

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”**

**Сушинський Орест Євгенович**

УДК 621.38: 537.533.3

**РОЗРОБЛЕННЯ ЕЛЕМЕНТІВ ЕЛЕКТРОННОЇ  
ТЕХНІКИ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ  
АКТИВНИМИ НАНОРОЗМІРНИМИ ДОМІШКАМИ  
ХОЛЕСТЕРИЧНИХ РІДКИХ КРИСТАЛІВ**

05.27.01 – Твердотільна електроніка

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Львів – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі електронних приладів Національного університету “Львівська політехніка” Міністерства освіти та науки України.

**Науковий консультант:** доктор технічних наук, професор  
**Готра Зенон Юрійович,**  
Національний університет “Львівська  
політехніка”,  
завідувач кафедри електронних приладів

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор, заслужений  
діяч науки та техніки України  
**Кожем’яко Володимир Прокопович,**  
Вінницький національний технічний  
університет, завідувач кафедри лазерної та  
оптоелектронної техніки

доктор технічних наук, професор  
**Політанський Леонід Францович,**  
Чернівецький національний університет імені  
Юрія Федьковича,  
завідувач кафедри радіотехніки та  
інформаційної безпеки

доктор технічних наук, професор  
**Когут Ігор Тимофійович,**  
Прикарпатський національний університет  
імені Василя Стефаника,  
завідувач кафедри комп’ютерної інженерії та  
електроніки

Захист дисертації відбудеться “21” травня 2015 року о 14<sup>30</sup> на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13 у Національному університеті “Львівська політехніка” (79013, Львів-13, вул. С. Бандери, 12, ауд. 124 головного корпусу).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” (79013, Львів-13, вул. Професорська,1).

Автореферат розісланий “ 20” квітня 2015 року.

**Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради, д.ф.-м.н., професор**



**І. М. Заячук**

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Останні статистичні дослідження компанії Statista Inc. (США) показують, що світовий ринок виробництва елементів та пристроїв електроніки на сьогодні складає 4,5 трильйони доларів. При цьому стрімкого розвитку набуває органічна електроніка, зростання якої прогнозують від 16,04 мільярдів доларів у 2013 році до 76,79 мільярдів доларів у 2023 році. Світові компанії з виробництва електроніки, зокрема AU Optronics Corporation (Taiwan), Bayer Material Science AG (Germany), LG Display (South Korea), Merck KGaA (Germany), Koninklijke Philips N.V. (Philips) (The Netherlands), Samsung Display (South Korea), Sony Corporation (Japan) and Universal Display Corporation (U.S.) та ін. проводять інтенсивні наукові дослідження в напрямку створення нових елементів електронної техніки на основі органічних матеріалів. Досліджують та розробляють нові органічні матеріали для структур електронної техніки. Виявляють нові ефекти в органічних матеріалах та розробляють технологічні методи створення нових електронних структур на їх основі, а саме, дисплеїв, сенсорів, елементів інтегральної та адаптивної оптики, лазерів із розподіленим зворотним зв'язком (РЗЗ) тощо.

Новим перспективним напрямком органічної електроніки є рідкокристалічна електроніка, в якій виділяють електронні структури на основі композитних матеріалів системи рідкий кристал (РК) – нанорозмірна частинка (НРЧ). Ці системи створюють, модифікуючи рідкокристалічні матеріали нанорозмірними частинками, що дає змогу створювати рідкокристалічні композитні матеріали з новими функціональними можливостями, в основі роботи яких в електронних структурах лежать ефекти орієнтації рідкого кристала зовнішнім впливом температури, газу, оптичного випромінювання, електричних або магнітних полів. НРЧ в таких системах посилює контрольовані процеси міжмолекулярної взаємодії і, як наслідок, переорієнтацію РК молекул, що впливає на електрооптичні параметри електронних структур, уможливорюючи створення нових структур елементів електронної техніки.

Більшість розроблених на сьогодні елементів і пристроїв рідкокристалічної електроніки використовує твіст- та супертвіст-ефекти в нематичних рідких кристалах (НРК) з інтеркальованими в них нанорозмірними матеріалами, які міняють лише фізичні параметри РК матеріалу. Створені на їх основі структури елементів і пристроїв рідкокристалічної електроніки, а саме, дисплеї, оптичні сенсори фізичних величин, модулятори та дефлектори лазерного випромінювання тощо, характеризуються більшою швидкістю ( $< 2$  мс), високою чутливістю (1 ppm), більшою величиною контрасту (1:8000), низькими керуючими напругами ( $< 1,5$  В). Інформаційним сигналом у цих структурах є інтенсивність випромінювання, якій притаманні втрати, що визначаються багатьма конструктивними (наявність поляризаторів, оптичних фільтрів) та зовнішніми (температура, тиск, магнітні та електричні поля) факторами. Для

підвищення інформативності електрооптичних параметрів електронних структур на основі системи РК-НРЧ часто використовують пористі матеріали.

У ряді робіт проведені також дослідження системи на основі НРК з домішкою холестеричного рідкого кристала (ХРК) (індукований холестеричний рідкий кристал) – нанорозмірна домішка. Однак у них інформаційним параметром також є інтенсивність світла. Як і в НРК, інтеркалювання індукованого ХРК нанорозмірними частинками, приводить до зміни параметрів усієї системи, а саме, швидкодії, керуючих напруг, величини контрасту. Ці композитні матеріали використовують для виготовлення модуляторів, дефлекторів лазерного випромінювання, електрохромних рідкокристалічних пристроїв відображення інформації. Однак і ці системи також характеризуються зменшенням інтенсивності інформаційного сигналу.

Проведені нами дослідження вперше показали можливість створення нових структур елементів на основі як індукованих, так і власних холестеричних рідких кристалів, модифікованих активними НРЧ. Особливістю активних нанорозмірних частинок є їхня чутливість до зміни оточуючого їх діелектричного середовища, що покладено в основу роботи елементів електронної техніки на їх основі. Зміна властивостей активної НРЧ під дією зовнішнього впливу приводить до зміни спектральних характеристик внаслідок зміни кроку спіральної надмолекулярної структури. Зміна довжини хвилі селективно відбитого випромінювання прямо пропорційна до величини зовнішнього впливу, що реєструється. Саме дослідження електрооптичних параметрів цих структур на основі ХРК, модифікованих активними НРЧ, є актуальним і перспективним, оскільки завдяки можливості змінювати довжину хвилі селективно відбитого випромінювання, включаючи видимий діапазон, під дією зовнішнього впливу на активну НРЧ відкриває можливості для створення нових елементів електронної техніки, а саме, первинних перетворювачів оптичних сенсорів газу, РЗЗ-лазерів та активних кольорових піксельних елементів РК дисплеїв.

Однак до сьогодні є проблеми підвищення чутливості та селективності первинних перетворювачів оптичних сенсорів газу, збільшення спектральної густини фотонних станів у структурах РЗЗ-лазерів, інтеркалювання ХРК у нанопористі структури, що потребує проведення фундаментальних і прикладних досліджень для виявлення механізмів структуризації спіральної структури ХРК, модифікованих активними НРЧ, впливу на такі структури молекул газу, поширення світла в таких структурах, впливу плазмонних домішок на властивості ХРК. Тому поєднання активної складової НРЧ у разі зміни оточуючого наночастинку діелектричного середовища з наявністю трансляційного молекулярного впорядкування в ХРК є перспективним і актуальним для створення нових модифікованих рідкокристалічних композитів системи ХРК-НРЧ, як активних оптичних середовищ елементів електронної техніки, що розв'язує науково-прикладне завдання інноваційного характеру в галузі електроніки.

**Зв'язок роботи з науковими роботами, планами і темами.**

Дисертаційна робота виконана на кафедрі електронних приладів Національного університету “Львівська політехніка” в рамках:

- держбюджетних науково-дослідних робіт “Розробка технології оптично активних структур оптоелектроніки на основі неорганічних, органічних напівпровідників та рідкокристалічних матеріалів з нанорозмірними домішками” (номер держреєстрації 0109U001143; “Дослідження та розробка активних феромагнітних та рідкокристалічних середовищ для елементів електронної техніки” (номер держреєстрації 0198U002344); “Розробка нових структур та сенсорів фізичних величин на основі рідкокристалічних та магнітних матеріалів” (номер держреєстрації 0100U000486); “Розробка інтегрально-оптичних багатофункціональних мікроелектронних сенсорів фізичних величин” (номер держреєстрації 0104U002328).
- міжнародного наукового стажування в Інституті рідких кристалів Державного університету міста Кент (США).

**Мета і задачі досліджень.** *Метою дисертаційної роботи є розроблення нових електронних структур елементів електронної техніки, а саме, первинних перетворювачів оптичних сенсорів газу, елементів РЗЗ-лазерів, активних кольорових піксельних елементів рідкокристалічних дисплеїв на основі модифікованих активними нанорозмірними частинками ХРК.*

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі *задачі*:

- дослідити механізми взаємодії ХРК із НРЧ. Виявити закономірності впливу форми, розміру та типу активної НРЧ на оптичні параметри ХРК;
- виявити закономірності в зміні кроку надмолекулярної спіральної структури внаслідок модифікування активними НРЧ залежно від механізму індукування спіральної структури ХРК матриці;
- виявити вплив молекул газу на крок надмолекулярної спіральної структури ХРК, модифікованих активними НРЧ;
- виявити закономірності зміни кроку надмолекулярної структури ХРК, модифікованих активними НРЧ, що інтеркальовані у пористі матеріали, під впливом на них молекул газу, для створення на їх основі твердотільних первинних перетворювачів оптичних сенсорів газу;
- дослідити процеси поширення світла в системі на основі ХРК, модифікованих НРЧ, інтеркальованих у полімерну матрицю, для підвищення чутливості роботи первинного перетворювача оптичного сенсора газу;
- виявити закономірності протікання нелінійних явищ у системах із металевими НРЧ в залежності від величини інтенсивності лазерного випромінювання, що буде використано для створення РЗЗ лазерів на ХРК, модифікованих металевими НРЧ;

- дослідити вплив металевих НРЧ на процес генерації та зміну довжини хвилі лазерного випромінювання у РЗЗ-лазерах на основі ХРК з барвником;
- розробити нові електронні структури первинних перетворювачів на основі ХРК, модифікованих активними НРЧ, для оптичних сенсорів газу;
- розробити нові електронні структури активних кольорових оптичних елементів РК пристроїв відображення інформації на основі РЗЗ-лазерів із ХРК, модифікованим НРЧ, у поєднанні з OLED структурою як джерела накачки.

**Об'єкти досліджень.** Об'єктом дослідження є процес поширення випромінювання в композитах на основі холестеричних рідких кристалів, модифікованих активними нанорозмірними домішками, інтеркальованих у пористі матеріали під впливом молекул газів.

**Предмет досліджень.** Холестеричні рідкі кристали, нематико-холестеричні суміші, активні нанорозмірні частинки, пористі структури та елементи електронної техніки на їх основі.

**Методи досліджень.** Поставлені в дисертаційній роботі наукові завдання вирішувались із використанням оптичних методів дослідження. Спектроскопічні (видимого діапазону) методи використовувались для визначення оптичних характеристик матеріалів на основі рідкокристалічних середовищ із вмістом нанорозмірних частинок та отримання спектрів пропускання та селективного відбивання (USB2000), мікроскопічні дослідження використовувались для дослідження особливостей текстурних змін у шарі РК, модифікованих активними НРЧ, атомна силова (Solver P47-PRO), просвітлювальна (HR-TEM – Fei Technai G<sup>2</sup> F20 STwin) та растрова електронна мікроскопія (JCM-5000), рентгеноструктурний аналіз (DRON-2M) – для досліджень структури пористих матеріалів і нанорозмірних частинок, коноскопічні дослідження застосовувались під час визначення порогових полів немато-холестеричних сумішей, використовувалось також комп'ютерне моделювання.

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Виявлено закономірності в зміні нерівноважного кроку надмолекулярної спіральної структури власних холестериків в бік зменшення та індукованих холестериків в бік збільшення при модифікуванні НРЧ (концентрацією від 0,2 до 0,63 ваг. %), що покладено в основу створення елементів електронної техніки, а саме, первинних перетворювачів оптичних сенсорів газу, РЗЗ-лазерів, активних кольорових піксельних елементів РК дисплеїв.

2. Вперше виявлено двоетапний процес зміни спектра оптичного пропускання в нанокompозитах на основі ХРК, модифікованого активними НРЧ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), внаслідок зовнішнього впливу газів, що покладено в основу створення первинних перетворювачів оптичних сенсорів газу.

3. Вперше виявлено нелінійний оптичний ефект самофокусування та саморозфокусування в металевих НРЧ, а саме, золотих нанострижнях

(діаметром 20 нм і завдовжки 40-60 нм) під час z-сканування лазерним випромінюванням із інтенсивністю до  $4,40 \times 10^{-4}$  Вт/м<sup>2</sup> та розроблено метод визначення нелінійних оптичних показників металевих нанорозмірних частинок, а саме, нелінійного показника заломлення та нелінійного коефіцієнта поглинання. Виявлений ефект покладено в основу модифікування металевими НРЧ ХРК з барвником (DCM, P-597 із концентрацією до 0,88 ваг. %) для створення активних матеріалів РЗЗ-лазерів із перестроюванням за частотою (616,7 нм, 621,7 нм та 626,8 нм) та активних кольорових піксельних елементів РК дисплеїв.

4. Встановлено, що введення ХРК, модифікованих активними НРЧ, у нанопористі матеріали (полістирен, SiO<sub>2</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (із розміром пор від 20 до 50 нм) приводить до зміни їхніх спектральних характеристик. Вперше виявлено зміну спектральних характеристик цих наноструктур під впливом молекул газів. Розроблені структури покладені в основу створення твердотільних первинних перетворювачів оптичних сенсорів газу.

5. Виявлено вплив активних НРЧ в холестеричних рідких кристалах на індикатриси розсіювання лазерного випромінювання ( $\lambda = 0,63$  мкм) нанокompозиту на основі полімерної матриці (полістирен), інтеркальованої ХРК, модифікованим активними НРЧ. Встановлено, що розмір розсіювальних частинок нанокompозиту на основі полімерної матриці, інтеркальованої ХРК, модифікованим активними НРЧ визначає чутливість до дії молекул газу розробленого твердотільного первинного перетворювача оптичного сенсора газу.

6. Виявлено вплив НРЧ на спектральні та генераційні властивості РЗЗ-лазерів на ХРК, модифікованому НРЧ, а саме, відбувається зсув мінімуму довжини хвилі селективного відбивання в межах спектрів флуоресценції барвника, що забезпечує можливість керування довжиною хвилі генерації РЗЗ-лазера, та створення на його основі структури активного піксельного елемента рідкокристалічного дисплея.

7. Розроблено нові електронні структури елементів електронної техніки, а саме, первинні перетворювачі оптичних сенсорів газу на основі нанопористих матриць (полістирен, SiO<sub>2</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), інтеркальованих ХРК, модифікованим активними НРЧ (чутливість сенсора 1-5 нм/(мг/м<sup>3</sup>), діапазон вимірюваних концентрацій газу 0-150 мг/м<sup>3</sup>, час спрацьовування 7-25 мс, оптичний діапазон роботи 415-649 нм), структури активного елемента РЗЗ-лазера на основі ХРК, модифікованого НРЧ, з барвником (із перестроюванням за довжиною хвилі 616,7 нм, 621,7 нм та 626,8 нм, порогом генерації 0,28 мкДж/ім. та 0,42 мкДж/ім.), структури активного піксельного елемента кольорового рідкокристалічного дисплея на основі РЗЗ-лазера на суміші ХРК з барвником, модифікованої НРЧ, із накачуванням органічним світлодіодом (яскравістю 1000 кд/м<sup>2</sup>).

#### **Практичне значення одержаних результатів:**

- розроблено електронні структури первинних перетворювачів на основі пористих матеріалів (полістирен, SiO<sub>2</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), інтеркальованих ХРК, модифікованим НРЧ (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), для оптичних сенсорів монооксиду

вуглецю (чутливість сенсора 1-5 нм/(мг/м<sup>3</sup>), діапазон вимірюваних концентрацій газу 0-150 мг/м<sup>3</sup>, час спрацьовування 7-25 мс, оптичний діапазон роботи 415-649 нм);

- розроблено новий метод визначення нелінійних оптичних показників нанорозмірних частинок, а саме, нелінійного показника заломлення та нелінійного коефіцієнта поглинання, який полягає у використанні лазерного випромінювання ( $\lambda = 0,63$  нм) низької інтенсивності (до  $4,40 \cdot 10^{-4}$  Вт/м<sup>2</sup>) у методиці z-сканування;
- розроблено електронну структуру РЗЗ-лазера на ХРК, модифікованого НРЧ золота, з барвником та порогами генерації 0,28 мкДж/ім. та 0,42 мкДж/ім. із перестроюванням за частотою 616,7 нм, 621,7 нм та 626,8 нм;
- розроблено електронну структуру активного піксельного елемента кольорового рідкокристалічного дисплея на основі РЗЗ-лазера на ХРК, модифікованому НРЧ, з барвником та з використанням органічного світлодіода як джерела накачування яскравістю 1000 кд/м<sup>2</sup>;

Новизна практичних розробок захищена патентами України на корисні моделі. Результати дисертації використовуються під час підготовки спеціалістів напрямку “Електроніка” Національного університету “Львівська політехніка” під час створення вимірювально-обчислювальних систем діагностики параметрів рідкокристалічних засобів відображення інформації в СКТБ ІФН ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, в ході виконання НДР “Розробка та дослідження відеомоніторів на плоских РК панелях для авіаційної техніки” в НДІ “Гелій” (Вінниця). Результати впровадження підтверджено відповідними актами.

**Особистий внесок здобувача.** Основні результати дисертаційної роботи, подані та опубліковані в співавторстві, отримано за безпосередньої участі автора на всіх етапах роботи. У роботі наведено результати досліджень, проведених особисто автором, а також у співпраці зі співробітниками лабораторії рідких кристалів кафедри електронних приладів Національного університету “Львівська політехніка”, кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського Національного університету ім. Івана Франка. Основні результати дослідження процесу модифікування ХРК нанорозмірними частинками та розроблені на їх основі електронні структури представлено в монографії [1]. У роботі [2] представлені результати дослідження властивостей індукованих холестеричних рідких кристалах та електронних структур на їх основі. Дисертантом досліджено вплив нанорозмірних частинок на процес переорієнтації кроку надмолекулярної спіральної структури під дією газу а саме, досліджено динамічні властивості системи на основі ХРК CLC2103L, модифікованого НРЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при впливі монооксида вуглецю різної концентрації [3], розроблено електронну структуру первинного перетворювача сенсора монооксида вуглецю на основі ХРК EE1, модифікованого НРЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [4], розроблено електронному структуру первинного перетворювача сенсора монооксида вуглецю на основі ХРК EE1, модифікованого НРЧ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5], досліджено спектральні



залежності матеріалів на основі ХПК EE1, модифікованого НРЧ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  для первинного перетворювача оптичного сенсора газу [6], досліджені фізичні закономірності підвищення чутливості роботи оптичного сенсора монооксиду вуглецю [7]. Проведені дослідження зміни кроку холестеричної спіралі матеріалів на основі ХПК матриць CLC2103L, EE1 та 3DA, модифікованих НРЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [8], проведено оптимізацію складу ХПК матриці із містом НРЧ для електронної структури елемента сенсора газу [9], розроблено електронну структуру первинного перетворювача сенсора газу на основі пористої плівки  $\text{SiO}_2$  інтеркальованої ХПК, модифікованим НРЧ [10], досліджено процес розсіювання світла в холестеричних рідких кристалах із різним вмістом ахіральної молекули [11], процеси розсіювання у матеріалах активних середовищ електронних структур елементів РК дисплеїв [12], досліджено процеси розсіювання світла матеріалів на основі ХПК, модифікованого НРЧ [13]. Розглянуті фізичні аспекти створення орієнтації в РК матеріалах для електронних структур первинних перетворювачів оптичних сенсорів газу [14], розроблено електронну структуру сенсорної системи із оптичною лінією передачі інформації [15]. Проведенні дослідження зміни кроку молекулярної структури на основі індукованих холестериків із різною концентрацією ахіральної домішки [16], розглянуто використання коноскопічного методу для визначення порогових полів ХНП та можливість його використання при дослідженні процесу модифікування ХПК нанорозмірними частинками [17]. Розроблено електронну структуру оптичного елемента на основі ХПК із вмістом ахіральної домішки [18]. Проведено спектральні дослідження ХПК матеріалів, модифікованих НРЧ для електронних структур РК дисплеїв на основі РЗЗ-лазерів [19], досліджені динамічні характеристики ХПК, модифікованого нанорозмірними частинками [20], дослідженні електрооптичні властивості ХПК матриць [21], досліджено вплив процесу модифікування НРЧ Ag на електрооптичні параметри ХПК матриць [22]. Проведено дослідження температурних властивостей ХПК матриці KET90600 [23], досліджено процеси сегрегації НРЧ у ХПК матрицях [24], розроблено електронну структуру первинного перетворювача на основі полімер-диспергованого ХПК [25]. Розроблено електронні структури РК елементів первинних перетворювачів сенсорів газу [26], структури РЗЗ-лазерів [27], багатоканального РК елемента [28].

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи доповідались і обговорювались на: International Conference TCSET 2006 (Lviv–Slavske, Ukraine); International Conference “Crystal materials’2007” (ICCM’2007) (Kharkov, Ukraine); XXI International Conference of IMAPS – Rzeszów–Krasieczyn (Poland) – 2007; 7-th International Conference Electronic Processes in Organic Materials (ICEPOM-7), Lviv, Ukraine. – 2008; 11th International Conference Electrical and Related Properties of Organic Solids, Piechowice, Poland – 2008; International Conference TCSET 2008 (Lviv–Slavske, Ukraine); International Conference ICEPOM-2008 (Lviv, Ukraine); 16 Міжнародному Симпозіумі SID-2008 (Лагойськ, Білорусь); X Scientific Conference on Optoelectronic and Electronic Sensors Poznan, Poland, 2008; IV

International scientific conference “Physics of disordered systems” (PDS 2008), Lviv, Ukraine. – 2008; ювілейній десятій відкритій науково-технічній конференції професорсько-викладацького складу ІТРЕ з проблем електроніки 2007 (Львів, Україна); 15th International Workshop On Inorganic And Organic Electroluminescence & 2010 International Conference On The Science And Technology Of Emissive Displays And Lighting & XVIII Advanced Display Technologies International Symposium, September 27 – October 1, 2010, St. Petersburg, Russia; The XXXI International Display Research Conference “Eurodisplay 2011”, 19-22 September, 2011 Palais Des Congrès, Arcachon – France; Tenth International Conference on Materials Chemistry (MC10), 4-7 July 2011. – Manchester, UK; Conference TCSET’2012 – Lviv-Slavske, Ukraine. – February 21–24, 2012; Electronic processes in organic materials 9-th International Conference, May 20-24, 2013, Lviv, Ukraine; 2nd International Symposium on Quantum, Nano and Micro Technologies (ISQNM 2013) – December 1-2 – 2013 – Singapor CADSM 2013;, 19-23 February, 2013, Polyana-Svalyava (Zakarpattia), Ukraine; SPIE Photonics Europe 2014 –Photonics, Optics, Lasers, Micro- and Nanotechnologies SQUARE Brussels Meeting Centre Brussels, Belgium 4-17 April 2014; 25th International Liquid Crystal Conference, 29 June - 4 July 2014, Dublin, Ireland.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 53 наукові праці, що включають 2 монографії, 24 статті у фахових виданнях, з них 13 входять до науково-метричних баз даних із високим рівнем цитування, 7 статей у фахових виданнях України, новизна підтверджена 4-ма патентами України на корисні моделі, 21 теза доповідей на наукових конференціях.

**Структура та об’єм дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків і списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 287 сторінок та містить 147 рисунків, 10 таблиць. Список використаних джерел складається із 273 найменувань.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

**У вступі** подано загальну характеристику роботи, в якій виділено актуальність, мету та задачі досліджень, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, наведено відомості про апробацію результатів дисертації.

**У першому розділі** на основі проведеного аналізу сучасного стану розвитку елементів електронної техніки показано, що введення нанорозмірних частинок у рідкокристалічну матрицю є актуальним для модифікування рідких кристалів, що може бути використано для створення оптичних сенсорів газу, лазерів із розподіленим зворотним зв’язком, активних піксельних елементів РК дисплеїв тощо.

Модифікування рідких кристалів нанорозмірними домішками є актуальним та перспективним, оскільки розширює можливості використання нових модифікованих наночастинками РК матеріалів у сучасних елементах

органічної електроніки. На основі проведеного аналізу сучасних досліджень процесів модифікування нанорозмірними частинками РК матеріалів, необхідно зазначити, що основна увага приділена нематичним рідким кристалам, оскільки вони знайшли найширше використання у елементах та пристроях електронної техніки. У разі створення елементів електронної техніки на їх основі основна увага приділяється покращенню електрооптичних параметрів, а саме, швидкодії, керуючих напруг, величини контрасту тощо. Оскільки інформаційним сигналом у таких структурах є інтенсивність випромінювання, що зазнає втрат у ході вимірювання, перспективним є створення структур, інформаційним сигналом у яких є довжина хвилі випромінювання. Враховуючи сучасний стан розвитку елементів на основі модифікованих НРЧ РК матеріалів, актуальним є пошук нових структурних рішень та використання ХРК, модифікованих активними НРЧ. Використання у ХРК ефекту селективного відбивання світла у поєднанні з високою адсорбційною здатністю активних НРЧ дозволяє запропонувати новий підхід у створенні елементів електронної техніки на їх основі.

У другому розділі обґрунтовано вибір об'єктів дослідження, а також здійснено оптимізацію параметрів матеріалів структури ХРК-НРЧ, а саме, типу, форми та розміру НРЧ, їхньої концентрації у ХРК матриці. У табл. 1 представлено параметри ХРК матриць, використаних для досліджень.

Таблиця 1.

Параметри ХРК матриць, використаних для досліджень

Параметри	Температурний інтервал існування мезофази, $\Delta T$ (K)	Діелектрична анізотропія, $\Delta \epsilon$ (1 кГц, 288 K)	Оптична анізотропія, $\Delta n$ (589 нм, 273 K)
EE1	282-321	+27,5	0,234
3DA	277-334	+28,7	0,225
CLC-2101L	281-324	+30,8	0,237
CLC-2103L	275-329	+29,3	0,237
KET90600	243-343	+32,4	0,241
KET90700	253-353	+32,42	0,241

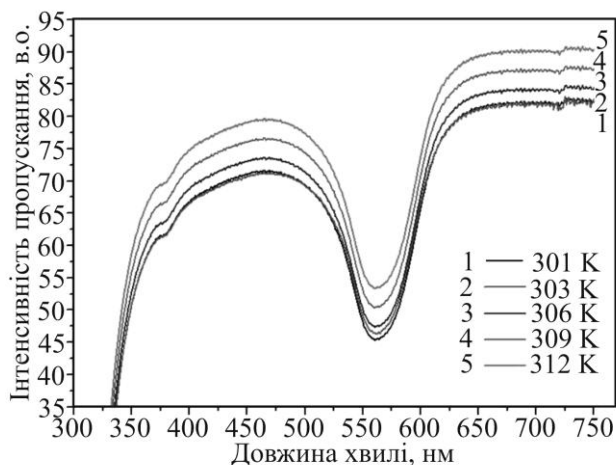


Рис. 1. Температурні залежності інтенсивності пропускання від довжини хвилі для холестеричного рідкого кристала EE1

Об'єктами досліджень є власні та індуковані холестеричні рідкі кристали з низьким вмістом нанорозмірних домішок. Вибір холестеричної матриці під час розроблення матеріалу активного середовища первинного перетворювача оптичного сенсора газу зумовлюється її хімічною інертністю та стабільністю існування мезофази в області кімнатних температур (рис. 1).

Для вибору активного матеріалу необхідно встановити взаємозв'язок між робочими характеристиками елемента (оптичним діапазоном роботи, чутливістю тощо) та фізичними параметрами ХРК, модифікованого НРЧ, (кроком спіральної структури, діелектричною та оптичною анізотропіями, константами пружності, температурним інтервалом існування мезофази тощо).

Досліджено зміну кроку холестеричної спіралі під дією нанорозмірної частинки. Встановлено відмінності в зміні кроку надмолекулярної спіральної структури залежно від механізмів індуквання спіральної структури ХРК матриці при модифікуванні НРЧ (рис. 2).

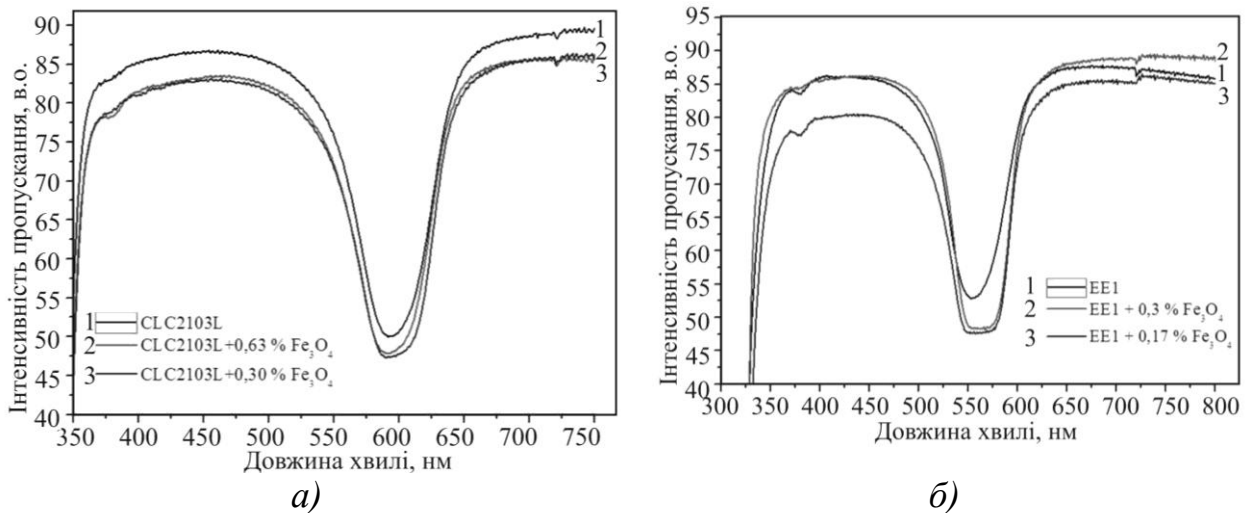


Рис. 2. Залежності інтенсивності пропускання від довжини хвилі для власного CLC2103L (а) та індукованого EE1 (б) холестеричного рідкого кристала для різних концентрацій нанорозмірної домішки  $Fe_3O_4$

У випадку ХРК матриці на основі власних холестериків – CLC2103L (рис. 2 а) під час її модифікування  $Fe_3O_4$  НРЧ спостерігається зсув мінімуму пропускання в бік зменшення довжини хвилі, що пояснюється зменшенням впорядкованості рідкокристалічного матеріалу внаслідок внесення нанорозмірної домішки, а саме, безпосередньої взаємодії сусідніх хіральных молекул. У ХРК матриці на основі індукованих холестериків – EE1 (рис. 2 б) під час її модифікування  $Fe_3O_4$  НРЧ спостерігається зсув мінімуму пропускання в бік збільшення довжини хвилі, що пояснюється послабленням естафетної передачі деформації поля директора ахіральними молекулами. Поведінка мінімуму пропускання як у власних, так і в індукованих ХРК визначається поведінкою кроку надмолекулярної спіральної структури цих ХРК матриць.

Показано, що в разі модифікування НРЧ іншого типу (AlN, Au, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тощо) досліджуваних ХРК матриць спостерігається аналогічна поведінка мінімуму пропускання, а відповідно і кроку надмолекулярної спіральної структури. Виявлення поведінки мінімуму пропускання уможливить встановлення межі оптичного діапазону роботи елементів електронної техніки на їх основі.

Досліджені параметри ХРК, а саме, діелектричної анізотропії, критичної напруженості поля ХНП, часів увімкнення та вимкнення, констант пружності, температури фазового переходу при модифікуванні НРЧ різного розміру, форми та типу. Як у власних, так і в індукованих холестериках модифікування сферичними наночастинками (діаметром 5-20 нм), порівняно з нанострижнями (діаметром 5-20 та завдовжки 15-60 нм), спричиняє зменшення молекулярної впорядкованості ХРК матеріалу.

Описано методи дослідження оптичних та електрооптичних характеристик матеріалів на основі холестеричних рідких кристалів, модифікованих нанорозмірними частинками.

**Третій розділ дисертації** присвячено розробленню матеріалів на основі ХРК з НРЧ. Досліджено їхні нелінійні та сегрегаційні властивості. Показано перспективність використання металевих НРЧ для модифікування холестеричних рідких кристалів, що пояснюється наявністю в них плазмонних властивостей та створення сильного нелінійного відгуку. Оскільки рідкокристалічні матеріали характеризуються власним нелінійним відгуком, то введення в них металевих нанорозмірних частинок дозволяє збільшити сумарну величину нелінійного відгуку матеріалів. Використання нелінійного оптичного відгуку при модифікуванні металевими нанорозмірними частинками ХРК відкриває нові можливості під час створення оптичних сенсорів газу, збільшуючи їхню чутливість, лазерів із розподіленим зворотним зв'язком, збільшуючи спектральну густину фотонних станів.

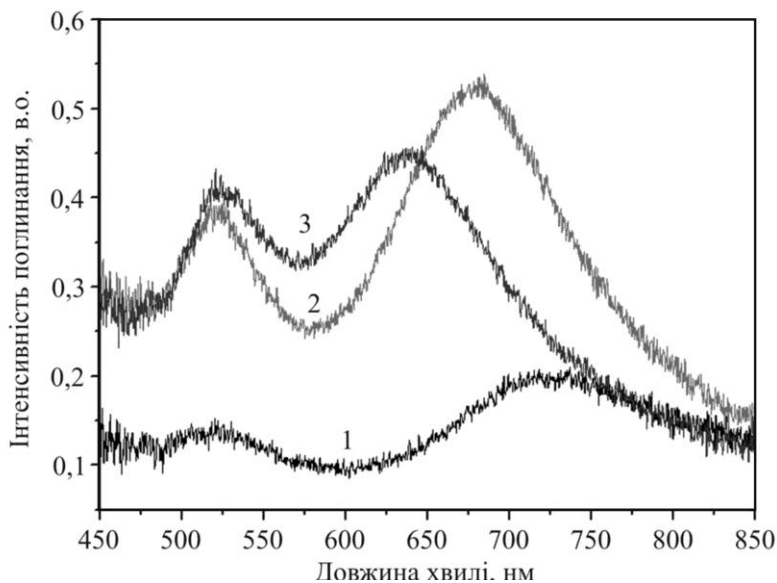
При модифікуванні рідкокристалічних матеріалів наночастинками, враховують їх взаємодію з випромінюванням. Така взаємодія спричиняє значне нанорозмірне відхилення, що пояснюється загальним коливанням електронів у металевих наночастинках, відоме як локалізований поверхневий плазмонний резонанс (ЛППР). Контролюючи розміри, форму матеріалу та діелектричного середовища, яке оточує наночастинку, можна контролювати умову виникнення резонансу в усьому видимому та ближньому інфрачервоному діапазоні. Ця властивість, а саме, діелектричні властивості оточуючого наночастинку середовища, формує основу локалізованого поверхневого плазмонного резонансу, що використовують у роботі оптичних сенсорів газу.

Визначивши два нелінійні показники, а саме, нелінійний коефіцієнт заломлення та нелінійний показник поглинання, нами проведено оцінювання взаємодії лазерного випромінювання з металевими НРЧ.

Для дослідження нелінійного оптичного явища у золотих нанострижнях внаслідок взаємодії з лазерним випромінюванням вибрано

метод однопроменевого  $z$ -сканування через простоту та чутливість вимірювання цих двох нелінійних параметрів. Метод базується на перетворенні фазового зсуву, викликаного нелінійним середовищем, та включає два етапи експериментальних вимірювань. Перший етап полягає у використанні діафрагми, що дає змогу визначити нелінійний коефіцієнт заломлення, а другий – без діафрагми – дає змогу отримати значення нелінійного показника поглинання. За допомогою лінзи лазерний промінь фокусується на  $z = 0$  площині, і пропускання нелінійного середовища через діафрагму, коли  $z = +d_0$  (де  $d_0$  – відстань між фокусом і діафрагмою), вимірюється як функція позиції зразка на осі  $z$ . У більшості робіт для досліджень золотих наночастинок у якості джерела лазерного випромінювання було використано випромінювання лазерів, які працюють у нано- та пікосекундному імпульсному режимі.

Це пояснюється зменшенням впливу теплових ефектів на нелінійні оптичні вимірювання. Нами запропоновано використання випромінювання неперервного малопотужного He-Ne лазера (0,63 мкм) для досліджень нелінійних оптичних параметрів золотих нанострижнів.



*Рис. 3. Експериментальні спектри поглинання синтезованих золотих нанострижнів із різним співвідношенням  $l/d$ : 1 – 3,0; 2 – 2,4; 3 – 2,0*

Отримані експериментальні спектри поглинання синтезованих золотих нанострижнів із різним співвідношенням довжини ( $l$ ) нанострижня до його діаметра ( $d$ ) представлені на рис. 3.

Із залежності нормованої інтенсивності пропускання від положення  $x = z/z_0$  для закритої та відкритої діафрагми визначено нелінійні параметри золотих нанострижнів. Комп'ютерне моделювання експериментальних даних проведено в програмному середовищі MatLab<sup>©</sup>. На рис. 4 показано експериментально отримані та теоретично розраховані залежності для золотих нанострижнів у випадку закритої та відкритої діафрагми для зразка із  $l/d = 2,4$  та інтенсивності лазерного випромінювання  $3,82 \cdot 10^{-2}$  Вт/м<sup>2</sup>.

Виявлено зміну поведінки залежності нормованої інтенсивності при зменшенні інтенсивності лазерного випромінювання ( $1,13 \cdot 10^{-4}$  Вт/м<sup>2</sup>).

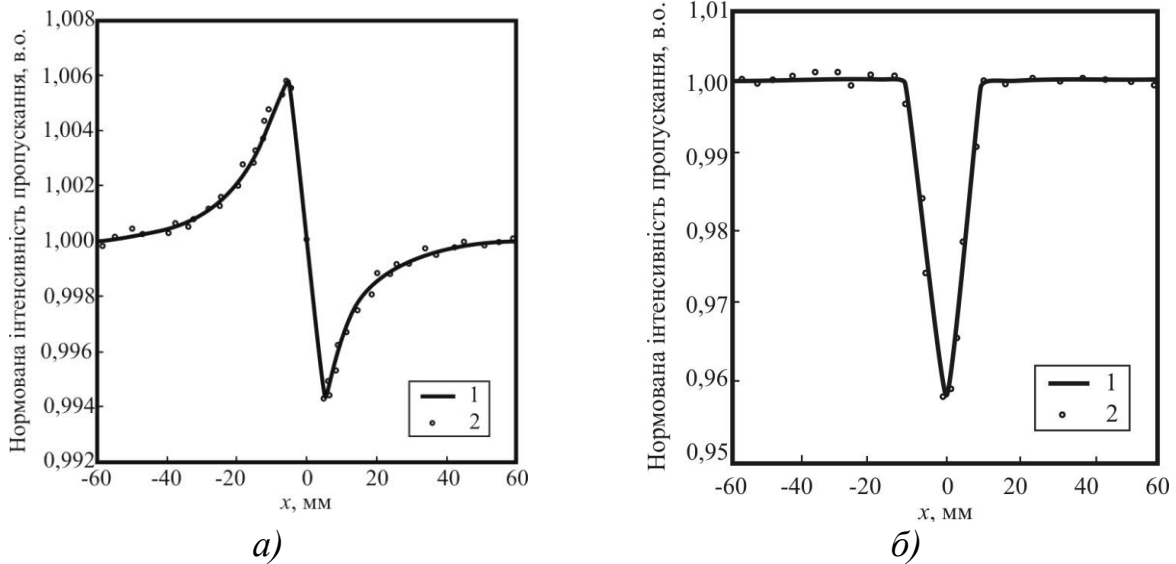


Рис. 4. Теоретичні (1) та експериментальні (2) залежності нормованої інтенсивності пропускання для золотих нанострижнів у випадку закритої (а) та відкритої (б) діафрагми для зразка зі співвідношенням  $l/d = 2,4$  та інтенсивності лазерного випромінювання  $3,82 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/м}^2$

На рис. 5 представлено залежність нормованої інтенсивності від положення  $x = z_0/z$  для закритої та відкритої діафрагми для зразка зі співвідношенням діаметра до довжини, рівним 2,4.

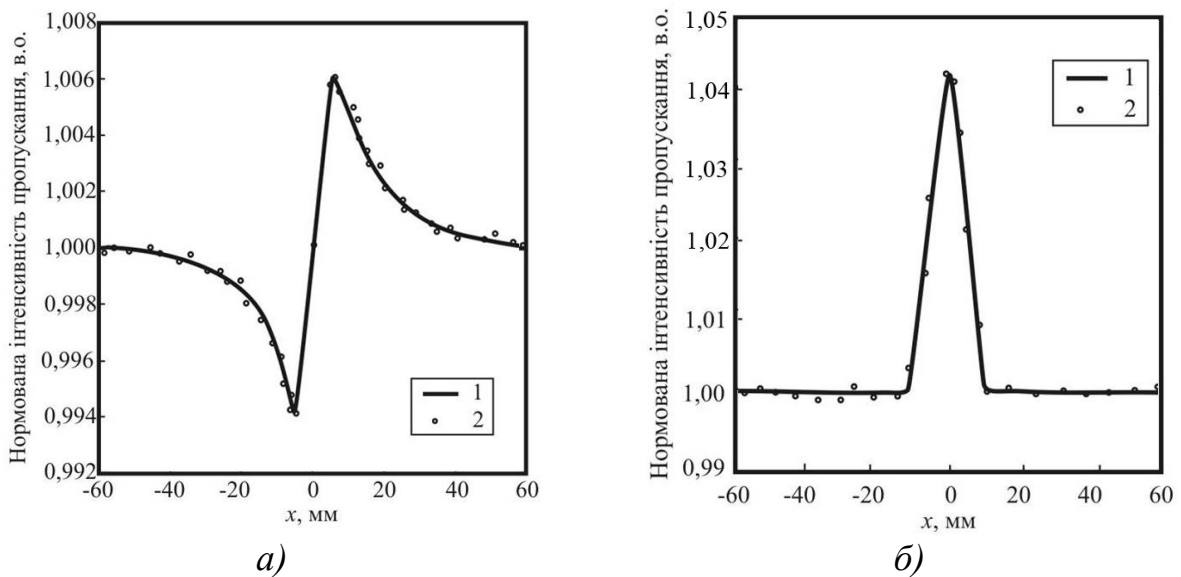


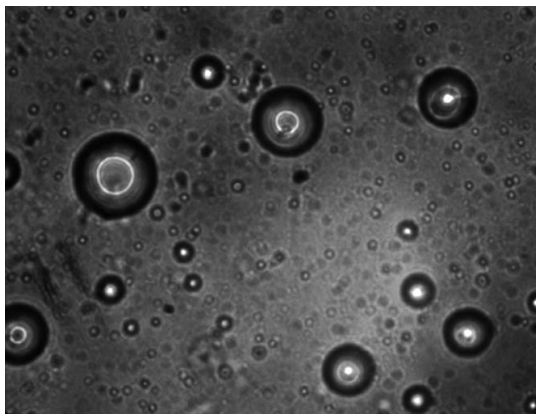
Рис. 5. Теоретичні (1) та експериментальні (2) залежності нормованої інтенсивності пропускання від положення  $x = z_0/z$  у випадку закритої (а) та відкритої (б) діафрагми для зразка зі співвідношенням  $l/d = 2,4$  та інтенсивності лазерного випромінювання  $1,13 \cdot 10^{-4} \text{ Вт/м}^2$

Зміна знаку нелінійного показника заломлення та нелінійного коефіцієнта поглинання пов'язана з виникненням плазмонного резонансу в золотих нанорозмірних стрижнях.

У третьому розділі також визначено умови сегрегації матеріалу на основі холестеричного рідкого кристала, модифікованого нанорозмірними частинками, в присутності етанолу. Виявлено, що збільшення частоти ( $> 75$  МГц) та часу ( $> 2$  год) ультразвукового перемішування наночастинок спричиняє збільшення сегрегації композиту та зростання його агрегаційної нестійкості, що пояснюється надлишком вільної поверхневої енергії, зосередженої на міжфазовій поверхні композиту, та утворенням коагулянтів ( $\leq 80$  нм). Це дає змогу визначити оптимальні значення концентрації НРЧ у ХРК матриці (0,25 – 0,63 ваг. %) та умови проведення синтезу системи ХРК-НРЧ.

**Четвертий розділ** дисертації присвячено розробленню нанопористих структур на основі полістирену,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{SiO}_2$ , інтеркальованих ХРК, модифікованих НРЧ. Оскільки рідкокристалічний матеріал характеризується властивістю рідини – текучістю, то інтеркалювання його в пористі структури забезпечить твердотільну основу активним елементам електронної техніки на їх основі.

У якості полімерної матриці вибрано аморфний склоподібний полімер – полістирен, що характеризується найбільшою газопроникністю, що можна пояснити доволі рихлою упаковкою його макромолекул і наявністю вільного об'єму в міжмолекулярному просторі. Це зумовлює можливість проникнення невеликих молекул газу в полімерну матрицю за дифузійним механізмом (на відміну від текучості через пори). Ми пропонуємо в якості первинного перетворювача використовувати пористу полімерну плівку з низькою концентрацією ХРК, модифікованого НРЧ. На рис. 6 представлено мікрофотографію структури полістирен – холестеричний рідкий кристал (ЕЕ1), модифікований нанорозмірною домішкою ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Створення цієї структури забезпечує визначення концентрації газу в видимій області спектра, відповідно до довжини хвилі селективного відбивання спіральної надмолекулярної структури ХРК.



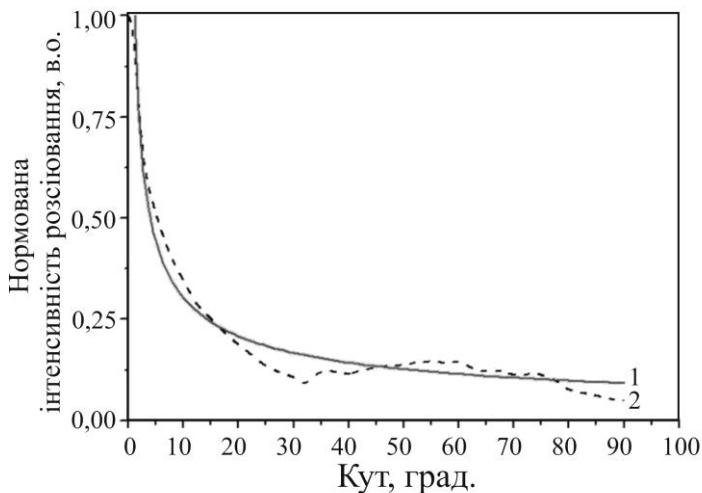
*Рис. 6. Мікрофотографія  
полімерної плівки полістирену з  
ХРК ЕЕ1, модифікованого НРЧ  
 $\text{Fe}_3\text{O}_4$*

В отриманих спектральних залежностях полімерної структури на основі полістирену, інтеркальованого ХРК ЕЕ1, модифікованим НРЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , спостерігається зсув мінімуму пропускання (457 нм) в бік коротших довжин хвиль порівняно з чистим ХРК (553 нм). Такий зсув можна пояснити



закручуванням холестеричної спіралі внаслідок процесу полімеризації матриці. Наявність селективного відбивання в полімерній плівці з низьким вмістом ХРК, модифікованого НРЧ, свідчить про наявність у полімерному шарі локалізованих ділянок РК з лінійними розмірами, які значно переважають довжину хвилі селективного відбивання.

Для встановлення локалізованих розмірів частинок рідкого кристала в полімерній матриці проведено дослідження макроструктури полімеру з низьким вмістом ХРК, модифікованого НРЧ. Основним методом для встановлення розмірів розсіювальних частинок у полімерній плівці з низькою концентрацією рідкого кристала вибрано метод кутової залежності інтенсивності розсіяного світла при фіксованій довжині хвилі. На рис. 7 показані нормовані експериментальна (крива 1) і теоретична (крива 2) залежності інтенсивності розсіяного світла від кута розсіювання. Із рис. 7 випливає, що полімерна плівка з низьким вмістом ХРК, модифікованого НРЧ, є полідисперсною системою. Показано, що плівка полістирену, отримана шляхом введення ХРК з нанорозмірною домішкою, володіє селективним відбиванням. Це пояснюється наявністю в полімерному шарі локалізованих частинок ХРК з лінійними розмірами, які значно переважають довжину хвилі селективного відбивання, а саме, розмір розсіювальних частинок становить 0,5-6 мкм, причому частинок розміром, близьким до 6 мкм, є більше. Встановлення розміру розсіювальних частинок визначатиме умову виникнення селективного відбивання, що необхідно для створення первинного перетворювача оптичного сенсора газу, оскільки характеризує чутливість роботи сенсора.



*Рис. 7. Нормована теоретична (1) й експериментальна (2) залежності інтенсивності розсіяного світла від кута розсіювання для структури полімер із низьким вмістом ХРК EE1, модифікованого НРЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*

Проведено дослідження спектральних характеристик нанопористого SiO<sub>2</sub> із вмістом ХРК, як у чистому вигляді, так і модифікованого наночастинками Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а також матеріалів на їх основі. Спектроскопічні дослідження проводилися в інтервалі довжин хвиль від 200 до 1200 нм. Нанопористий SiO<sub>2</sub> є випадковою системою пор у вигляді циліндричних отворів глибиною 100 мкм і діаметром 12 нм з пористістю 48 %, який

отриманий методом електрохімічного травлення. Рентгенівські дослідження показали, що оксид кремнію має напіваморфну структуру, а аналіз спектрів пропускання засвідчив його прозорість у видимій області спектра в діапазоні 300 – 700 нм.

Нанопористий  $\text{SiO}_2$  з ХПК, модифікований домішкою  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , отримали методом прямої інтеркаляції в  $\text{SiO}_2$ . У зв'язку з тим, що оксид кремнію має високу абсорбційну здатність, перед впровадженням ХПК матеріалу в матрицю  $\text{SiO}_2$ , матриця витримувалася протягом 24 годин у вакуумі  $10^{-5}$  Па при кімнатній температурі. Спектроскопічні дослідження отриманого матеріалу показали, що мінімум пропускання зміщується в короткохвильову область і становить 366 нм (рис. 8). Внаслідок введення холестеричного рідкого кристала, модифікованого магнетитом, у пори матриці відбувається деформація кроку спіралі, внаслідок чого мінімум пропускання матеріалу зміщується в короткохвильову область. Як відомо, поверхня має значний вплив на орієнтацію та впорядкованість РК молекул. У випадку “обмеженої геометрії” (розмір пори сумірний з лінійними розмірами РК молекул) відбувається зростання впорядкованості РК, що приводить до зміщення фазових переходів в область вищих температур. Цей процес також супроводжується дрейфом інших макропараметрів РК, зокрема кроку холестеричної спіралі.

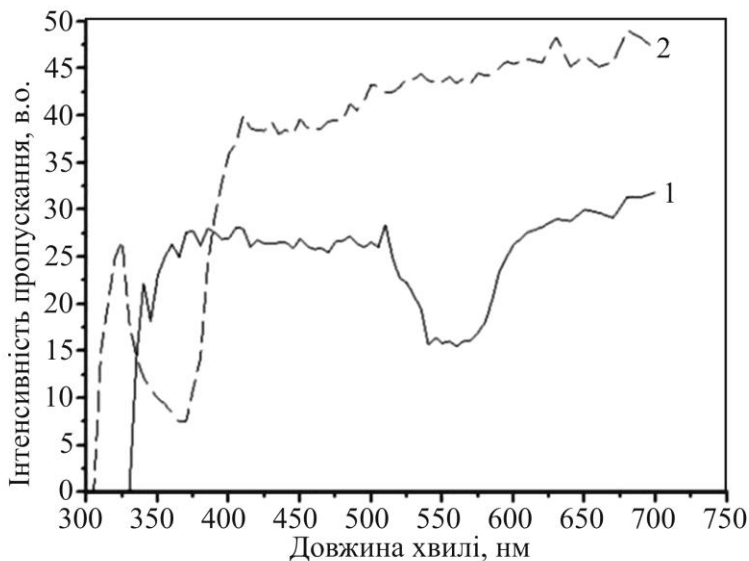
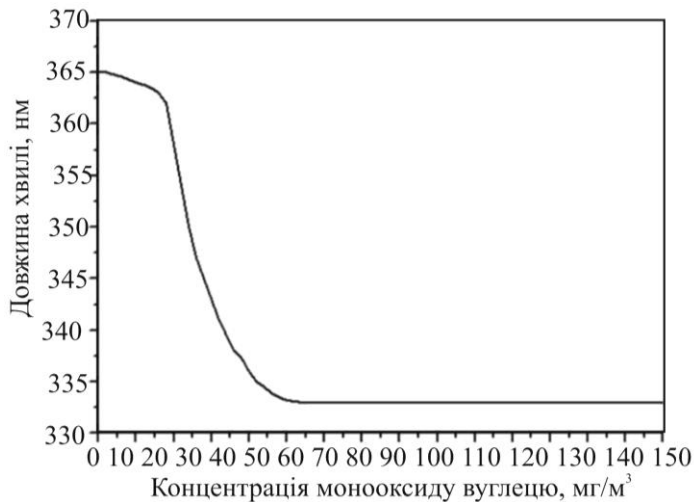


Рис. 8. Спектри пропускання чистого ХПК EE1 (1) та нанопористого  $\text{SiO}_2$ , інтеркальованого ХПК EE1, модифікованим 0,63 ваг. % НРЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (2)

На рис. 9 представлено залежність довжини хвилі мінімуму пропускання від концентрації монооксиду вуглецю для нанопористого  $\text{SiO}_2$ , інтеркальованого EE1 ХПК, модифікованим наночастинками  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

На рис. 9 видно, що для концентрації  $20 \text{ мг/м}^3$  значення довжини хвилі піку поглинання становить 363 нм, а зі збільшенням концентрації до  $50 \text{ мг/м}^3$  відбувається зсув піку в короткохвильову область спектра до 334 нм. З подальшим збільшенням концентрації чадного газу до значень 100 та  $150 \text{ мг/м}^3$  положення мінімуму пропускання не змінюється. У ХПК, модифікованих магнетитом, під впливом монооксиду вуглецю

спостерігаються зміни в оптичних спектрах пропускання. Ці зміни можна пояснити взаємодією наночастинок магнетиту з молекулами монооксиду вуглецю. Водночас форма та симетрія наночастинок магнетиту можуть впливати на їхні електронні властивості та, відповідно, на механізм взаємодії з монооксидом вуглецю. В результаті поглинання активною НРЧ магнетиту молекул монооксиду вуглецю відбувається вплив на молекулярне впорядкування ХРК, а саме, відбувається розкручування холестеричної спіралі. Однак з подальшим збільшенням концентрації монооксиду вуглецю процес адсорбції активними НРЧ магнетиту переходить у насичення, що пояснюється встановленням рівноваги при поглинанні молекул монооксиду вуглецю та оточуючих НРЧ молекул ХРК.



*Рис. 9. Залежність мінімуму довжини хвилі пропускання нанопористого SiO<sub>2</sub>, інтеркальованого ХРК EE1, модифікованим 0,63 ваг. % НРЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> від концентрації монооксиду вуглецю*

Проведені дослідження нанопористої матриці оксиду алюмінію. Як правило, ці матриці характеризуються впорядкованою системою пор з поверхневою густиною  $10^9$ - $10^{10}$  см<sup>-2</sup>, завдяки чому вони мають високу адсорбційну здатність.

Ще однією перевагою цих матриць є їхня поверхнева активність, що забезпечує гомотропну орієнтацію молекул ХРК на його поверхні. Технологія отримання пористого оксиду алюмінію дозволяє змінювати як розміри пор, так і відстань між ними від десятків до сотень нанометрів.

Досліджено нанопористі плівки оксиду алюмінію завтовшки 96, 102, 115 мкм з розміром пор 20, 35, 50 нм відповідно. Результати дослідження морфології отриманих плівок свідчать про гексагональну структуру плівок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Пори у вигляді циліндричних каналів орієнтовані по нормалі до поверхні плівки (рис. 10).

Абсолютні значення векторів трансляції трикутної решітки пор однакові, що свідчить про якісне гексагональне пакування. Оскільки плівки мають високу адсорбційну властивість, їхні характеристики значно змінюються в часі внаслідок поглинання атмосферної вологи. Тому перед введенням ХРК, модифікованого НРЧ, в пори потрібно витримувати пористу матрицю в вакуумі –  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  Па.

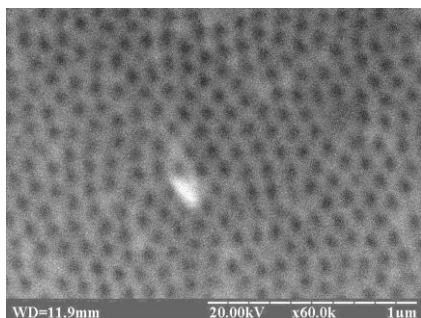


Рис. 10. Зображення поверхні пористого оксиду алюмінію у растровому електронному мікроскопі (збільшення: 60000x)

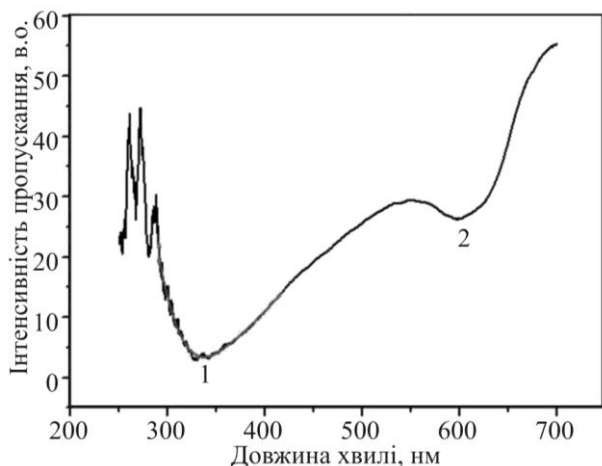


Рис. 11. Спектральні залежності інтенсивності пропускання світла плівкою оксиду алюмінію, інтеркальованою ХРК ЕЕ1, модифікованим 0,63 ваг. % НРЧ  $Fe_3O_4$

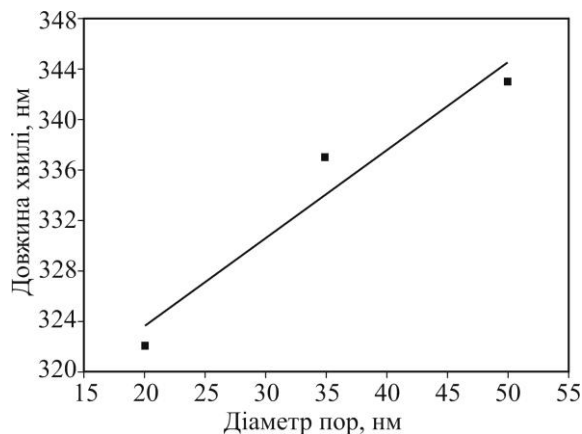


Рис. 12. Залежність мінімуму довжини хвилі пропускання від діаметра пор для нанопористого  $Al_2O_3$ , інтеркальованого ХРК ЕЕ1, модифікованим НРЧ 0,63 ваг. %  $Fe_3O_4$ , в порах плівки

Рентгенографічні дослідження плівок  $Al_2O_3$  показали, що їм притаманна аморфна структура. На рис. 11 представлено спектральні залежності інтенсивності пропускання світла плівкою оксиду алюмінію, інтеркальованою ХРК, модифікованим наночастинками магнетиту. Спектр характеризується наявністю двох піків: перший (крива 1, рис. 11) відповідає довжині хвилі селективного відбивання від холестеричної спіралі, розташованої в нанопорах плівки  $Al_2O_3$ , а другий мінімум (крива 2, рис. 11) відповідає довжині хвилі селективного відбивання від холестеричної спіралі, розташованої на поверхні плівки  $Al_2O_3$ .

Таблиця 2.

Розраховані параметри інтеркальованого в пори  $Al_2O_3$  холестеричного рідкого кристала, модифікованого нанорозмірними частинками магнетиту

Розмір пор у $Al_2O_3$	20 нм	35 нм	50 нм
Показник заломлення звичайної хвилі	1,56	1,53	1,54
Показник заломлення незвичайної хвилі	1,70	1,66	1,65
Пористість	22	25	24

Для визначення пористості зразків оксиду алюмінію досліджено спектри пропускання плівок у діапазоні 200-800 нм, при різних кутах падіння оптичного випромінювання, на яких спостерігаємо інтерференційні максимуми та мінімуми (табл. 2).

Залежності мінімуму пропускання від діаметра пор для нанопористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , інтеркальованого холестеричним рідким кристалом, модифікованим нанорозмірними частинками магнетиту, у порах плівки представлено на рис. 12. Як видно з цих залежностей, зростання діаметра пори оксиду алюмінію приводить до збільшення кроку спіралі інтеркальованого ХРК, тобто крок прямує до рівноважного стану, оскільки крок пов'язаний із довжиною хвилі селективного відбивання. Збільшення величини діаметра пор приводить до зменшення кроку спіралі. Показано, що деформація кроку холестеричної спіралі істотно залежить від розміру обмежувальної поверхні (пори). До зміни кроку холестеричної спіралі в порах матриці можуть приводити термопружні напруження, які виникають внаслідок різних коефіцієнтів теплового розширення оксиду алюмінію та холестеричного рідкого кристала, модифікованого нанорозмірними частинками магнетиту.

У п'ятому розділі розглянуто новий підхід до проектування оптичних сенсорів монооксиду вуглецю. Підхід базується на визначенні оптичних властивостей ХРК, модифікованих НРЧ магнетитів  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Вибір нанодомішок магнетитів  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  був обумовлений не тільки використанням цих сполук у напівпровідникових сенсорах монооксиду вуглецю, але ще й певною аналогією з біологічним об'єктом, а саме, складником крові – гемоглобіном. Розроблена структура елемента первинного перетворювача оптичного сенсора газу працює у видимій області спектра, відповідно до оптичного відбивання спіральної надмолекулярної структури ХРК. Зміна концентрації газу відповідатиме зміні мінімуму пропускання.

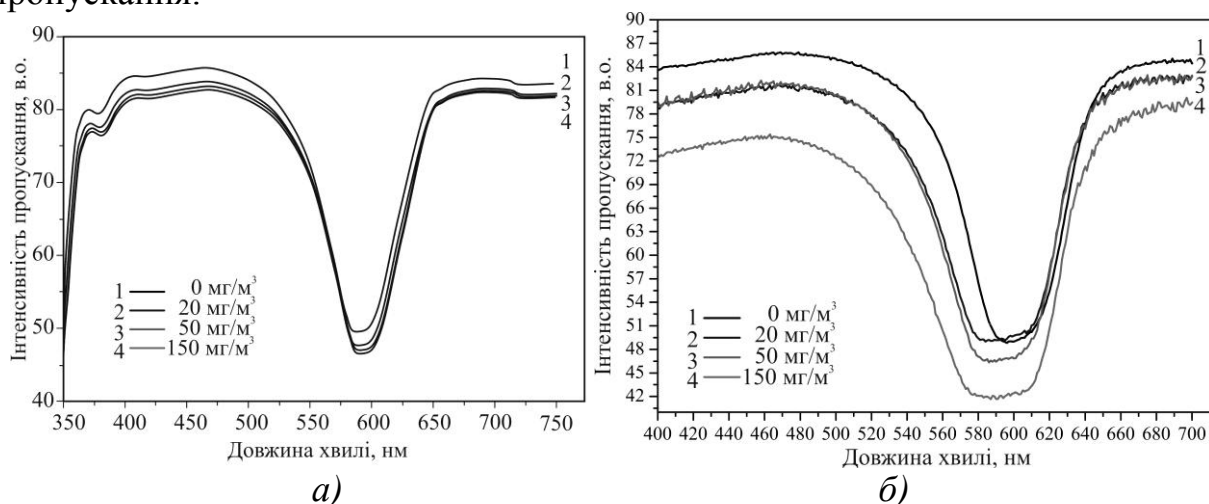


Рис. 13. Спектри пропускання не модифікованого ХРК CLC-2103L (а) та модифікованого 0,63 ваг. %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (б) для різної концентрації монооксиду вуглецю (час реакції становить 5 хв)

В якості матриць рідких кристалів було вибрано суміші власних CLC-2103L та індукованих EE1 холестеричних рідких кристалів. Спектральні залежності показано на рис. 13 та рис. 14 відповідно. Обидві матриці є хімічно інертними та термостабільними.

У спектрі оптичного пропускання холестеричний рідкий кристал CLC-2103L характеризується однією інтенсивною смугою з мінімумом на 597 нм (при кімнатній температурі). У разі модифікування ХПК магнетитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ми спостерігали зміщення (18-20 нм) мінімуму в коротку область діапазону довжин хвиль. Крім того, величина зсуву зростає зі збільшенням концентрації магнетиту в ХПК, що пояснюється адсорбцією між ХПК і магнетитом.

Як показано на рис. 14 а) та рис. 15 а), не спостерігається значних змін в оптичних спектрах пропускання нелегованих холестеричних рідких кристалів CLC-2103L та EE1 під впливом монооксиду вуглецю, що підтверджує їхню хімічну інертність до дії монооксиду вуглецю.

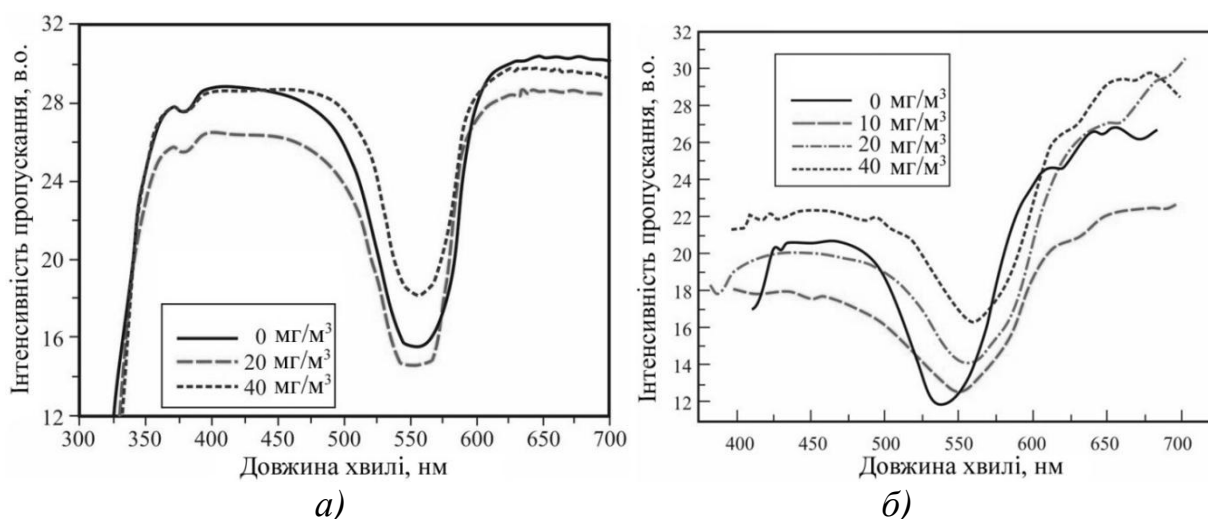


Рис. 14. Спектри пропускання не модифікованого ХПК EE1 (а) та модифікованого (0,3 ваг. %) магнетитом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (б) для різної концентрації монооксиду вуглецю (час реакції становить 5 хв)

В іншому разі спостерігаються значні зміни в спектрі пропускання як для композиту на основі холестеричної матриці CLC-2103L (рис. 13 б), так і для холестеричної матриці EE1, модифікованої наночастинками магнетиту (рис. 14 б). Коли концентрація монооксиду вуглецю збільшується, спостерігаються зсув мінімуму пропускання та зміна форми спектральної кривої – півширини спектральних ліній і її відношення до мінімуму пропускання довжин хвиль.

Для збільшення чутливості роботи первинного перетворювача оптичного сенсора газу для визначення концентрації монооксиду вуглецю пропонується використання магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Така висока чутливість пояснюється наявністю атомів заліза в ступені окислення +2 і +3 (рис. 15).

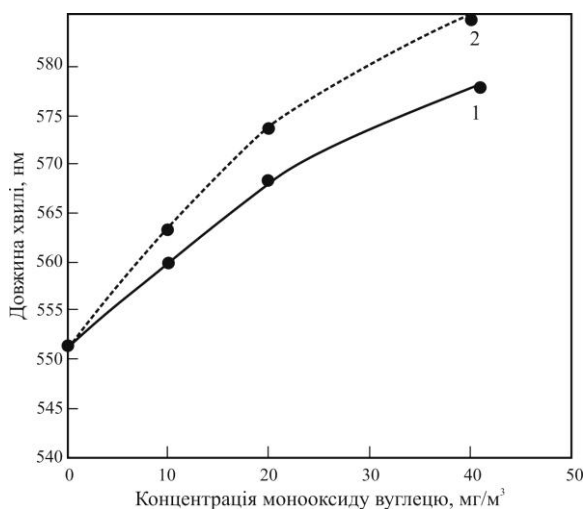


Рис. 15. Залежність мінімуму довжини хвилі пропускання від концентрації монооксиду вуглецю для ХПК ЕЕ1, модифікованого 0,3 ваг. % НРЧ  $Fe_2O_3$  (1) та  $Fe_3O_4$  (2)

Проведені експериментальні дослідження показують, що час реакції ХПК, модифікованого магнетитом, на присутність монооксиду вуглецю не перевищує 1-1,5 хв. Коли час реакції зростає, оптичні залежності часу відгуку істотно не змінюються (рис. 16, крива 1), а коли час реакції перевищує 5 хвилин, на оптичних залежностях часу відгуку спостерігаються незначні зменшення.

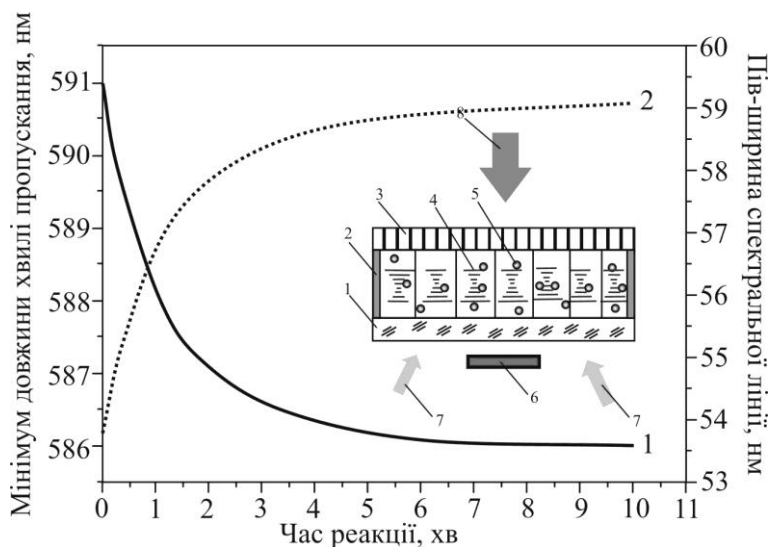


Рис. 16. Залежності мінімуму довжини хвилі оптичного пропускання (1) та підвищення спектральних ліній (2) від часу реакції для холестеричного рідкого кристала CLC-2103L, модифікованого 0,63 ваг. %  $Fe_3O_4$  (концентрація монооксиду вуглецю становить  $100 \text{ мг/м}^3$ ) та структура багатоканального первинного перетворювача оптичного сенсора газів на основі ХПК, модифікованого НРЧ різного типу: 1 – скляна пластина; 2 – спейсери; 3 – пористий матеріал; 4 – молекули ХПК; 5 – нанорозмірні частинки; 6 – матриця фотоприймачів; 7 – біле світло; 8 – дія газів

Дослідження впливу монооксиду вуглецю на ХПК, модифікований активною НРЧ ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ), вперше показали наявність двоетапного процесу зміни спектра оптичного пропускання. По-перше, внаслідок активних адсорбційних властивостей нанорозмірної частинки відбувається

поглинання молекул газів і утворення стабільних координаційних зв'язків з поверхнею нанорозмірної частинки, та, як наслідок, зміна характеру взаємодії наночастинки з молекулами холестеричного рідкого кристала. По-друге, це приводить до зміни кроку надмолекулярної спіральної структури і, як наслідок, до зміни спектральних характеристик нанокompозиту, що покладено в основу створення активних матеріалів первинних перетворювачів оптичних сенсорів газу.

Розроблено електронну структуру багатоканального оптичного сенсора газів. Схематично його структуру представлено на рис. 16. Розроблена електронна структура багатоканального первинного перетворювача оптичного сенсора газів пропонується для реєстрації газів різного типу, за рахунок вибору нанорозмірних частинок, активних до поглинання певного типу газу. Електронна структура складається з пористої основи, що забезпечує проникнення газу. На скляній підкладці сформовано полімерну структуру з вертикальних стінок. Проміжки між вертикальними полімерними стінками заповнено ХРК, модифікованим НРЧ різного типу. Тип НРЧ підбирається відповідно до типу газу, що реєструється.

Розроблено структури первинних перетворювачів оптичних газових сенсорів, що базуються на поєднанні пористих матеріалів (полістирен,  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), інтеркальованих холестеричним рідким кристалом (CLC2103L, CLC2101L, EE1 та 3DA), модифікованим нанорозмірними частинками ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (чутливість сенсора 1-5 нм/(мг/м<sup>3</sup>), діапазон вимірюваних концентрацій газу 0-150 мг/м<sup>3</sup>, час спрацьовування 7-25 мс, оптичний діапазон роботи 415-649 нм).

**У шостому розділі** розглянуто оптичні дослідження ХРК, модифікованих нанорозмірними частинками золота, як фотонних кристалів (ФК), що знайшли використання як активне середовище РЗЗ-лазерів. Холестеричні рідкі кристали зі спіральною надмолекулярною структурою як одномірні фотонні кристали привертають потенційну увагу як з погляду фундаментальних досліджень, так і практичного використання. Основна відмінність хіральних ФК від звичайних ФК полягає в тому, що для хіральних ФК фотонна заборонена зона існує тільки для світла з однією круговою поляризацією (при нормальному падінні світла), що збігається зі знаком хіральності середовища.

Природні спіральні структури холестеричного рідкого кристала дають змогу за рахунок своєї об'ємної орієнтації та активації барвником створювати лазери з розподіленим зворотним зв'язком. У РЗЗ-лазерах роль селекторів виконують періодичні відбиваючі структури з періодом, що приблизно дорівнює половині довжини світлової хвилі. У РЗЗ-лазерах ґратка створюється в активному середовищі. Зворотний зв'язок виникає в результаті Бреґґівського відбивання, розподіленого рівномірно по всій активній області. Змінюючи період ґратки, можна перестроювати частоту генерації в межах спектральної ширини барвника. У впорядкованій плоскій текстурі ХРК розподілений зворотний зв'язок викликаний круговою поляризацією світла Бреґґівської дифракції в амплітудно-фазовій ґратці, сформованій спіральною



структурою (фазова ґратка) і набутою частковою впорядкованістю розчиненого барвника (амплітудна ґратка). Для досягнення генерації під час збудження імпульсним (твердотільним чи газовим) лазером у смугу поглинання домішкового барвника, спектр флуоресценції активуючого ХРК барвника повинен максимально перекриватися зі спектральною областю Бреггівської дифракції на такій періодичній структурі. Довжина хвилі генерації визначається періодом Бреггівської ґратки.

Проведено дослідження лазерної генерації сумішей на основі ХРК з різною концентрацією барвника. На рис. 17 наведено спектральні та генераційні залежності РЗЗ-лазерів на основі синтезованих сумішей.

Досліджувалися РК суміші на основі ХРК – КЕТ90600 (89,72 ваг. %), нематичного рідкого кристала – НРС850600(11,77 ваг. %) та домішки барвника – Р597 (0,56 ваг. %) та суміші на основі ХРК– КЕТ90600 (89,21 ваг. %), нематичного рідкого кристала – НРС850600 (11,12 ваг. %) та барвника – DCM (0,77 ваг. %). Встановлено, що у випадку однакового барвника та різних холестеричних рідкокристалічних матриць поріг генерації змінюється відповідно до значень величини оптичної анізотропії, а при однаковій холестеричній рідкокристалічній матриці та різних барвниках поріг генерації змінюється внаслідок різної частоти накачування (2-10 Гц).

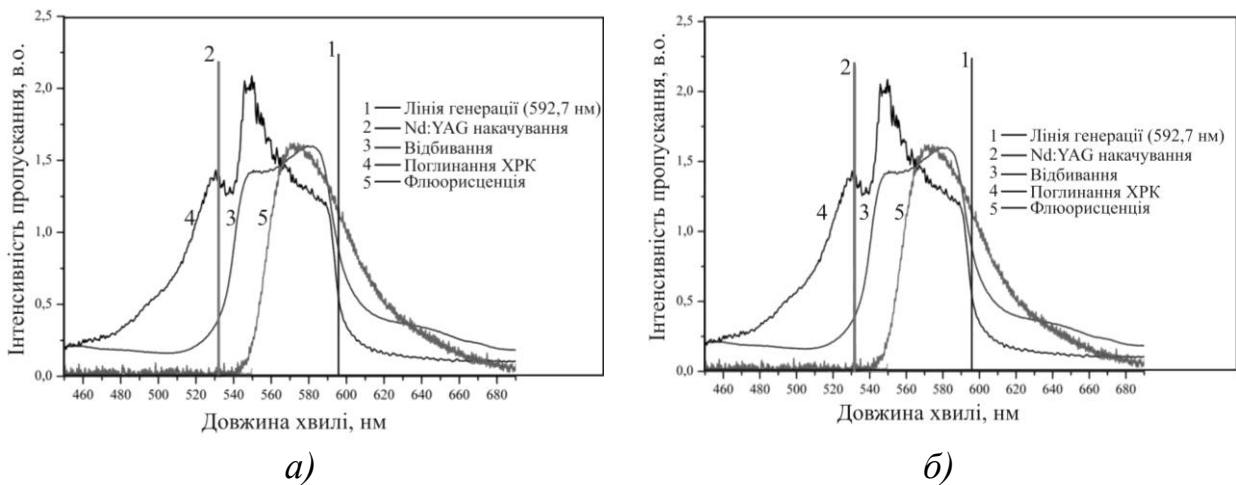


Рис. 17. Спектральні залежності генерації для сумішей: а) – 89,72 ваг. % КЕТ90600 11,77 ваг. %, НРС850600 та 0,56 ваг. % барвник Р597 та б) – 89,21 ваг. % КЕТ90600 11,12 ваг. %, НРС850600 та 0,77 ваг. % барвник DCM

З метою збільшення спектральної густини фотонних станів у структурах РЗЗ-лазерів було проведено модифікування золотими нанострижнями сумішей активного середовища. Модифікування холестеричних рідких кристалів нанорозмірними частинками створює дефекти в матриці холестеричного рідкого кристала. Ця дефектна структура утворена в шарі ХРК внаслідок модифікування НРЧ золота, оскільки ці дефекти в ХРК створює вузькі дозволені стани всередині ФЗЗ. Такі дефекти припиняють флуоресценцію поблизу дозволеного стану, внаслідок чого в

цьому вузькому проміжку спектра значно зростає спектральна густина фотонних станів.

На рис. 18 *а* наведено ТЕМ зображення синтезованих золотих нанострижнів та відповідно їхні спектри поглинання (рис. 18 *б*).

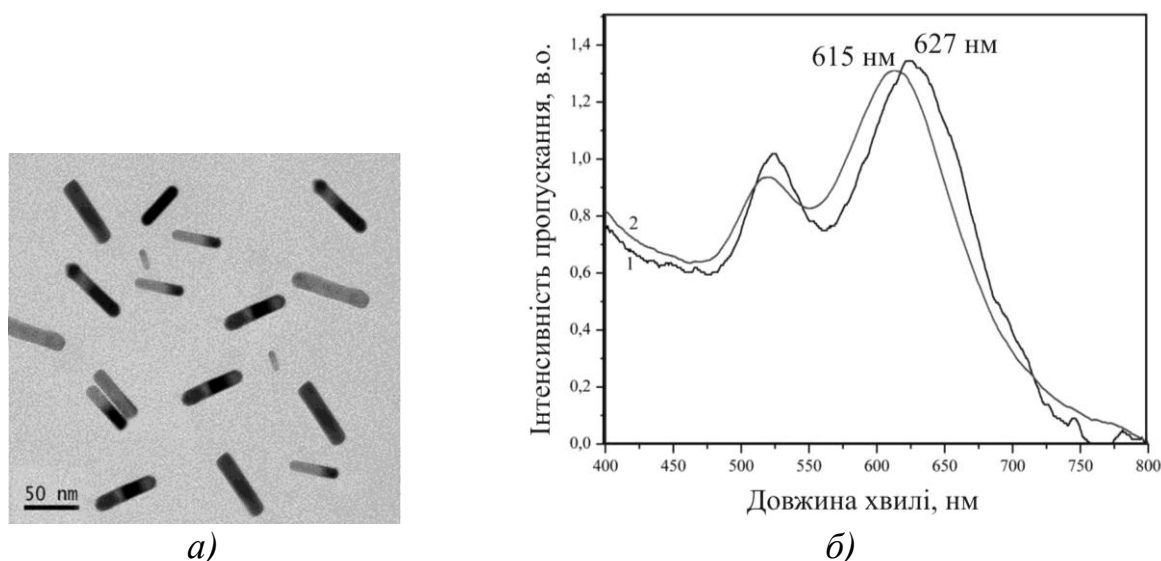


Рис. 18. ТЕМ зображення синтезованих золотих нанострижнів (*а*) та їх спектри поглинання (*б*)

Нами створені нові холестеричні суміші на основі 79,2 ваг. % BL061 + 23,9 ваг. % E7 із додаванням барвника 0,71 ваг. % DCM. Значення концентрацій НРЧ золотих нанострижнів у ХРК представлено у табл. 3.

Таблиця 3.

Концентрація НРЧ золотих нанострижнів у ХРК

Зразок	ХРК суміш, %	Концентрація золотих нанострижнів, %
ХРК + Au нанострижні в толуолі	87,44	15,47
ХРК + Au нанострижні у воді	82,67	10,95
ХРК + Au нанострижні в толуолі	79,92	20,96
ХРК + Au нанострижні у воді	80,99	21,01

На рис. 19 представлено світлини процесу генерації лазера на ХРК, модифікованому нанорозмірними частинками золота. У межах смуги поглинання синтезованого композиту на основі холестеричного РК з різною концентрацією нанорозмірних частинок золота відбувається генерація на відповідних довжинах хвиль (рис. 20).

Показано можливість модифікування параметрів РЗЗ-лазера на основі холестеричного РК нанорозмірними золотими стрижнями. Введення золотих нанострижнів уможливує керування довжиною лазерного випромінювання у відповідності до їхньої концентрації в ХРК матриці.

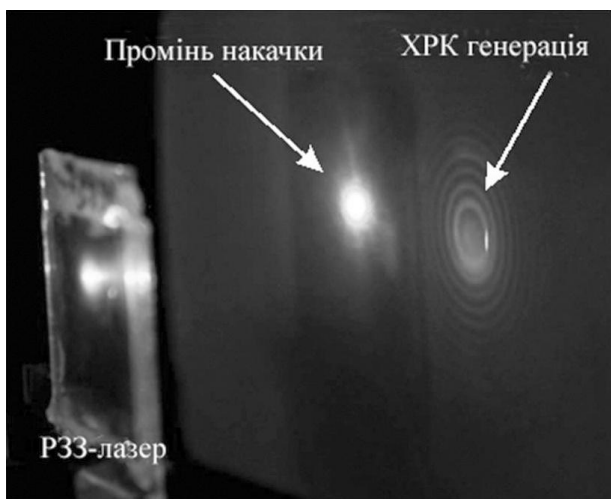


Рис. 19. Світлина процесу генерації Р33-лазера на ХРК, модифікованого НРЧ золота

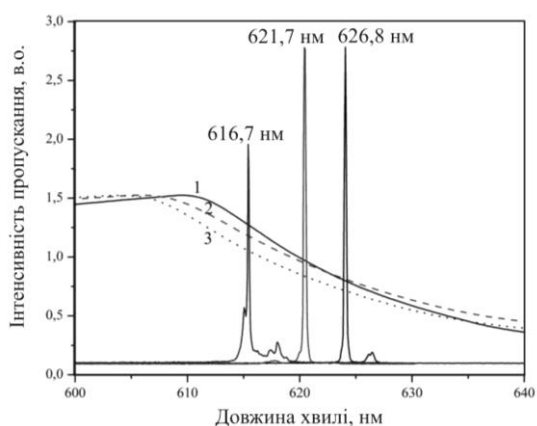


Рис. 20. Спектри пропускання для ХРК на основі 79,2 ваг. % BL061 + 23,9 ваг. % E7 із додаванням барвника 0,71 ваг. % DCM (1) із різною концентрацією золотих нанострижнів 15,47 (2) та 20,96 (2) ваг. % та відповідні довжини хвиль генерації

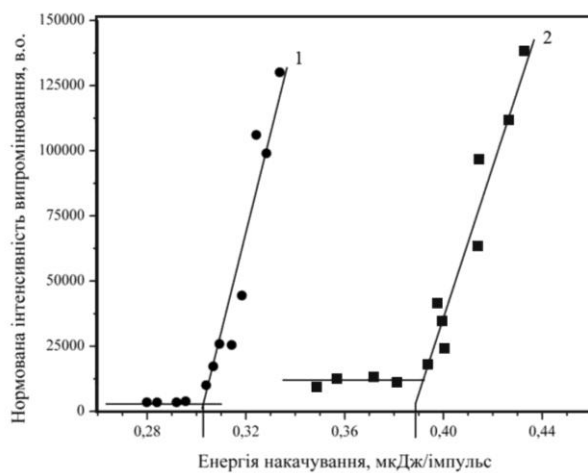


Рис. 21. Пороги генерації для сумішей на основі ХРК на основі 79,2 ваг. % BL061 + 23,9 ваг. % E7 із додаванням барвника 0,71 ваг. % DCM із різною концентрацією золотих нанострижнів 15,47 (1) та 20,96 (2) ваг. %

Розроблено структуру Р33-лазера, яка складається з тонкого шару з плоскою текстурою ХРК, модифікованого нанорозмірними частинками золота, з домішкою барвника. Текстура сформована з використанням підкладок, які визначають орієнтацію молекул рідкого кристала на їхній профільованій поверхні.

Однією з вимог до джерела накачки Р33 лазера є мала тривалість та висока крутизна фронту імпульсів накачки. Цим вимогам відповідають вузькі подвійні імпульси в світловому відгуку OLED на прямокутний імпульс напруги (рис. 22).

Поріг генерації Р33-лазера на барвнику лежить у межах 5-60 нДж. При яскравості  $1000 \text{ кд/м}^2$  типовий піксель активно-матричного дисплея створює світлове випромінювання силою  $120 \times 10^{-9} \text{ кд}$ , що в короткому імпульсі (10 нс) відповідає енергії 1 мДж. Отже, існує можливість створення джерела накачки

РЗЗ-лазера, на основі технології OLED. Довжина резонатора РЗЗ-лазера становить приблизно 10-50 мкм, то габарити такого лазера (десятки см) фактично задаються розмірами системи накачки. Якщо використовувати для накачки товстоплівковий OLED, лінійні розміри всієї системи зменшуються до кількох мм та задаються товщиною підкладок РК комірки та підкладки OLED. Схематично структура розробленого РЗЗ-лазера з OLED джерелом накачки (рис. 22).

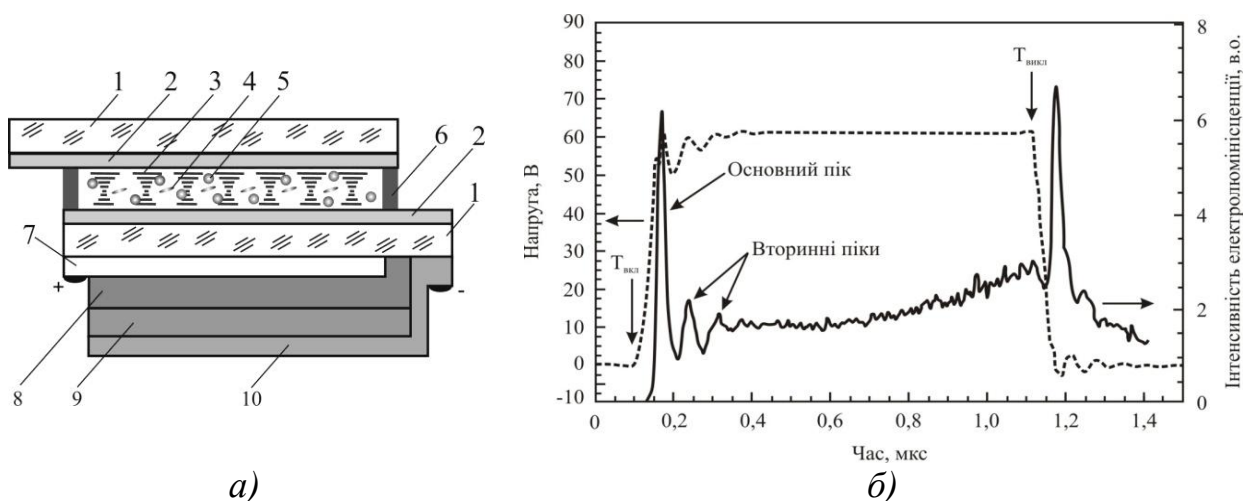


Рис. 22. Схематичне зображення структури активного піксельного елемента на основі РЗЗ-лазера з OLED структурою накачки (а) та світловий відгук OLED на прямокутний імпульс напруги (б): 1 – скляні пластини; 2 – орієнтуючі шари; 3 – молекули ХПК; 4 – молекули барвника; 5 – нанорозмірні частинки; 6 – спейсери; 7 – анод (Alq<sub>3</sub>); 8 – дірково-емітуючий шар; 9 – електронно-емітуючий шар; 10 – катод (LiF/Al)

Створення джерела накачки для ХПК лазера на барвнику на основі плівкових органічних світлодіодів відкриє нові можливості використання цих джерел випромінювання. На основі такої структури можна створити принципово нові компактні джерела лазерного випромінювання. Завдяки малому порогу генерації та, відповідно, малій потужності споживання цей тип лазерів є сумісним із сучасними пристроями мікроелектроніки.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У роботі розроблено підхід до створення елементів електронної техніки, а саме, первинних перетворювачів оптичних сенсорів газу, лазерів із розподіленим зворотним зв'язком, активних кольорових піксельних елементів рідкокристалічних дисплеїв, у яких використано холестеричний рідкий кристал, модифікований нанорозмірними частинками. Основні результати та висновки роботи такі:

1. Встановлено закономірності зміни кроку надмолекулярної спіральної структури внаслідок модифікування НРЧ в залежності від

механізму індукування спіральної структури ХРК матриці. Встановлено зміну нерівноважного кроку надмолекулярної спіральної структури власних холестериків в бік зменшення та індукованих холестериків в бік збільшення внаслідок модифікування НРЧ (концентрацією від 0,2 до 0,63 ваг. %). Таку зміну можна пояснити зменшенням впорядкованості рідкокристалічного матеріалу через різний характер утворення надмолекулярної спіральної структури, а саме, для власних холестериків переважаючим фактором є безпосередня взаємодія сусідніх хіральных молекул, а для індукованих холестериків – послаблення естафетної передачі деформації поля директора ахіральними молекулами.

2. Встановлено, що механізм взаємодії газів з структурами на основі ХРК, модифікованими НРЧ відбувається у два етапи. На першому етапі внаслідок активних сорбційних властивостей НРЧ відбувається поглинання молекул газів та утворення стабільних координаційних зв'язків з поверхнею НРЧ і, як наслідок, зміна характеру взаємодії наночастинки з молекулами ХРК. Це приводить до зміни кроку надмолекулярної спіральної структури і, як наслідок, до зміни спектральних характеристик структури. Такий характер взаємодії спостерігався в системах на основі ХРК (CLC2103L, CLC2101L, EE1 та 3DA), модифікованих НРЧ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Зсув мінімуму довжини хвилі спектрального пропускання визначає величину концентрації реєстрованих газів, що покладено в основу створення електронних структур первинних перетворювачів оптичних сенсорів газу.

3. Виявлено зміну знака нелінійного показника заломлення та нелінійного коефіцієнта поглинання в золотих нанострижнях (діаметром 20 нм і завдовжки 40-60 нм) в ході  $z$ -сканування лазерним випромінюванням інтенсивністю  $1,13 \times 10^{-4}$  Вт/м<sup>2</sup>, що пов'язано з протіканням плазмонного резонансу в металевих НРЧ.

4. Встановлено, що інтеркалювання ХРК, модифікованим НРЧ, пористої матриці  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  супроводжується деформацією кроку спіралі та, як наслідок, зміщенням мінімуму пропускання ( $\Delta\lambda = 230\text{-}350$  нм) в короткохвильову область. Це пояснюється істотним впливом поверхні та капілярних сил на впорядкованість і деформацію спіральної структури холестеричного рідкого кристала. У випадку обмеженого об'єму відбувається зростання впорядкованості ХРК, що приводить до зміщення фазових переходів в область вищих температур. Отримані результати дають змогу отримати тверду оптично активну структуру, інтеркальовану холестеричним рідким кристалом, модифікованим нанорозмірною домішкою.

5. Виявлено селективне відбивання в полімерній плівці полістирену з низьким вмістом ХРК, модифікованого НРЧ (до 2 ваг. %), про що свідчить наявність у полімерному шарі локалізованих частинок з лінійними розмірами, які значно переважають довжину хвилі селективного відбивання, а саме, розмір розсіювальних частинок становить 0,5-6 мкм, причому частинок із розміром, близьким до 6 мкм, більше. Встановлення розміру розсіювальних частинок визначатиме умову виникнення селективного

відбивання, що необхідно для створення первинного перетворювача оптичного сенсора газу.

6. Розроблені електронні структури первинних перетворювачів оптичних сенсорів газу, що базуються на поєднанні пористих матеріалів (полістирен,  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), інтеркальованих ХПК (CLC2103L, CLC2101L, EE1 та 3DA), модифікованим НРЧ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (чутливість сенсора 1-5 нм/(мг/м<sup>3</sup>), діапазон вимірюваних концентрацій газу 0-150 мг/м<sup>3</sup>, час спрацьовування 7-25 мс, оптичний діапазон роботи 415-649 нм). Розроблено структуру багатоканального первинного перетворювача оптичного сенсора газів на основі ХПК матриці, модифікованої НРЧ різних типів, що відповідає різному типу газу, що реєструється, розділеної полімерними шарами.

7. Розроблено електронну структуру РЗЗ-лазера на основі ХПК, модифікованого НРЧ у вигляді золотих стрижнів (діаметром 20 нм і завдовжки 40-60 нм) (концентрацією від 11-21 ваг. %) (із перестроюванням за частотою 616,7 нм, 621,7 нм та 626,8 нм, порогом генерації 0,28 мкДж/ім. та 0,42 мкДж/ім.).

8. Розроблено електронну структуру активного кольорового піксельного елемента РК дисплея на основі РЗЗ-лазера на ХПК (KET90600, VL061), модифікованому НРЧ у вигляді золотих стрижнів (діаметром 20 нм і завдовжки 40-60 нм) із барвником (DCM, P 597) із накачуванням органічним світлодіодом (яскравістю 1000 кд/м<sup>2</sup>).

## ОСНОВНІ РОБОТИ ОПУБЛІКОВАНІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Вісьтак Марія Володимирівна. Модифікація холестеричних рідких кристалів активними нанорозмірними для елементів електронної техніки: монографія / М. В. Вісьтак, З. Ю. Готра, **О. Є. Сушинський**; за ред. д-ра техн. наук, проф. З.Ю. Готри. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2014. – 292 с. – ISBN 978-617-607-670-4.
2. Рідкокристалічна електроніка: монографія / З. Ю. Готра, Р. Я. Зелінський, З. М. Микитюк, В. М. Сорокін, **О. Є. Сушинський**, А. В. Фечан; за ред. д-ра техн. наук, проф. З.Ю. Готри. – Львів: Видавництво Априорі, 2010. – 531 с. – ISBN 978-966-2154-52-8.
3. Aksimentyeva O. Cholesteric liquid crystal doped nanosized magnetite as active medium of optical gas sensor / O. Aksimentyeva, Z. Mykytyuk, A. Fechan, B. Tsizh, **O. Sushynskiy** // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2014. – Vol. 589. – P. 83-89.
4. Hotra Z. Sensitive Element of Carbon Monoxide Sensor Based on Liquid Crystals Doped by Nanosized Fe / Z. Hotra, Z. Mykytyuk, **O. Sushynskiy**, O. Shymchyshyn, V. Petryshak // Annual Journal of Electronics. – 2012. – Vol. 6. – 2012. – P. 99-102.
5. Готра З. Ю. Оптоелектронний сенсор монооксиду вуглецю на основі холестеричного рідкого кристала, легованого магнетитом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  / З. Ю. Готра, М. В. Вісьтак, З. М. Микитюк, **О. Є. Сушинський**, Т. В.

- Пристай // Міжнародний науково-технічний журнал “Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології”. – 2013. – № 1 (25). – С. 94-100.
6. Hotra Z. Investigation the influence of carbon monoxide on the spectral characteristics of cholesteric liquid crystal-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanodopant system / Z. Hotra, Z. Mykytyuk, O. Sushynskyy, O. Shymchyshyn, O. Chaban, V. Petryshak // Proceedings of the XIth International Conference TCSET'2012. – Lviv-Slavske, Ukraine. – February 21–24, 2012. – P. 475-476.
  7. Вісьтак М. В. Виявлення токсичних концентрацій монооксиду вуглецю на організм людини із використанням нанорозмірних домішок магнетитів, легованих у рідкокристалічну матрицю / М. В. Вісьтак, **О. Є. Сушинський** // Експериментальна та клінічна фізіологія і біохімія. – 2014. – № 2 (66). – С. 38-43.
  8. Sushynskyy O. Investigations of the materials for carbon monoxide optoelectronic sensors / **O. Sushynskyy**, A. Rudyy, M. Chapran // Informatyka, Automatyka, Pomiarы w Gospodarce i Ochronie Środowiska. – 2012. – Vol. 1. – P. 18-20.
  9. Hotra Z. The field stabilization of optic-active medium of harmful substances sensors / Z. Hotra, Z. Mykytyuk, A. Fechan, **O. Sushynskyy**, O. Yasynovska // Elektronika: konstrukcje, technologie, zastosowania. – 2010. – No. 6 – P.162-163.
  10. Hotra Z. Nanocomposite on the basis of the silicon dioxide doped with cholesteric liquid crystals a material primary transducers of optical sensors / Z. Hotra, M. Vistak, Z. Mikityuk, A. Fechan, O. Sushynskyy // Proceedings of SPIE. – 2014. – Vol. 91027. – P. 91027F-1–91027F-6.
  11. Mykytyuk Z. Light scattering in confocal domains in induced-cholesteric liquid crystals. / Z. Mykytyuk, A. Fechan, **O. Sushynskyy**, M. Shymchyshyn, V. Levenets // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2008. – Vol. 496. – P. 230-238.
  12. Mykytyuk Z. The scattering characteristics of active substance of liquid crystal displays / Z. Mykytyuk, A. Fechan, **O. Sushynskyy**, M. Shymchyshyn, J. Bashtyk // Functional Materials. – 2008. – Vol. 15, No. 3. – P. 459-462.
  13. Микитюк З. М. Характеристики розсіювання індукованих холестериків з домішками наночастинок / З. М. Микитюк, А. В. Фечан, **О. Є. Сушинський**, О. Й. Ясиновська, В. І. Коцун // Міжнародний науково-технічний журнал “Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології”. – 2010. – № 2. – С. 127-133.
  14. Mykytyuk Z. The Current Phenomenon In The Indium-Tin Oxide-Alignment Layer-Liquid Crystal Structure / Z. Mykytyuk, A. Fechan, **O. Sushynskyy**, O. Yasynovska, V. Kotsun // Acta Physica Polonica. – 2010. – Vol. 117, No. 1. – P. 248-250.
  15. Hotra Z. Sensor systems with optical channel of information transferring / Z. Hotra, Z. Mykytyuk, **O. Sushynskyy**, O. Hotra, O. Yasynovska, P. Kisala

- // Przegląd Elektrotechniczny (Electrical Review). – 2010. – R. 86, NR 10.– P. 21-23.
16. Hotra Z. The Cholesteric-Nematic Transition in Thin Layers of Nematic-Cholesteric Mixtures / Z. Hotra, Z. Mykytyuk, O. Hotra, A. Fechan, **O. Sushynskiy**, O. Yasynovska, V. Kotsun // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2011. – Vol. 534. – P. 32 – 40.
  17. Hotra Z. New Method for the Threshold Voltages Determination of a Cholesteric-Nematic Transition / Z. Hotra, Z. Mykytyuk, A. Fechan, **O. Sushynskiy**, O. Yasynovska, V. Kotsun // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2011. – Vol. 535. – P. 225 – 232.
  18. Mykytyuk Z. The Optical Element Based on a Planar Waveguide with Liquid Crystal Core / Z. Mykytyuk, A. Fechan, **O. Sushynskiy**, V. Gural // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2007. – Vol. 467. – P. 203–209.
  19. Микитюк З. М. Рідкокристалічні матеріали з наночастинками як активне середовище дисплеїв / З. М. Микитюк, А. В. Фечан, **О. Є. Сушинський**, В. І. Коцун, А. В. Вараниця // Міжнародний Науково-Технічний Журнал “Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології”. – 2009. – № 2 (18). – С.135-140.
  20. Микитюк З. М. Зміна динамічних характеристик холестеричних рідких кристалів під впливом нанорозмірних домішок / З. М. Микитюк, А. В. Фечан, **О. Є. Сушинський**, О. Й. Шимчишин, В. І. Коцун // Міжнародний науково-технічний журнал “Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології”. – 2012. – №1 (24). – С.70-76.
  21. Микитюк З. М. Індуковані холестерики, параметри та характеристики / З. М. Микитюк, А. В. Фечан, **О. Є. Сушинський**, В. В. Гураль, В. С. Дмитрах // Вісник Національного університету “Львівська політехніка”, “Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки”, Львів. – 2006. – № 569. – С. 116-119.
  22. Микитюк З. М. Вплив металічних наночастинок Ag на електрооптичні властивості рідкокристалічних матеріалів / З.М. Микитюк, А.В. Фечан, **О. Є. Сушинський**, О. Й. Ясиновська, В. В. Левенець, О. С. Заїченко, О. М. Шевчук // Вісник НУ “Львівська політехніка”, Електроніка. – 2010. – № 681. – С. 139-143.
  23. Микитюк З. М. Температурний сенсор на основі селективного відбивання в рідких кристалах / З. М. Микитюк, А. В. Фечан, **О. Є. Сушинський**, Г. І. Барило, О. В. Бойко, Х. Б. Іванюк, П. М. Турик // Міжнародний науково-технічний журнал “Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології”. – 2012. – № 2 (24). – С.147-153.
  24. Hotra Z. Application possibilities of nanoparticles for modification of parameters of liquid crystal materials / Z. Hotra, Z. Mykytyuk, A. Fechan, **O. Sushynskiy**, O. Yasynovska, V. Kotsun, V. Levenets, W. Kalita, G. Blad // Elektronika: konstrukcje, technologie, zastosowania. – 2010. – No. 8. – P.125-128.
  25. Готра О. З. Полімер-диспергований рідкокристалічний матеріал як активне середовище первинного перетворювача оптичного сенсора / О.



- З. Готра, А.В. Фечан, **О. Є. Сушинський**, Г. І. Барило, О. В. Бойко, М. В. Вісьтак, О. В. Чабан, Т. В. Пристай // Міжнародний науково-технічний журнал “Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології”. – 2013. – № 2.(26) – С.131-135.
26. Микитюк З. М. Формування профілю показника заломлення у шарі рідкокристалічного матеріалу / З. М. Микитюк, **О. Є. Сушинський**, В. С. Петришак, О. В. Чабан // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2011. – Том 1, випуск 2. Фізика. Електроніка – С.63-66.
27. Пат. 51231, Україна, МПК(2009) G02F 1/00. Спосіб виготовлення первинного реєстратора шкідливих речовин / Готра З. Ю., Микитюк З. М., Фечан А. В., **Сушинський О. Є.**, Ясиновська О. Й.: заявник Національний університет “Львівська політехніка”. – № 7798/1: заяв. 28.12.2009., опубл. 12.07.2010, Бюл. № 13.
28. Пат. 68637, Україна, МПК(2011) G02F 1/13 Спосіб виготовлення лазера на основі холестеричного рідкого кристала / Готра З. Ю., Микитюк З. М., Фечан А. В., **Сушинський О. Є.**, Ясиновська О. Й., Вараниця А. В.: заявник Національний університет “Львівська політехніка”. – № 8778/1: заяв. 14.06.2011, опубл. 10.04.2012, Бюл. № 7.
29. Пат. 51230, Україна, МПК(2009) G02F 1/13 Спосіб виготовлення оптоелектронного планарного рідкокристалічного багатоканального світловоду / Готра З. Ю., Микитюк З. М., Фечан А. В., **Сушинський О. Є.**, Шимчишин М. О., Вараниця А. В.: заявник Національний університет “Львівська політехніка”. – № 4572/1: заяв. 28.12.2009, опубл. 12.07.2010, Бюл. № 13.
30. Пат. 41105, Україна, МПК(2008) G02F 1/13 Спосіб виготовлення рідкокристалічного пристрою / Готра З. Ю., Микитюк З. М., Фечан А. В., **Сушинський О. Є.**, Шимчишин М. О.: заявник Національний університет “Львівська політехніка”. – № 3579/1: заяв. 28.10.2008, опубл. 15.09.2009, Бюл. № 9.
31. Mykytiuk Z., Prime transducer of harmful gases of curriculum of food products / Z. Mykytiuk, V. Cherpak, **O. Sushynskiy**, I. Glushyk, M. Chohan, V. Dmytrah // Proc. IXth international conference Modern Problem of radio engineering, telecommunications and computer science. – 2006. – P. 687-689.
32. Mykytjuk Z., The optical element based on planar waveguide with liquid crystal core / Z. Mykytjuk, A. Fechan, **O. Sushynskiy**, D. Volynjuk // Abstract of 6th International Conference on “Electronic Processes in Organic Materials” ICEPOM. – Gurzuf, Crimea (Ukraine). – 2006. – P. 79.
33. Mykytiuk Z., Cholesteric Liquid Crystals in Distributed Feedback Lasers / Z. Mykytyuk, A. Fechan, **O. Sushynskiy**, O. Yasynovska // Proceedings of the IXth International Conference CADSM 2007, Lviv - Polyana, Ukraine. – 2007. – P.104.
34. Mykytiuk Z., The scattering characteristics of active substance of liquid crystal displays / Z. Mykytyuk, **O. Sushynskiy**, M. Shymchyshyn, J.

- Bashtyk // International Conference “Crystal materials’ 2007” (ICCM’2007), Kharkov, Ukraine. September 17-20, 2007. – P. 168.
35. **Sushynskiy O.**, Foton band gap in segnetoelectrical liquid crystals / O. Sushynskiy, O. Yasynovska, A. Varanytsia // SECON 2007 VIII International electronic and telecommunications conference of students and young scientists workers. – 2007. – P. 50.
  36. Микитюк З.М. Характеристики розсіювання активною речовиною рідкокристалічних дисплеїв / З. М. Микитюк, **Сушинський О. Є.**, М.О. Шимчишин // Ювілейна десята відкрита науково-технічна конференція професорського-викладацького складу ІТРЕ з проблем електроніки. 2007. – С.54.
  37. Mykytiuk Z., Light scattering in confocal domains in induced-cholesteric liquid crystals. Z. Mykytiuk, A. Fechan, **O. Sushynskiy**, M. Shymchyshyn, V. Levenets, Abstract of the International Conference, ICEPOM-2008, May 26-30, Lviv (Ukraine), – P. 68.
  38. Микитюк З. Модифікація параметрів активних середовищ відбиваючих дисплеїв введенням нанорозмірних домішок. / З. Микитюк, А.Фечан, О. Ясиновська, **О. Сушинський**, В. Коцун // Матеріали III Міжнародної конференції “Комп’ютерні науки та інженерія 2009” (CSE-2009), 14-16 травня 2009, Львів, Україна, С. 317-318.
  39. Mykytiuk Z., The current phenomena in the indium-tin oxide-orientate layer-liquid crystal structure / Z. Mykytiuk, A. Fechan, **O. Sushynskiy**, O. Yasynovska, V. Kotsun // The International scientific workshop “Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application” (OMEE-2009), June 22-26, Lviv, Ukraine.–2009.– P. 194.
  40. Микитюк З., Вплив металічних наночастинок Ag на електрооптичні властивості рідкокристалічних матеріалів / З.М. Микитюк, **О. Сушинський**, О.Й. Ясиновська, В.В. Левенець // Тези тринадцятої відкритої науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу ІТРЕ з проблем електроніки, Львів, Україна. – 2010. – С. 40.
  41. Микитюк З., Система рідкий кристал–флуоресцентний барвник як активне середовище РЗЗ-лазерів / З.М. Микитюк, А.В. Фечан, **О. Сушинський**, С.В. Хом’як, А.М. Рудий // Тези тринадцятої відкритої науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу ІТРЕ з проблем електроніки, Львів, Україна. – 2010. – С. 41.
  42. Mykytiuk Z., The optoelectronic device for the control availability of vapor of harmful substances / Z. Mykytiuk, A. Fechan, **O. Sushynskiy**, O. Yasynovska // Proceedings of the Xth International Conference TCSET’2010 Dedicated to the 165th Anniversary of Lviv Politechnic National University, February 23-27. – Lviv-Slavske, Ukraine. – 2010. – P. 332.
  43. Mykytiuk Z.M., The method of view angle increasing of TFT mobile displays / Mykytiuk Z.M., Fechan A.V., Levenets V.V. // 15th International Workshop On Inorganic And Organic Electroluminescence & 2010 International Conference On The Science And Technology Of Emissive

Displays And Lighting & XVIII Advanced Display Technologies International Symposium, September 27 – October 1, 2010, St. Petersburg, Russia.

44. Микитюк З.М., Розробка матеріалів активного середовища лазерів на основі рідкого кристала з домішкою барвника та накачкою ультрафіолетом / З.М.Микитюк, **О. Є. Сушинський**, О.Й. Ясиновська, А.В. Вараниця // Матеріали Всеукраїнської науково-технічної конференції з міжнародною участю. – Дрогобич: Редакційно-видавничий відділ Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка, 2011. – С.32-33.
45. Mykytyuk Z., The design of active lasing medium for dye-doped liquid crystal lasers with ultraviolet pumping / Z. Mykytyuk, A. Fechan, **О. Sushynskyi**, О. Yasynovska, A.Varanytsia // The XXXI International Display Research Conference «Eurodisplay 2011», 19-22 September, 2011 Palais Des Congrès, Arcachon – France. – P.50-51.
46. Mykytyuk Z., Modification of liquid crystals dynamic characteristics under the influence of nanoscale dopants / Z.Mykytyuk, A.Fechan, **О. Sushynskyi**, О. Yasynovska, V.Kotsun // Tenth International Conference on Materials Chemistry (MC10), 4-7 July 2011. – Manchester, UK. – P.136.
47. Ilnytskyi Ja., Sensor Network Based on Gas Smart Sensors for Environmental Monitoring / Ja. Ilnytskyi, A. Fechan, **О. Sushynskyi**, О. Tomashevskyy, V. Kotsun, A. Varanytsia, О. Adamchuk // Proceedings of the XIth International Conference TCSET'2012. – Lviv-Slavske, Ukraine. – February 21–24, 2012. – P.514-515.
48. Hotra Z., Investigation the Influence of Carbon Monoxide on the Spectral Characteristics of Cholesteric Liquid Crystal-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Nanodopant System Z. Hotra, Z. Mykytyuk, **О. Sushynskyi**, О. Shymchyshyn, О. Chaban, V. Petryshak // Proceedings of the XIth International Conference TCSET'2012. – Lviv-Slavske, Ukraine. – February 21–24, 2012. – P. 475-476.
49. Aksimentyeva O. Cholesteric liquid crystal doped by nanosize magnetite as an active medium of optical gas sensor Electronic processes in organic materials / O. Aksimentyeva, Z. Mykytyuk, A. Fechan, **О. Sushynskyi**, В. Tsizh // 9-th International Conference, May 20-24, 2013, Lviv, Ukraine, – P.50.
50. Микитюк З. М., Оптичні характеристики структур на основі полімерної плівки з холестеричним рідким кристалом. / З. М. Микитюк, **О. Є. Сушинський**, Т. В. Пристай, А. З. Гнат // Тези тринадцятої відкритої науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу ІТРЕ з проблем електроніки, Львів, Україна. – 2013. – С. 27.
51. Mykytyuk Z., Liquid crystal implanted into polymer matrix as a primary transducer of optoelectronic sensor / Z. Mykytyuk, A. Fechan, **О. Sushynskyi**, Т. Prystay // 2013 2nd International Symposium on Quantum, Nano and Micro Technologies (ISQNM 2013), December 1-2, 2013, Singapor. – P. 135.

52. Hotra Z., Conoscopic method of investigation of planar liquid crystal structure // Z. Hotra, W. Wójcik, Z. Mykytyuk, A. Fechan, **O. Sushynskiy**, O. Chaban // CADSM 2013, 19-23 February, 2013, Polyana-Svalyava (Zakarpattia), UKRAINE. – P.54.
53. Z. Hotra Z., Nanocomposites based on mesoporous aluminum oxide with cholesteric liquid crystal / Z. Hotra, Z. Mykytyuk M. Vistak, A. Andrushchak, **O. Sushynskiy**, T. Prystay // 25th International Liquid Crystal Conference, 29 June - 4 July 2014, Dublin, Ireland. – P. 276.

## АНОТАЦІЯ

**Сушинський О.Є. Розроблення елементів електронної техніки на основі модифікованих активними нанорозмірними домішками холестеричних рідких кристалів. – На правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.27.01 – Твердотільна електроніка – Національний університет “Львівська політехніка”, Міністерство освіти та науки України, Львів 2015.

Дисертація присвячена проблемі розроблення елементів електронної техніки на основі модифікованих активними нанорозмірними домішками холестеричних рідких кристалів. У роботі проведено дослідження спектральних, нелінійних та електрооптичних властивостей як власних, так і індукованих холестеричних рідких кристалів, модифікованих нанорозмірними частинками. Встановлено закономірності в зміні кроку надмолекулярної спіральної структури внаслідок модифікування НРЧ в залежності від механізму індукування спіральної структури ХРК матриці. Проведено дослідження процесу інтеркаляції нанокompatитів на основі ХРК, модифікованих НРЧ, в пористі матеріали, а саме, полістирен, оксиди алюмінію та кремнію. Виявлено закономірності впливу молекул газів на зміну спектральних характеристик синтезованих нанокompatитів. Виявлено двоетапний процес зміни спектра оптичного пропускання в нанокompatитах на основі ХРК, модифікованого НРЧ. Проведено дослідження нелінійного явища в золотих нанострижнях з використанням z-методики та низькоінтенсивного лазерного випромінювання He-Ne лазера.

Розроблено ряд структур елементів електронної техніки. Створено структури первинних перетворювачів оптичних сенсорів газу, в основу роботи яких покладено зміну кроку надмолекулярної спіральної структури під дією молекул газу на активні нанорозмірні частинки. Отримано нові твердотільні структури первинних перетворювачів для сенсорів газу методом інтеркаляції молекул ХРК, модифікованого НРЧ, в пористі матеріали (полістирен, оксид алюмінію та кремнію). Розроблено структури активних елементів РЗЗ-лазерів на ХРК, модифікованих НРЧ, що дало змогу збільшити спектральну густину фотонних станів у цих структурах та зменшити поріг і досягнути перестроювання довжини хвилі лазерної генерації. Запропоновано

структуру активного кольорового піксельного елемента рідкокристалічного дисплея з накачуванням органічним світлодіодом.

**Ключові слова:** холестеричний рідкий кристал, нанорозмірна домішка, спектральні дослідження, оптичні сенсори газу, РЗЗ-лазери.

## АННОТАЦІЯ

**Сушинский О.Е. Разработка элементов электронной техники на основе модифицированных активными наноразмерными добавками холестерических жидких кристаллов. – На правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.27.01 - Твердотельная электроника - Национальный университет "Львівська політехніка", Министерство образования и науки Украины, Львов 2015.

Диссертация посвящена проблеме разработки элементов электронной техники на основе модифицированных активными наноразмерными примесями холестерических жидких кристаллов. В работе исследованы спектральные, нелинейные и электрооптические свойства как собственных, так и индуцированных холестерических жидких кристаллов, модифицированных наноразмерными частицами. Установлены закономерности в изменении шага надмолекулярной спиральной структуры при модифицировании НРЧ в зависимости от механизма индуцирования спиральной структуры ХРК матрицы. Проведено исследование процесса интеркаляции нанокompозитов на основе ХРК, модифицированных НРЧ, в пористые материалы, в частности полистирен, оксиды алюминия и кремния. Установлены закономерности влияния молекул газов на изменение спектральных характеристик синтезированных нанокompозитов. Обнаружен двухэтапный процесс изменения спектра оптического пропускания в нанокompозитах на основе ХРК, модифицированного НРЧ. Проведено исследование нелинейного явления в золотых наностержнях с использованием z-методики и низкоинтенсивного лазерного излучения He-Ne лазера.

Разработан ряд структур элементов электронной техники. Созданы структуры первичных преобразователей для оптических сенсоров газа, в основе работы которых лежит изменение шага надмолекулярной спиральной структуры под воздействием молекул газа на активные наноразмерные частицы. Разработан метод интеркаляции молекул ХРК, модифицированного НРЧ, в пористые структуры полистирена, оксида алюминия и кремния, что позволило получить твердотельные структуры первичных преобразователей сенсоров газа. Разработаны структуры активных элементов РОС-лазеров на ХРК, модифицированных НРЧ, что позволило увеличить спектральную плотность фотонных состояний в этих структурах, уменьшить порог и обеспечить перестройку длины волны лазерной генерации. Предложена структура активного цветного пиксельного элемента жидкокристаллического дисплея с накачкой органическим светодиодом.

**Ключевые слова:** холестерический жидкий кристалл, наноразмерные примеси, спектральные исследования, оптические сенсоры газа, РОС-лазеры.

## ABSTRACT

**Sushynskyi O.Ye. Development of items of electronic equipment based on modified active nanoscale impurity cholesteric liquid crystals. – Manuscript.**

Dissertation for the degree of Doctor of technical sciences, specialty 05.27.01 - Solid State Electronics - Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine Lviv 2015.

Thesis is devoted to the development of electronic technology elements based on modified active nanoscale additives cholesteric liquid crystals. The paper studies spetskrylnyh, nonlinear and electro-optical properties as their own and induced cholesteric liquid crystals modified nanoscale particles. Patterns in changing step supramolecular helical structure in modifying NRCH depending on the mechanism of induction of CLC helix structure matrix. A study of intercalation nanocomposites based on CLC modified NRCH in porous materials, such as polisteren, alumina and silica. The discovered patterns vpyvu gas molecules to change the spectral characteristics of the synthesized nanocomposites. Discovered two-stage process of change in the optical transmission spectrum of nanocomposites based on CLC modified NRCH. A study of nonlinear phenomena in gold nanorods using z-techniques and low-intensity laser He-Ne laser.

A number of items of electronic equipment structures. The structure of primary converters optical sensor gas. The work was entrusted pitch change supramolecular helical structure under the action of gas molecules on active nanoscale particles. Received by intercalation of molecules CLC modified NRCH in porous polisterenu of structures, aluminum oxide and silicon solid state of structures allowed us to obtain primary converters gas sensors. The structure of active elements DFB lasers at CLC modified NRCH, which increased the spectral density of photonic states in these structures and reduce the threshold and achieve tuning wavelength lasing. The structure of the active element pixel color LCD display with organic light emitting diode pumped.

**Keywords:** cholesteric liquid crystal, impurity nanoscale spectral studies, optical sensors gas-DFB lasers.

Підписано до друку 17.04.2015 р.  
Формат 60×90 1/16. Папір офсетний.  
Друк на різнографі. Умовн. друк. арк. 2,2. Обл.-видав. арк. 1,7  
Тираж 100 прим.  
Надруковано у видавництві  
Національного університету “Львівська політехніка”