 10^{-4}$	S_{Σ} , ум. од.	S_2 , ум. од.	$S_{P2}+S_{P3}$, ум. од.
ZnO-II	5.5	-4.2	3.5	-1.0	10114	8140	180
ZnO-III	3.3	-2.0	2.3	-0.3	6598	5105	122
Ratio II/III	1.7	2.1	1.5	3.3	1.5	1.6	1.5

Рефрактивний НЛО відгук $\text{Re}(\chi^{(3)}) \sim 10^{-9}$ од.СГСЕ з високим значенням параметра FOM для обох зразків демонструє потенціал монокристалів ZnO для застосування в області фотоніки через імпульсне резонансне збудження внутрішніх дефектів.

На відміну від імпульсного режиму збудження, при неперервному збудженні спостерігається зменшення пропускання на осі в далекому полі зростом інтенсивності I (рис. 4.12б), що відповідає ефекту самодефокусування ($\Delta n < 0$). Це характерно для делокалізованих носіїв за рахунок екраниування збуджуючого поля, який описується моделлю Друде.

Міжвузельний Zn_i є основним власним джерелом провідності n -типу в ZnO [157]. Відомо, що дефекти V_{Zn} діють як компенсуючі акцептори, і вони

збільшують електричний опір. У той час як кластери вакансій видаляють ізольований V_{Zn} і зменшують опір [165]. У цій роботі показано, що вакансії кисню, які демонструють пік випромінювання при ~ 2.4 еВ, виступали як глибокий донор при оптичному збудженні.

^{1, 2}Параметри, отримані при імпульсному (Р) та неперервному (CW) збудженнях; ³ФЛ при збудженні на 5.51 еВ.

Для випадку неперервного збудження, можна також припустити вплив міграції Zn_i та V_O в об'ємному ZnO . Як було показано в роботах [168, 169] Zn_i – швидко дифундують та мають міграційний бар'єр ~ 0.57 еВ. Обчислений бар'єр міграції для нейтрального V_O становить ~ 2 еВ, який також може активуватися в квантах 2.33 еВ [172]. Дифузійний процес може спричинити реконструкцію кристалічної решітки з модифікацією поляризовності в околі дефектних ділянок.

В роботі продемонстровано приблизно в два рази більш ефективний рефрактивний НЛО відгук ZnO -II в порівнянні з ZnO -III (див. Табл. 4), що відповідає зменшенню пропускання на осі в дальньому полі приблизно на 2% і 1% (Рис. 4.12б) для інтенсивності неперервного лазера ~ 0.6 Вт/см² з подальшим насиченням ефекту. Ефективність рефрактивного НЛО відгуку на шість порядків вище в порівнянні з режимом імпульсного збудження. Отримані рефрактивні ефекти супроводжуються незначним фотоіндукованим просвітленням <1%, що було більш ефективним для кристала ZnO -II, при співвідношенні II / III для $Im(\chi^{(3)})$ близько 3.3 (див. Табл. 4.3). Це можна пояснити вкладом декількох механізмів у рефрактивний та аборбційний НЛО відгуки.

Слід зазначити, що висока ефективність НЛО відгуку в резонансному режимі неперервного збудження $|Re(\chi^{(3)})| \sim 10^{-3}$ од.СГСЕ на 532 нм супроводжується низьким порогом насичення, та демонструє лише приблизно 1-2% фотоіндукованих змін пропускання на осі в дальньому полі. Невелика величина спостережуваного ефекту може бути недоліком практичного застосування згаданої техніки для дистанційної діагностики внутрішніх дефектів у ZnO .

Було виявлено кореляцію між різними даними методики оптичної діагностики (див. Таблицю 4.3) зі збудженням в різних (ІЧ, видимий, УФ) спектральних діапазонах. Вказаний прояв базується на вкладі глибоких дефектних станів у кожний тип відгуку, що досліджувався.

Показано, що підвищення вмісту дефектів забезпечувало майже таке ж посилення відгуку ZnO-II і ZnO-III як для інтегрованих проміжних коливальних смуг в інтервалі ІЧ ($400\text{-}640\text{ cm}^{-1}$), так і для видимої синьої смуги ФЛ ($430\text{-}500\text{ нм}$), яка збуджується енергією УФ фотона $h\nu = 5.51\text{ eV}$. Вказана величина $h\nu$ відповідає найбільшій різниці в синіх ділянках зони ФЛ. Обидва типи відгуків - абсорбційний в інфрачервоному та випромінюючий у видимому діапазоні мають однакове походження через основний внесок кластеризованих дефектних комплексів. Збільшення S_{Σ} на 50% також збігається з підвищенням фоновоїндукованої ефективності поглинання в ZnO-II в порівнянні з ZnO-III при імпульсному лазерному збудженні в пікосекундному діапазоні 2.33 eV (532 нм).

Найвищі співвідношення II/III, що становлять 2.1 та 3.3 були отримані для ефективності рефрактивного та абсорбційного НЛО відгуків при лазерному збудженні на 2.33 eV. Спостерігався типовий самодефокусуючий відгук носіїв з мілких пасток, які збуджені з глибоких пасток з проявом насичення оптичного поглинання. Висока ефективність обох типів відгуку компенсується проявом слабких ефектів шляхом низьких порогів насичення фотоіндукованих ефектів.

З практичної точки зору, найбільш перспективним є зчитування рефрактивного НЛО відгуку при імпульсному режимі збудження в пікосекундному діапазоні. Його ефективність на 3 порядки вище, ніж абсорбційного $|\text{Re}(\chi^{(3)})| \sim 10^3 |\text{Im}(\chi^{(3)})|$, див. Таблицю 4.3. Отримане співвідношення II/III = 1.6 для $\text{Re}(\chi^{(3)})$ близьке до збільшення FTIR-компоненти S_2 , з центром на 475 cm^{-1} . Відповідна смуга DT₁, яка віднесена до кластеризованої структури V_{Zn}-V_O з відповідною структурою Zn_i, має вирішальний вплив на процеси збудження еле-

ктронів від глибоких донорів, шляхи їх рекомбінації, захоплення, випромінювану рекомбінацію та оптичне поглинання з урахуванням релаксації кристалічної решітки.

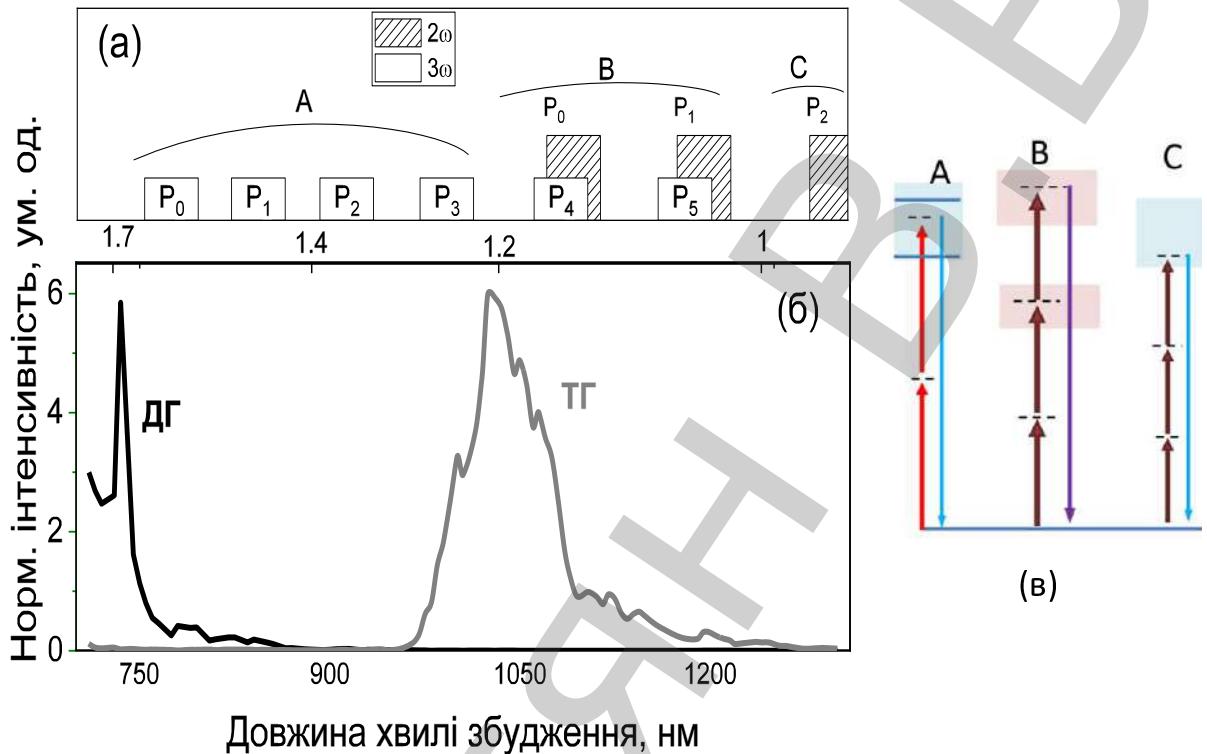


Рис. 4.13 (а) Положення піків P₀-P₅, що отримані з аналізу ФЛ в об'ємних кристалах ZnO та можуть бути збуджені двома (незафарбовані стовпці) та трьома фотонами (заштриховані). (б) Нормовані сигнали другої та третьої гармонік від довжини хвилі накачки для НЧ ZnO (~150 нм). (в) Схематичне представлення механізмів резонансного підсилення ефективності генерації гармонік

4.3.3 Порівняння спектрального відгуку об'ємних кристалів та наночастинок ZnO

Дані спектрального аналізу об'ємник кристалів ZnO з різним вмістом дефектів, що описано в попередньому параграфі, було застосовано для пояснення ефективності генерації другої та третьої гармонік в наночастинках ZnO. Для цього на енергетичній шкалі (див. Рис.4.13а) відкладено положення характерних піків люмінесценції, які можна збути двох- чи трьохфотонно.

Процеси генерації оптичних гармонік проходять через віртуальні рівні, а ймовірність цих процесів залежить від інтенсивності збудження. Якщо положення

ження віртуальних рівнів співпадає з положенням реальних енергетичних рівнів, то ймовірність суттєво зростає за рахунок резонансного підсилення ефективності генерації оптичних гармонік, як показано в роботах [173, 174].

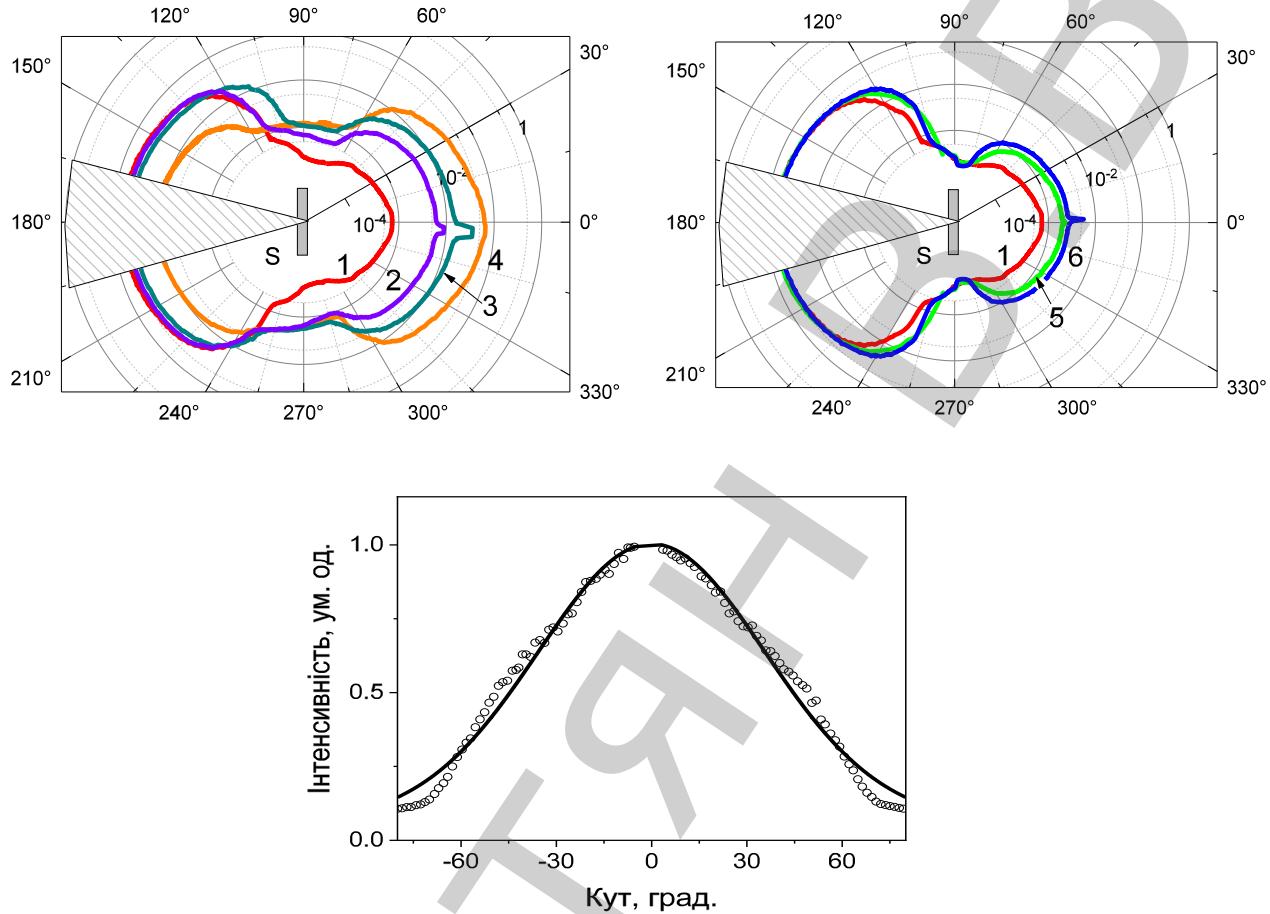


Рис. 4.14 Індикатриси пружного розсіювання при CW збудженні на 532нм для (а) синтезованих НЧ ZnO та (б) функціоналізованих НЧ ZnO. (в) Приклад апроксимації (суцільна крива) індикатриси розсіювання в передню півсферу для НЧ ZnO@Et₃N (кружечки). 1 – ZnO 90-150нм, 2 – ZnO@EtOH, 3 – ZnO@MeCN, 4 - ZnO@cetyl, 5 – ZnO@Et₃N, 6 – ZnO@PhNMe₂

На Рисунку 4.13а виділено три діапазони довжин хвиль збудження, для яких проявляється підсилення ефективності генерації певної гармоніки: А – $\lambda < 760$ нм, В – $1000 < \lambda < 1100$ нм, С – $\lambda > 1150$ нм. В діапазоні А (див. Рис.4.13в) підсилення ефективності генерації другої гармоніки спостерігається завдяки двохфотонному збудженню з заличенням реальних рівнів дефектів біля краю зони провідності. Діапазон В характеризується високою ефективністю генерації третьої гармоніки, завдяки двохфотонному збудженню поблизу рівнів в забороненій зоні та трьохфотонному збудженню біля краю зони провідності. В

діапазоні С спостерігається підсилення третьої гармоніки завдяки трьохфотонному збудженню поблизу дна зони провідності.

4.4 Дослідження індикаторис пружного оптичного розсіювання для характеристизації матеріалів на основі ZnO

Було досліджено пружне оптичне розсіювання при резонансному лазерному збудженні на 532 нм для двох типів матеріалів: НЧ ZnO та об'ємних кристалів ZnO з різною концентрацією дефектів, вирощених гідротермальним методом.

Для НЧ ZnO було продемонстровано суттєві зміни екстинкції розсіювання у передній та задній півсферах для різних типів розчинників, що використовувались на стадії синтезу: найбільш виражене розсіювання у прямому напрямку спостерігалося для зразків, що синтезовані в цетилі, а найменше - для етанолу. Це можна пояснити утворенням центрів розсіяння з різним розміром НЧ та їх агрегатами на стадії осадження.

Таблиця. 4.4. Оцінені розміри елементарних розсіювачів з індикаторис розсіювання в передню півсферу.

Зразок	D_{scat} , нм
ZnO	217
ZnO@Et ₃ N	316
ZnO@ PhNEt ₂	290
Zn@EtOH	315
ZnO@MeCN	341
ZnO@Cetyl	465

Було досліджено екстинкцію лазерного променя при неперервному лазерному збудженні за допомогою пружного оптичного розсіювання на довжині хвилі 532 нм, щоб оцінити вплив концентрації власних дефектів на модифікацію профілю індикаторис оптичного розсіювання в кристалах ZnO. Для пройшовших, відбитих і розсіяних променів просторовий розподіл поперечного перерізу у передню та задню півсферу представлений у полярних координатах у логарифмічній шкалі (Рис.2.3б).

Вимірювання проводили з нормальним падінням гаусового лазерного

променя з розбіжністю $\Delta\theta = 24'$. Застосувався широкий лазерний промінь з площею приблизно 1.5 мм, щоб забезпечити подання представленого сигналу розсіювання з правильним просторовим усередненням.

Було виявлено виражений прояв ефекту самодефокусування лазерного променя в прямому напрямку із зростанням потужності лазерного пучка/інтенсивності (див. Рис. 2.2б). Видно, що в дальньому полі розподіл пучка FWHM у 4.1 рази більше, ніж з $\Delta\theta = 3^{\circ}30'$ при $I = 0.37 \text{ Вт}/\text{см}^2$ (Δ) до $4^{\circ}50'$ при $0.78 \text{ Вт}/\text{см}^2$ (\bigcirc) в ZnO-II. Штрихова лінія відповідає лазерному пучку, що вільно розповсюджувався в повітрі. Потужність лазерного променя падаючого випромінювання контролювалася за допомогою нейтральних оптичних фільтрів. Подальше збільшення інтенсивності лазеру призводить до насичення ефекту самодефокусування. Подібне посилення розбіжності з ростом I також спостерігалось для відбитого назад променя. Ефект самодефокусування віднесено до відгуку делокалізованих носіїв Друде (як внутрішніх, так і фотоіндукованих з глибоких пасток), що розглядаються в розділі, що стосується аналізу НЛО відгуку при неперервному лазерному збудженні.

Таблиця 4.5. Оптичні параметри кристалів ZnO: повне пропускання T , повне відбиття R , коефіцієнт поглинання α та втрати на розсіювання у передню ε_F та задню ε_B півсфери при $\lambda = 532 \text{ нм}$.

Зразок	^a Склад $Zn_{1-x}O_{1-y}$		Оптичні параметри					
	X	Y	$T, \%$	$R, \%$	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$\varepsilon_F, \%$	$\varepsilon_B, \%$	
ZnO-II	0.062	0.060	51.7	8.3	5.1	22.7	5.9	
ZnO-III	0.048	0.051	59.3	6.2	4.2	18.5	5.1	
Віднош. II/III	1.29	1.18	0.87	1.34	1.21	1.23	1.16	

^aПримітка: x та y є концентрація вакансій, отриманих з результатів аналізу НД [107].

Аналіз кутового розподілу розсіяного сигналу - індикатриси пружного розсіювання - проводився з інтенсивністю лазерного випромінювання $I = 1.53 \text{ Вт}/\text{см}^2$, що забезпечував (i) достатній рівень для отримання розсіяного сигналу в майже перпендикулярному напрямку до падаючого пучка в межах ді-

намічного діапазону приблизно 8 порядків і (ii) внесок насыченої ефекту самодефокусування, щоб уникнути впливу малих коливань потужності/інтенсивності лазерного променя.

Обидва кристали мають більш високі втрати розсіювання у передню півсферу. Спостерігається більш висока ефективність розсіювання ZnO-II в порівнянні з ZnO-III для ширококутних діапазонів $30^\circ < |\theta| < 60^\circ$ у передній півсфері та $100^\circ < |\theta| < 135^\circ$ в зворотному напрямі. З даних кутового розподілу розсіяного сигналу було оцінено повне відбиття R у задню півсферу, повне пропускання T , яке найбільше збігається з спектральним пропусканням при 532nm, отриманого з інтегральної сфери. Це дає можливість обчислити ефективні коєфіцієнти поглинання для кристалів $\alpha = -\ln(T/(1-R))/d$, де d - товщина кристала. Також оцінено втрати на розсіювання у передню/задню півсферу, $\varepsilon_F/\varepsilon_B$, від повного пропускання/відбиття вимірюваних сигналів уздовж траєкторій балістичного падаючого/відбитого променів відповідно до методики, описаної в [78]. У таблиці 4.5 наведені оптичні параметри.

Порівняння представлених в таблиці 4.6 оптичних параметрів показало, що підвищення вмісту дефектів призводить до збільшення величини втрат пружного розсіювання в обох півсферах з приблизно (3.6 – 3.8) разів більшим внеском ефекту в прямому напрямку для обох кристалів. Також спостерігається посилення повного відбиття R , яке відповідає спектральним характеристикам відбиття, отриманим із інтегральної сфери. Збільшення оптичного поглинання в діапазоні прозорості приблизно на 20% для ZnO-III корелює з співвідношенням вмісту молекулярних вакансій кисню y , тоді як посилення ε_F є проміжним між підвищенням мольного вмісту вакансій x та кисню вакансії y . Останнє можна пояснити вкладом як акцепторів (V_{Zn}), так і глибинних донорів (V_O) в реакції делокалізованих носіїв під час неперервного лазерного збудження. Співвідношення II/III для повного відбиття R узгоджується з рівнем вмісту $V_{Zn} - x$.

Ці результати вказують на позитивну кореляцію пружного оптичного розсіювання та дані аналізу спектрів видимого та більшого ІЧ діапазонів з

вмістом дефектів у об'ємних кристалах ZnO, що є перспективним для діагностики кристалів через високу поляризованість дефектних станів та ефективний рефрактивний відгук фотоіндукованих делокалізованих носіїв.

Висновки до четвертого розділу

1. Проведено характеристизацію синтезованих НЧ ZnO, які були осаджені з колоїдних суспензій різних спиртів, за методикою самовпливу *nc* лазерних імпульсів на довжині хвилі 1064 нм. Показано, що ефективності рефрактивного $\text{Re}(\chi^{(3)})$ та аборбційного $\text{Im}(\chi^{(3)})$ НЛО відгуків залежать від типу розчиннику, що використовувався для синтезу НЧ. Продемонстровано кореляцію між величиною $\text{Im}(\chi^{(3)})$ та площею смуги ФЛ близько 2.34–2.41 еВ, яка відповідає відгуку вакансій кисню в ZnO.
2. Досліджено ефективність генерації другої гармоніки в синтезованих НЧ ZnO при *fc* лазерному збудженні на довжині хвилі 800нм. 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 (~150нм) комерційних НЧ ZnO і синтезованих в етанолі та 1.9 для синтезованих в ізопропанолі, що є важливим для практичних застосувань в області біомаркування.
3. 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 диетиланіліну в процесі формування НЧ, розширює спектри збудження другої та третьої оптичних гармонік.
4. Для розшифровки механізмів різного типу оптичних відгуків НЧ ZnO проведено НЛО діагностику об'ємних монокристалів ZnO з різним ступенем дефектності. Показано, що існує кореляція між величинами дійсної та уявної частинами кубічної НЛО сприйнятливості з даними ФЛ та ІЧ спектроскопії в області дефектних смуг, ефективності пружного оптичного розсіювання – з концентрацією власних дефектів.

РОЗДІЛ 5. Аналіз ефективності генерації оптичних гармонік в композитних матеріалах на основі монокристалу KDP з інкорпорованими наночастинками металооксидів

Кристали дигідрофосфату калію (KDP) є модельним представником сегнетоелектриків та поширеним НЛО матеріалом, який знайшов використання в інформаційних технологіях, в лазерній фізиці та в нелінійній оптиці. Широке коло його застосувань зумовлено відносно простою та дешевою технологією вирощування з водного розчину, високим порогом лазерного руйнування та можливістю створення широкоапертурних елементів на його основі. Однак відносно невисокі значення електрооптичних коефіцієнтів $d_{36}(\text{KDP})=0.4 \text{ пм/V}$ стимулюють пошук нових підходів для покращення ефективності перетворення частоти лазерного випромінювання, зокрема ефективності генерації другої гармоніки.

Перспективним шляхом підсилення НЛО відгуку відомих об'ємних матеріалів є створення на їх основі композитів з включенням нанорозмірних підсистем. В даній роботі досліджуються монокристали KDP з інкорпорованими наночастинками TiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ та з введеними молекулами L-аргініну. Показано, що інкорпорування наночастинок дає можливість підсилити НЛО відгук системи та суттєво підвищити ефективність генерації оптичних гармонік.

5.1 Нелінійно-оптичний відгук монокристалу KDP з інкорпорованими наночастинками TiO_2

Для вивчення оптичної якості кристалів KDP: TiO_2 було вимірюно індикатори пружного оптичного розсіювання на 1064 нм. Вибрана довжина хвилі знаходиться в діапазоні резонансних збуджень НЧ TiO_2 .

Типові перерізи індикаторів розсіювання для зразків, вирізаних з піраміdalного (Р) сектору росту, показано на рисунку 5.1 у логарифмічній шкалі. Напрям розповсюдження падаючого лазерного променя показаний стрілкою. Зразок розташовується в центрі для простоти вимірювання. Всі дані були нормовані на максимальну інтенсивність розсіювання для номінально чистого кристалу Р, на куті розсіювання 0 і відповідає частці фотонів, що

пройшли практично без розсіювання. Видно, що профілі індикаторис розсіювання значою мірою залежать від концентрації НЧ TiO_2 у розчині на етапі росту. З отриманих залежностей розраховано втрати ϵ_{scat} у напівпровідник оцінювалися відповідно до підходу, описаного в [76]. Отримані результати представлені в таблиці 1 і порівнюються з результатами, отриманими для тих же кристалів при 532 нм. Можна побачити, що включення НЧ TiO_2 призводить до зниження ефективності розсіяння для кристалів з сектора росту Р при 1064 нм (див. Табл. 5.1). Ефект пояснюється зменшенням неконтрольованої концентрації домішок у кристалах з діоксидом титану [58]. Отриманий результат протилежний росту ϵ_{scat} , що спостерігається для випадку резонансного збудження власних дефектів матриці KDP на 532 нм.

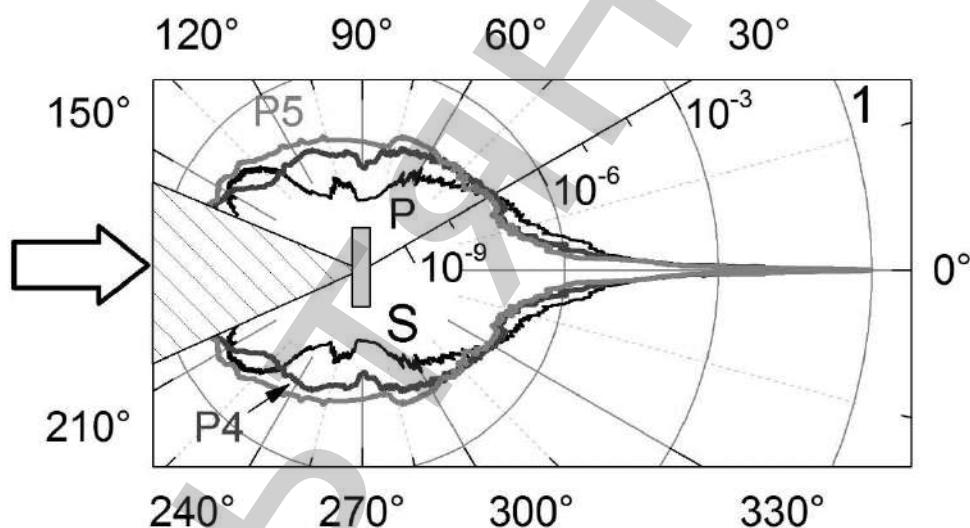


Рис. 5.1. Індикаторис пружного розсіювання світла для монокристалів KDP: TiO_2 вирізаних з піраміdalного (P) сектору росту при резонансному збудженні НЧ TiO_2 неперервним лазерним випромінювання на довжині хвилі 1064 нм: P – номінально чистий кристал KDP; P5 – з концентрацією НЧ $\text{TiO}_2 10^{-5}$ мас.%; P4 - з концентрацією НЧ $\text{TiO}_2 10^{-4}$ мас.%.

Для зразків, відрізаних з сектору росту Pr, було показано збільшення ефективності розсіювання порівняно з номінально чистим кристалом KDP. Зростання концентрації НЧ призводить до зменшення ϵ_{scat} , що може виникнути внаслідок хвилеводного ефекту між шарами НЧ.

Загалом, отримані втрати на розсіяння на довжині хвилі 1064 нм не перевищують 1%, що свідчить про високу оптичну якість досліджених

нанокомпозитів. Співвідношення $\varepsilon_{\text{scat}}(1064 \text{ нм}) / \varepsilon_{\text{scat}}(532 \text{ нм})$ залишається меншим, ніж 0.71 для досліджених зразків (Табл. 5.1).

Таблиця. 5.1. Позначення зразків, товщини, концентрація НЧ TiO_2 у розчині росту, інтегральні втрати на розсіювання $\varepsilon_{\text{scat}}$ у передню півсферу для монокристалів KDP: TiO_2 при резонансному збудженні дефектних станів НЧ на 1064 нм та власних дефектів кристалічної матриці KDP на 532 нм.

Зразок	Конц. TiO_2 , мас. %	Тов- щина, мм	$\varepsilon_{\text{scat}}$ (1064 нм), %	$\varepsilon_{\text{scat}}$ (532 нм), %	$\frac{\varepsilon_{\text{scat}}(1064 \text{ нм})}{\varepsilon_{\text{scat}}(532 \text{ нм})}$
P	-	0.81	0.5	1.0	0.50
P5	10^{-5}	0.75	0.3	1.7	0.18
P4	10^{-4}	0.76	0.4	2.5	0.16
Pr	-	0.83	0.6	1.1	0.54
Pr5	10^{-5}	0.78	1.2	1.7	0.71
Pr4	10^{-4}	0.75	0.8	1.3	0.62
Pr3	10^{-3}	0.81	0.7	2.8	0.25

НЛО властивості монокристалів KDP і KDP: TiO_2 вивчались при самовспливі пікосекундних лазерних імпульсів на довжині хвилі 532 нм. Довжина хвилі збудження перекривається з власними смугами дефектів локалізованих і самозахоплених поляронів у номінально чистих кристалах KDP [55].

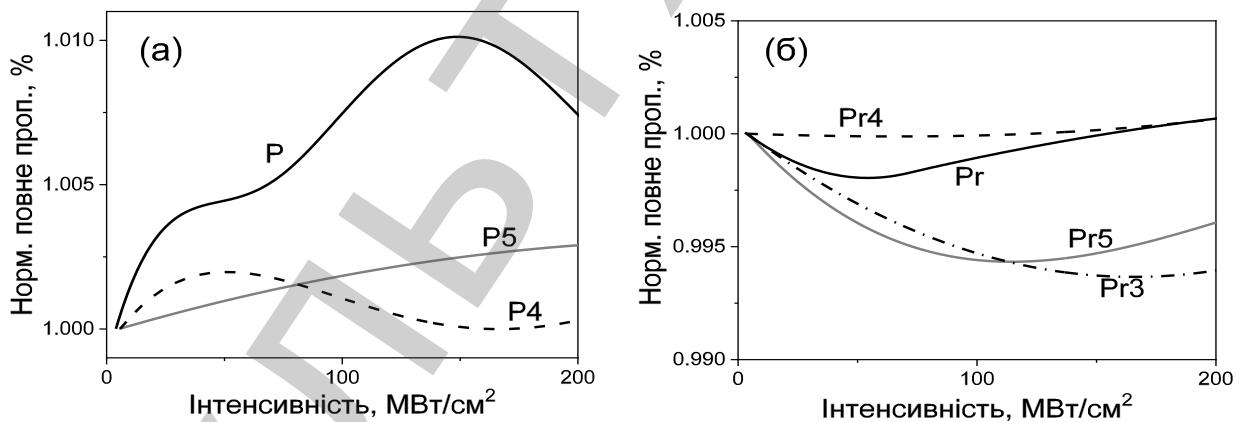


Рис. 5.2. Фотоіндуковані зміни повного пропускання монокристалів KDP: TiO_2 вирізаних з піраміdalного (P) - а) та призматичного (Pr) - б) секторів росту: P, Pr – номінально чисті кристали KDP; P5, Pr5 – з концентрацією НЧ $\text{TiO}_2 10^{-5}$ мас.%; P4, Pr4 – з концентрацією НЧ $\text{TiO}_2 10^{-4}$ мас.%; Pr3 – з концентрацією НЧ $\text{TiO}_2 10^{-3}$ мас.%.

Нормовані фотоіндуковані зміни повного пропускання для зразків представлена на рисунку 5.2. Видно, що навіть номінально чиста матриця KDP де-

монструє різні знаки НЛО відгуку у секторах росту P і Pr. Для зразка P спостерігалося фотоіндуковане просвітлення $\Delta\alpha(P) < 0$ порівняно з фотоіндукованим затемненням $\Delta\alpha(Pr) > 0$ для Pr.

Інкорпорування НЧ TiO₂ в кристал KDP призводить до зменшення ефективності його абсорбційного НЛО відгуку у секторі росту P. Ефект пояснюється меншою кількістю неконтрольованих домішок у кристалах з TiO₂ та, як наслідок, меншою концентрацією природних дефектів. Для сектора росту Pr спостерігалося значне зниження ефективності фотоіндукованого поглинання лише для кристала Pr4.

Загалом, фотоіндуковані зміни повного пропускання для всіх зразків не перевищують 1%. Цей результат є меншим в порівнянні з отриманими раніше 3% при пікосекундному імпульсному лазерному збудженні на 1064 нм, що відповідає резонансному збудженню НЧ TiO₂ [62].

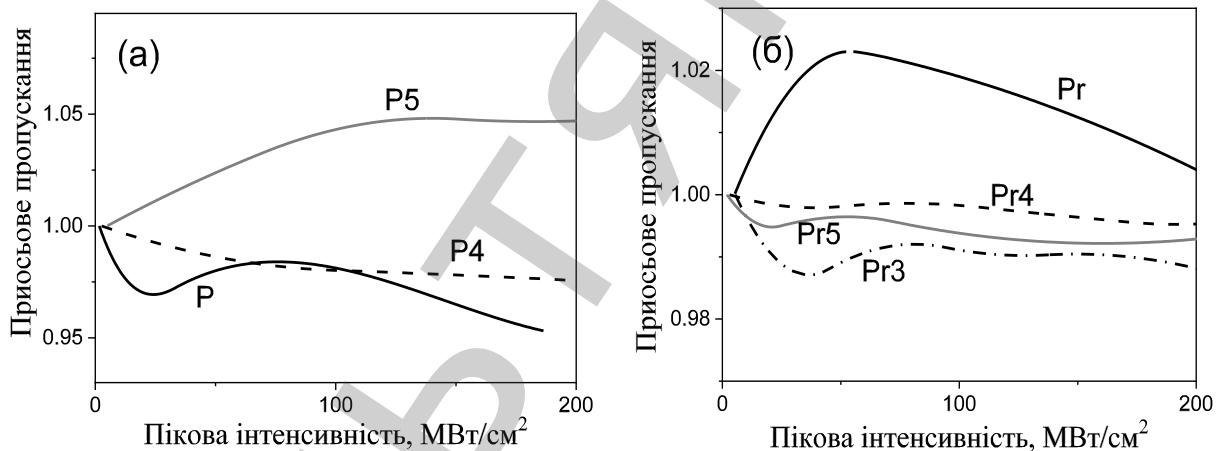


Рис. 5.3. Фотоіндуковані зміни приосьового пропускання монокристалів KDP:TiO₂ вирізаних з піраміdalного (P) - а) та призматичного (Pr) - б) секторів росту: P, Pr – номінально чисті кристали KDP; P5, Pr5 – з концентрацією НЧ TiO₂ 10⁻⁵ мас.%; P4, Pr4 – з концентрацією НЧ TiO₂ 10⁻⁴ мас.%; Pr3 – з концентрацією НЧ TiO₂ 10⁻³ мас.%.

У порівнянні з фотоіндукованим поглинанням фотоіндуковані зміни пропускання по осі є більш ефективними. Залежності наведені на Рисунках 5.3 а, б для зразків, вирізаних з секторів росту P та Pr відповідно. Для номінально чистої матриці KDP спостерігався приблизно 4% ефект самодефокусування у P секторі росту $\Delta n(P) < 0$, та 2% самофокусування $\Delta n(Pr) > 0$ у секторі росту

Pr. Отримані різні знаки $\Delta\alpha$ та Δn у різних секторах росту можуть бути використані для сертифікації комерційних кристалів KDP. Слід зазначити, що описані ефекти насичують приблизно на $60 \text{ МВт}/\text{см}^2$.

Таблиця 5.2. Дійсна та уявна частина кубічної нелінійно-оптичної сприйнятливості $\chi^{(3)}$ для монокристалів KDP:TiO₂ з різною концентрацією НЧ TiO₂.

Зразок	$\text{Re}(\chi^{(3)})$, 10^{-11} од. СГСЕ	$\text{Im}(\chi^{(3)})$, 10^{-13} од. СГСЕ
P / Pr	-3.1 / 1.1	-3.2 / 1.1
P5 / Pr5	0.9 / -0.3	-1.2 / 1.3
P4 / Pr4	-0.6 / -0.1	-0.3 / 0.1
- / Pr3	- / -0.8	- / 1.8

У випадку сектора росту P інкорпорування НЧ TiO₂ призвело до того, що знак рефрактивного НЛО відгуку змінюється на самофокусування для зразка P5 і суттєво зменшує яскраво виражену ефективність самодефокусування для зразка P4. Для сектора росту Pr спостерігався ефект самофокусування, який також показаний для всіх кристалів з діоксидом титану.

Розраховані величини $\text{Im}(\chi^{(3)})$ та $\text{Re}(\chi^{(3)})$ з методикою, що описана в [76] представлені в Таблиці 5.2.

Залежності сигналу ДГ (без умов фазового синхронізму) для номінально чистих кристалів (P, Pr) та KDP:TiO₂ (P4, Pr4) при збудженні фемtosекундними лазерними імпульсами наведено на Рисунку 5.4 у подвійній логарифмічній шкалі. Вимірювання проводились в діапазон інтенсивності лазера 0.4 - 4 ГВт/см², що нижче експериментально отриманого порогу генерації суперконтинууму $\sim 5 \text{ ГВт}/\text{см}^2$ в монокристалах КДР при 800 нм. Показано, що включення наночастинок анатазу в кристалічну матрицю KDP призводить до модифікації ефективності ДГ. Для зразків KDP:TiO₂ вона збільшується приблизно на 60% для P та 35% для секторів росту Pr у порівнянні з чистими кристалами KDP в певних діапазонах пікової інтенсивності накачки 0.4-1.3 ГВт/см² та від-

повідно 0.8-2.3 ГВт/см² (див. Рис 5.4). Різний характер залежностей ДГ для секторів росту P та Pr KDP:TiO₂ можуть бути пов'язані з різною концентрацією НЧ TiO₂ (див. Табл. 5.1) [118].

Нешодавно дослідження ДГ для товстих (~ 1 см) кристалів KDP:TiO₂ в умовах узгодження фаз при збудженні пікосекундними (42 пс) лазерними імпульсами на 1064 нм показали [76] близько 70% посилення ефективності ГДГ [61, 63]. Ефект пояснювався спостережуваним внутрішнім ефектом фокусування в нанокомпозиті, за рахунок сильний кубічний НЛО відгук наночастинок анатазу, вбудованих в матрицю, і його вплив на протонну підсистему кристала KDP. Для "тонких" (~ 0.8 мм) зразків не було виявлено суттєвої зміни коефіцієнта квадратичної нелінійності за рахунок включення НЧ, що також не змінювалося з концентрацією НЧ [175].

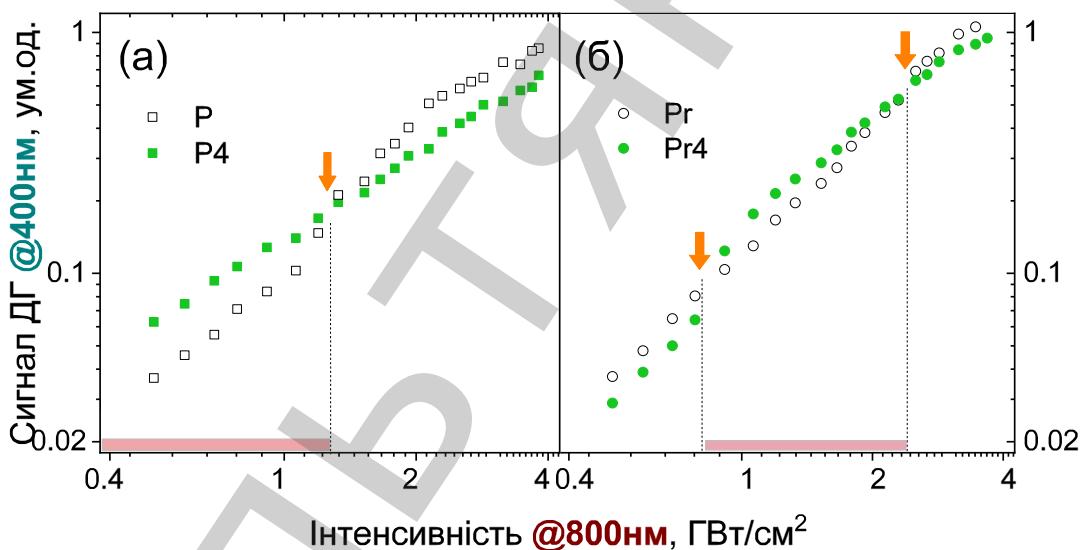


Рис. 5.4. Залежність сигналу другої гармоніки в монокристалах KDP:TiO₂, що були вирізані з (а) піраміdalного та (б) призматичного секторів росту від пікової інтенсивності фемтосекундних імпульсів накачки з довжиною хвилі 800 нм. Залежності представлені у подвійному логарифмічному масштабі.

Отримане зниження ефективності ГДГ приблизно в 2 рази для кристала Pr4 порівняно з чистим Pr було пояснено резонансним поглинанням енергії хвилі ДГ та двофотонного поглинання фундаментального збудження наночастинками TiO₂. Вивчені "тонкі" зразки не мають суттєвого впливу на

ефективність НЛО відгуків високих порядків в KDP.

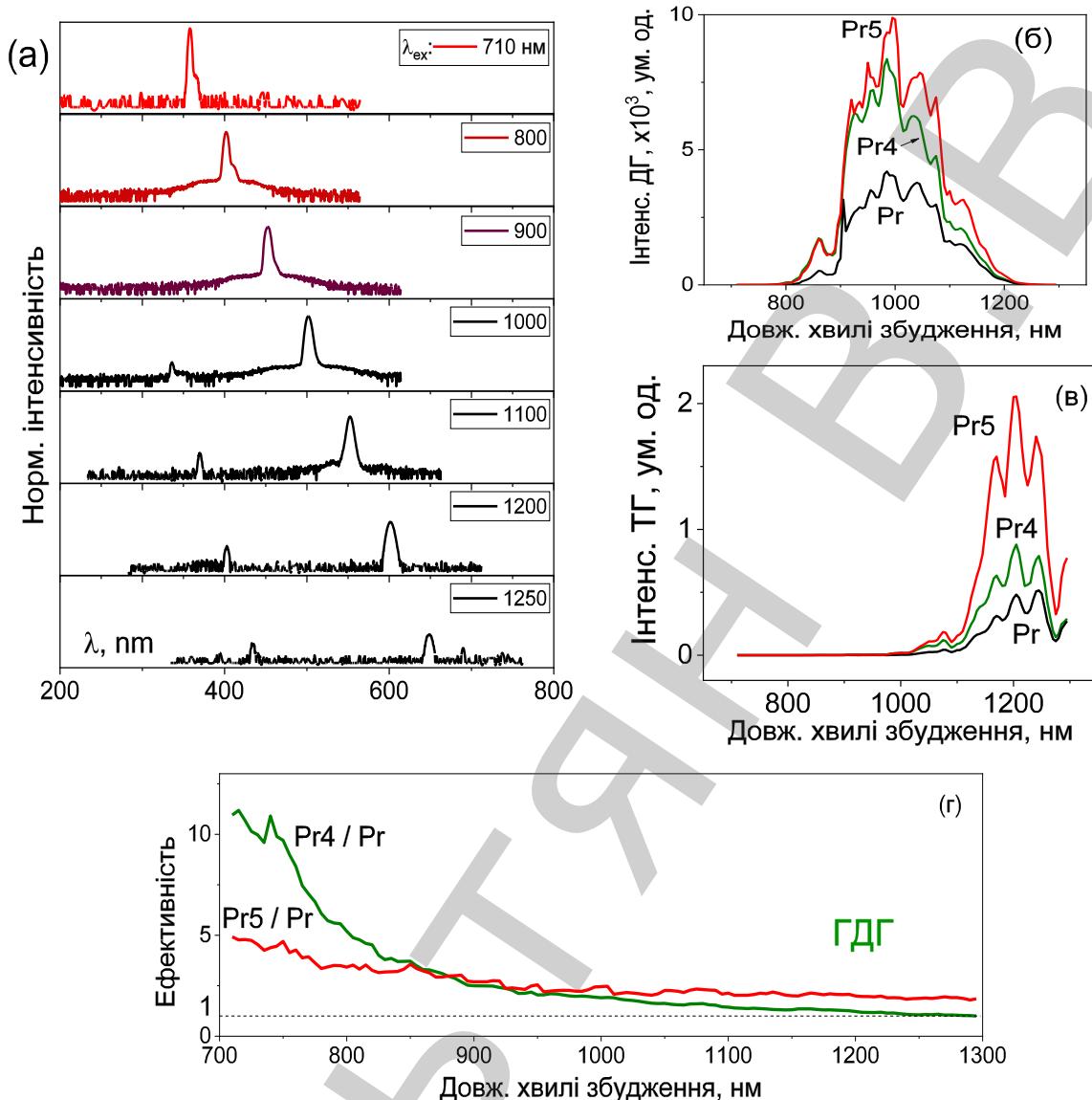


Рис. 5.5 а) Спектральний відгук кристалів KDP на різних довжинах хвиль збудження фс лазерними імпульсами (логарифмічний масштаб по інтенсивності). б,в) Порівняння спектрів збудження другої та третьої гармоніки для кристалів KDP:TiO₂ з призматичного сектору росту з номінально чистим кристалом KDP. г) Співвідношення сигналів другої гармоніки між кристалами з інкорпорованими НЧ TiO₂ та номінально чистим кристалом.

Для випадку збудження на довжина хвилі 800 нм ДГ відповідає енергетичному стану внутрішніх електронних дефектів матриці KDP, які пов'язані з атомами міжузлового водню H⁰ [55]. Ми вважаємо, що спостережуване підвищення ефективності ДГ для кристалів P4 та Pr4 можна пояснити резонансним збудженням дефектів, які здійснюються взаємодією з НЧ TiO₂.

Більш детальні дослідження спектрального відгуку кристалів KDP було проведено з використанням мільтифотонного мікроскопу (див. Розділ 2). Кристиали сканувались перетяжкою лазерного пучка на глибину до 50мкм. Отримані спектри другої та третьої гармонік на різних довжинах збудження від межі розділу повітря/кристал наведені на рисунку 5.5а.

Досліджені кристали демонструють високу ефективність генерації другої гармоніки, що на три порядки вища за генерацію третьої гармоніки. Якщо віднормувати спектри збудження другої гармоніки (див. Рис. 5.5б,в) в кристалах з інкорпорованими наночастинками TiO_2 на аналогічні спектри для номінально чистого кристалу, то можна отримати спектральну ефективність підсилення генерації гармоніки в композитних кристалах (Рис. 5.5г).

Обидва кристали Pr4 та Pr5 демонструють підсилення ефективності генерації другої гармоніки в широкому діапазоні довжин хвиль збудження. Зразок з концентрацією 10^{-4} мас.%(Pr4) більш ефективно підсилює відгук в діапазоні <850 нм, тоді як зразок з концентрацією 10^{-5} мас.%(Pr5) демонструє кращий результат в діапазоні >950 нм. Отримані результати показують, що зміна концентрації інкорпорованих НЧ дозволяє створювати кристали з вищою ефективністю генерації гармонік в певному діапазоні довжин хвиль, що є дуже важливим для прикладних задач та потребує подальших досліджень.

5.2 Вплив інкорпорування нанофібріл $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ в монокристал KDP на ефективність генерації оптичних гармонік

Для контролю впливу введених нанофібріл (НФ) НОА на оптичну якість кристалів KDP:НОА було досліджено індикатриси пружного оптичного розсіювання при неперервному лазерному збудженні на довжині хвилі 532 нм.

Типовий розподіл сигналу розсіювання для номінально чистого кристалу Р та Р4 наведено на рисунку 5.6 відповідно з суцільними та пунктирними лініями. Суцільна тонка лінія означає розсіювання лазера в повітрі. Напрям розповсюдження падаючого лазерного проміння показаний стрілкою. Зразок (S) розташований у центрі та зображеній пунктирним прямокутником. Видно, що введення НФ НОА змінює форму індикатриси розсіювання.

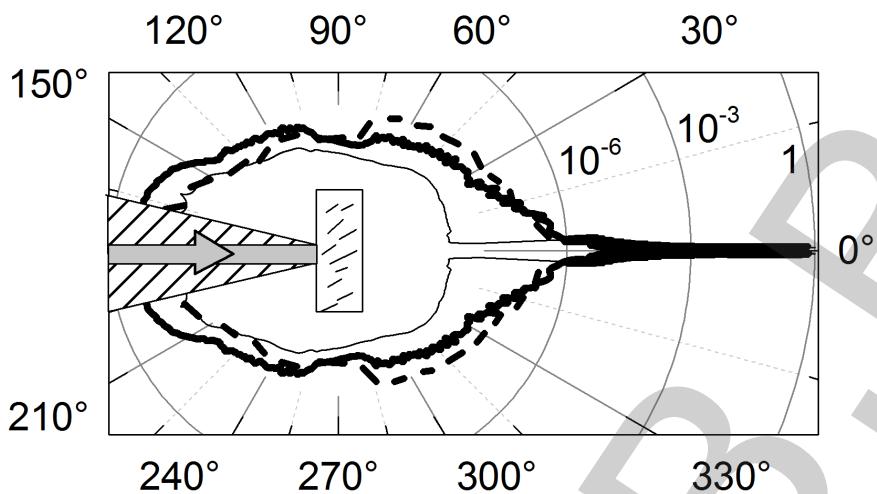


Рис. 5.6. Порівняння індикаторіс пружного розсіювання на 532 нм для номінально чистого монокристалу KDP (P, суцільна товста лінія) з KDP:НОА (P4, пунктирна лінія) з інкорпорованими нанофібрілами НОА. Обидва кристали були вирізані з піраміdalного сектора росту. Індикаториса вільного розповсюдження лазерного променю (суцільна тонка лінія) представлена у для довідки. Штриховий конус відповідає сліпої зоні для збору сигналу.

Розраховані величини втрат на розсіювання ϵ_{scat} для досліджених монокристалів у передній та задній півкулях представлені в Таблиці 5.3. Показано, що зразки номінально чистого кристала KDP з секторів P і Pr демонструються різні втрати на розсіювання. Ефект пояснюється концентрацією різних домішок у зразках.

Таблиця 5.3. Втрати на розсіювання монокристалів KDP з інкорпорованими нанофібрілами НОА, що вирізані з різних секторів росту, у передню та задню півсферу при лазерному збудженні на довжині хвилі 532 нм.

Зразок	Конц. Al, $\cdot 10^{-4}$ мас.%	Втрати вперед, %	Втрати назад, %
P / Pr	1.0 / 1.0	0.7 / 1.1	0.2 / 0.5
P5 / Pr5	2.0 / 1.5	0.6 / 1.5	0.1 / 0.3
P4 / Pr4	2.0 / 3.0	0.6 / 3.3	0.2 / 0.5
P3 / Pr3	2.0 / 10.0	1.7 / 3.6	0.2 / 0.3

Включення НФ НОА призводить до слабкого зменшення $\varepsilon_{\text{scat}}$ для кристалів Р і значного підйому для Pr. Отримані величини коефіцієнта втрат на розсіювання у передній півкулі для P4 / Pr4 та P5 / Pr5 корелюють з концентрацією Al у цих кристалах (див. Табл. 5.3).

Виявлене більш високе розсіювання на зразках, вирізаних з сектора росту Pr, можна пояснити внаслідок переважного захоплення НЧ призматичними гранями росту. Також спостерігається незначне зниження ефективності розсіювання назад як в піраміdalних, так і призматичних секторах росту. Одержані результати демонструють високу чутливість індикатора пружного оптичного розсіювання на 532 нм до концентрації НОА, що входять в кристалічну матрицю. Пропонована методика для діагностики KDP:HOA в діапазоні прозорості має істотну перевагу порівняно з спектральним аналізом ультрафіолетового діапазону внаслідок відсутності проявів впливу домішок на полівалентні метали.

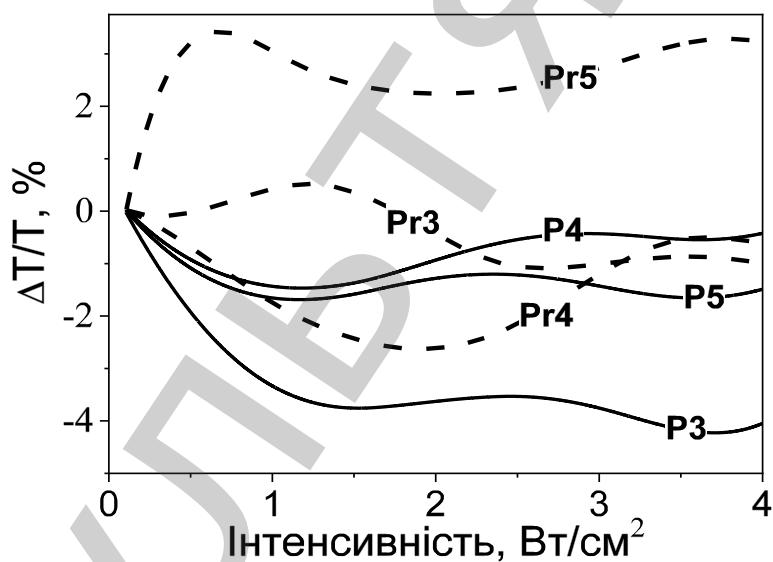


Рис. 5.7. Нормовані $\Delta T/T$ фотоіндуковані зміни пропускання на осі, вимірюяні через апертуру вдалеку полі для кристалів KDP:HOA, вирізаних з піраміdalних (Р, суцільні лінії) та призматичних (Pr, штрихові лінії) секторів росту з різною концентрацією інкорпорованих нанофібріл НОА при лазерному збудженні на 532 нм.

Спостерігається аналогічна загальна тенденція розсіюванні на довжині хвилі 532 нм у монокристалах KDP: TiO₂ з інкорпорованими НЧ TiO₂ [124]. Основна відмінність кристалів KDP:TiO₂ і KDP:HOA полягає в тому, що НЧ

TiO_2 переважно входить у сектор росту P [62], тоді як нанофібрили НОА - у Pr. Збільшення концентрації інкорпорованих металооксидів викликає зростання втрат розсіювання у передній півкулі. Втрати вищі для кристалів KDP:НОА завдяки більш ефективному включення нанофібріл НОА в порівнянні з НЧ TiO_2 та форм-фактора нанофібріл. Слід зазначити, що дані про втрати на розсіювання в [124] відповідали трохи товстішим ~ 0.8 мм кристалам KDP: TiO_2 .

Було проведено НЛО діагностику кристалів KDP:НОА за допомогою дослідження самовпливу неперервного лазерного випромінювання на довжині хвилі 532 нм (2.33 eV), що є в резонансі з власними дефектами номінально чистої матриці KDP [55].

Віднормовані фотоіндуковані зміни пропускання на осі $\Delta T/T = (T-T_0)/T$ (де T - коефіцієнт пропускання по осі зразка KDP:НОА, а T_0 - пропускання на осі номінально чистого KDP-кристала) в KDP:НОА при неперервному лазерному збудженні ($\lambda = 532$ нм) наведено на Рисунку 5.8. Співвідношення $\Delta T/T$ характеризує внесок підсистеми нанофібріл НОА в зміни фотоіндукованого показника заломлення Δn композиту.

Таблиця 5.4. Дійсна та уявна частина кубічної нелінійної оптичної сприйнятливості $\chi^{(3)}$ та параметр FOM для номінально чистих монокристалів KDP та KDP:НОА при неперервному лазерному збуджуванні ($\lambda = 532$ нм). Відносна похибка оцінки $\chi^{(3)}$ величини не перевищує 5%.

Зразок	$\cdot 10^{-4}$ од. СГСЕ		FOM
	$\text{Re}(\chi^{(3)})$	$\text{Im}(\chi^{(3)})$	
P / Pr	8.1/7.1	0.26 / 0.22	0.8 / 0.9
P5 / Pr5	2.1/17.0	0.03 / 0.02	1.8 / 22.5
P4 / Pr4	2.7/3.1	-0.02 / 0.01	3.5 / 8.2
P3 / Pr3	-3.2/7.2	-0.08 / -0.02	1.1 / 9.5

Показано, що представлені залежності не монотонні: знак Δn змінюється в межах інтенсивності лазера. Найбільш ефективні зміни Δn спостерігались в

діапазоні 0.1-1.1 Вт/см². Включення НОА у сектор росту Р створює свій від'ємний внесок у рефрактивний НЛО відгук. У випадку кристалів, вирізаних з сектора росту Pr, знак і величина Δn значною мірою залежать від концентрації нанофібріл НОА. Вклад є позитивний для зразків Pr5 і Pr3, та негативний для кристалів Pr4.

Для характеризації НЛО відгуку номінально чистих кристалів KDP і KDP:НОА були розраховані та зведені в таблиці 5.4 величини $\text{Im}(\chi^{(3)})$ та $\text{Re}(\chi^{(3)})$. Видно, що для номінально чистий KDP, НЛО параметри приблизно на 15% вищі в секторі росту Р. Для зразків P5 та P4 спостерігається кореляція $\text{Re}(\chi^{(3)})$ з концентрацією НОА (див. Табл. 5.3).

Слід зазначити, що величини $\text{Re}(\chi^{(3)})$ приблизно в два рази вище, ніж $\text{Im}(\chi^{(3)})$, що вказує на високу оптичну якість композитів. Оцінка ефективності досліджуваних зразків - відношення фотоіндукованих змін показника заломлення до поглинання на даній довжині хвилі $FOM = \Delta n/(\lambda \Delta \alpha)$ - представлена в таблиці 3. Видно, що FOM для композитів KDP:HOA перевищує відповідну величину для номінально чистих кристалів KDP. Найвищий показник FOM спостерігався для зразків з $10^{-4}\%$ мас. нанофібріл НОА.

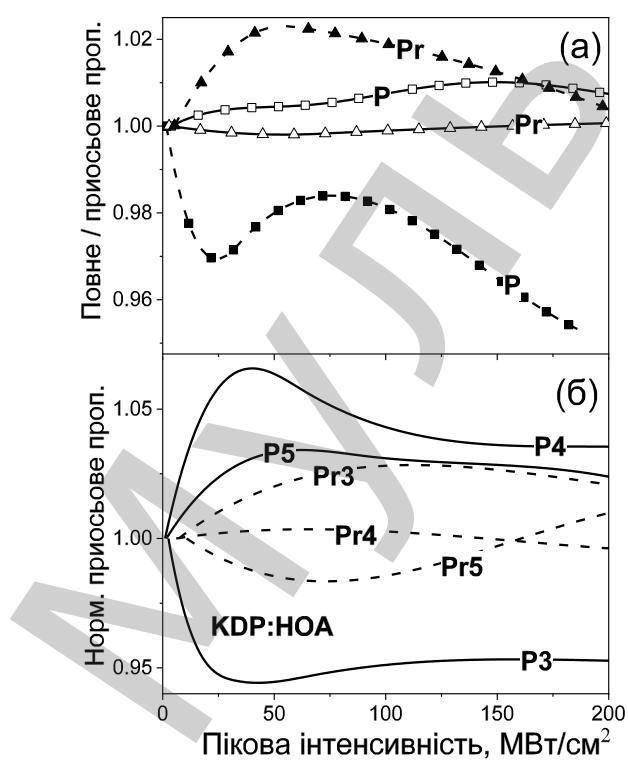


Рис 5.8. (а) фотоіндуковані зміни повного пропускання (кружечки) та пропускання на вісі (суцільні/пунктирні лінії) номінально чистої матриці KDP при імпульсному лазерному збудженні ($\tau = 30$ пс, $\lambda = 532$ нм), де зафарбовані кружки та суцільна лінія відповідає кристалам, вирізаним з пірамідалного (P) сектора росту, незафарбовані кружки - з призматичного (Pr); (б) фотоіндуковані зміни пропускання на вісі для кристалів KDP, що вирізані з пірамідалного (P, суцільні лінії) та призматичного (Pr, пунктирні лінії) секторів росту з різною концентрацією інкорпорованих нанофібріл при імпульсному лазерному збудженні ($\tau = 30$ пс, $\lambda = 532$ нм).

Отримані результати корелюють з тими, що спостерігаються для композитів KDP:TiO₂ при неперервному збудженні на 532 нм [176]. Як і в KDP:HOA, інкорпорування TiO₂ призвело до зменшення фотоіндукованого показника заломлення для кристалів з сектора росту Р та збільшення Δn для Pr. Подібні тенденції для кристалів KDP:HOA та KDP:TiO₂ з тих самих секторів росту, незважаючи на різні коефіцієнти входження НЧ/нанофібріл, вказують на домінуючий вплив сектора росту кристалів на макроскопічний НЛО відгук композитних систем при неперервному лазерному збудженні. Ефект можна пояснити збудженням кристалічних дефектів KDP та їх взаємодії з інкорпорованою підсистемою наноструктурованих металооксидів.

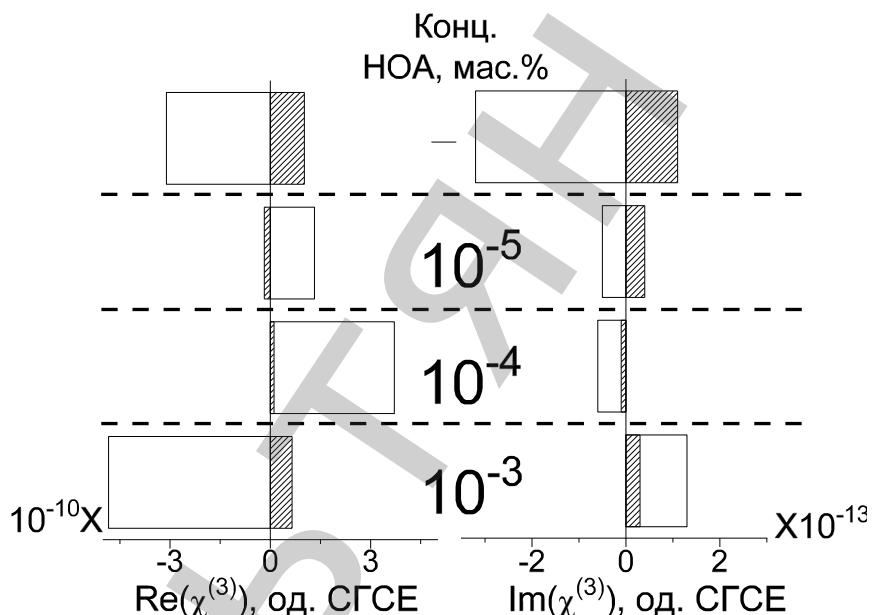


Рис. 5.9. Порівняння величин дійсної $Re(\chi^{(3)})$ та уявної $Im(\chi^{(3)})$ частин кубічної НЛО сприйнятливості для різних концентрацій нанофібріл HOA в ростовому розчині для Р (білі колонки) і Pr (заштриховані) секторів росту монокристалів KDP при імпульсному лазерному збудженні ($\lambda = 532$ нм).

Результати вказують на кореляцію ефективності прояву ефектів самовпливу при неперервному лазерному збудженні до концентрації нанофібріл HOA у композитах. Запропонований підхід може бути використаний як експрес-метод для діагностики кристалів KDP:HOA. Крім того, спостережувані НЛО параметри для кристалів з сектора росту Р добре узгоджуються з коефіцієнтом втрат на розсіювання ϵ_{scat} . Це вказує на перевагу одночасного застосування обох методів для більш точної характеризації композитів KDP:HOA.

Можна побачити, що загалом $\text{Re}(\chi^{(3)})$ для зразків з сектора росту Р приблизно в 4 рази вище, ніж у сектора Pr. Включення нанофібріл НОА призводить до зменшення рефракційного НЛО відгуку на кристали Pr і значного посилення в кристалах Р. Найбільш ефективний позитивний $\Delta n \sim 10^{-4}$ ($\text{Re}(\chi^{(3)}) \sim 3.7 \cdot 10^{-10}$ од. СГСЕ) спостерігався для зразка Р4 з концентрацією НФ НОА у ростовому розчині 10^{-4} мас. %. Цей ефект призводить до самофокусування лазерного променя в об'ємному кристалі KDP:НОА, що може привести до підвищення ефективності ГДГ. Analogічний ефект підвищення ефективності ГДГ спостерігався в композитах KDP:TiO₂ [61].

Розрахункові величини $\text{Im}(\chi^{(3)})$ та $\text{Re}(\chi^{(3)})$ та параметра *FOM* для діапазону $I < I_s$ наведені в Таблиці 5.5. Видно, що включення нанофібріл призводить до зменшення $\text{Im}(\chi^{(3)})$ для кристалів KDP:НОА в діапазоні $I < I_s$. Ефект супроводжується локальним спотворенням кристалічної решітки. Слід зазначити, що ефективність абсорбційного НЛО відгуку є вищою для зразків із сектору росту Р. Це можна пояснити меншою кількістю домішок у номінально чистій матриці та нижчими концентраціями нанофібріл НОА у основній масі композитів. Для діапазону $I > I_s$ включення НОА в матрицю KDP призводить до зміни знаку $\text{Re}(\chi^{(3)})$ для зразків з сектора росту Р та його зростання для Pr. На відміну від меншого діапазону пікової інтенсивності, для кристалів Pr5 та Pr4 спостерігалося збільшення величини $\text{Im}(\chi^{(3)})$.

Відомо, що довжина хвилі збудження 532 нм співпадає з власними сумігами дефектів (i) центрів F-типу в НОА [177], і (ii) локалізованими і самозахопленими дірковими поляронами в номінально чистих кристалах KDP [55]. На нашу точку зору, згадана зміна знаку рефрактивного НЛО відгуку може бути віднесена до нелокального відгуку інтерфейсних станів збуджених нанофібріл "одягнених" з перерозподіленими структурами водневих зв'язків матриці KDP. Ефект насичується з підвищенням рівня збудження. Запропонована модель потребує подальших досліджень. Ефект співвідноситься з подібним явищем у KDP:TiO₂ при збудженні на 1064 нм [4].

Таблиця 5.5. Дійсна та уявна частина кубічної нелінійної оптичної сприйнятливості та параметр *FOM* для кристалів KDP:HOA при пікосекундному лазерному збудженні ($\lambda = 532$ нм). Відносна похибка даних становить близько 10%.

Зразок	I_s , МВт/см ²	$\text{Re}(\chi^{(3)}) \cdot 10^{-11}$, од. СГСЕ	$\text{Im}(\chi^{(3)}) \cdot 10^{-13}$, од. СГСЕ	<i>FOM</i>
P / Pr	24.4 / 55.3	-30.1 / 10.0	-3.2 / 1.1	25.8 / 24.6
P5 / Pr5	61.8 / 72.7	13.0 / -2.0	-0.5 / 0.4	70.0 / 1.2
P4 / Pr4	40.2 / 66.1	37.0 / 1.0	-0.6 / -0.1	163.9 / 29.2
P3 / Pr3	42.5 / 112.2	-48.0 / 7.0	1.3 / 0.3	98.7 / 57.4

Як у неперервному режимі збудження, в імпульсному режимі кристали демонструють високі значення *FOM* (див. Табл. 5.5). Величини схожі для номінально чистих кристалів. Найвищий показник *FOM* спостерігався для KDP:HOA з 10^{-4} мас. % нанофібріл HOA, вирізаного з сектора росту P. Отриманий результат разом зі згаданим ефективним проявом рефрактивного НЛО відгуку свідчить, що цей композит дуже перспективний для виготовлення перетворювачів частоти лазерного випромінювання.

Також було проведено попереднє вивчення підвищення ефективності ГДГ у Z-зрізах монокристалів KDP:HOA, P4 та Pr4 (концентрація HOA $10^{-4}\%$ у ростовому розчині) порівняно з відповідними номінально чистими KDP P та Pr кристалами з тією ж товщиною при накачці на довжині хвилі 1064 нм лазерними імпульсами тривалістю 1 нс. Промінь накачки поширюється вздовж осі Z кристала KDP, тоді як напрямок узгодження фаз нахилений під кутом $\theta_{\text{PM}} \sim 41.2^\circ$ для оо-е взаємодії [178] на заданій довжині хвилі.

Тонкі кристали 0.7 мм поміщувались у перетяжці сфокусованого пучка накачування, а позиція зразка оптимізувалась по максиму сигналу ДГ. Довжина когерентності $L_c = \frac{1}{4} \lambda / |n_o - n_e|$ для оо-е процесу ГДГ - близько 0.1 мм, що можна порівняти з досліджуваною товщиною кристалів. Це означає, що вимірюваний сигнал ДГ визначається внутрішньою ефективністю перетворення в кристалі

в порівнянні з впливом невідповідності фаз. Отримані результати для породжених сигналів ДГ в KDP:HOA в порівнянні з кристалами KDP для різ них пікових інтенсивностей накачки представлена на Рис.5.10.

Аналіз даних показав підсилення ефективності ГДГ в кристалах KDP з інкорпорованими нанофібрілами HOA порівняно з номінально чистим KDP. Збільшення сигналу ДГ в Pr4 досягає ~ 15-17 разів на фоні Pr, тоді як у P4 - ~ 2.0-2.5 в порівнянні з P. Сигнал ДГ у Pr4 був у 5-8 разів вище аналогічного в P4, хоча він був приблизно однаковий в Pr і в P –номінально чистих кристалах. Більш ефективний відгук ДГ у секторі призматичному секторі порівняно з піраміdalним відповідає більш високій концентрації HOA в об'ємних кристалах (див. Табл. 5.5). Результат корелює зі згаданим проявом ефективної фотоіндукованої зміни показника заломлення $|\Delta n| \sim 10^{-4}$ при самовпливі пікосекундних лазерних імпульсів на 532 нм.

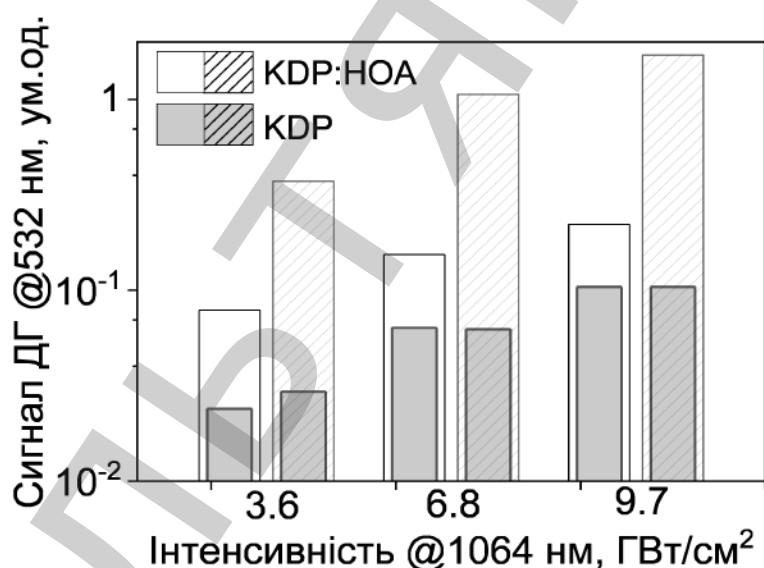


Рис. 5.10. Сигнал другої гармоніки в номінально чистих кристалах KDP та KDP:HOA, що отримані з піраміdalного (незаштриховані) та призматичного (заштриховані) секторів росту

5.3 Вплив додавання L-аргініну в монокристал KDP на ефективність НЛО відгуку

НЛО властивості монокристалів KDP:L-arg вивчались за допомогою дослідження ефекту самовпливу пікосекундних лазерних імпульсів на 1064 нм. Фотоіндуковані зміни повного пропускання та пропускання на вісі від пікової

інтенсивності для зразків представлених на Рис. 5.11 а) та б) відповідно. Показано, що загалом для номінально чистих кристалів з секторів росту P і Pr загальні коефіцієнти пропускання не перевищують 0.5%.

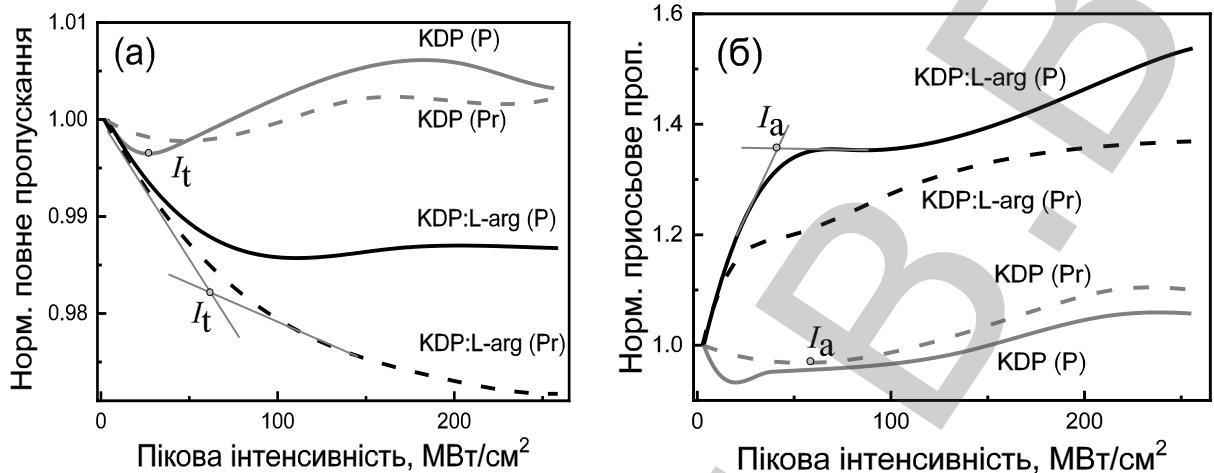


Рис.5.11. Фотоіндуковані зміни повного(а) та приосьового (б) пропускань монокристалів KDP та KDP:L-arg, зрізаних з піраміdalних (P) та призматичних (Pr) секторів росту при імпульсному лазерному збудженні на 1064 нм.

Для початкового діапазону інтенсивності обидва зразки демонструють слабкий ефект фотоіндукованого затемнення, який більш виражений для зразка з сектору росту P. Для певної інтенсивності лазера ефект насичує (див. Табл. 5.6) і перетворюється на фотоіндуковане просвітлення. Вищі величини I_t для кристаля з сектора росту Pr можна пояснити його більшою товщиною. Включення домішки L-аргініну призводить до значного посилення ефективності фотоіндуковане затемнення та підвищення порогу I_t . Для композитних кристалів вона визначалась як точка перетину дотичних (див. Рис 5.11 а), яку можна розглядати як переходний поріг від початкового ефективного відгуку до більш насиченого.

Дослідження рефрактивного НЛО відгуку кристалів показало, що для обох номінально чистих зразків величини фотоіндукованих змін пропускання на осі значно вищі, ніж абсорбційні. Номінально чисті матриці демонструють ефект самодефокусування, який насичується при піковій інтенсивності I_a . Введення L-аргініну призводить до підвищення ефективності рефрактивного НЛО відгуку на один порядок, і його знак перетворює на самофокусування, що більш виражений ~ 50% для кристалів KDP:L-arg з сектора росту P порівняно

$z \sim 30\%$ для зразків з сектора росту Pr. Насичення ефекту відбувається при меншій піковій інтенсивності I_a у порівнянні з I_t , що спостерігається для повного пропускання. Це вказує на резонансне походження вивчених процесів у цих кристалах.

Таблиця. 5.6. Порівняння ефективності рефрактивного $\text{Re}(\chi^{(3)})$ та абсорбційного $\text{Im}(\chi^{(3)})$ кубічного НЛО відгуків та параметра якості FOM для KDP:L-arg і номінально чистих монокристалів KDP в діапазоні пікових інтенсивностей $I < 30 \text{ МВт}/\text{см}^2$. L - товщина зразка, I_t і I_a – пікові інтенсивності насичення та позиція екстремуму пропускання на вісі, див. Рис.5.11.

Зразок	Сектор росту	L , мм	I_t / I_a , $\text{МВт}/\text{см}^2$	$\text{Re}(\chi^{(3)})$, 10^{-9} од.СГСЕ	$\text{Im}(\chi^{(3)})$, 10^{-12} од.СГСЕ	FOM
KDP	P	0.49	27 / 18	-2.9	1.2	64.0
	Pr	0.82	47 / 54	-0.7	0.3	61.8
KDP:L-arg	P	0.54	57 / 42	12.0	1.9	167.4
	Pr	0.54	63 / 23	11.0	2.0	145.8

З отриманих залежностей повного та приосьового пропускання розраховано уявну $\text{Im}(\chi^{(3)})$ та дійсну $\text{Re}(\chi^{(3)})$ частини кубічної НЛО сприйнятливості (див. Таблицю 5.6) за методикою, що описаним у розділі 2.1 для початкової області пікової інтенсивності $I < 30 \text{ МВт}/\text{см}^2$. Показано, що введення L-аргініну призводить до суттєвого підсилення абсорбційного та рефрактивного НЛО відгуків: $|\text{Re}(\chi^{(3)})_{\text{KDP:L-arg}}| \sim 4.1 \cdot |\text{Re}(\chi^{(3)})_{\text{KDP}}|$, а також $|\text{Im}(\chi^{(3)})_{\text{KDP:L-arg}}| \sim 1.6 \cdot |\text{Im}(\chi^{(3)})_{\text{KDP}}|$ для сектора росту P; $|\text{Re}(\chi^{(3)})_{\text{KDP:L-arg}}| \sim 15.7 \cdot |\text{Re}(\chi^{(3)})_{\text{KDP}}|$ та $|\text{Im}(\chi^{(3)})_{\text{KDP:L-arg}}| \sim 6.7 \cdot |\text{Im}(\chi^{(3)})_{\text{KDP}}|$ для сектора росту Pr. Ефект зростання $\text{Re}(\chi^{(3)})$ та зміни знаку на самофокусування в порівнянні з номінально чистою матрицею KDP є подібним до того, що спостерігався в KDP:TiO₂ [61, 70]. Для інших діапазонів отримане підсилення НЛО відгуку є меншим через насичення ефектів, згаданих вище. Винятком є кристал KDP:L-arg із сектора росту P, для якого $|\text{Re}(\chi^{(3)})_{\text{KDP:L-arg}}| \sim 14.5 \cdot |\text{Re}(\chi^{(3)})_{\text{KDP}}|$ в діапазоні 40-50 MB/cm².

Для початкового діапазону розраховано оптичний параметр якості FOM (див. Таблицю 5.6). Показано, що для кристалів з введеним L-аргініном, вели-

чини *FOM* приблизно в 2.5 рази вище. Це означає, що KDP:L-arg є перспективним нелінійним оптичним матеріалом для лазерних пристройів та задач фотоніки завдяки отриманим високим значенням *FOM*.

Відомо, що введення в кристали KDP складних органічних молекул, такими як L-аргінін та L-ванілін, призводить до підвищення ефективності ГДГ до 30-70%, що пропорційно зростає з концентрацією органічних сполук в KDP[179]. Підвищення ГДГ до 30% в KDP із 2% мас. Карbamіду було показано в [15]. Ефект визначався додатковою деформацією $(\text{PO}_4)^{3-}$ -тетраедру за рахунок утворення водневих зв'язків між аміногрупою карbamіду та гідрофосфатною групою кристалічної матриці. В останніх дослідженнях було продемонстровано, що органічні сполуки (карbamід, кселеноловий помаранчевий) призводять до суттєвого посилення ангармонізму кристалів KDP і, отже, до ефективного підвищення нелінійного електрооптичного коефіцієнта d_{36} , що визначає високу ефективність квадричного НЛО відповідь $\text{Re}(\chi^{(2)})$ [180].

Отриманий ефект самофокусування за рахунок введення L-аргініну аналогічний тому, що спостерігається для нанокомпозитів KDP: TiO_2 [61, 70]. Показано, що включення наночастинок оксиду металів в кристалічну матрицю KDP при певних умовах збудження приводить до гіантського посилення кубічного НЛО відгуку $\text{Re}(\chi^{(3)})$. Цей ефект призводить до самофокусування лазерного променю накачки, який визначає концентрацію лазерного випромінювання в процесі підвищення ефективності процесів генерації оптичних гармонік. Таким чином, кристал KDP:L-arg є перспективним середовищем для перетворення лазерної частоти внаслідок прояву підсилення як квадратичного (прямого впливу), так і виродженого кубічного рефрактивного (непрямого впливу через ефект самофокусування) відгуків.

Висновки до п'ятого розділу

1. Для номінально чистих монокристалів KDP втрати на пружне оптичне розсіювання на довжині хвилі 1064нм перевищують відповідні для кристалів KDP: TiO_2 з інкорпорованими НЧ TiO_2 внаслідок меншої концентрації неконтрольованих домішок в останньому.

2. Продемонстровано підсилення ефективності генерації другої гармоніки в кристалах KDP:TiO₂ на 60% для піраміdalного сектору росту та на 35% для призматичного в порівнянні з номінально чистим кристалом при збудженні ϕ с лазерними імпульсами на довжині хвилі 800нм.
3. Для кристалів KDP:HOA з інкорпорованими нанофібрілами оксигідроксиду алюмінію Al₂O₃·*n*(H₂O) показано кореляцію втрат оптичного пружного розсіювання на довжині хвилі 532 нм з концентрацією нанофібріл. Вищі значення втрат на розсіювання в призматичного сектору росту пояснено кращим входженням нанофібріл у згаданому секторі.
4. 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, що корелює з проявом ефективних фотоіндукованих змін показника заломлення $|\Delta n| \sim 10^{-4}$ при самовпливі *ps* лазерних імпульсів на довжині хвилі 532 нм.
5. 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 за рахунок локалізації лазерного випромінювання.

ВИСНОВКИ

Основними результатами дисертаційної роботи є:

1. Впроваджено методику дослідження ефективності генерації третьої оптичних гармоніки від колоїдних суспензій гармонічних наночастинок методом сканування поверхонь розділу комірки з циркуляцією колоїдного розчину у напрямку розповсюдження пучка накачки. Вимірюючи усереднену за орієнтацією невироджену кубічну нелінійно-оптичну сприйнятливість $\langle|\chi_{NPs}^{(3)}(3\omega = \omega + \omega + \omega)|\rangle \sim 10^{-10}$ од. СГСЕ для наночастинок ZnO з середніми розмірами 40–150 нм. Показано, що отримані результати добре узгоджуються з даними аналізу гіперрелейського розсіювання та літературними даними для об’ємних кристалів ZnO.

2. Проведено характеризацію синтезованих НЧ ZnO, осаджених з колоїдних суспензій різних спиртів, за методикою самовпливу *nc* лазерних імпульсів на довжині хвилі 1064 нм. Показано, що ефективності рефрактивного та абсорбційного НЛО відгуків НЧ залежить від типу розчиннику, що використовувався для синтезу НЧ. Також продемонстровано, що застосування різних типів розчинників для синтезу НЧ впливає на ефективність генерації другої гармоніки при збудженні *nc* лазерними імпульсами на довжині хвилі 800 нм.

3. Для аналізу різного типу оптичних відгуків НЧ ZnO проведено діагностику об’ємних монокристалів ZnO з різним вмістом дефектів. Показано, що існує кореляція між величинами дійсної та уявної частинами кубічної НЛО сприйнятливості з даними ФЛ та ІЧ спектроскопії в області дефектних смуг, ефективності пружного оптичного розсіювання – з концентрацією власних дефектів.

4. Досліджено підсилення ефективності генерації оптичних гармонік в монокристалах KDP за рахунок інкорпорування НЧ металооксидів. Зокрема показано, що інкорпорування НЧ TiO₂ дає підсилення ефективності генерації другої гармоніки в кристалах KDP:TiO₂ на 60% для піраміdalного сектору росту та на 35% для призматичного при збудженні *fc* 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.

5. Розроблено експериментальний прототип автоматизованого приладу для аналізу перерізу індикаторис пружного розсіювання світла в передню та задню півсфери при неперервному лазерному збудженні у видимому та близькому інфрачервоному діапазоні. Динамічний діапазон приладу становить вісім порядків, кутова роздільна здатність до кутової секунди. Пристрій було апробовано на широкому класі об'єктів: сильноглинаючих 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:TiO₂ з інкорпорованими НЧ TiO₂ внаслідок меншої концентрації неконтрольованих домішок в останньому. Також продемонстровано залежність втрат на оптичне розсіювання в монокристалі KDP:HOA від концентрації нанофібріл Al₂O₃. Для монокристалів ZnO показано високу чутливість оптичного розсіювання до вмісту дефектів через високу поляризовність дефектних станів та ефективний рефрактивний відгук фотоіндукованих делокалізованих носіїв.

Подяки

Автор висловлює ширу подяку В.Я. Гайворонському за постійну підтримку в процесі виконання наукових досліджень та підготовки дисертаційної роботи. Також, автор широко вдячний Р. Дантеку за підтримку та консультації в частині, що пов'язана з дослідженням ефективності генерації гармонік в гармонічних наночастинках. За допомогу в виконанні експериментів автор висловлює подяку А.В.Уклейну. Автор вдячний В.В. Лісняку за надані результати хімічного аналізу та виготовлення зразків для дослідження.

МУЛЬТИА

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Streets A. M. Imaging without Fluorescence: Nonlinear Optical Microscopy for Quantitative Cellular Imaging / A. M. Streets, A. Li, T. Chen, Y. Huang // Analytical Chemistry. — 2014. — Vol. 86, No. 17. — P. 8506–8513.
2. Min W. Coherent Nonlinear Optical Imaging: Beyond Fluorescence Microscopy / W. Min, C. W. Freudiger, S. Lu, X. S. Xie // Annual Review of Physical Chemistry. — 2011. — Vol. 62, No. 1. — P. 507–530.
3. Denk W. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy / W. Denk, J. Strickler, W. Webb // Science. — 1990. — Vol. 248, No. 4951. — P. 73–76.
4. You S. Slide-free virtual histochemistry (Part II): detection of field cancerization / S. You, Y. Sun, E. J. Chaney[et al.] // Biomedical Optics Express. — 2018. — Vol. 9, No. 11. — P. 5253.
5. Bonacina L. Nonlinear Nanomedecine: Harmonic Nanoparticles toward Targeted Diagnosis and Therapy / L. Bonacina // Molecular Pharmaceutics. — 2013. — Vol. 10, No. 3. — P. 783–792.
6. Ladj R. Individual inorganic nanoparticles: preparation, functionalization and in vitro biomedical diagnostic applications / R. Ladj, A. Bitar, M. Eissa[et al.] // Journal of Materials Chemistry B. — 2013. — Vol. 1, No. 10. — P. 1381.
7. Rogov A. Harmonic nanoparticles: noncentrosymmetric metal oxides for nonlinear optics / A. Rogov, Y. Mugnier, L. Bonacina // Journal of Optics. — 2015. — Vol. 17, No. 3. — P. 033001.
8. Extermann J. Nanodoublers as deep imaging markers for multi-photon microscopy / J. Extermann, L. Bonacina, E. Cuña[et al.] // Optics Express. — 2009. — Vol. 17, No. 17. — P. 15342.
9. Staedler D. Harmonic Nanocrystals for Biolabeling: A Survey of Optical Properties and Biocompatibility / D. Staedler, T. Magouroux, R. Hadji[et al.] // ACS Nano. — 2012. — Vol. 6, No. 3. — P. 2542–2549.
10. Le Xuan L. Photostable Second-Harmonic Generation from a Single KTiOPO₄ Nanocrystal for Nonlinear Microscopy / L. Le Xuan, C. Zhou, A. Slablab[et al.] // Small. — 2008. — Vol. 4, No. 9. — P. 1332–1336.
11. Rodríguez E. M. Non-linear niobate nanocrystals for two-photon imaging / E. M. Rodríguez, K. U. Kumar, A. Speghini[et al.] // Optical Materials. — 2011. — Vol. 33, No. 3. — P. 258–266.
12. Sandeau N. Defocused imaging of second harmonic generation from a single nanocrystal / N. Sandeau, L. Le Xuan, D. Chauvat[et al.] // Optics Express. — 2007. — Vol. 15, No. 24. — P. 16051.
13. Albota M. A. Two-photon fluorescence excitation cross sections of biomolecular probes from 690 to 960 nm / M. A. Albota, C. Xu, W. W. Webb // Applied Optics. — 1998. — Vol. 37, No. 31. — P. 7352.

14. Larson D. R. Water-Soluble Quantum Dots for Multiphoton Fluorescence Imaging in Vivo / D. R. Larson // *Science*. — 2003. — Vol. 300, No. 5624. — P. 1434–1436.
15. Hsieh C.-L. Three-dimensional harmonic holographic microscopy using nanoparticles as probes for cell imaging: erratum / C.-L. Hsieh, R. Grange, Y. Pu, D. Psaltis // *Optics Express*. — 2010. — Vol. 18, No. 4. — P. 3456.
16. Kachynski A. V. Zinc Oxide Nanocrystals for Nonresonant Nonlinear Optical Microscopy in Biology and Medicine / A. V. Kachynski, A. N. Kuzmin, M. Nyk[et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2008. — Vol. 112, No. 29. — P. 10721–10724.
17. Grange R. Imaging with second-harmonic radiation probes in living tissue / R. Grange, T. Lanvin, C.-L. Hsieh[et al.] // *Biomedical Optics Express*. — 2011. — Vol. 2, No. 9. — P. 2532.
18. König K. Cellular response to near-infrared femtosecond laser pulses in two-photon microscopes / K. König, P. T. C. So, W. W. Mantulin, E. Gratton // *Optics Letters*. — 1997. — Vol. 22, No. 2. — P. 135.
19. Le Dantec R. Ensemble and Individual Characterization of the Nonlinear Optical Properties of ZnO and BaTiO₃ Nanocrystals / R. Le Dantec, Y. Mugnier, G. Djanta[et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2011. — Vol. 115, No. 31. — P. 15140–15146.
20. Joulaud C. Characterization of the nonlinear optical properties of nanocrystals by Hyper Rayleigh Scattering / C. Joulaud, Y. Mugnier, G. Djanta[et al.] // *Journal of Nanobiotechnology*. — 2013. — Vol. 11, No. Suppl 1. — P. S8.
21. Kim E. Second-Harmonic Generation of Single BaTiO₃ Nanoparticles down to 22 nm Diameter / E. Kim, A. Steinbrück, M. T. Buscaglia[et al.] // *ACS Nano*. — 2013. — Vol. 7, No. 6. — P. 5343–5349.
22. Liu J. Renal clearable inorganic nanoparticles: a new frontier of bionanotechnology / J. Liu, M. Yu, C. Zhou, J. Zheng // *Materials Today*. — 2013. — Vol. 16, No. 12. — P. 477–486.
23. Pu Y. Nonlinear Optical Properties of Core-Shell Nanocavities for Enhanced Second-Harmonic Generation / Y. Pu, R. Grange, C.-L. Hsieh, D. Psaltis // *Physical Review Letters*. — 2010. — Vol. 104, No. 20.
24. Zhang Y. Toward Surface Plasmon-Enhanced Optical Parametric Amplification (SPOPA) with Engineered Nanoparticles: A Nanoscale Tunable Infrared Source / Y. Zhang, A. Manjavacas, N. J. Hogan[et al.] // *Nano Letters*. — 2016. — Vol. 16, No. 5. — P. 3373–3378.
25. Metzger B. Doubling the Efficiency of Third Harmonic Generation by Positioning ITO Nanocrystals into the Hot-Spot of Plasmonic Gap-Antennas / B. Metzger,

- M. Hentschel, T. Schumacher[et al.] // Nano Letters. — 2014. — Vol. 14, No. 5. — P. 2867–2872.
26. Aouani H. Third-harmonic-upconversion enhancement from a single semiconductor nanoparticle coupled to a plasmonic antenna / H. Aouani, M. Rahmani, M. Navarro-Cía, S. A. Maier // Nature Nanotechnology. — 2014. — Vol. 9, No. 4. — P. 290–294.
27. Butet J. Optical Second Harmonic Generation in Plasmonic Nanostructures: From Fundamental Principles to Advanced Applications / J. Butet, P.-F. Brevet, O. J. F. Martin // ACS Nano. — 2015. — Vol. 9, No. 11. — P. 10545–10562.
28. Celebrano M. Mode matching in multiresonant plasmonic nanoantennas for enhanced second harmonic generation / M. Celebrano, X. Wu, M. Baselli[et al.] // Nature Nanotechnology. — 2015. — Vol. 10, No. 5. — P. 412–417.
29. Light Scattering by a Dielectric Sphere: Perspectives on the Mie Resonances / Applied Sciences. — 2018. — Vol. 8, No. 2. — P. 184-.
30. Liu S. III-V Semiconductor Nanoresonators-A New Strategy for Passive, Active, and Nonlinear All-Dielectric Metamaterials / S. Liu, G. A. Keeler, J. L. Reno[et al.] // Advanced Optical Materials. — 2016. — Vol. 4, No. 10. — P. 1457–1462.
31. Timpu F. Second-Harmonic Enhancement with Mie Resonances in Perovskite Nanoparticles / F. Timpu, A. Sergeyev, N. R. Hendricks, R. Grange // ACS Photonics. — 2017. — Vol. 4, No. 1. — P. 76–84.
32. Zhou J. Upconversion nanophosphors for small-animal imaging / J. Zhou, Z. Liu, F. Li // Chem. Soc. Rev. — 2012. — Vol. 41, No. 3. — P. 1323–1349.
33. Regny S. Microwave Synthesis and Up-Conversion Properties of SHG-Active α -(La, Er)(IO₃)₃ Nanocrystals / S. Regny, J. Riporto, Y. Mugnier[et al.] // Inorganic Chemistry. — 2019. — Vol. 58, No. 2. — P. 1647–1656.
34. Dubreil L. Multi-harmonic Imaging in the Second Near-Infrared Window of Nanoparticle-Labeled Stem Cells as a Monitoring Tool in Tissue Depth / L. Dubreil, I. Leroux, M. Ledevin[et al.] // ACS Nano. — 2017. — Vol. 11, No. 7. — P. 6672–6681.
35. Brasselet S. *In Situ* Diagnostics of the Crystalline Nature of Single Organic Nanocrystals by Nonlinear Microscopy / S. Brasselet, V. Le Floc'h, F. Treussart[et al.] // Physical Review Letters. — 2004. — Vol. 92, No. 20.
36. Bonacina L. Polar Fe(IO₃)₃ nanocrystals as local probes for nonlinear microscopy / L. Bonacina, Y. Mugnier, F. Courvoisier[et al.] // Applied Physics B. — 2007. — Vol. 87, No. 3. — P. 399–403.
37. Yang X. Expression of third-order effective nonlinear susceptibility for third-harmonic generation in crystals / X. Yang, S. Xie // Applied Optics. — 1995. — Vol. 34, No. 27. — P. 6130–6135.

38. Biaggio I. Nonlocal Contributions to Degenerate Four-Wave Mixing in Noncentrosymmetric Materials / I. Biaggio // Physical Review Letters. — 1999. — Vol. 82, No. 1. — P. 193–196.
39. Bosshard C. Non-phase-matched optical third-harmonic generation in noncentrosymmetric media: cascaded second-order contributions for the calibration of third-order nonlinearities / C. Bosshard, U. Gubler, P. Kaatz[et al.] // Physical Review B. — 2000. — Vol. 61, No. 16. — P. 10688–10701.
40. Bredas J. L. Third-Order Nonlinear Optical Response in Organic Materials: Theoretical and Experimental Aspects / J. L. Bredas, C. Adant, P. Tackx[et al.] // Chemical Reviews. — 1994. — Vol. 94, No. 1. — P. 243–278.
41. Clay G. O. Spectroscopy of third-harmonic generation: evidence for resonances in model compounds and ligated hemoglobin / G. O. Clay, A. C. Millard, C. B. Schaffer[et al.] // Journal of the Optical Society of America B. — 2006. — Vol. 23, No. 5. — P. 932.
42. Barui A. K. Chapter 6 - Biomedical applications of zinc oxide nanoparticles / A. K. Barui, R. Kotcherlakota, C. R. Patra // Inorganic Frameworks as Smart Nanomedicines / A. M. Grumezescu. — William Andrew Publishing, 2018. — P. 239–278.
43. Du J. ZnO nanoparticles: recent advances in ecotoxicity and risk assessment / J. Du, J. Tang, S. Xu[et al.] // Drug and Chemical Toxicology. — 2018. — P. 1–12.
44. Chetia T. R. Rational design of hierarchical ZnO superstructures for efficient charge transfer: mechanistic and photovoltaic studies of hollow, mesoporous, cage-like nanostructures with compacted 1D building blocks / T. R. Chetia, M. S. Ansari, M. Qureshi // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2016. — Vol. 18, No. 7. — P. 5344–5357.
45. Sun X. Morphology-tunable synthesis of ZnO nanoforest and its photoelectrochemical performance / X. Sun, Q. Li, J. Jiang, Y. Mao // Nanoscale. — 2014. — Vol. 6, No. 15. — P. 8769–8780.
46. Li X. Microwave hydrothermal synthesis and gas sensing application of porous ZnO core–shell microstructures / X. Li, X. Zhou, Y. Liu[et al.] // RSC Advances. — 2014. — Vol. 4, No. 61. — P. 32538.
47. Jeen Maria M. Zn-dust derived ultrafine grained ZnO non-linear ceramic resistors via in-situ thermal oxidation of cermet reactant mixture / M. Jeen Maria, S. Balanand, S. Anas[et al.] // Materials & Design. — 2016. — Vol. 92. — P. 387–396.
48. Shi W. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures / W. Shi, S. Song, H. Zhang // Chemical Society Reviews. — 2013. — Vol. 42, No. 13. — P. 5714.

49. Riporto J. Dielectric Nanoparticles as Efficient RGB Sources by Second, Third, and Fourth Harmonic Generation Excited at Telecom Wavelengths / J. Riporto, A. Demierre, C. Schmidt[et al.] // arXiv:1707.08451 [physics]. — 2017.
50. Ide T. Ferromagnetic Behavior and Electronic Characterization of ZnO Nanoparticles / T. Ide, K. Fujiwara, T. Hashimoto[et al.] // e-Journal of Surface Science and Nanotechnology. — 2018. — Vol. 16, No. 0. — P. 406–410.
51. Zaitseva N. Rapid growth of KDP-type crystals / N. Zaitseva, L. Carman // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. — 2001. — Vol. 43, No. 1. — P. 1–118.
52. Benedict J. B. Up-conversion Luminescence in Dye-Doped Crystals of Potassium Hydrogen Phthalate / J. B. Benedict, P. M. Wallace, P. J. Reid[et al.] // Advanced Materials. — 2003. — Vol. 15, No. 13. — P. 1068–1070.
53. Gayvoronsky V. Giant nonlinear optical response of nanoporous anatase layers / V. Gayvoronsky, A. Galas, E. Shepelyavyy[et al.] // Applied Physics B. — 2005. — Vol. 80, No. 1. — P. 97–100.
54. Gayvoronsky V. Giant nonlinear optical response application for nanoporous titanium dioxide photocatalytic activity monitoring / V. Gayvoronsky, V. Timoshenko, M. Brodyn[et al.] // physica status solidi (c). — 2005. — Vol. 2, No. 9. — P. 3303–3307.
55. Ogorodnikov I. N. Transient optical absorption of hole polarons in ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) and KDP (KH_2PO_4) crystals / I. N. Ogorodnikov, V. Y. Yakovlev, B. V. Shul'gin, M. K. Satybaldieva // Physics of the Solid State. — 2002. — Vol. 44, No. 5. — P. 880–887.
56. Parikh K. D. Thermal, FT-IR and SHG efficiency studies of L-arginine doped KDP crystals / K. D. Parikh, D. J. Dave, B. B. Parekh, M. J. Joshi // Bulletin of Materials Science. — 2007. — Vol. 30, No. 2. — P. 105–112.
57. Pritula I. Optical, structural and microhardness properties of KDP crystals grown from urea-doped solutions / I. Pritula, A. Kosinova, M. Kolybayeva[et al.] // Materials Research Bulletin. — 2008. — Vol. 43, No. 10. — P. 2778–2789.
58. Grachev V. G. Macroscopic and microscopic defects and nonlinear optical properties of KH_2PO_4 crystals with embedded TiO_2 nanoparticles / V. G. Grachev, I. A. Vrable, G. I. Malovichko[et al.] // Journal of Applied Physics. — 2012. — Vol. 112, No. 1. — P. 014315.
59. Krasnoholovets V. A. A Theoretical Study of the Refractive Index of KDP Crystal Doped with TiO_2 Nanoparticles / V. A. Krasnoholovets. — IGI Global, 2017.
60. Pat. 49798 Нелінійно-оптичний матеріал на основі монокристалічного KDP / Косінова А.В., Притула І.М., Колибаєва М.И.,[et al.]; assigned 05.11.10.

61. Gayvoronsky V. Y. Impact of incorporated anatase nanoparticles on the second harmonic generation in KDP single crystals / V. Y. Gayvoronsky, M. A. Kopylovsky, M. S. Brodyn[et al.] // Laser Physics Letters. — 2013. — Vol. 10, No. 3. — P. 035401.
62. Pritula I. Effect of incorporation of titanium dioxide nanocrystals on bulk properties of KDP crystals / I. Pritula, V. Gayvoronsky, M. Kolybaeva[et al.] // Optical Materials. — 2011. — Vol. 33, No. 4. — P. 623–630.
63. Golovan L. A. Broadband second-harmonic and sum-frequency generation in KH_2PO_4 crystals doped with anatase nanocrystals / L. A. Golovan, G. I. Petrov, V. Y. Gayvoronsky[et al.] // Laser Physics Letters. — 2014. — Vol. 11, No. 7. — P. 075901.
64. Golovan L. A. Anomalous enhancement of supercontinuum generation efficiency in KDP crystals incorporated with anatase nanoparticles / L. A. Golovan, I. A. Ozheredov, A. P. Shkurinov[et al.]. — Moscow, Russia : 2013.
65. Pat. 70409 Спосіб вирощування легованих монокристалів KDP / I. M. Притула, А. В. Косінова, О. М. Безкровна[et al.]; assigned 06.11.12.
66. Popov A. S. 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 / A. S. Popov, A. V. Uklein, V. V. Multian[et al.] // Optics Communications. — 2016. — Vol. 379. — P. 45–53.
67. Khasanov O. Terahertz Generation via Excitation of Surface States Formed from Spatially Separated Electrons and Holes in Nanocomposites / O. Khasanov, O. Fedotova, G. Rusetsky[et al.]. — Barcelona, Spain : 2017.
68. Fedotova O. M. Harmonic generation via excitation of surface states formed from spatially separated electrons and holes in nanocomposites / O. M. Fedotova, G. Rusetsky, T. Smirnova[et al.]. — Orlando, United States : SPIE, 2018.
69. Rifani M. Solid State Dye Lasers from Stereospecific Host-Guest Interactions / M. Rifani, Y.-Y. Yin, D. S. Elliott[et al.] // Journal of the American Chemical Society. — 1995. — Vol. 117, No. 28. — P. 7572–7573.
70. Pritula I. Growth and characterization of KDP single crystals doped with TiO_2 nanocrystals / I. Pritula, V. Gayvoronsky, M. Kopylovsky, others // Functional Materials. — 2008. — Vol. 15, No. 3. — P. 420.
71. Rudneva E. B. Growth of KDP crystals from solutions with mechanical impurities / E. B. Rudneva, V. L. Manomenova, A. é. Voloshin[et al.] // Crystallography Reports. — 2006. — Vol. 51, No. 1. — P. 142–149.
72. Multian V. V. Surface Response of Brominated Carbon Media on Laser and Thermal Excitation: Optical and Thermal Analysis Study / V. V. Multian, F. E. Kinzerskyi, A. V. Vakaliuk[et al.] // Nanoscale Research Letters. — 2017. — Vol. 12, No. 1. — P. 146.

73. Dmitruk N. L. Optics of small particles and composite media / N. L. Dmitruk, A. V. Goncharenko, E. F. Venger // Naukova Dumka, Kyiv. — 2009. — Vol. 386.
74. Uklein A. V. Nonlinear optical response of bulk ZnO crystals with different content of intrinsic defects / A. V. Uklein, V. V. Multian, G. M. Kuz'micheva[et al.] // Optical Materials. — 2018. — Vol. 84. — P. 738–747.
75. Popov A. S. Nonlinear optical response of the KDP single crystals with incorporated TiO₂ nanoparticles in visible range: effect of the nanoparticles concentration / A. S. Popov, A. V. Uklein, V. V. Multian[et al.] // Functional Materials. — 2017. — Vol. 24, No. 1. — P. 5–10.
76. Gayvoronsky V. Y. Interplay of Quadratic and Cubic Nonlinear Optical Responses in KDP Single Crystals with Incorporated TiO₂ Nanoparticles / V. Y. Gayvoronsky, M. Kopylovsky, M. Brodyn[et al.] // Nanomaterials Imaging Techniques, Surface Studies, and Applications. — Springer, 2013. — P. 349–365.
77. Uklein A. V. Probing of the oxygen-related defects response in Nd:phosphate glass within self-action of the laser radiation technique / A. V. Uklein, A. S. Popov, V. V. Lisnyak[et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2018. — Vol. 498. — P. 244–251.
78. Gayvoronsky V. Y. The Effect of Sintering Temperature on Linear and Nonlinear Optical Properties of YAG Nanoceramics / V. Y. Gayvoronsky, A. S. Popov, M. S. Brodyn[et al.] // Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications / O. Fesenko, L. Yatsenko. — Springer International Publishing, 2015. — P. 147–164.
79. Buchenko V. V. Optical properties of thin nanosilicon films / V. V. Buchenko, V. V. Multian, T. V. Rodionova[et al.] // Optical Materials. — 2016. — Vol. 62. — P. 612–620.
80. Barchuk O. I. Experimental investigations of light depolarization under multiple scattering / O. I. Barchuk, A. A. Goloborodko, V. N. Kurashov[et al.]. — 2006.
81. Barchuk O. I. Propagation of Coherent Light Through Optically Inhomogeneous Media / O. I. Barchuk, A. A. Goloborodko, V. N. Kurashov. — Kharkov, Ukraine : IEEE, 2006.
82. Peterson B. T -matrix formulation of electromagnetic scattering from multi-layered scatterers / B. Peterson, S. Ström // Physical Review D. — 1974. — Vol. 10, No. 8. — P. 2670–2684.
83. Пинскер Ж. Рентгеновская кристаллооптика / Ж. Пинскер. — “Наука,” Глав. ред. физико-математической лит-ры, 1982.
84. Nocedal J. Numerical optimization / J. Nocedal, S. J. Wright. — New York, NY : Springer, 2000. — 636 p.

85. Efimova A. I. New evidence of non-Rayleigh type of light scattering in silicon nanowire arrays formed by metal-assisted chemical etching / A. I. Efimova, A. V. Tkachev, K. A. Gonchar[et al.]. — Alicante-Benidorm, Spain : 2014.
86. Uklein A. V. Photoinduced refractive index variation within picosecond laser pulses excitation as the indicator of oxyorthosilicates single crystals composition modification / A. V. Uklein, A. S. Popov, V. V. Multian[et al.] // Nanoscale Research Letters. — 2015. — Vol. 10, No. 1. — P. 7pp.
87. Yakunin S. V. Experimental Technique for the $\chi^{(3)}$ Measurement of Organic Dye in Nematic Liquid Crystal System / S. V. Yakunin, V. Y. Gayvoronsky, R. M. Vasyuta, V. G. Nazarenko. — Sevastopol (Crimea, Ukraine). : 2003.
88. Pergamenshchik V. M. Hypothesis of Dye Aggregation in a Nematic Liquid Crystal: From Experiment to a Model of the Enhanced Light-Director Interaction / V. M. Pergamenshchik, V. Y. Gayvoronsky, S. V. Yakunin[et al.] // Molecular Crystals and Liquid Crystals. — 2006. — Vol. 454, No. 1. — P. 145/[547]-156/[558].
89. Gayvoronsky V. Techniques to Characterize the Nonlinear Optical Response of Doped Nematic Liquid Crystals / V. Gayvoronsky, S. Yakunin, V. Nazarenko[et al.] // Molecular Crystals and Liquid Crystals. — 2005. — Vol. 426, No. 1. — P. 231–241.
90. Gayvoronsky V. Y. Nonlinear optical response of liquid crystal doped with anthraquinone dyes / V. Y. Gayvoronsky, S. V. Yakunin, V. M. Pergamenshchik[et al.]. — 2006.
91. Sheik-Bahae M. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam / M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei[et al.] // IEEE Journal of Quantum Electronics. — 1990. — Vol. 26, No. 4. — P. 760–769.
92. Borshch A. A. Diagnostics of optical nonlinearities: spatial beam distortion technique and its application to semiconductors and novel materials / A. A. Borshch, M. S. Brodyn, V. Y. Gayvoronsky. — 2003.
93. Gayvoronsky V. Competitive Optical Nonlinearities and Photoinduced Transformation of Epoxy Polymer Based on Diglycidyl Ether of Bisphenol A / V. Gayvoronsky, D. Boldovsky, A. Borshch[et al.] // Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals. — 2001. — Vol. 361, No. 1. — P. 257–262.
94. Clay G. O. Spectroscopy of third-harmonic generation: evidence for resonances in model compounds and ligated hemoglobin / G. O. Clay, A. C. Millard, C. B. Schaffer[et al.] // Journal of the Optical Society of America B. — 2006. — Vol. 23, No. 5. — P. 932.
95. Gouy L. G. Sur une propriété nouvelle des ondes lumineuses / L. G. Gouy. — Gauthier-Villars, 1890.

96. Boyd R. W. Intuitive explanation of the phase anomaly of focused light beams / R. W. Boyd // Journal of the Optical Society of America. — 1980. — Vol. 70, No. 7. — P. 877.
97. Tsang T. Y. F. Optical third-harmonic generation at interfaces / T. Y. F. Tsang // Physical Review A. — 1995. — Vol. 52, No. 5. — P. 4116–4125.
98. Barad Y. Nonlinear scanning laser microscopy by third harmonic generation / Y. Barad, H. Eisenberg, M. Horowitz, Y. Silberberg // Applied Physics Letters. — 1997. — Vol. 70, No. 8. — P. 922.
99. Débarre D. Quantitative Characterization of Biological Liquids for Third-Harmonic Generation Microscopy / D. Débarre, E. Beaurepaire // Biophysical Journal. — 2007. — Vol. 92, No. 2. — P. 603–612.
100. Gubler U. Optical third-harmonic generation of fused silica in gas atmosphere: Absolute value of the third-order nonlinear optical susceptibility $\chi(3)$ / U. Gubler, C. Bosshard // Physical Review B. — 2000. — Vol. 61, No. 16. — P. 10702–10710.
101. Bosshard C. Non-phase-matched optical third-harmonic generation in noncentrosymmetric media: Cascaded second-order contributions for the calibration of third-order nonlinearities / C. Bosshard, U. Gubler, P. Kaatz[et al.] // Physical Review B. — 2000. — Vol. 61, No. 16. — P. 10688–10701.
102. Kajzar F. Third-harmonic generation in liquids / F. Kajzar, J. Messier // Physical Review A. — 1985. — Vol. 32, No. 4. — P. 2352–2363.
103. Hui P. M. Theory of third harmonic generation in random composites of nonlinear dielectrics / P. M. Hui, P. Cheung, D. Stroud // Journal of Applied Physics. — 1998. — Vol. 84, No. 7. — P. 3451.
104. Schmidt C. Multi-Order Investigation of the Nonlinear Susceptibility Tensors of Individual Nanoparticles / C. Schmidt, J. Riporto, A. Uldry[et al.] // Scientific reports. — 2016. — Vol. 6. — P. 25415.
105. Multian V. V. Synthesis, Characterization, Luminescent and Nonlinear Optical Responses of Nanosized ZnO / V. V. Multian, A. V. Uklein, A. N. Zaderko[et al.] // Nanoscale Research Letters. — 2017. — Vol. 12, No. 1. — P. 164–172.
106. Kaurova I. A. Growth and structural, optical, and electrical properties of zincite crystals / I. A. Kaurova, G. M. Kuz'micheva, V. B. Rybakov // Crystallography Reports. — 2013. — Vol. 58, No. 2. — P. 226–233.
107. Kaurova I. A. Structural peculiarities and point defects of bulk-ZnO single crystals / I. A. Kaurova, G. M. Kuz'micheva, V. B. Rybakov[et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2014. — Vol. 616. — P. 71–75.
108. Zeng Y.-J. Electronic Band Structures and Native Point Defects of Ultrafine ZnO Nanocrystals / Y.-J. Zeng, K. Schouteden, M. N. Amini[et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2015. — Vol. 7, No. 19. — P. 10617–10622.

109. Luitel H. Defect generation and recovery in polycrystalline ZnO during annealing below 300 °C as studied by in situ positron annihilation spectroscopy / H. Luitel, D. Sanyal, N. Gogurla, A. Sarkar // Journal of Materials Science. — 2017. — Vol. 52, No. 12. — P. 7615–7623.
110. Chan K. S. Equilibrium shape of nano-cavities in H implanted ZnO / K. S. Chan, L. Vines, L. Li[et al.] // Applied Physics Letters. — 2015. — Vol. 106, No. 21. — P. 212102.
111. Datta D. P. Temporal evolution of nanoporous layer in off-normally ion irradiated GaSb / D. P. Datta, A. Kanjilal, S. K. Garg[et al.] // Journal of Applied Physics. — 2014. — Vol. 115, No. 12. — P. 123515.
112. Dutta S. Role of defects in tailoring structural, electrical and optical properties of ZnO / S. Dutta, S. Chattopadhyay, A. Sarkar[et al.] // Progress in Materials Science. — 2009. — Vol. 54, No. 1. — P. 89–136.
113. Bang J. Understanding the presence of vacancy clusters in ZnO from a kinetic perspective / J. Bang, Y.-S. Kim, C. H. Park[et al.] // Applied Physics Letters. — 2014. — Vol. 104, No. 25. — P. 252101.
114. Sarkar A. Theoretical and experimental investigation of possible ferromagnetic ordering in wide band gap ZnO and related systems / A. Sarkar, D. Sanyal, S. Dechoudhury[et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2016. — Vol. 379. — P. 18–22.
115. Oga T. Origins of low resistivity in Al ion-implanted ZnO bulk single crystals / T. Oga, Y. Izawa, K. Kuriyama[et al.] // Journal of Applied Physics. — 2011. — Vol. 109, No. 12. — P. 123702.
116. Lines M. E. Influence of *d* orbitals on the nonlinear optical response of transparent transition-metal oxides / M. E. Lines // Physical Review B. — 1991. — Vol. 43, No. 14. — P. 11978–11990.
117. Pommiès M. Impurities detection by optical techniques in KH₂PO₄ crystals / M. Pommiès, D. Damiani, X. Le Borgne[et al.] // Optics Communications. — 2007. — Vol. 275, No. 2. — P. 372–378.
118. Grachev V. G. Paramagnetic defects in KH₂PO₄ crystals with high concentration of embedded TiO₂ nanoparticles / V. G. Grachev, R. Tse, G. I. Malovichko[et al.] // Journal of Applied Physics. — 2016. — Vol. 119, No. 3. — P. 034301.
119. Gayvoronsky V. Self-focusing effect on the second harmonic generation in the KDP single crystals with incorporated anatase nanoparticles / V. Gayvoronsky, M. Kopylovsky, V. Yatsyna[et al.] // Functional Materials. — 2012. — Vol. 19, No. 1. — P. 54–59.
120. Pritula I. M. Some characteristic features of formation of composite material based on KDP single crystal with incorporated Al₂O₃ · *n*H₂O nanoparticles: Some

- characteristic features of formation of composite material... / I. M. Pritula, A. V. Kosinova, M. I. Kolybaeva[et al.] // Crystal Research and Technology. — 2014. — Vol. 49, No. 5. — P. 345–352.
121. Pritula I. M. Peculiarities of the growth of KDP single crystals with incorporated aluminium oxyhydroxide nanoparticles / I. M. Pritula, A. V. Kosinova, D. A. Vorontsov[et al.] // Journal of Crystal Growth. — 2012. — Vol. 355, No. 1. — P. 26–32.
122. Пузиков В. М. Монокристаллы KDP/DKDP для мощных лазеров / В. М. Пузиков, В. И. Сало, М. И. Колыбаева[et al.] // Харьков.Институт монокристаллов. — 2004. — Р. 336.
123. Fujioka K. Optical properties of rapidly grown KDP crystal improved by thermal conditioning / K. Fujioka, S. Matsuo, T. Kanabe[et al.] // Journal of Crystal Growth. — 1997. — Vol. 181, No. 3. — P. 265–271.
124. Gayvoronsky V. Y. Optical quality characterization of KDP crystals with incorporated TiO_2 nanoparticles and laser scattering experiment simulation / V. Y. Gayvoronsky, V. N. Starkov, M. A. Kopylovsky[et al.] // arXiv:1012.1741 [cond-mat, physics:physics]. — 2010.
125. Kostenyukova E. I. Effect of L-arginine additive on the growth and physical properties of Potassium Dihydrogen Phosphate single crystals / E. I. Kostenyukova, A. V. Uklein, V. V. Multian[et al.] // Functional materials. — 2018. — Vol. 25, No. 2. — P. 246–257.
126. Joulaud C. Characterization of the nonlinear optical properties of nanocrystals by Hyper Rayleigh Scattering / C. Joulaud, Y. Mugnier, G. Djanta[et al.] // Journal of Nanobiotechnology. — 2013. — Vol. 11, No. Suppl 1. — P. S8.
127. Dantec R. Le Ensemble and individual characterization of the nonlinear optical properties of ZnO and BaTiO_3 nanocrystals / R. Le Dantec, Y. Mugnier, G. Djanta[et al.] // Journal of Physical Chemistry C. — 2011. — Vol. 115, No. 31. — P. 15140–15146.
128. Steerteghem N. Van Third-Harmonic Scattering for Fast and Sensitive Screening of the Second Hyperpolarizability in Solution / N. Van Steerteghem, K. Clays, T. Verbiest, S. Van Cleuvenbergen // Analytical chemistry. — 2017. — Vol. 89. — P. 2964–2971.
129. Schmidt C. Multi-Order Investigation of the Nonlinear Susceptibility Tensors of Individual Nanoparticles / C. Schmidt, J. Riporto, A. Uldry[et al.] // Scientific Reports. — 2016. — Vol. 6. — P. 25415.
130. Multian V. Characterization of colloidal nanoparticle suspensions using the third harmonic generation at interfaces / V. Multian, R. Le Dantec, V. Gayvoronsky // Ukrainian Journal of Physical Optics. — 2018. — Vol. 19, No. 2. — P. 92–98.

131. Yakunin S. Nanosecond Laser Pulse-Induced Refractive Index Changes in Anthraquinone-Doped Liquid Crystal / S. Yakunin, V. Gayvoronsky, A. Miniewicz, J. Sworakowski // Molecular Crystals and Liquid Crystals. — 2008. — Vol. 496, No. 1. — P. 310–321.
132. Pillai R. S. Analysis of the influence of spherical aberration from focusing through a dielectric slab in quantitative nonlinear optical susceptibility measurements using third-harmonic generation / R. S. Pillai, G. J. Brakenhoff, M. Müller // Optics Express. — 2006. — Vol. 14, No. 1. — P. 260.
133. Zappettini A. Wavelength dependence of the third order non-linear coefficient in hydrothermally grown ZnO crystals / A. Zappettini, F. D'Amore, S. M. Pietralunga[et al.] // Physica Status Solidi (C). — 2004. — Vol. 1, No. 4. — P. 997–1000.
134. Yang X. Expression of third-order effective nonlinear susceptibility for third-harmonic generation in crystals / X. Yang, S. Xie // Applied Optics. — 1995. — Vol. 34, No. 27. — P. 6130.
135. Meredith G. R. Third-order optical susceptibility determination by third harmonic generation. I / G. R. Meredith, B. Buchalter, C. Hanzlik // The Journal of Chemical Physics. — 1983. — Vol. 78, No. 3. — P. 1533–1542.
136. Rodriguez V. Polarization-Resolved Third-Harmonic Scattering in Liquids / V. Rodriguez // Journal of Physical Chemistry C. — 2017. — Vol. 121, No. 15. — P. 8510–8514.
137. Alexiewicz W. Spectral theory of third-harmonic light scattering by molecular liquids / W. Alexiewicz, Z. Ozgo, S. Kielich // Acta Phys. Pol. A. — 1975. — Vol. 48. — P. 243–252.
138. Tonto P. Preparation of ZnO nanorod by solvothermal reaction of zinc acetate in various alcohols / P. Tonto, O. Mekasuwandumrong, S. Phatanasri[et al.] // Ceramics International. — 2008. — Vol. 34, No. 1. — P. 57–62.
139. Hu Z. Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles / Z. Hu, G. Oskam, P. C. Searson // Journal of Colloid and Interface Science. — 2003. — Vol. 263, No. 2. — P. 454–460.
140. Pourrahimi A. M. Water-based synthesis and cleaning methods for high purity ZnO nanoparticles – comparing acetate, chloride, sulphate and nitrate zinc salt precursors / A. M. Pourrahimi, D. Liu, L. K. H. Pallon[et al.] // RSC Adv. — 2014. — Vol. 4, No. 67. — P. 35568–35577.
141. Goh E. G. Effect of particle size on the UV absorbance of zinc oxide nanoparticles / E. G. Goh, X. Xu, P. G. McCormick // Scripta Materialia. — 2014. — Vol. 78–79. — P. 49–52.

142. Talam S. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles / S. Talam, S. R. Karumuri, N. Gunnam // ISRN Nanotechnology. — 2012. — Vol. 2012. — P. 1–6.
143. Ye J. D. Correlation between green luminescence and morphology evolution of ZnO films / J. D. Ye, S. L. Gu, F. Qin[et al.] // Applied Physics A. — 2005. — Vol. 81, No. 4. — P. 759–762.
144. Zeng H. Blue Luminescence of ZnO Nanoparticles Based on Non-Equilibrium Processes: Defect Origins and Emission Controls / H. Zeng, G. Duan, Y. Li[et al.] // Advanced Functional Materials. — 2010. — Vol. 20, No. 4. — P. 561–572.
145. Willander M. Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices / M. Willander, O. Nur, J. R. Sadaf[et al.] // Materials. — 2010. — Vol. 3, No. 4. — P. 2643–2667.
146. Bandopadhyay K. Zn interstitials and O vacancies responsible for n-type ZnO: what do the emission spectra reveal? / K. Bandopadhyay, J. Mitra // RSC Advances. — 2015. — Vol. 5, No. 30. — P. 23540–23547.
147. Xiong G. Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective / G. Xiong, U. Pal, J. G. Serrano[et al.] // physica status solidi (c). — 2006. — Vol. 3, No. 10. — P. 3577–3581.
148. Jortner J. Cluster size effects / J. Jortner // Zeitschrift fur Phys. D Atoms, Molecules and Clusters. — 1992. — Vol. 24, No. 3. — P. 247–275.
149. Viswanatha R. Understanding the quantum size effects in ZnO nanocrystals / R. Viswanatha, S. Sapra, B. Satpati[et al.] // Journal of Materials Chemistry. — 2004. — Vol. 14, No. 4. — P. 661.
150. Brus L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory / L. Brus // The Journal of Physical Chemistry. — 1986. — Vol. 90, No. 12. — P. 2555–2560.
151. Asok A. Surface defect rich ZnO quantum dots as antioxidants inhibiting α -amylase and α -glucosidase: a potential anti-diabetic nanomedicine / A. Asok, S. Ghosh, P. A. More[et al.] // Journal of Materials Chemistry B. — 2015. — Vol. 3, No. 22. — P. 4597–4606.
152. Camarda P. Luminescence mechanisms of defective ZnO nanoparticles / P. Camarda, F. Messina, L. Vaccaro[et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2016. — Vol. 18, No. 24. — P. 16237–16244.
153. Collantes Y. Effect of Crystal Size on the Structural and Functional Properties of Water-Stable Monodisperse ZnO Nanoparticles Synthesized Via a Polyol-Route / Y. Collantes, O. Perales-Perez // MRS Online Proceedings Library Archive. — 2013. — Vol. 1551. — P. 117–122.

154. Uklein A. V. Characterization of oxidized carbon materials with photoinduced absorption response / A. V. Uklein, V. V. Multian, V. E. Diyuk[et al.] // Applied Physics B. — 2016. — Vol. 122, No. 12. — P. 287–295.
155. Duchateau G. Electron-hole dynamics in normal and deuterated KH₂PO₄ illuminated by intense femtosecond laser pulses / G. Duchateau, G. Geoffroy, A. Dyan[et al.] // Physical Review B. — 2011. — Vol. 83, No. 7.
156. Thu C. Role of the Metal-Oxide Work Function on Photocurrent Generation in Hybrid Solar Cells / C. Thu, P. Ehrenreich, K. K. Wong[et al.] // Scientific Reports. — 2018. — Vol. 8, No. 1.
157. Sokol A. A. Point defects in ZnO / A. A. Sokol, S. A. French, S. T. Bromley[et al.] // Faraday Discuss. — 2007. — Vol. 134. — P. 267–282.
158. Garba L. G. DFT Calculation of Vibrational Frequencies in Nanostructure Zinc Oxide (ZnO) and the Raman Spectra / L. G. Garba // Vol. 5, No. 5. — P. 66–70.
159. Rodnyi P. A. Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review) / P. A. Rodnyi, I. V. Khodyuk // Optics and Spectroscopy. — 2011. — Vol. 111, No. 5. — P. 776–785.
160. Djurišić A. B. ZnO nanostructures: growth, properties and applications / A. B. Djurišić, X. Chen, Y. H. Leung, A. Man Ching Ng // Journal of Materials Chemistry. — 2012. — Vol. 22, No. 14. — P. 6526.
161. Peng Y. Stable yellow ZnO mesocrystals with efficient visible-light photocatalytic activity / Y. Peng, Y. Wang, Q.-G. Chen[et al.] // CrystEngComm. — 2014. — Vol. 16, No. 34. — P. 7906–7913.
162. Børseth T. M. Identification of oxygen and zinc vacancy optical signals in ZnO / T. M. Børseth, B. G. Svensson, A. Y. Kuznetsov[et al.] // Applied Physics Letters. — 2006. — Vol. 89, No. 26. — P. 262112.
163. Kukreja L. M. Correlation of spectral features of photoluminescence with residual native defects of ZnO thin films annealed at different temperatures / L. M. Kukreja, P. Misra, J. Fallert[et al.] // Journal of Applied Physics. — 2012. — Vol. 112, No. 1. — P. 013525.
164. Alvi N. H. The origin of the red emission in n-ZnO nanotubes/p-GaN white light emitting diodes / N. H. Alvi, K. ul Hasan, O. Nur, M. Willander // Nanoscale Research Letters. — 2011. — Vol. 6, No. 1. — P. 130.
165. Dong Y. Vacancy defect and defect cluster energetics in ion-implanted ZnO / Y. Dong, F. Tuomisto, B. G. Svensson[et al.] // Physical Review B. — 2010. — Vol. 81, No. 8.
166. Pal S. Clustered vacancies in ZnO: chemical aspects and consequences on physical properties / S. Pal, N. Gogurla, A. Das[et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2018. — Vol. 51, No. 10. — P. 105107.

167. Li H. Zinc Oxide as a Model Transparent Conducting Oxide: A Theoretical and Experimental Study of the Impact of Hydroxylation, Vacancies, Interstitials, and Extrinsic Doping on the Electronic Properties of the Polar ZnO (0002) Surface / H. Li, L. K. Schirra, J. Shim[et al.] // Chemistry of Materials. — 2012. — Vol. 24, No. 15. — P. 3044–3055.
168. McCluskey M. D. Defects in ZnO / M. D. McCluskey, S. J. Jokela // Journal of Applied Physics. — 2009. — Vol. 106, No. 7. — P. 071101.
169. Oba F. Point defects in ZnO: an approach from first principles / F. Oba, M. Choi, A. Togo, I. Tanaka // Science and Technology of Advanced Materials. — 2011. — Vol. 12, No. 3. — P. 034302.
170. Janotti A. Oxygen vacancies in ZnO / A. Janotti, C. G. Van de Walle // Applied Physics Letters. — 2005. — Vol. 87, No. 12. — P. 122102.
171. Ahmed G. Lattice defects of ZnO and hybrids with GO: Characterization, EPR and optoelectronic properties / G. Ahmed, M. Hanif, K. Mahmood[et al.] // AIP Advances. — 2018. — Vol. 8, No. 2. — P. 025218.
172. Khan Z. R. Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films Fabricated by Sol-Gel Method / Z. R. Khan, M. S. Khan, M. Zulfequar, M. Shahid Khan // Materials Sciences and Applications. — 2011. — Vol. 02, No. 05. — P. 340–345.
173. Prasanth R. Resonance enhancement of optical second harmonic generation in a ZnO nanowire / R. Prasanth, L. K. van Vugt, D. A. M. Vanmaekelbergh, H. C. Gerritsen // Applied Physics Letters. — 2006. — Vol. 88, No. 18. — P. 181501.
174. Zhang X. Q. Resonant exciton second-harmonic generation in self-assembled ZnO microcrystallite thin films / X. Q. Zhang, Z. K. Tang, M. Kawasaki[et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2003. — Vol. 15, No. 30. — P. 5191–5196.
175. Pritula I. The effect of thermal annealing on linear and nonlinear optical response of dyed KDP crystals / I. Pritula, V. Gayvoronsky, Y. Gromov, M. Kopylovsky // Functional Materials. — 2008. — Vol. 15, No. 4. — P. 561.
176. Gayvoronsky V. Y. Photoinduced refractive index variation in the KDP single crystals with incorporated TiO₂ nanoparticles under CW laser excitation / V. Y. Gayvoronsky, M. A. Kopylovsky, V. O. Yatsyna[et al.] // Ukr J Phys. — 2012. — Vol. 57, No. 2. — P. 159–165.
177. Karlash A. Y. Effect of thermal treatment and ageing on IR transmission and visible photoluminescence of nanostructured aluminum oxyhydroxide / A. Y. Karlash, V. Skryshevsky, A. Khodan[et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2012. — Vol. 45, No. 36. — P. 365108.
178. LIA handbook of laser materials processing / ed. J. F. Ready, ed. Laser Institute of America. — Orlando, Fla : LIA, 2001. — 715 p.

179. Kumaresan P. Thermal, dielectric studies on pure and amino acid (l-glutamic acid, l-histidine, l-valine) doped KDP single crystals / P. Kumaresan, S. Moorthy Babu, P. M. Anbarasan // Optical Materials. — 2008. — Vol. 30, No. 9. — P. 1361–1368.
180. Pritula I. M. KDP crystal doped with L-arginine amino acid: growth, structure perfection, optical and strength characteristics / I. M. Pritula, E. I. Kostenyukova, O. N. Bezkrovnyaya[et al.] // Optical Materials. — 2016. — Vol. 57. — P. 217–224.

МУЛЬТИАДА