

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ**

ЖУЛАЙ ДМИТРО СЕРГІЙОВИЧ



УДК: 532.738; 548-14

**НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ ТА ФОТО-ЕЛЕКТРИЧНІ ЕФЕКТИ В
НОВИХ НАНОКОМПОЗИТАХ АНІЗОТРОПНИХ СТЕКОЛ
АЛКАНОАТІВ МЕТАЛІВ З НАПІВПРОВІДНИКОВИМИ ТА
МЕТАЛЕВИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ**

01.04.15 - фізика молекулярних та рідких кристалів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики Національної академії наук України

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Бугайчук Світлана Анатоліївна
Інститут фізики НАН України,
відділ фізики кристалів

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Пінкевич Ігор Павлович
Університету імені Тараса Шевченка,
професор кафедри теоретичної фізики

кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Костюкевич Сергій Олександрович
Інституту фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова,
завідувач лабораторії оптичних та
оптоелектронних реєструючих середовищ

Захист дисертації відбудеться “ 25 ” жовтня 2018 року о 14 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої Вченої ради Д.26.159.01 при Інституті фізики НАН України за адресою: 03680, Київ, проспект Науки, 46.

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

Автореферат розіслано “ 25 ” вересня 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої Вченої ради



Чумак О. О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Останнє десятиріччя характеризується інтенсивним розвитком нанотехнологій та їх впровадженням в різноманітні практичні області. В окремий напрямок досліджень виділяють нанофотоніку, одним із пріоритетів якої стає вивчення властивостей оптичних композитних матеріалів, що містять наночастинки (НЧ): напівпровідникові, металеві, гібридні типу ядро/оболонка [1]. Такі матеріали розглядаються як дуже перспективні для застосувань у багатьох областях фотоніки. Вони можуть ефективно замінити вже відомі елементи і пристрої, зокрема сонячні елементи, лазери і підсилювачі в синій і в далекій синій областях спектра, електрооптичні мультиплексори, комутатори для телекомунікаційних мереж, практично необмежені різновиди сенсорів. Також, на їх основі можна зробити нові пристрої, наприклад, оптичні комп'ютери. Серед оптичних наноматеріалів вирізняються рідкі кристали (РК) з НЧ завдяки тому, що вони можуть бути електрично керованими у фотоелектронних приладах.

Синтез різних типів НЧ із заданими розмірами, формою, малою дисперсією розмірів, а також створення нанокомпозитів з великими концентраціями НЧ, є ключовими проблемами нанотехнологій. Сучасні нанотехнології орієнтуються на розробку нових методів створення нанокомпозитів. Традиційний спосіб полягає у відокремленому синтезі НЧ і подальшому їх інкорпоруванні в тверді тіла або в інші органічні сполуки. Нещодавно були знайдені методи синтезу НЧ в полімерах під дією лазерного випромінювання [2]. Новим напрямком виявилась можливість синтезу наночастинок безпосередньо в матрицях іонних рідких кристалів (ІРК) метал-алканоатів. При нагріванні цих матеріалів до температур, що перевищують 100°C, утворюється смектична рідкокристалічна фаза, яка може стати нанореактором для синтезу НЧ різної природи. Ці НЧ мають контрольовані розміри, форму і дисперсію розмірів. В результаті створюються нанокомпозити, основою яких є матриці метал-алканоатів, а НЧ різних типів є інкорпорованими в таких матрицях [3]. Вперше ця технологія розроблена в Україні в Інституті загальної і неорганічної хімії НАН України. Наразі синтезовано багато нових нанокомпозитів для фотоніки на основі метал-алканоатних матриць. Комплексним фундаментальним дослідженням фізичних властивостей цих нових наноматеріалів (структурних, оптичних, електро-оптичних, нелінійно-оптичних) і вивченням відповідних фізичних механізмів присвячена дисертаційна робота. Проведені дослідження дають можливість ввести в область практичних застосувань нові матеріали не лише в Україні, але і в інших країнах світу. Це й зумовлює **актуальність** теми дисертаційної роботи.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Дослідження проводились у Відділі фізики кристалів Інституту фізики Національної академії Наук України в рамках таких наукових тем та проектів: 1.4.В/163 № Держреєстрації 0112 U002508 «Структура та нелінійно-оптичні властивості нових композитів алканоатів металів з фоточутливими центрами органічного та неорганічного походження (барвники, напівпровідники та ін.) для застосувань в приладах швидкісної фотоніки» (2012 - 2016); 1.4.1.В/174 № Держреєстрації 0113 U002482

«Електро-, магніто-, та нелінійно-оптичні властивості нанодисперсій частинок різної природи в орієнтованих рідких кристалах» (2013-2017); 1.4. В/197 № Держреєстрації 0118 U003381 «Рідкокристалічні колоїди: властивості та застосування» (2018-2022); Грант німецької служби академічних обмінів «DAAD» для досліджень у Німеччині (2015); Премія НАН України для молодих вчених (2016-2018); Премія Інституту фізики НАН України ім. О.Г. Гольдмана за досягнення в галузі фізики конденсованих середовищ (2017).

Мета роботи полягає в комплексному дослідженні фізичних властивостей нових нанокompозитів метал-алканоатів з різними типами НЧ – напівпровідникових, благородних металів і гібридних (ядро/оболонка); встановлення механізмів оптичного поглинання і нелінійно-оптичного відгуку, вивченні анізотропії електричних і діелектричних властивостей, а також фотовольтаїчного ефекту в різних нанокompозитах в залежності від типу НЧ і складу метал-алканоатної матриці.

Для реалізації мети дисертаційної роботи було поставлено такі **завдання**:

- 1) провести структурну характеристику нових нанокompозитів, визначити розміри різних типів НЧ та дисперсію розмірів в залежності від типу НЧ і різновиду метал-алканоату, що складає матрицю;
- 2) встановити властивості оптичного поглинання та його механізми для нанокompозитів з різними типами НЧ;
- 3) дослідити електричні та фотоелектричні особливості нанокompозитів в залежності від температури, встановити механізми електропровідності;
- 4) дослідити збудження фото-електрорушійної сили в нанокompозитах і особливості фотовольтаїчного ефекту;
- 5) визначити характеристики швидкісного нелінійно-оптичного відгуку нанокompозитів при лазерному збудженні наносекундними імпульсами; встановити механізми нелінійно-оптичного відгуку в нанокompозитах з різними типами НЧ.

Об'єктами досліджень є нові нанокompозити, що створюються на базі смектичних ІРК метал-алканоатів, в яких синтезовані НЧ різних типів: напівпровідникові НЧ CdS і CdSe, металеві НЧ Au і Ag, та гібридні НЧ Au (ядро) / CdS (оболонка), CdSe (ядро) / ZnS (оболонка), Ag (ядро) / ZnS (оболонка), Ag (ядро) / PbS (оболонка), Ag (ядро) / ZnSe (оболонка). Метал-алканоатні матриці є двох різновидів в залежності від атома металу: кадмій-октаноату $\text{Cd}^{+2}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})^{-2}$, і кобальт-октаноату $\text{Co}^{+2}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})^{-2}$.

Предметом дослідження була структурна характеристика нанокompозитів; розміри НЧ і дисперсія розмірів НЧ; оптичні спектри; температурні і частотні залежності електропровідності, діелектричної провідності та фото-струму; електричні і фотоелектричні вимірювання вольт-амперних характеристик; оптичне пропускання в установках Z-сканування, що базуються на імпульсних лазерах, а також їх залежності від інтенсивності світла.

Методи дослідження: оптична спектроскопія, трансмісійна та скануюча електронна мікроскопія (ТЕМ і СЕМ), діелектрична спектроскопія (осцилоскопічний метод) для визначення електропровідності та діелектричної проникності, вимірювання вольт-амперних характеристик; фото-електричні

вимірювання; метод Z-сканування при імпульсному лазерному збудженні для вимірювання нелінійно-оптичних залежностей; теоретичні розрахунки, що використовуються при різних експериментальних методах.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що в ній вперше для нових наноконкомпозитів:

1. Визначені розміри НЧ різних типів (напівпровідникових CdS, металевих Au, Ag та гібридних Au/CdS, Ag/ZnS, Ag/PbS, Ag/ZnSe, CdSe/ZnS, та залежність дисперсійності НЧ в залежності від складу матриці (кадмій-октаноату $\text{Cd}^{+2}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})^{-2}$ – аббревіатура CdC₈, чи кобальт-октаноату $\text{Co}^{+2}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})^{-2}$ – аббревіатура CoC₈) та концентрації НЧ.

2. Встановлено механізм оптичного поглинання, який визначається збудженням локалізованих екситонів в напівпровідникових НЧ, поверхневим плазмонним резонансом (ППР) в металевих НЧ та збудженням електронних переходів в координаційних комплексах, що формуються іонами кобальту в матрицях кобальт-октаноатів.

3. Досліджені характеристики фотопровідності, встановлені анізотропія і активаційний характер фотоелектричних і діелектричних властивостей наноконкомпозитів, що зумовлені шаруватою структурою матриці метал-алканоатів; встановлені механізми фотопровідності у фазі анізотропних стекл і при високих температурах в смектичній фазі.

4. Отримано і досліджено фотовольтаїчний ефект в чистих матрицях кадмій-алканоатів та в їх наноконкомпозитах з напівпровідниковими НЧ CdS та CdSe. Величина та кінетика фотоструму для наноконкомпозитів істотно залежить від природи та вмісту лише невеликої кількості (2 – 4 мол.%) НЧ. Струм короткого замикання (СКЗ) який генерується під дією світла, майже у 30 разів більший для зразків з НЧ CdS ніж у зразках з НЧ CdSe.

5. Виявлено швидкісний нелінійно-оптичний відгук при збудженні лазерними імпульсами наносекундної тривалості в наноконкомпозитах Cd та Co октаноатів з металевими та гібридними НЧ; знайдені нелінійно-оптичні коефіцієнти та встановлені механізми нелінійно-оптичного відгуку в цих наноконкомпозитах.

Практичне значення отриманих результатів:

Широкий спектр отриманих фізичних характеристик нових наноматеріалів та їх залежність від типу та розмірів НЧ, а також дешеві технології синтезу цих матеріалів показують, що вони є багатофункціональними технологічними матеріалами, перспективними для застосувань в оптичних і опто-електричних приладах. Зокрема привертають інтерес такі унікальні властивості наноконкомпозитів:

- Нові технології одержання наноматеріалів з малими розмірами напівпровідникових НЧ мають великий практичний інтерес для запису і обробки оптичної інформації завдяки тому, що такі матеріали можуть використовуватися для створення лазерів і світлодіодів в короткохвильовій (синій, фіолетовій) області спектра.
- Мала дисперсія розмірів НЧ є важливою характеристикою наноматеріалів, що визначає стабільність параметрів оптоелектронних пристроїв на їх основі.
- Виявлений фотовольтаїчний ефект робить наноконкомпозити метал-алканоатів

потенціальними кандидатами для застосувань як сонячних наноелементів та в приладах зеленої електроніки.

- Отримані великі значення коефіцієнтів оптичної нелінійності при збудженні короткими лазерними імпульсами у поєднанні з високою термостабільністю і технологічністю нанокompозитів з металевими НЧ роблять їх перспективними для застосувань в оптичних інформаційних системах, що базуються на передачі і управлінні лазерними імпульсами, приладах нелінійної фотоніки по перетворенню лазерних пучків, в оптичних фільтрах і обмежувачах, в оптичних сенсорах.

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота виконана в Інституті фізики НАН України у Відділі фізики кристалів під керівництвом старшого наукового співробітника, кандидата фізико-математичних наук С.А. Бугайчук. Внесок здобувача полягав у наступному:

- активній участі у постановці задач і формуванні напрямків досліджень;
- створенні експериментальних установок, виготовленні зразків і в самостійному проведенні більшості експериментальних досліджень;
- проведенні обробки отриманих експериментальних результатів;
- активній участі в інтерпретації отриманих результатів та створенні моделей виявлених ефектів;
- безпосередній участі у написанні статей;
- представленні результатів роботи на наукових конференціях.

Апробація результатів дисертації здійснювалась шляхом представлення матеріалів роботи на таких міжнародних наукових конференціях та школах: на 3-й Міжнародній літній школі «Нанотехнології: від фундаментальних досліджень до інновацій» (Яремче, Україна, 2014); на 16-й тематичній конференції з оптики рідких кристалів (OLC'2015) (Сопот, Польща, 2015); на 3-й та 4-й Міжнародній дослідницькій та практичній конференції «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2015) та (НАНО-2016) (Львів, Україна, 2015, 2016); на 7-й міжнародній конференції по сучасній оптоелектроніці і лазерам (CAOL'2016) (Одеса, Україна, 2016); на 23-й Міжнародній школі-семінар ім. Галини Пучковської: Спектроскопія Молекул та Кристалів (Київ, Україна, 2017); на 5-й Міжнародній дослідницькій та практичній конференції «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2017) (Чернівці, Україна, 2017); на конференції «Поверхні іонних рідин» (WE-Heraeus-Seminar) (Бад Хоннеф, Німеччина, 2017); на 6-й Міжнародній дослідницькій та практичній конференції «Нанотехнології та наноматеріали» (НАНО-2018) (Київ, Україна, 2018).

Публікації. Результати дисертаційної роботи викладено в 14 наукових роботах, зокрема в 5 статтях в міжнародних фахових наукових журналах [1*-5*] та 9 тезах доповідей, представлених на профільних наукових конференціях [1*-9*].

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку цитованої літератури. Обсяг дисертації складає 126 сторінки машинописного тексту, з них 114 сторінок основного тексту, що містить 64 рисунків, 9 таблиць та 98 бібліографічних джерел.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовані її мета та завдання, визначено практичну цінність та новизну, наведено перелік опублікованих статей та виступів на тематичних конференціях.

Перший розділ має оглядовий характер, що показує сучасні досягнення з виготовлення, дослідження і застосування наноматеріалів на основі м'якої речовини для фотоніки [1]. Особлива увага приділяється огляду фізичних характеристик ІРК на базі метал-алканоатів та їхніх композитів, що досліджені у попередніх роботах [3, 4].

ІРК метал-алканоатів відокремлюється в особливий клас завдяки своїм унікальним структурним і фізико-хімічним властивостям [3]. Розплави солей з органічними іонами при нагріванні в межах температур 100-180°C формують ІРК смектик А (Рис. 1). Метал-алканоати мають загальну структурну хімічну формулу $C_nH_{2n+1}(COO)^{-1}_kMe^{+k}$, де C_nH_{2n+1} - алкільні ланцюги; $(COO)^{-1}$ – карбоксильна група – негативно заряджений аніон, з яким пов'язаний позитивний катіон металу. Катіони металів розташовані в катіон-аніонних шарах і зв'язані кулонівськими силами з карбоксил-аніонами. ІРК можуть бути як термотропні, так і ліотропні. Термотропні ІРК існують в температурному діапазоні 100-180°C, при швидкому охолодженні до кімнатної температури формуються анізотропні стекла, які мають шарувату структуру смектика А. Унікальна амфіфільна природа ІРК дозволяє розчиняти в них як органічні, так і неорганічні речовини. Таким чином можна утворювати нові матеріали на основі однієї матриці та суттєво розширювати коло можливих практичних застосувань таких матеріалів.

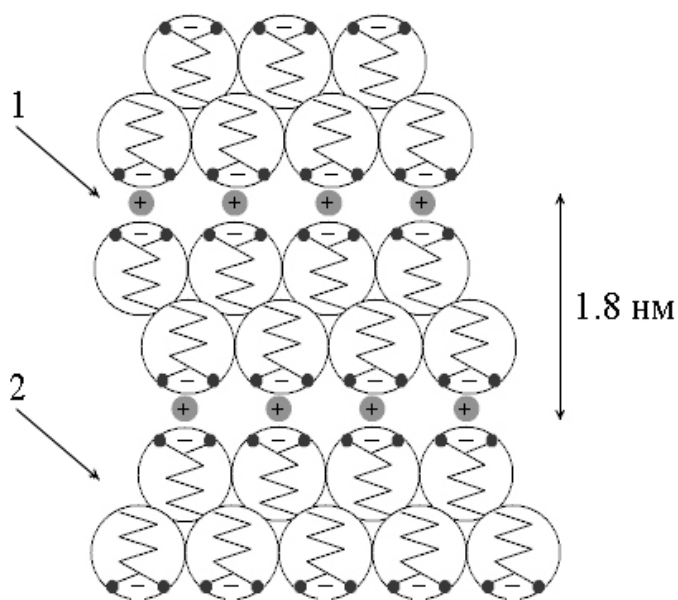


Рис. 1. Схематичне зображення бі-шарової структури матриці ІРК метал-алканоату (з двовалентним катіоном металу). 1 – катіон-аніонні шари; 2 – шари алкільних ланцюгів.

Електричні властивості ІРК характеризуються значною анізотропією в залежності від напрямку прикладеного струму - вздовж або перпендикулярно шарам матриці, яка була виявлена в чистих матрицях ІРК, а також в їхніх композитах з барвниками і

фотохромними домішками. Чисті матриці ІРК, здебільшого прозорі у видимому діапазоні, тому спектральні властивості композитів визначаються фоточутливими домішками. Винятком є алканоати на основі кобальту, в яких забарвлення існує внаслідок утворення координаційних сполук кобальту і оптичних переходів між ними. Всі композити на основі ІРК та забарвлені анізотропні стекла кобальт-октаноатів проявляють швидкий нелінійно-оптичний відгук під дією лазерних наносекундних імпульсів. Це відгук, зумовлений збудженням електронних рівнів.

Останніми роками було виявлено, що матриці термотропних ІРК можуть бути нанореакторами, в яких відбувається синтез НЧ різної природи. Наноккомпозити на основі органічних матриць здебільшого демонструють покращення оптичних, електричних, нелінійно-оптичних, магнітних ефектів внаслідок специфічних додаткових механізмів, зумовлених НЧ [1, 4]. Результати досліджень структури і фізичних особливостей цих наноккомпозитів з різними типами НЧ викладені в наступних розділах дисертаційної роботи.

В другому розділі описані технології синтезу нових наноккомпозитів з різними типами НЧ та зроблено огляд експериментальних методів, які використовувалися при виконанні дисертаційної роботи.

В Інституті загальної і неорганічної хімії НАН України була розроблена нова технологія створення наноккомпозитів, де синтез НЧ відбувається безпосередньо в матриці ІРК. Останніми роками створені наноккомпозити з різними типами НЧ: напівпровідниковими, металевими, а також гібридними НЧ типу ядро/оболонка (метал)/(напівпровідник) та (напівпровідник 1)/(напівпровідник 2) в матрицях метал-алканоатів як прозорих у видимому діапазоні спектру (кадмій-алканоати), так і забарвлених (кобальт-алканоати), що характеризуються власним механізмом оптичного поглинання. При синтезі НЧ одного типу загальна методика синтезу така: солі нагрівають до температури 100-180°C в атмосфері інертного газу (аргону), додають відповідні реактиви і суміш витримують протягом однієї – чотирьох годин. Внаслідок хімічної реакції відбувається синтез НЧ безпосередньо в матриці термотропного РК метал-алканоату. Синтез гібридних НЧ відбувається двома стадіями: спочатку синтезуються одні НЧ (майбутнє ядро гібридної НЧ), а потім додається інший відповідний реактив і синтезується оболонка гібридної НЧ. Після синтезу наноккомпозитів суміш охолоджують до кімнатної температури і таким чином отримують порошки наноккомпозитів. Зміни спектрів поглинання в оптичному діапазоні підтверджують наявність НЧ в матеріалі. Порошки можна поміщати в комірку між двома скляними пластинами, які покриваються прозорими ІТО (оксид індію-олова) електродами. При нагріванні комірки до температури 100°C і вище утворюється РК мезофаза, що має шарувату структуру смектика А з вбудованими наночастинками всередині матриці. Напрямок орієнтації молекул задається поверхнею підкладки таким чином, що формуються шари, орієнтовані перпендикулярно підкладці. При швидкому охолодженні комірки до кімнатної температури утворюється анізотропне скло, в якому відстань між шарами в матриці залишається незмінною (як і в термотропному РК) з вбудованими в матрицю НЧ (Рис. 2).

Комплексні дослідження наноккомпозитів включають вивчення структурних,

оптичних, електричних та нелінійно-оптичних властивостей. З цією метою використовувалися різні фізичні методики. Дослідження структури нанокompatитів включають визначення розмірів НЧ, їх дисперсію розмірів і розташування НЧ у матрицях. Найбільш поширеними є візуальні методи – отримання зображень при скануючій електронній мікроскопії (СЕМ) і трансмісійній електронній мікроскопії (ТЕМ) високої роздільної здатності (1-5 нм). В матрицях органічних сполук розміри НЧ, а також період смектичних шарів можна визначити методом малокутового рентгенівського розсіювання. Також дієвим методом дослідження напівпровідникових НЧ в прозорих матрицях є розрахунки екситонного поглинання, що робляться з використанням вимірюваних оптичних спектрів. Результати досліджень форми і розмірів НЧ, отримані різними фізичними методиками, майже не відрізняються.

Електричні, діелектричні і фотоелектричні властивості нових нанокompatитів були досліджені як в анізотропних стеклах, так і в РК мезофазі. Використовувалась загальноприйнята осцилоскопічна методика для вимірювань електропровідності зразка в залежності від частоти прикладеного електричного сигналу. При виготовленні комірок нанокompatитів використовувалися металеві електроди. Завдяки спеціальному розташуванню електродів, електричне поле можна було прикладати або вздовж смектичних шарів, або ж перпендикулярно до них. Фотопровідність досліджено в розробленій нами установці, де зразки освітлювалися ксеноновою лампою, що має широкий спектр випромінювання. Знайдена залежність вольт-амперних характеристик від інтенсивності діючого світла. При дослідженні фотовольтаїчного ефекту вимірювали струм короткого замикання (СКЗ) при освітленні ксеноновою лампою. Для вимірювань фотоелектричних характеристик виготовлялись комірки нанокompatитів з використанням прозорих ІТО електродів таким чином, що напрямок світла і напрямок струму були перпендикулярними до смектичних шарів.

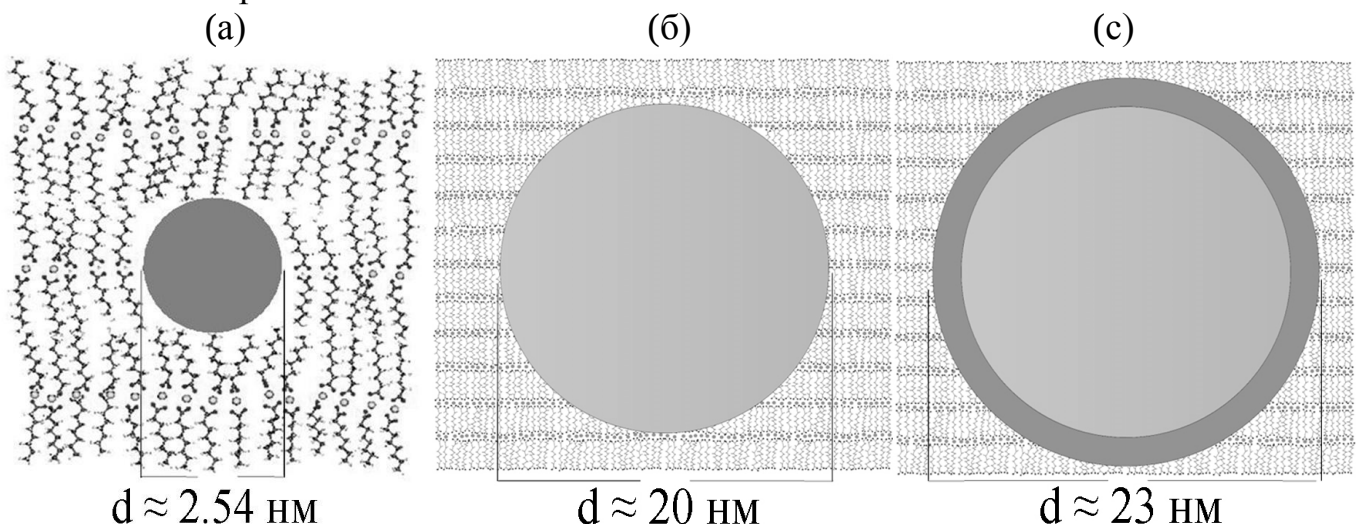


Рис.2. Схема розташування НЧ в шаруватій матриці метал-алканоату: (а) – напівпровідникові НЧ; (б) – металеві НЧ; (с) – гібридні (ядро/оболонка) НЧ.

Нелінійно-оптичні характеристики нових наноматеріалів досліджувалися з використанням загальновизнаної методики Z-сканування, яка застосовувалась при

імпульсному лазерному збудженні [5]. Використовувався YAG:Nd лазер, що генерує лазерні імпульси тривалістю 10 нс. і потужністю, яка може варіюватися в діапазоні 8-40 МВт/см². Лазерне випромінювання фокусується на зразок за допомогою лінзи. При цьому завдяки оптичній нелінійності змінюються і показник заломлення зразка, і його поглинання. Тому зразок стає додатковою оптичною лінзою, в якій величина комплексного пропускання змінюється в залежності від інтенсивності падаючого лазерного випромінювання. Розроблена експериментальна установка дає можливість вимірювати оптичне пропускання зразка в залежності від малих зміщень зразка вздовж осі Z відносно фокусу лінзи. Величина комплексної нелінійної сприйнятливості $\chi^{(3)}$ розраховувалась з використанням розроблених математичних моделей шляхом теоретичної апроксимації отриманих експериментальних залежностей [5].

У третьому розділі представлені результати дослідження структури отриманих нанокompatитів з різними типами НЧ та їх спектральні характеристики. На Рис. 3 і 4 наведені СЕМ і ТЕМ зображення для деяких нанокompatитів на основі прозорих матриць кадмій-октаноатів. Із зображень видно, що НЧ практично рівномірно розподілені всередині матриці кадмій-октаноату, що зумовлено методом синтезу НЧ безпосередньо в матриці. Також було встановлено, що НЧ мають сферичну форму, за винятком НЧ CdSe, які мають форму квазі-двовимірних пластинок. Також за допомогою СЕМ вперше отримані зображення гібридних НЧ та визначені розміри ядра і оболонки (Рис. 3 (в)).

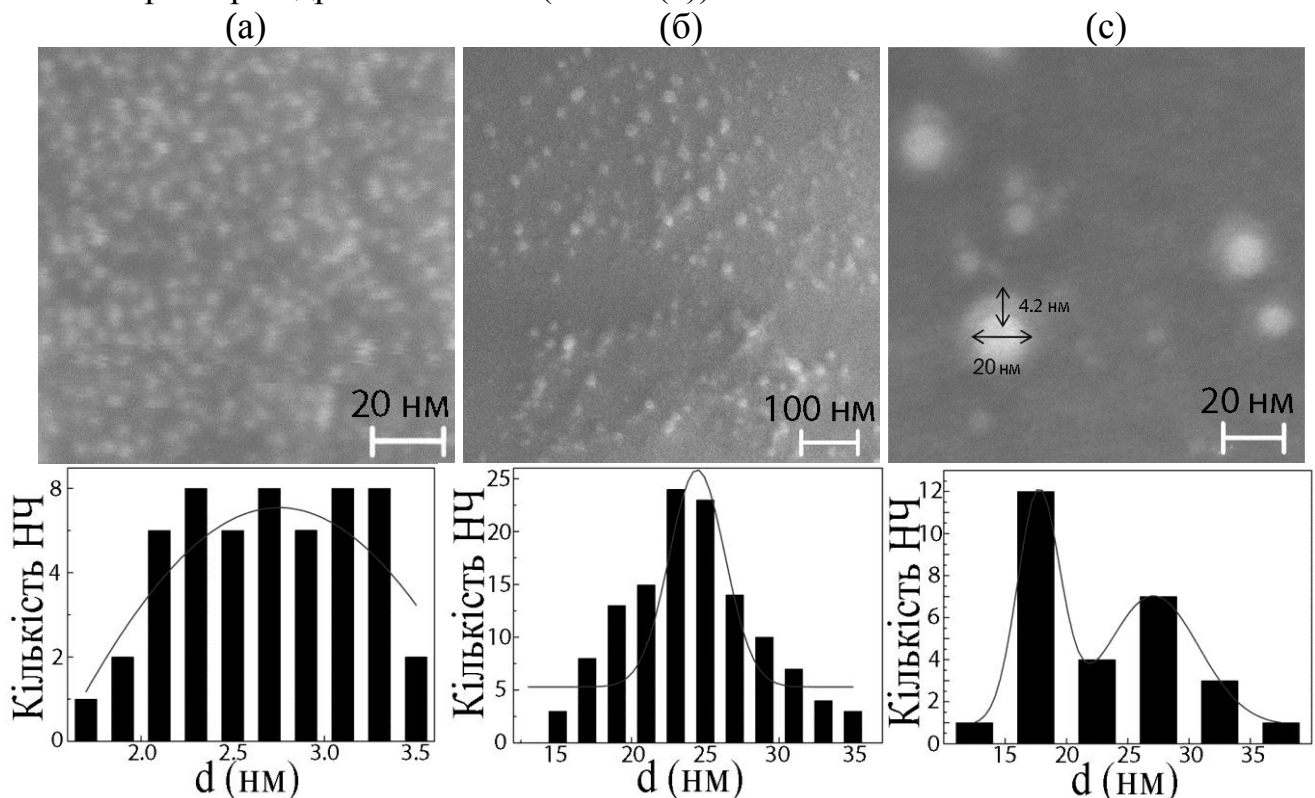


Рис. 3. СЕМ зображення деяких нанокompatитів кадмій-алканоатів з напівпровідниковими НЧ – CdC₈:CdS (2 мол.%) (а); з металевими НЧ – CdC₈:Au (4 мол.%) (б); з гібридними НЧ – CdC₈:Au (4 мол.%) / CdS (2 мол.%) (в); розрахунок дисперсії розмірів НЧ (нижній ряд).

З ТЕМ були отримані дані для гібридних НЧ Ag/ZnS в кадмій-октаноатній матриці (Рис. 4). Вивчені їх основні розміри та дисперсія розмірів. Отримано зображення надвисокої роздільної здатності, що дало можливість побачити кристалічну структуру гібридних НЧ та їх грановану форму. ТЕМ зображення і рентгенівська дифракція на малих кутах показують, що в гібридних НЧ Ag/ZnS оболонка напівпровідника ZnS має не суцільну структуру, а складається з окремих нанокристалів, що мають певну симетрію.

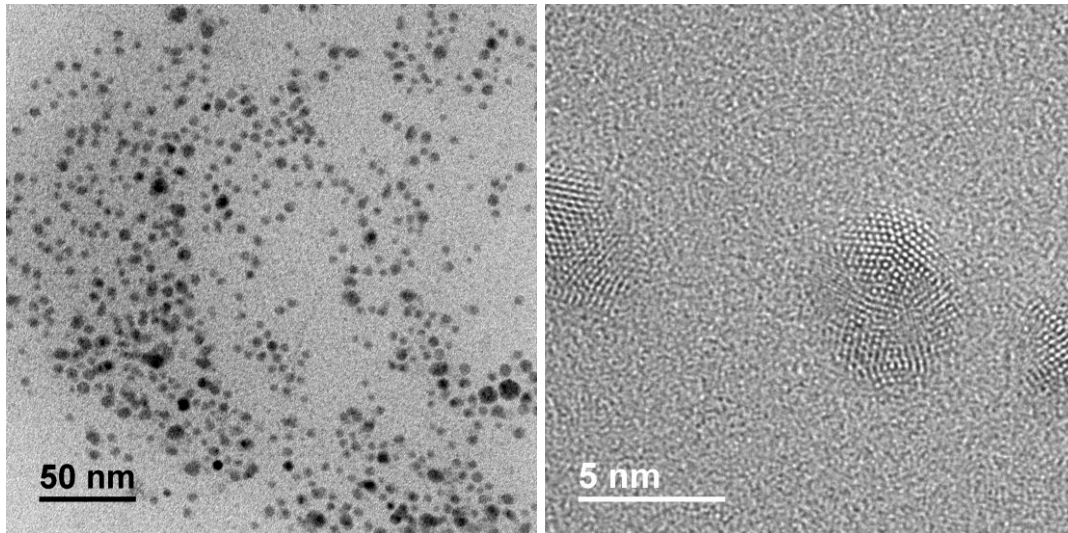


Рис. 4. ТЕМ зображення нанокompозитів кадмій-октаноату з гібридними НЧ Ag/ZnS.

Розміри НЧ залежать від їх типу, а також від матриці, в якій вони синтезуються. В Таблиці 1 показані розміри всіх типів НЧ і дисперсії НЧ за розмірами в нанокompозитах на основі прозорих матриць кадмій-октаноату і забарвлених матриць кобальт-октаноату. Синтез НЧ в матрицях метал-алканоатів дає можливість отримати малу дисперсію розмірів НЧ. Це є характерною ознакою для всіх нанокompозитів.

Таблиця 1. Зведена таблиця розмірів НЧ в нанокompозитах метал-алканоатів, отриманих різними фізичними методами

НЧ	Діаметр сферичної НЧ, нм	Дисперсія розмірів, нм	Матриця
CdS	2,7	$\pm 1,5$	CdC ₈
CdSe	2,3 (товщина пластинки)	$\pm 1,22$	CdC ₈
Au	23	± 4	CdC ₈
Au	26	± 4	CoC ₈
Ag	23	± 4	CdC ₈
Ag	33	± 3	CoC ₈

Au/CdS	24	$\pm 4,5$	CdC ₈
Ag/ZnS	12	± 5	CdC ₈
Ag/ZnSe	87	± 10	CdC ₈
Ag/PbS	29	± 5	CdC ₈
CdSe/ZnS	23	$\pm 4,5$	CdC ₈

В залежності від типу НЧ, наноккомпозити мають різний вид спектрів. На Рис. 5 представлені оптичні спектри поглинання для кадмій-октаноату і кадмій-капронату $C_5H_{11}(COO)^{-1}_2Cd^{+2}$ (аббревіатура CdC₆) з напівпровідниковими НЧ CdS; а також для чистої матриці кадмій-октаноату. Відомо, що напівпровідникові квантові точки (НЧ) відзначаються яскраво вираженим піком поглинання у фіолетово-синій області спектра, який характеризує ефект поглинання локалізованими екситонами. Чим менша дисперсія НЧ і менший розмір НЧ, тим вужча смуга екситонного поглинання. При цьому максимум зміщується в ультрафіолетову ділянку спектра. НЧ CdS характеризуються вузьким піком поглинання в області 320-350 нм, причому положення піка і його ширина можуть контролюватися методом синтезу – в залежності від складу матриці і концентрації НЧ. Розміри напівпровідникових НЧ можна встановити з оптичних спектрів, використовуючи модель екситонного поглинання у квантових точках. Відомо, що особливістю прояву екситонів (електрон-діркових зв'язаних пар), локалізованих в квантових точках, є зсув енергії основного стану екситонів відносно енергії міжзонних переходів в об'ємному напівпровіднику, що є наслідком додаткового внеску кулонівської енергії електрон-діркової взаємодії. В наближенні нескінченно високого потенціального бар'єра (коли хвильові функції електронів і дірок на границі НЧ дорівнюють нулю) і нехтуючи різницею діелектричних постійних в НЧ (ϵ_1) і в матриці (ϵ_2) ($\epsilon_1=\epsilon_2$) та використовуючи однозонну модель, енергію основного стану локалізованого екситону можна знайти з виразу [6]:

$$E_{1s}(R) = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R^2} - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon_1 R} - 0.248 \epsilon_x, \quad (1)$$

де E_g – енергія забороненої зони об'ємного кристалу CdS $\mu = m_e^* \cdot m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$ – ефективна маса екситону, ϵ_x – енергія зв'язку екситону в об'ємному напівпровіднику, і R – радіус НЧ. Для CdS НЧ в матрицях кадмій-октаноатів були отримані такі значення цих параметрів: $m_e^* = 0.2m_0$, $m_h^* = 0.9m_0$ (де m_0 – ефективна маса частинки), $\epsilon_1 = 8.42$, а ширина забороненої зони об'ємного кристала CdS E_g дорівнює 2.583 eV. Використовуючи виміряні оптичні спектри, розраховані розміри НЧ CdS в різних матрицях: 2.7 нм в матриці CdC₈, і 2.8 нм в матриці CdC₆.

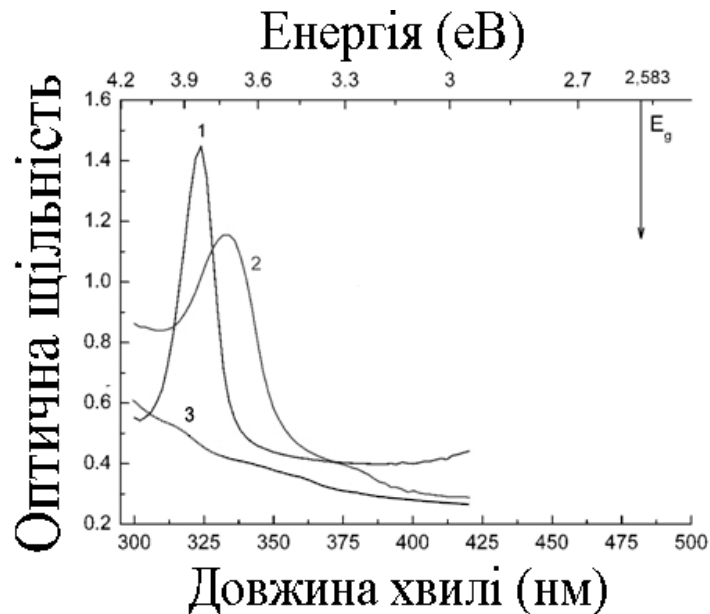


Рис. 5. Спектри поглинання для (1) $\text{CdC}_8:\text{CdS}$; (2) $\text{CdC}_6:\text{CdS}$; (3) CdC_8 .

Наноккомпозити з напівпровідниковими НЧ CdSe мають оптичні спектри, які складаються з двох вузьких піків, що пов'язані з електронними переходами з рівнів «легких» та «важких» дірок валентної зони на нижній рівень зони провідності. Таким чином показано, що НЧ CdSe в наноккомпозитах мають структуру квазі-двовимірних нанопластинок, в яких можуть збуджуватися екситони з двома ефективними масами.

Оптичні спектри наноккомпозитів з НЧ благородних металів (Au , Ag) мають характерні широкі смуги поглинання для поверхневого плазмового резонансу (ППР) у видимій області спектра [7]. Загальна теорія поглинання ППР для локалізованих плазмонів побудована при знаходженні розв'язків рівнянь Максвелла на границі метал-діелектрик з граничними умовами, що відповідають геометрії сферичних металевих НЧ (так звана теорія Мі). В біполярному наближенні, коли розмір НЧ менший довжини хвилі світла (діаметр НЧ менше ~ 50 нм) і можна нехтувати взаємодією НЧ між собою, переріз поглинання описується формулою

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{24\pi^2 R^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (2)$$

де λ – довжина хвилі світла, ε_m – діелектрична проникність середовища, $\varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ – комплексна діелектрична проникність для металу, і R – радіус металевої НЧ. Особливості прояву поглинання ППР для НЧ золота і срібла вивченні при дослідженні наноккомпозитів на основі різних матриць: CdC_8 , яка є прозорою у видимому діапазоні спектра, і CoC_8 , що має широку смугу поглинання, яка перекривається зі спектрами синтезованих в матриці НЧ. В кадмій-октаноатній матриці для НЧ золота з розміром ≈ 23 нм, максимум смуги знаходиться на довжині хвилі 570 нм; а для НЧ срібла розміром ≈ 23 нм максимум смуги знаходиться на довжині хвилі 430 нм. Детальна структура і природа поглинання чистої матриці кобальт-октаноату досліджені в попередніх роботах [4]. Поглинання зумовлено оптичними переходами в координаційних комплексах, що утворюють іони кобальту

в матриці. Використовуючи метод аналітичної спектроскопії показано, що в нанокompозитах кобальт-октаноату спектри золотих (або срібних) НЧ перекриваються зі спектрами матриці. Це вказує на значні міжмолекулярні взаємодії між матрицею і НЧ. Наслідки таких взаємодій не описуються загальноприйнятою теорією Максвелла-Гарнетта в явному вигляді. Необхідні подальші дослідження, щоб виявити вплив цих взаємодій на фактор локального поля і на лінійно-оптичний та нелінійно-оптичний відгуки нанокompозитів. В нанокompозитах з гібридними НЧ показано, що спектри поглинання ускладнюються. Так, в нанокompозитах з Au/CdS НЧ спостерігається комбінований складний спектр, який містить як вузьку смугу екситонного поглинання в CdS оболонці, так і широку смугу поглинання ППР в Au ядрі.

У четвертому розділі розглядаються електричні, діелектричні і фотоелектричні властивості та їх механізми в нанокompозитах метал-алканоатів.

Згідно вимірюваних характеристик нанокompозити метал-алканоатів є діелектриками-напівпровідниками з виразними анізотропними властивостями: провідність вздовж катіон-аніонних шарів на 2 порядки перевищує провідність у перпендикулярному напрямку (Рис. 6).

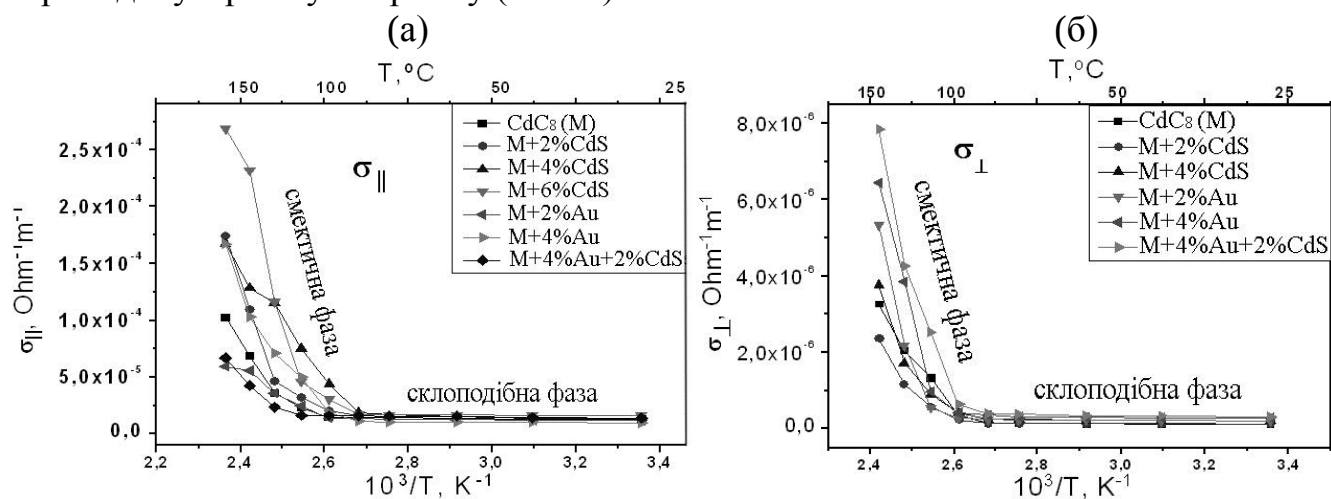


Рис. 6. Електропровідність зразків, де вимірювання проводились паралельно катіон-аніонним шарам (а) та в перпендикулярному напрямку (б).

Напівпровідникові властивості виникають при підвищенні температури і змінюються в нанокompозитах в залежності від типу і концентрації НЧ. В межах температур існування певної фази залежності $\sigma(T)$ можна апроксимувати прямими лініями в арреніусовських координатах $\ln\sigma(1/T)$. Тому провідність нанокompозитів має активаційний характер і може бути описана формулою Арреніуса, з якої визначається енергія активації провідності для різних фаз нанокompозиту і геометрій експерименту: $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)$, де σ_0 – параметр, що залежить від фази композиту, E_a – енергія активації провідності, k_B – постійна Больцмана. Отримані значення енергій активації, які є різними для струму вздовж катіон-аніонних шарів і в перпендикулярному напрямку, наведені в Таблиці 2 для чистої матриці кадмій-октаноату, і для нанокompозитів. В РК мезофазі нанокompозитів основним механізмом є іонний механізм електропровідності (переважно вздовж катіон-

аніонних шарів). Але в склоподібній фазі значно зменшуються як величина електропровідності, так і енергія активації, а основним механізмом стає електронна провідність. Додавання НЧ різних типів призводить, до деформації алкільних ланцюжків метал-алканоатної матриці і до збільшення кількості вільних електронів. Отже, провідність і енергія активації у перпендикулярному до катіон-аніонним шарів напрямку збільшуються в наноккомпозитах у порівнянні з такими ж величинами в чистій матриці.

Таблиця 2. Енергії активації наноккомпозитів E_a , виміряні вздовж катіон-аніонних шарів ($\parallel$) та в перпендикулярному напрямку ($\perp$), в склоподібній фазі РК ($E_{акк}$) ($T = 25 - 100^\circ\text{C}$), та в смектичній фазі РК ($E_{асм}$) ($T = 100 - 180^\circ\text{C}$).

Зразок	CdC ₈	CdC ₈ : CdS(2%)	CdC ₈ : CdS(4%)	CdC ₈ : CdS(6%)	CdC ₈ : Au(2%)	CdC ₈ : Au(4%)	CdC ₈ : Au(4%)/CdS(2%)
$E_{a\parallel кк}, \text{eV}$	0,017	0,015	0,013	0,003	0,33	0,16	0,009
$E_{a\perp кк}, \text{eV}$	0,04	0,027	0,023	-	0,16	0,1	0,18
$E_{a\parallel см}, \text{eV}$	0.78	0.8	0.93	1.24	0.61	0.81	0.66
$E_{a\perp см}, \text{eV}$	1.58	1.12	0.84	-	1.35	1.37	1.35

Вперше отримана і досліджена фотопровідність в кадмій-октаноатній матриці з напівпровідниковими НЧ CdS в області їх оптичного поглинання та в різних температурних фазах. Фоточутливість зразків характеризувалась відношенням фотоструму I_{ph} до темного (без освітлення) струму I_d . Наявність в зразках НЧ збільшувала струм. Найістотніше цей ефект проявлявся при напрузі, меншій 1В, і температурах 50 – 70°C. Тобто, максимальна фоточутливість спостерігалась для температур, близьких до температури фазового переходу тверде тіло – РК. Далі вона зменшувалась із зростанням температури. Характерним для наноккомпозитів метал-алканоатів є нелінійність вольт-амперних характеристик, що пояснюється впливом приелектродних процесів у зразках.

В метал-алканоатах вперше виявлено і досліджено фотовольтаїчний ефект. Методика вимірювань описана в Розділі 2. Досліджувався СКЗ в зразках кадмій-октаноату (CdC₈) та кадмій-капропату (CdC₆), а також в їхніх наноккомпозитах з напівпровідниковими НЧ CdS та CdSe при освітленні зразків ксеновою лампою.

Типові часові залежності СКЗ I для наноккомпозитів з НЧ CdSe, отримані при ввімкненні та вимиканні світла, представлені на Рис. 8. З рисунку видно основні особливості фотогенерованого струму в зразках метал-алканоатів. По-перше, величина струму короткого замикання значно зростає при підвищенні температури. Вона найбільша у смектичній фазі РК. По-друге, час затухання величини I при вимкненні світла також залежить від температури: чітко видно, що час релаксації СКЗ після вимкнення світла зменшується з ростом температури. Для наноккомпозитів з напівпровідниковими НЧ CdS часові залежності СКЗ значно змінюються (див. Рис.

8). Якщо порівняти ці дані з результатами, представленими на Рис. 7, то можна виділити такі закономірності. По-перше, значно збільшується величина СКЗ: за однакових умов освітлення СКЗ у зразках з НЧ CdS більший (у 30 разів перевищує цю ж величину у зразках з НЧ CdSe). По-друге, час релаксації величини I при вимкненні світла для зразків CdC₆:CdS значно менший, ніж у зразках CdC₆:CdSe. По-третє, можна виділити дві складові СКЗ: значний стрибок струму I_f при включенні освітлення і повільна складова I . Для чистих матриць кадмій-октаноату і кадмій-капропнату отримані подібні характеристики зі значним стрибком початкового струму, але максимальні значення I не перевищували 70 нА. Цей початковий стрибок струму можна пояснити впливом приелектродних процесів.

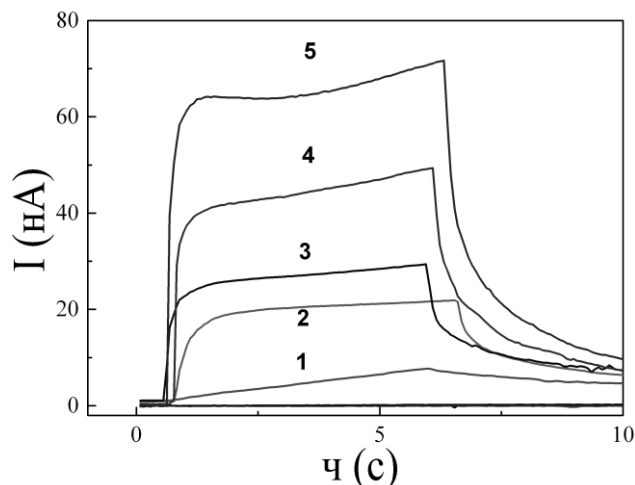


Рис.7. Часові залежності СКЗ зразка CdC₆:CdSe (4 мол.%) при температурах Т: 70°C (1), 90°C (2), 110°C (3), 130°C (4) та 150°C (5).

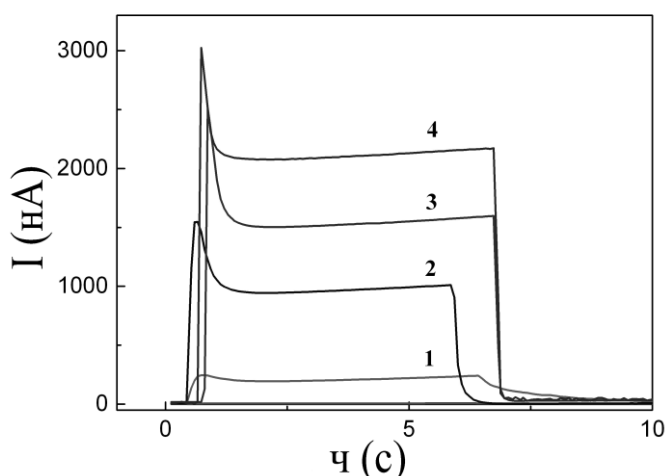


Рис.8. Часові залежності СКЗ зразка CdC₆:CdS (4 мол.%) при температурах Т: 90°C (1), 100°C (2), 130°C (3) та 150°C (4).

Нами проаналізовані температурні залежності величини I , які показані на Рис. 9 для зразків CdC₆:CdS та CdC₆:CdSe. Із Рис. 7 та 8 видно, що повільна складова величини I при всіх температурах за час існування імпульсу світла не досягає стаціонарної величини. Враховуючи, що тривалість імпульсу освітлення зразків була майже однаковою, вирішено було для аналізу температурної залежності I брати величину СКЗ в момент вимкнення світла. Чітко видно, що істотна різниця у величинах I між зразками з CdS та CdSe НЧ, яка властива для рідкокристалічної фази, практично зникає в склоподібній фазі. З Рис. 9 також видно, що в логарифмічних координатах обидві криві мають однаковий нахил. З цього факту можна зробити висновок, що енергії активації для носіїв заряду в обох зразках також однакові. Отже, в залежності від типу НЧ (CdS чи CdSe), суттєво змінюється величина I для РК. Це вказує на значне підвищення кількості основних носіїв заряду. В той же час механізми провідності однакові в обох зразках.

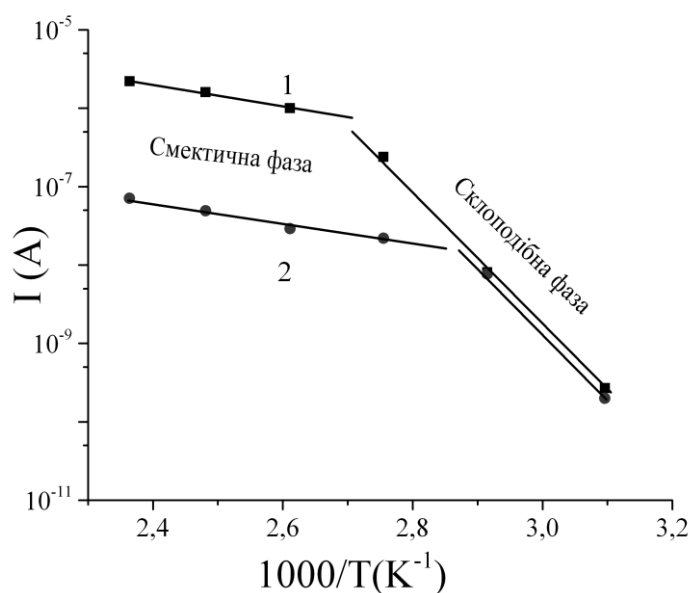


Рис.9. Температурні залежності струму короткого замикання для зразків $\text{CdC}_6:\text{CdS}$ (1) та $\text{CdC}_6:\text{CdSe}$ (2) (концентрація НЧ 4 мол.%).

На основі отриманих результатів встановлені механізми фотовольтаїчного ефекту в нанокompозитах метал-алканоатів з напівпровідниковими НЧ. У більшості випадків, при дослідженні фотовольтаїчних властивостей тих чи інших матеріалів вже на початковому етапі створюють такі умови, якими забезпечується максимальна ефективність перетворення енергії внаслідок індукування внутрішнього електричного поля при поглинанні світла. Це можна здійснити різними способами: р-п перехід або бар'єр Шоттки в напівпровідниках, контакт діелектрик-метал, тощо. У нашому випадку при виготовленні зразків нанокompозитів спеціально такі умови не створювалися. Опромінювання зразків здійснювалось ксеновою лампою в широкому діапазоні спектра, що покривав область поглинання зразків, але був майже прозорим для електродів. Тому світло достатньої інтенсивності проникало практично на всю товщину зразка. Це дає підстави стверджувати, що фотовольтаїчний ефект виникає в об'ємі зразка. Такий висновок підтверджується істотною залежністю величини СКЗ від типу матриці нанокompозитів, типу НЧ та концентрації НЧ.

На основі аналізу опублікованих даних щодо різних типів фотовольтаїчних явищ ми дійшли висновку, що в досліджених зразках основною складовою є фотоелектричний ефект Дембера [8]. Цей ефект виникає в сильно поглинаючих зразках при нерівномірному освітленні електродів. Величина внутрішнього поля визначається градієнтом концентрації нерівноважних носіїв заряду. Величину електрорушійної сили E можна описати співвідношенням

$$E = G_0 \frac{k_B T}{e} \frac{\mu_n - \mu_p}{n\mu_n - p\mu_p} \frac{1}{\sqrt{D/\tau + s}}, \quad (3)$$

де G_0 – поверхнева густина фотонів, k_B – стала Больцмана, T – абсолютна температура, e – заряд електрона, μ_n та μ_p – рухливості негативних та позитивних зарядів, n та p – концентрації негативних та позитивних зарядів, D – коефіцієнт

дифузії зарядів, τ – час життя носіїв заряду, і s – швидкість поверхневої рекомбінації носіїв заряду. Як бачимо з наведеного співвідношення, основною причиною виникнення фотоелектричного ефекту Дембера є істотна різниця у величині рухливості позитивних та негативних зарядів. У нашому випадку це іони і електрони, що генеруються при освітленні зразка. Внутрішнє поле нерівноважних носіїв заряду утворюється внаслідок того, що рух іонів відбувається переважно вздовж катіон-аніонних шарів матриці, а електрони дифундують у всіх напрямках.

На підставі знайденого механізму фотовольтаїчного ефекту можна пояснити істотні відмінності у величині СКЗ показані на Рис. 7 та 8. У рідкокристалічній фазі нанокompозитів значно підвищується фотопровідність внаслідок фотогенерації як іонів, так і електронів. При цьому концентрації фотоносіїв значно менші в чистих матрицях і в нанокompозитах з НЧ CdSe, чим пояснюються невеликі значення I в цих зразках у порівнянні з нанокompозитами з НЧ CdS. Також у рідкокристалічній фазі значно підвищується рухливість як іонів, так і електронів. Це сприяє збільшенню СКЗ саме в рідкокристалічній фазі.

П'ятий розділ присвячений дослідженням швидкісної оптичної нелінійності в нанокompозитах з НЧ благородних металів та з гібридними НЧ. Для визначення коефіцієнтів нелінійно-оптичної рефракції і нелінійного поглинання використовувалась методика Z-сканування при лазерному збудженні в області резонансного поглинання зразків ($\lambda = 532$ нм) імпульсами наносекундної тривалості ($\tau = 10$ нс).

Завдяки можливості синтезувати нанокompозити на основі метал-алканоатів, що включають різні катіони металів, досліджено внесок матриці на нелінійно-оптичний відгук металевих НЧ. Вивчався вплив металевих та гібридних НЧ на величину нелінійно-оптичного відгуку в лінійних матрицях кадмій-октаноату, які є прозорими в оптичній області спектра. Це так звані нанокompозити типу «лінійний хазяїн – нелінійний гість». Такі дослідження зроблені і в забарвлених матрицях кобальт-октаноату. Це нанокompозити типу «нелінійний хазяїн – нелінійний гість». Всі особливості лінійного поглинання матриці і НЧ знайшли своє відображення в нелінійно-оптичних характеристиках нанокompозитів – у збільшенні величини нелінійно-оптичного відгуку і нелінійного поглинання, а також у поєднанні кількох механізмів нелінійності, що виникають і в матриці, і в НЧ, і їх комбінації.

Отримані типові залежності пропускання лазерного випромінювання від положення зразка. Зі значенням величини пропускання при так званій «відкритій апертурі», знаходять коефіцієнт нелінійного поглинання $\beta, \alpha = \alpha_0 + \beta I$, де α_0 – лінійне значення коефіцієнта поглинання, I – інтенсивність лазерного випромінювання. Із значення пропускання для вимірювань «при закритій апертурі» знаходять коефіцієнт нелінійної рефракції n_2 , а також її знак $n = n_0 + n_2 I$, n_0 – лінійний показник заломлення зразка. На відміну від більшості тонких зразків нелінійних матеріалів нанокompозити на основі метал-алканоатів не проявляють ефекту «вигорання матеріалу» при збудженні лазерними імпульсами наносекундної тривалості. Продемонстрована висока термостабільність нанокompозитів. Вона є наслідком високої теплопровідності та її анізотропії в матриці метал-алканоату, де

відбувається ефективне розсіювання тепла. Коефіцієнти нелінійно-оптичного відгуку зібрані в Таблиці 3 для наноккомпозитів з різними НЧ і в залежності від інтенсивності збуджуючого випромінювання. В Таблиці 3 також наведена величина T – фактора, $T = 4\pi |\text{Im} \chi^{(3)} / \text{Re} \chi^{(3)}|$, де дійсна і уявна частини кубічної нелінійної сприйнятливості $\chi^{(3)}$ залежать від коефіцієнтів n_2 і β , $\text{Re} \chi^{(3)} = n_0^2 n_2 / 0.039 [\text{esu}]$, $\text{Im} \chi^{(3)} = (\lambda / 4\pi) \cdot n_0^2 \beta / 0.039 [\text{esu}]$. T – фактор характеризує якість нелінійно-оптичного матеріалу для використання в системах оптичної обробки інформації. Якщо матеріал має великі значення $\text{Re} \chi^{(3)}(n_2)$, величина $|T|$ фактора значно менша одиниці. Це означає, що такий матеріал перспективний для управління і перетворення оптичних сигналів.

Таблиця 3. Нелінійно-оптичні характеристики наноккомпозитів (коефіцієнти нелінійної рефракції n_2 та нелінійного поглинання β) при збудженні наносекундними лазерними імпульсами.

Матеріал	Інтенсивність, MW/cm ²	$n_2 \cdot 10^{-10}$, cm ² /W	$\beta \cdot 10^{-5}$, cm/W	$ T $	Умови збудження
CdC ₈ :Ag	10.45	–	-9.172	–	Резонансне поглинання в НЧ
	17.69	- 3.905	-7.502	10.22	
	26.45	- 5.031	-4.739	5.01	
	37.99	- 6.961	-3.105	2.37	
CdC ₈ :Au	10.85	–	-1.288	–	
	18.23	- 3.529	2.031	3.06	
	26.01	- 2.868	3.438	6.38	
	35.32	- 4.96	3.956	4.23	
CoC ₈	7.4	-35.66	6.744	1.01	Резонансне поглинання в матриці і в НЧ
CoC ₈ :Ag	9.3	-21.99	10.98	2.66	
CoC ₈ :Au	9.27	-19.16	7.658	2.13	
CdC ₈ :CdSe/ZnS	41.4	2.43	0.746	1.63	Резонансне поглинання в НЧ
CdC ₈ :Au/CdSe	13.96	2.27	2.11	4.95	
	17.91	3.97	3.29	4.41	
	19.05	4.55	0.498	0.58	

Добре відомо, що комплексна нелінійно-оптична сприйнятливість наноккомпозитів з металевими НЧ значно збільшується внаслідок зростання фактора локального поля, що виникає внаслідок ППР при поглинанні в НЧ [7, 9]. Фактор локального поля залежить від діелектричних проникностей матриці і НЧ. Ефективну нелінійну сприйнятливості третього порядку $\chi^{(3)}$ можна записати у вигляді:

$$\chi^{(3)} = p f^2 |f|^2 \chi_{NP}^{(3)} + \chi_m^{(3)}, \quad (4)$$

де p – об’ємна частка НЧ, f – фактор локального поля, $\chi_{NP}^{(3)}$ та $\chi_m^{(3)}$ – нелінійні сприйнятливості третього порядку для металічних НЧ і матриці. В матрицях кобальт-октаноатів значення $\chi_m^{(3)}$ досить значні що істотно впливає на підвищення сумарного

значення $\chi^{(3)}$ в наноккомпозиті.

Наноккомпозити на основі прозорих матриць CdC_8 зі срібними НЧ проявляли значне нелінійне просвітлення (негативний знак β), що можна пояснити впливом ефекту насичення поглинання. В цьому випадку ефективний коефіцієнт поглинання описується формулою : $\alpha = \alpha_0(1 + I/I_{sat})^{-1} + \beta I$, де I_{sat} – інтенсивність насичення. Встановлено, що знак β змінюється, тобто спостерігається нелінійне поглинання в зразках CdC_8 з золотими НЧ (див. Таблиця 3). Така зміна пояснюється зменшенням величини I_{sat} в наноккомпозитах з Au НЧ, а отже, і зменшенням впливу ефекту насичення поглинання на загальне поглинання зразка.

Відомо, що при поглинанні світла металеві НЧ є ефективними центрами нагріву і передачі тепла в оточуючу матрицю [9]. Тому основним механізмом нелінійної рефракції в наноккомпозитах з металевими НЧ вважається теплова нелінійність. В наших наноккомпозитах на основі метал-алканоатів величина n_2 , як правило, на порядок менша у порівнянні з іншими нелінійно-оптичними матеріалами з металевими НЧ завдяки ефективному розсіюванню тепла в метал-алканоатній матриці.

Для кольорових наноккомпозитів кобальт-октаноатів з НЧ золота і срібла було встановлено підвищення (на порядок) нелінійної рефракції у порівнянні з прозорими наноккомпозитами на основі кадмій-октаноатів. З'ясовано механізми цього ефекту. Це вплив власного поглинання матриці і нелінійної поляризації кобальт-октаноатних комплексів молекул, пов'язаних з d-електронами іонів кобальту. Отже, сама матриця має високі значення нелінійних оптичних коефіцієнтів. В наноккомпозитах додаються механізми, пов'язані з НЧ, це електронна поляризованість в НЧ за рахунок внесків від вільних електронів (внутрізонні переходи) та від гарячих електронів (міжзонні переходи) і теплова нелінійність, зумовлена сильним резонансним поглинанням в металевих НЧ.

Були вивчені нелінійно-оптичні властивості метал-алканоатних наноккомпозитів з гібридними НЧ типу ядро/оболонка. Отримані нелінійно-оптичні коефіцієнти наноккомпозитів $\text{CdC}_8:\text{CdSe}/\text{ZnS}$ та $\text{CdC}_8:\text{Au}/\text{CdSe}$, представлені в Таблиці 3. У всіх наноккомпозитах з простими НЧ спостерігається негативний знак нелінійної рефракції. Він буде тобі, коли залежності вихідного пропускання виміряні при закритій діафрагмі, мають «перший мінімум – другий пік» (див. Рис (а)). Це означає, що зразки мають нелінійність дефокусуючого типу. Але в наноккомпозитах з гібридними НЧ, що мають напівпровідникову оболонку, знак нелінійної рефракції змінюється на позитивний. В залежності пропускання спостерігається «перший пік – другий мінімум» (Рис. 10 (б)). Тут нелінійність є фокусуючою. Вочевидь, механізми зміни знаку нелінійностей пов'язані з екситонним поглинанням в напівпровідникових нанокристалах. Після поглинання світла в НЧ і її нагріву подальше поширення тепла в матрицю блокується напівпровідниковою оболонкою гібридної НЧ. Також можливий прояв ефектів, пов'язаних з екситон-плазмонною взаємодією в наноккомплексах [10]. Останнє потребує подальших досліджень.

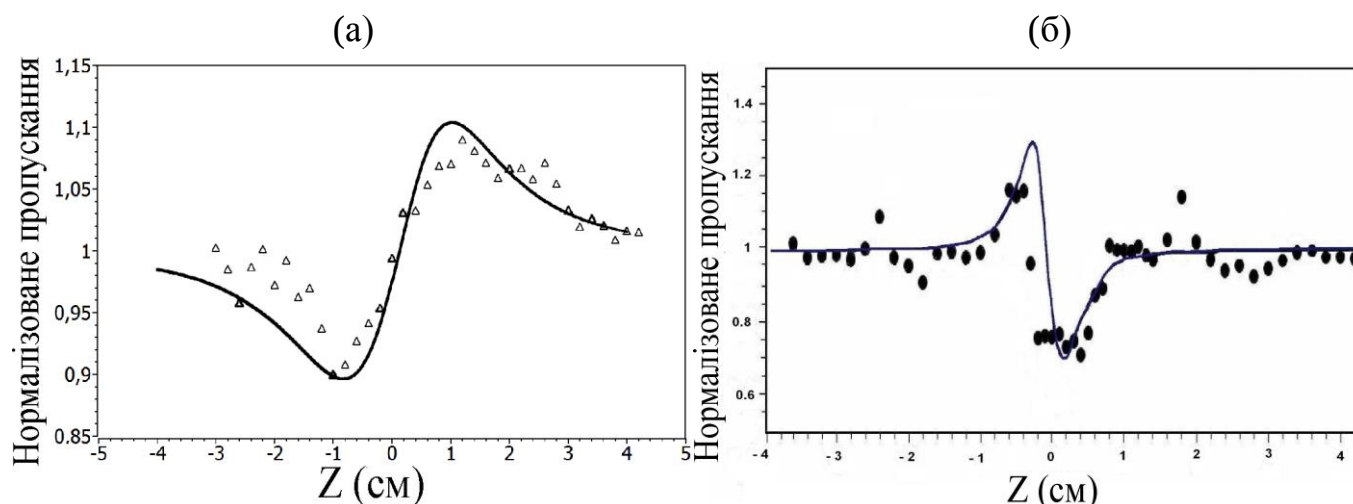


Рис.10. Зміна знаку нелінійної рефракції в нанокompозитах: з дефокусувального типу (а) ($\text{CdC}_8\text{:Au}$) на фокусувальний тип (б) ($\text{CdC}_8\text{:Au/CdSe}$). Це спостерігається в нанокompозитах з гібридними НЧ

Отже, сильний і швидкий нелінійно-оптичний відгук металевих і гібридних НЧ в нанокompозитах метал-алканоатів, – явище, яке відкриває багато можливостей їх використання у фотонних і плазмонних нанопристроях. Зокрема, великі значення нелінійного поглинання можна використати для створення оптичних фільтрів.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі досліджено структурні, діелектричні, фотоелектричні, оптичні та нелінійно-оптичні властивості нанокompозитів на основі ІРК метал-алканоатів з напівпровідниковими, металевими та гібридними НЧ.

Основні результати роботи полягають у наступному:

1. Нанокompозити кадмій- та кобальт-алканоатів можуть містити НЧ: напівпровідникові (CdS , CdSe), благородних металів (Au , Ag) та гібридні ядро/оборонка (Au/CdS , CdSe/ZnS , Ag/ZnS , Ag/PbS , Ag/ZnSe), які синтезуються в термотропній рідкокристалічній фазі. Встановлено, що розміри НЧ залежать як від типу НЧ, так і від типу метал-алканоатної матриці; всі синтезовані НЧ мають вузьку дисперсію розмірів і сферичну форму (крім НЧ CdSe , які мають форму дисків з двома латеральними розмірами) і рівномірно розташовані в об'ємі матриці, що зумовлено технологією їхнього синтезу; металеві НЧ не агрегують в об'ємі матриці завдяки тому, що шарувата структура матриці відіграє стабілізуючу роль для цих НЧ.

2. Основний тип електропровідності у всіх нанокompозитів з різними НЧ – це іонна провідність, що має активаційний характер. Виявлено анізотропію електричних, фотоелектричних і діелектричних характеристик в нанокompозитах, при якій перенос заряду здійснюється в основному вздовж катіон-аніонних шарів метал-алканоатної матриці.

3. В нанокompозитах кадмій-алканоатів з напівпровідниковими НЧ виявлено фотовольтаїчний ефект, що виникає внаслідок ефекту Дембера при освітленні зразків ультрафіолетовим світлом перпендикулярно катіон-аніонних шарів кадмій-алканоатної матриці. Основним механізмом фотовольтаїчного ефекту є ефект

Дембера, при якому внутрішнє поле нерівноважних носіїв заряду утворюється внаслідок значної різниці у величинах рухливостей позитивних та негативних зарядів (у нашому випадку іонів і електронів). НЧ, синтезовані в матриці призводять до значного підвищення концентрації фото-іонізованих іонів і тим самим до збільшення фото-електрорушійної сили в матеріалі.

4. Наноккомпозити на основі метал-алканоатів з металевими та гібридними НЧ демонструють швидкий нелінійно-оптичний відгук у видимому діапазоні спектра при збудженні наносекундними лазерними імпульсами. Величина відгуку залежить від підсилення локального поля внаслідок збудження поверхневого плазмонного резонансу в металевих НЧ, електронної нелінійності координаційних комплексів іонів кобальту в матриці кобальт-октаноатів, та теплової нелінійності.

5. Виявлено ефект зміни знаку нелінійної рефракції в наноккомпозитах при умові синтезу гібридних НЧ: нелінійність дефокусуючого типу в наноккомпозитах з НЧ одного хімічного складу змінюється на нелінійність фокусуючого типу, якщо наноккомпозити включають гібридні НЧ з різним хімічним складом ядра і напівпровідниковою оболонкою. Цей ефект пояснений значним зменшенням внеску теплової нелінійності в матриці. У цьому випадку після поглинання світла і нагріву НЧ поширення тепла в матрицю блокується напівпровідниковою оболонкою НЧ. Тут основними механізмами виступають електронні переходи в НЧ і збільшення локального поля внаслідок ППР в гібридних НЧ з Au ядром.

СПИСОК ПРАЦЬ ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації в наукових журналах:

1. Zhulai D. Electro-conductive properties of cadmium octanoate composites with CdS nanoparticles / D.S Zhulai, D.V. Fedorenko, A.V. Kovalchuk, S.A. Bugaychuk, G.V. Klimusheva, T.A. Mirnaya // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics – 2014 – Vol. 17, N 1. – P. 56-60.

2. Zhulai D. Influence of semiconductor and metal nanoparticles on the dielectric properties of ionic matrix cadmium octanoate / D.S Zhulai, D.V. Fedorenko, A.V. Kovalchuk, S.A. Bugaychuk, G.V. Klimusheva, T.A. Mirnaya // Nanoscale Research Letters – 2015 – 10 (1), 66

3. Zhulai D. Structural characteristics of different types of nanoparticles synthesized in mesomorphic metal alkanoates / D. S. Zhulai S. A. Bugaychuk, G. V. Klimusheva, T. A. Mirnaya, V. N. Asaula, V. I. Handziuk & S. A. Vitusevich // Liquid Crystals 2017 – 44 (8), 1269-1276

4. Zhulai D. Photoconductivity of ionic thermotropic liquid crystal with semiconductor nanoparticles / Zhulai D, Kovalchuk A, Bugaychuk S, Klimusheva G, Mirnaya T, Vitusevich S. // Journal of Molecular Liquids – 2017 – DOI:10.1016/j.molliq.2017.12.097

5. V. Rudenko. Nonlinear optical properties of metal alkanoates composites with hybrid core/shell nanoparticles / V. Rudenko, A. Tolochko, D. Zhulai, G. Klimusheva, T. Mirnaya, G. Yaremchuk, V. Asaula // Applied Nanoscience – 2018 – 8 (4), 823–829

Тези доповідей на наукових конференціях:

1⁰. Zhulai D. Electro-conductive properties of ionic metal alkanoate composites with synthesized semiconductor and metal nanoparticles / D. Zhulai, D. Fedorenko, A. Kovalchuk, S. Bugaychuk, G. Klimusheva, T. Mirnaya // 3rd International Summer School for young scientists Nanotechnology: from fundamental research to innovations abstract. – Yaremche, Ukraine.

2⁰. Zhulai D. Optical and dielectric properties of metal alkanoate nanocomposites with semiconductor and gold nanoparticles / D. Zhulai, D. Fedorenko, A. Kovalchuk, S. Bugaychuk, G. Klimusheva, T. Mirnaya // 16th Topical Meeting on the Optics of Liquid Crystals OLC'2015 abstract. – Sopot, Poland.

3⁰. Zhulai D. Electro-conductive properties of ionic metal alkanoate composites with synthesized semiconductor and metal nanoparticles / D. Zhulai, D. Fedorenko, A. Kovalchuk, S. Bugaychuk, G. Klimusheva, T. Mirnaya // 3rd International research and practice conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2015) abstract. – Lviv, Ukraine.

4⁰. Zhulai D. Electro-conductive properties of ionic metal alkanoate nanocomposites with semiconductor and metal nanoparticles / D. Zhulai, D. Fedorenko, S. Bugaychuk, A. Kovalchuk, G. Klimusheva, T. Mirnaya T S. Vitusevich // Abstract Book International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2016) abstract. – 14-27 august 2016 Lviv, Ukraine.

5⁰. Zhulai D. Anisotropy of dielectric loss tangent in dependence on type and concentration of nanoparticles in cadmium octanoate / D. Zhulai, A. Kovalchuk, S. Bugaychuk, G. Klimusheva T. Mirnaya, S. Vitusevich // 2016 IEEE 7th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL) abstract. – Odessa, Ukraine

6⁰. Mirnaya T. Enhanced optical nonlinearity of the glassy composites based on of the cobalt octanoate and noble metal nanoparticles at the off-resonance excitation / T. Mirnaya, V. Rudenko, Y. Garbovsky, A. Tolochko, D. Zhulai, G. Klimusheva // 2016 IEEE 7th International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL) abstract. – Odessa, Ukraine

7⁰. Zhulai D. Influence of noble metal nanoparticles on near-electrode processes at interface of ITO-cadmium octanoate / D. Zhulai, A. Kovalchuk, S. Bugaychuk, G. Klimusheva T. Mirnaya, S. Vitusevich. // Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2017) abstract. – 23-26 august 2017 Chernivtsi, Ukraine.

8⁰. Zhulai D. Ionic metal alkanoate nanocomposites with semiconductor, metal and core-shell nanoparticles / D. Zhulai, S. Bugaychuk, A. Kovalchuk, G. Klimusheva and S. Vitusevich // WE-Heraeus-Seminar: Surfaces and Interfaces of Ionic Liquids abstract. – Bad Honnef, Germany.

9⁰. Zhulai D. Photovoltaic properties of nanocomposites of cadmium alkanoates with semiconductor nanoparticles / D. Zhulai, A. Kovalchuk, S. Bugaychuk, G. Klimusheva T. Mirnaya, S. Vitusevich. // Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2018) abstract. – 27-30 august 2018 Kiev, Ukraine.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Fundamentals and Applications of Nanophotonics (Ed. by J.W. Haus) // 2016. – 426 p.
2. Goldenberg L.M. Holographic composites with gold nanoparticles: Nanoparticles promote polymer segregation / L.M. Goldenberg O.V. Sakhno, T.N. Smirnova, P. Helliwell, V. Chechik, J. Stumpe. // Chem. Matter. – 2008. – 20. – P. 4619-4627.
3. Mirnaya T.A. Ionic liquid crystals as universal matrices (solvents): main criteria for ionic mesogenicity (Eds. by R.D. Rogers, K.R. Seddon, S.V. Volkov). Green industrial application of ionic liquids / T.A. Mirnaya, S.V. Volkov // — London: Kluwer Academic Publishers. — 2002. — 439 p.
4. Klimusheva G. Versatile nonlinear optical materials on mesomorphic metal alkanoate: design, properties and applications / G. Klimusheva, T. Mirnaya, Yu. Garbovskiy // Liquid Crystals Reviews — 2015 — 3, N 1. — P. 1-10.
5. Van Stryland E.W. Z-scan measurements of optical nonlinearities (Eds. by M.G. Kuzyk and C.W. Dirk) — Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials / E.W. Van Stryland, M. Sheir-Bahae. // Marcel Dekker, Inc. — 1998. — P. 655-692.
6. Brus L.E. Electron-electron interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state / L.E. Brus. // J. Chem. Phys. — 1984 — 80. — P. 4403-4409.
7. Garcia M.A. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications / M.A. Garcia. // J. Phys. D: Applied Physics — 2011 — 44. — P. 283001-1-20.
8. Gurevich Yu.G. Demer effect: Problems and solutions / Yu.G. Gurevich, A.V. Meroits. // Physics Letters A — 2013 — 377, is. 38. — P. 2673-2675.
9. Panoiu N.C. Nonlinear optics in plasmonic nanostructures / N.C. Panoiu, W.E.I. Sha, D.Y. Lei, G-C Li. // J. Opt. — 2018. — 20. — P. 083001-1-36.
10. Achermann M. Exciton-plasmon interactions in metal-semiconductor nanostructures / M. Achermann. // J. Phys. Chem. — 2010. — 1 (19). — P. 2837-2843.

АНОТАЦІЯ

Жулай Д.С. Нелінійно-оптичні та фото-електричні ефекти в нових наноконкомпозитах анізотропних стеклах алканокатів-металів з напівпровідниковими та металевими наночастинками — Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.15 – фізика молекулярних та рідких кристалів. - Інститут фізики Національної академії наук України, Київ, 2018.

В дисертаційній роботі вперше досліджені структурні, діелектричні, фотоелектричні, оптичні та нелінійно-оптичні властивості наноконкомпозитів на основі іонних рідких кристалів (ІРК) метал-алканокатів з напівпровідниковими (CdS, CdSe), металевими (Ag, Au) та гібридними (ядро/оболонка) наночастинками (НЧ). Метал-алканокати мають загальну структурну хімічну формулу $C_nH_{2n+1}(COO)^{-1}_kMe^{+k}$, де Me – катіон металу. ІРК метал-алканокатів в термотропній смектичній фазі можуть

виступати як нанореактори для хімічного синтезу НЧ різного типу. Технологія хімічного синтезу НЧ безпосередньо в матриці ІРК сприяє тому, що матриця є стабілізатором НЧ, що призводить до зменшення дисперсії розмірів НЧ.

Вперше отримані СЕМ та ТЕМ зображення нових нанокompозитів. Проведено структурну характеристику нових нанокompозитів метал-алканоатів, визначені розміри різних типів НЧ та залежність дисперсії розмірів від типу НЧ і різновиду метал-алканоату, що утворює матрицю. Встановлені властивості оптичного поглинання та його механізми для нанокompозитів з різними типами НЧ. Досліджені залежності електричних та фотоелектричних властивостей нанокompозитів від температури, встановлені механізми електропровідності. Досліджено виникнення струму короткого замикання при освітленні зразків нанокompозитів, одержані характеристики фотовольтаїчного ефекту. Визначені характеристики швидкісного нелінійно-оптичного відгуку нанокompозитів при імпульсному лазерному збудженні (наносекундні імпульси), встановлені механізми нелінійно-оптичного відгуку в нанокompозитах з різними типами НЧ.

Ключові слова: іонні рідкі кристали, метал-алканоати, наночастинки, скануюча електронна мікроскопія, трансмісійна електронна мікроскопія, електропровідність, фотопровідність, фотовольтаїка, нелінійна оптика, Z-сканування.

АННОТАЦИЯ

Жулай Д.С. Нелинейно-оптические и фотоэлектрические эффекты в новых нанокompозитах анизотропных стекол-алканоатов металлов с полупроводниковыми и металлическими наночастицами - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.15 - физика молекулярных и жидких кристаллов. - Институт физики Национальной академии наук Украины, Киев, 2018.

В диссертационной работе впервые исследованы структурные, диэлектрические, фотоэлектрические, оптические и нелинейно-оптические свойства нанокompозитов на основе ионных жидких кристаллов (ИЖК) металл-алканоатов с полупроводниковыми (CdS, CdSe), металлическими (Ag, Au) и гибридными (ядро/оболочка) наночастицами (НЧ). Металл-алканоаты имеют общую структурную химическую формулу $C_nH_{2n+1}(COO)^{-1}_kMe^{+k}$, где Me - катион металла. ИЖК металл-алканоатов в термотропной смектической фазе могут выступать как нанореакторы для химического синтеза разных типов НЧ. Технология химического синтеза НЧ непосредственно в матрице ИЖК способствует тому, что матрица выступает как стабилизатор НЧ, что приводит к малой дисперсии размеров НЧ.

Впервые получены СЭМ и ТЭМ изображения новых нанокompозитов. Проведена структурная характеристика новых нанокompозитов металл-алканоатов, определены размеры различных типов НЧ и их дисперсия размеров в зависимости от типа НЧ и разновидности металл-алканоата, который составляет матрицу. Проанализированы свойства оптического поглощения и его механизмы для нанокompозитов с различными типами НЧ. Исследованы зависимости электрических и фотоэлектрических свойств нанокompозитов от температуры, объяснены

механизмы электропроводности. Исследовано возникновение тока короткого замыкания при освещении образцов нанокмполитов и найдены характеристики фотовольтаического эффекта. Определены характеристики скоростного нелинейно-оптического отклика нанокмполитов при импульсном лазерном возбуждении (наносекундные импульсы), установлены механизмы нелинейно-оптического отклика в нанокмполитах с различными типами НЧ.

Ключевые слова: ионные жидкие кристаллы, металл-алканоаты, наночастицы, сканирующая электронная микроскопия, трансмиссионная электронная микроскопия, электропроводность, фотопроводимость, фотовольтаика, нелинейная оптика, Z-сканирования.

SUMMARY

D.S Zhulai Nonlinear-optical and photo-electric effects in new nanocomposites of anisotropic glasses of metal-alkanoates with semiconductor and metallic nanoparticles - Manuscript.

Thesis for the degree of candidate of physical and mathematical sciences, specialty 01.04.15 - physics of molecular and liquid crystals. - Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2018.

The thesis is devoted to the study of structural, dielectric, photoelectric, optical and nonlinear optical properties of nanocomposites based on ionic liquid crystals (ILC) of metal-alkanoates with semiconductors (CdS, CdSe), metal (Ag, Au) and hybrid (core/shell) nanoparticles (NPs). Metal-alkanoates have a general structural chemical formula $C_nH_{2n+1}(COO)^{-1}_kMe^{+k}$, where Me - is the metal cation. ILC metal-alkanoates in the thermotropic smectic phase can act as nanoreactors for chemical synthesis of different types of NPs. The technology of chemical synthesis of NPs directly in the matrix of ILC indicates that the matrix as a stabilizer of NPs, resulting in to a small sizes dispersion of NPs.

Scanning electron microscope and transmission electron microscope images of new nanocomposites were obtained for the first time. The structural characterization of new nanocomposites of metal-alkanoates has been carried out, the sizes of various types of NPs and their size dispersion have been determined depending on the type of NPs and the metal alkanoate species that make up the matrix. The properties of optical absorption and its mechanisms for nanocomposites with various types of NPs are established. The electrical and photoelectric properties of nanocomposites are investigated as a function of temperature and frequency, and the mechanisms of electrical conductivity are established. The main type of electrical conductivity in all nanocomposites with different types of NPs is ionic conductivity, which has an activation character. Anisotropy of electrical, photoelectric and dielectric characteristics in nanocomposites is revealed, in which charge transfer is carried out mainly along cation-anion layers of a metal-alkanoate matrix. The short-circuit current in nanocomposites and the photovoltaic effect are investigated. The characteristics of the high-speed nonlinear-optical response of nanocomposites during pulsed laser excitation (nanosecond pulses) are determined, mechanisms of nonlinear-optical response in nanocomposites with various types of NPs are established.

The results obtained in the work are important both in fundamental science and in

the application of ILC metal-alkanoate. They can effectively replace already known elements and devices such as solar cells, optical amplifiers, virtually unlimited varieties of sensors, etc. Also, new devices can be created on their basis.

Key words: ionic liquid crystals, metal alkanoates, nanoparticles, scanning electron microscope, transmission electron microscope, electrical conductivity, photoconductivity, photovoltaics, nonlinear optics, Z-scans.

Підписано до друку 24.09.2018 р. Зам. № 990.
Формат 60х90 1/16. Папір офсетний. Друк – цифровий.
Наклад 100 прим. Ум. друк. арк. 0,9.
Друк ЦП «КОМПРИНТ». Свідоцтво ДК №4131 від 04.08.2011 р.
м. Київ, вул. Предславинська, 28
528-05-42, 067-209-54-30
email: komprint@ukr.net