



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ОПТИЧЕСКИ МАТЕРИАЛИ И ТЕХНОЛОГИИ
„АКАД. ЙОРДАН МАЛИНОВСКИ“

Анна Димитрова Лалова

**Многослойни структури от халкогенидни
стъкла от системата As-S-Ge и
полиметилметакрилат**

АВТОРЕФЕРАТ

**На дисертационен труд, представен за
присъждане на образователна и научна степен „Доктор“**

**по научно направление 4.1. Физически науки
Специалност „Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя“**

Научен ръководител доц. д-р Росен Тодоров

София, 2016 г.

Дисертацията се състои от увод и актуалност на тематиката, цели и задачи, 7 глави, основни изводи, приноси и литература. Изложението съдържа 129 страници, 69 фигури, 12 таблици и 167 цитирани източника. Част от резултатите са публикувани в 8 научни статии и са представени на 9 научни конференции.

Представеният дисертационен труд е обсъден от разширен състав на Колоквиума на Института по оптически материали и технологии „Акад. Й. Малиновски” БАН на заседание от2016г. и е допуснат до публична защита.

Публичната защита на дисертацията ще се проведе на заседание на Научното жури на2016г. от часа в Библиотеката на Института по оптически материали и технологии „Акад. Й. Малиновски” БАН, ул.”Акад.Г.Бончев”, бл.109.

Материалите по защитата са на разположение на интересувашите се в канцеларията на Института по оптически материали и технологии „Акад. Й. Малиновски” БАН, ул.”Акад.Г.Бончев”, бл.109.

Увод и актуалност на тематиката

Халкогенидните стъкла от системата As-S-Ge имат голямата област на стъклообразуване и висока оптична нелинейност [1-2]. По-доброто познаване на оптичните константи (n , k) и дебелината на тънките халкогенидни филми спомага за разбирането на механизма на оптичните процеси и практическото им приложение. Възможността за вариране на показателя им на пречупване в широки граници чрез промяна на състава и условията на отлагане ги прави перспективни за изработването на халкогенидни фотонни кристали и Браг отражатели.

Наноструктурирането на такива покрития и отлагането им с колонна структура е един от начините за създаване на нанопорьозни материали. Те притежават уникални физични свойства, дължащи се на голямото съотношение повърхност-обем и ефекти на квантова локализация [3-4]. Прогрес в синтеза, характеризирането и моделирането на такива материали би дал възможност за технологични иновации в различни области на приложение от микроелектрониката до оптоелектрониката и биосензорите [5].

Фотонните кристали и оптичните елементи, базирани на тях, се използват в различни оптични устройства като отражатели, филтри и вълноводи [6]. Фотонната забранена зона е много чувствителна към малки промени в показателя на пречупване и дебелината на материалите, дефиниращи фотонния кристал. Тези структури са чувствителни към различни стимули като разтворители, пари, температура, рН [7], биомолекули [8] и механична сила [9].

В голяма част от случаите при подбор на материали е трудно намирането на такъв с подходящ показател на пречупване, отговарящ на изискванията за оптичен контраст, термични и механични свойства [10]. Затова установяването на условия за контрол на порьозността и оптичните свойства на тънките слоеве ще разшири възможностите за извършване на този избор. Освен това, порьозността дава на тънките филми потенциал за приемане на външни вещества в междинното пространство, като функционални групи или аналити, пренесени от газова или течна фаза.

Ето защо, в настоящия дисертационен труд се отделя значително внимание на изучаването на влиянието на състава, дебелината и условията на отлагане върху оптичните свойства и възможността за контрол на порьозността на халкогенидните стъклата от системата As-S-Ge. Работата представя изследване на възможността за изработване на 1D фотонни кристали от наноструктурирани филми от халкогенидни стъкла от системата As-S-Ge и органичния полимер полиметилметакрилат (Poly (methyl methacrylate))-PMMA за работа във видимата спектрална област като структури с потенциално сензорно приложение.

Цел и задачи

Поставената цел на дисертацията е:

Получаване и изследване на многослойни структури от халкогенидни стъкла и poly (methyl methacrylate) за приложение като отражателни покрития във видимия спектрален диапазон.

За постигането на тази цел беше необходимо решаването на следните задачи:

- Изследване влиянието на условията на получаване върху оптичните свойства тънки филми от РММА и халкогенидни стъкла от системата As-S-Ge с оглед избор на подходящи материали за отлагане на многослойни четвъртвълнови покрития с висок коефициент на отражение ($R > 97 \%$). Определяне влиянието на поръзността върху оптичните свойства на слоевете
- Изследване възможността за увеличаване на поръзността на тънки халкогенидни слоеве с оптимален състав за четвъртвълнови покрития, чрез контролиране на условията на отлагане.
- Проектиране на многослоен стек с зона на високо отражение във видимата спектрална област.
- Изследване вида на поръзността в получените покрития и повишаване на чувствителността им с оглед приложението им като детектори за пари на различни вещества.

Глава 1. Наноструктурирани тънки филми (като градивен елемент на 1D фотонни кристали)

Свойствата на тънките филми зависят от техния състав, кристална структура и морфология. При определени условия на израстване е възможно отлагането на тънки филми с колонна морфология, която може да бъде оформена или проектирана да притежава уникални характеристики. Това е и една често използвана техника за създаване на поръзни наноструктурирани покрития.

Наличните в слоевете пори могат да се дефинират като ограничено пространство, вградено в твърдата матрица на покритието. Те имат различни форми и размери. Освен това могат да бъдат както затворени, така и отворени (т.е. свързани). Познаването, проектирането и манипулирането им играят важна роля в новите технологии.

Глава 2. Фотонни кристали

Фотонните кристали могат да бъдат дефинирани като структури, при които диелектричната проницаемост (или показател на пречупване) има периодична вариация в едно, две или всички три ортогонални направления. 1D фотонните кристали или многослойни структури [11-12] се състоят от редуващи се слоеве от материали с различен показател на пречупване.

За изготвяне на многослойна структура с центрирана фотонна забранена зона във видимата област, трябва да се вземат предвид някои особености при избора на подходящи материали за работа. Ширината на оптичната забранената зона на слоевете да бъде достатъчно голяма, да притежават минимален коефициент на поглъщане и оптичният контраст да бъде $\Delta n > 0.8$ (виж 2.4.1).

За материал с нисък показател на пречупване за изграждането на фотонен кристал сме се спрели на Poly (methyl methacrylate) (PMMA). Той е прозрачен термопластичен полимер, често се използва като алтернативен вариант на стъклото. Благодарение на възможността да се отлагат еднородни слоеве, прозрачност за видимия диапазон на спектъра и подходяща температура на скъклообразуване, PMMA се използва в много оптико-електронни приложения. Също така PMMA е евтин, безвреден и широко използван.

За материал с висок показател на пречупване сме използвали халкогенидните стъкла и тънките филми от системата As-Ge-S. Възможността за вариране на показателя им на пречупване в широк диапазон (2.2 – 2.5) чрез промяна на състава, ги прави перспективен материал за изготвяне на фотонни кристали и Брагови решетки. Ширината на забранената им зона е в интервала 2.4-2.7 eV.

Намирането на условия за получаване на тънки слоеве от As-S-Ge системата с колонна структура ще открие възможност за постигането на контрол на тяхната

поръзност. Това ще ги направи подходящи за изготвяне на многослойни покрития и Брагови отражатели за видимата спектрална област, които са основен елемент за оптична детекция.

Глава 3. Експериментални методи за отлагане и охарактеризиране на тънки филми

Свойствата на тънките слоеве силно зависят от условията на отлагане – скорост, вид и температура на подложката, ъгъл на падане на парите при термично изпарение или скорост на завъртане на подложката, за центрофужно отложените слоеве. Тези параметри определят размера на зърната, изграждащи тънкослойните покрития, което влияе на плътността на филмите и респективно на оптичните им свойства и техните изменения при въздействие с външни лъчения и съединения, намиращи се в околната среда.

Обект на изследване в настоящия дисертационен труд бяха тънкослойни покрития, чиято дебелина беше в интервала 20-1000 nm. Приложението и точността на различните методи зависи от оптичните константи на тънките слоеве и дебелината им [13-14]. Това налага използването на няколко спектрофотометрични метода за определяне на оптични им параметри.

3.1 Тънки филми от халкогенидни стъкла

Изследваните в дисертацията халкогенидни тънки филми от системата As-S(Se)-Ge бяха отложени при стайна температура по метода на термичното изпарение във висок вакуум от порядъка на 10^{-3} Pa върху подложки от оптично стъкло ВК-7. Стрит материал от масивен образец с желания състав беше изпаряван от молибденова или танталова ладия. Използваните подложки бяха позиционирани върху въртяща се калота, осигуряваща планетарното им движение, за изготвяне на слоеве с равномерна дебелина или върху статичен държач (фигура 3.4) с възможност за изпарение при различни ъгли на подложките спрямо източника на пари в един вакуумен цикъл, за изготвяне на образци с колонна структура.

В процеса на изпарение дебелината на отложените слоеве и скоростта на отлагане на веществото върху подложките беше контролирана чрез отчитане изменението на собствената честота на трептене на кварцов кристал (кварцов мониторинг) МІКІ – Унгария), в резултат от промяната на количеството на отложеното вещество върху повърхността му. В дисертационния труд скоростите на отлагане на слоевете бяха варирани в интервала 0.05-10 nm/s, като тези при които беше установено наличие на колонна структура са в интервала 0.05 – 0.5 nm/s.

3.1.4 Спектрофотометрични методи за определяне на оптичните константи дебелината

За определяне на оптичните константи n и k и дебелината d на тънките слоеве бяха приложени спектрофотометрични методи. Бяха измерени спектрите на коефициентите на пропускане T и отражение R чрез UV-Vis-NIR спектрофотометър Cary 05E (Австралия) в спектралния диапазон 400-2000 nm с точност 0.1 и 0.2 %, съответно. В зависимост от броя на използваните величини, бяха приложени единични [15] и двойни [14] спектрофотометрични методи за определяне на дебелината и оптичните константи на слоевете.

3.2 Тънки филми от poly(methyl methacrylate)

3.2.1 Методи за нанасяне

Тънките филми от PMMA (Poly (methyl methacrylate)) бяха отложени по метода на центрофужното отлагане или “*spin coating*” от разтвор на полимера в дихлоретан (Aldrich). Използваните подложки бяха Si при единичните слоеве или оптично стъкло BK-7 с предварително отложен халкогениден слой за многослойните покрития. Скоростта на завъртане на центрофуга беше 2500 rpm за 30 секунди. За отстраняване на остатъчното количество разтворител, пробите са загрявани за 30 минути на 60 градуса [16]. Дебелините на слоевете са в диапазона 40-140 nm

3.2.2 Методи за определяне на оптичните константи и дебелината на тънки центрофужно отложени полимерни слоеве

Показателят на пречупване n , коефициентът на поглъщане k и дебелината d на центрофужно отложените PMMA филми върху силициева подложка бяха пресметнати чрез нелинеен алгоритъм за минимизиране на разликата между измерените и изчислените стойности на коефициента на отражение R [17]. За описание на показателя на пречупване е приложено уравнението на Sellmeier:

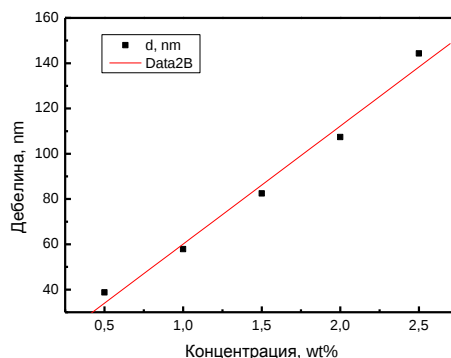
$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{A_1 \lambda^2}{\lambda^2 - A_2^2} \quad (3.1)$$

където A_1 и A_2 са коефициентите на Sellmeier. Дисперсията на коефициента на поглъщане беше описана чрез следната експоненциална зависимост:

$$k = B_1 \exp(B_2/\lambda) \quad (3.2)$$

където B_1 и B_2 са дисперсионни коефициенти.

На фигура 3.1 е представена зависимостта на дебелината на слоя от концентрацията на разтвора. Вижда се, че дебелината нараства линейно с увеличаване на концентрацията. Тази зависимост беше използвана по-нататък за определяне на точните концентрации за получаване на слоеве с желаната дебелина.



Фиг.3.1 Зависимост на дебелината на слоя от концентрацията на разтвора, използван за отлагането му [A.3]

Глава 4. Изследване на оптичните свойства на отложените слоеве

4.1 Халкогенидни стъкла

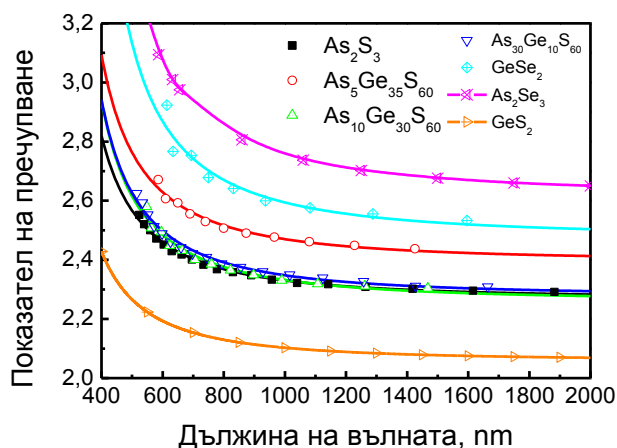
За да се получат покрития, които имат колонна структура, от съществено значение е енергията на частиците, достигащи до подложката. Тя трябва да бъде такава, при която да се образуват зародиши с подходящ размер, действащи като засенчващи центрове. Поради наличието на разстояния между колоните, нараства поръзността и респективно намалява плътността и стойността на показателя на пречупване на покритията [18].

4.1.1 Оптични свойства

За изграждането на фотонни кристали е необходимо тънките покрития да бъдат с дебелини, отговарящи на модифицираното Брагово условие $m\lambda = 2n_{eff}d$. Познаването на оптичните константи на съставните слоеве беше необходимо за моделирането и конструирането на тези покрития. Познаването на стойността на показателя на пречупване на тънките слоеве дава възможност за пресмятане на необходимата дебелина за получаване на фотонна забранена зона при определена дължина на вълната.

За целите на задачата бяха избрани основните стъклообразуватели от бинарните халкогенидни системи и тройната система As-S-Ge. Обект на настоящото изследване са вакуумно отложени слоеве, получени при ротационно въртяща се калота със следните състави: As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 и $GeSe_2$, $As_5Ge_{35}S_{60}$, $As_{10}Ge_{30}S_{60}$, $As_{20}Ge_{20}S_{60}$, $As_{30}Ge_{10}S_{60}$ с дебелина от порядъка на $1\mu m$.

От спектрите на коефициента на пропускане бяха пресметнати показателят на пречупване и точната дебелината по конвенционалния модел на Swanepoel [19-20]. Получените резултати за дисперсията на n за изследваните състави е представена на фигура 4.1.



Фиг.4.1. Дисперсия на показателя на пречупване на тънки вакуумно отложени халкогенидни филми с различен състав

От фигура 4.1 се вижда, че показателят на пречупване силно зависи от състава на тънкия халкогениден филм. При селенидите се наблюдава по-висока стойност на показателя на пречупване от този при сулфидите.

Спектрите на коефициентите на отражение R и пропускане T бяха използвани също за изчисляване на линейния показател на поглъщане α и оптичната забранена зона E_g .

Резултатите за изследваните слоеве са обобщени в таблица 4.1, където са представени стойностите за дебелината d , показателя на пречупване n за дължина на вълната 550 nm и 1550 nm, ширината на забранената зона E_g и параметъра B .

Таблица 4.1. Обобщени данни за дебелината, показателя на пречупване, n , ширината на забранената зона, E_g , и параметъра B за тънки вакуумно отложени халкогенидни филми с различен състав.

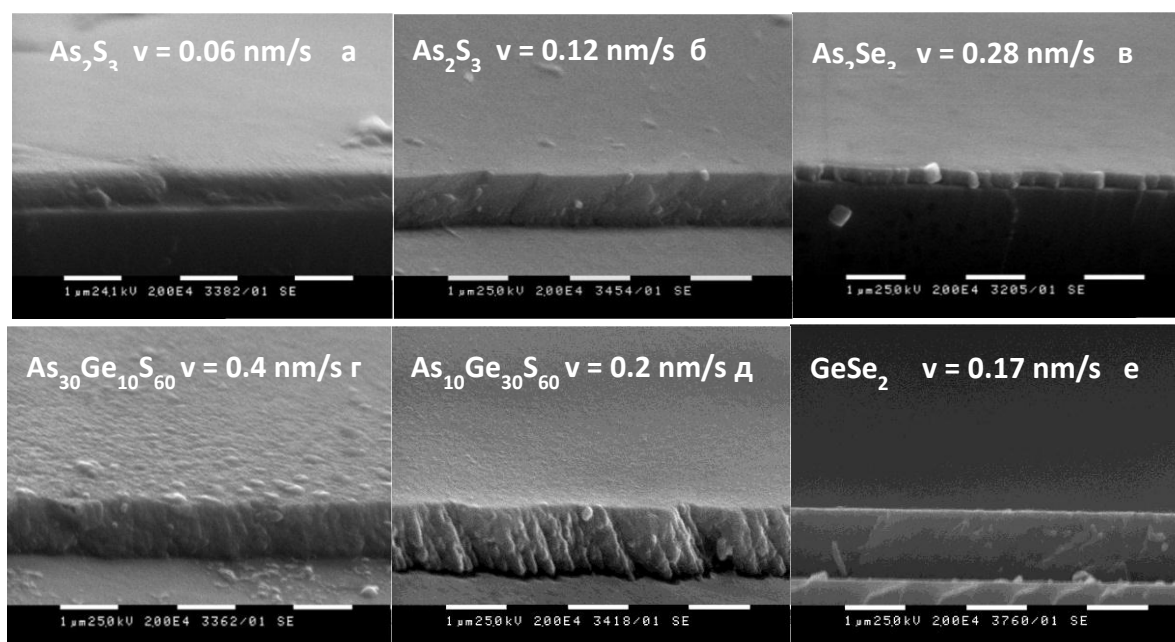
Състав	$d, \mu\text{m}$	n (за $\lambda = 550 \text{ nm}$)	n (за $\lambda = 1550 \text{ nm}$)	$E_g[\text{eV}]$	$B[\text{cm}^{-1/2}.\text{eV}^{-1/2}]$
GeSe ₂	0.63	2.97	2.52	1.86	706
As ₂ S ₃	1.059	2.50	2.29	2.35	770
As ₅ Ge ₃₅ S ₆₀	0.88	2.68	2.42	2.05	501
As ₁₀ Ge ₃₀ S ₆₀	0.87	2.54	2.28	2.15	591
As ₃₀ Ge ₁₀ S ₆₀	1.08	2.55	2.31	2.32	745

На базата на описаните изисквания в литературния обзор (виж глава 2) и спрямо направените изследвания на оптичните свойства на халкогенидните тънки филми, може да се заключи, че за изготвяне на четвърт вълнов стек с ивица на високо отражение във видимата област най-подходящите състави са As₂S₃ и As₃₀Ge₁₀S₆₀. При тях ширината на забранената зона е $E_g \geq 2.3$, също така $n \geq 2.29$. Докато за работа в инфрачервената област по-походящи са селенидите.

4.1.2 Условия за отлагане на тънки халкогенидни слоеве с колонна структура

За установяване условията, при които се наблюдава колонна структура в слоевете от системата As-Ge-S(Se), при термично вакуумно отлагане на тънки халкогенидни филми, подложките бях позиционирани статично и под ъгъл спрямо източника на пари, а скоростите на отлагане бяха вариращи в интервала 0.05 – 10 nm/s.

След отлагането покритията бяха изследвани със сканиращ електронен микроскоп за наличие на колони, като беше направен разрез (cross-section) по посока на източника на пари (посоката на израстване на колоните) и беше сканиран профилът на слоя. Резултатите от изследването на профила на покритията от различен състав и отложени при различни скорости, са представени на фигура 4.2.



Фиг.4.2. СЕМ микрографии на срез на отложени под ъгъл тънки халкогенидни филми с различен състав и отложени с различни скорости

От фиг.4.2. се вижда, че колонна структура се наблюдава при отлагане със скорости в определен диапазон. От представените СЕМ изображения на ръба на отложените филми показват, че е постигнато наличие на колонна структура при тънки слоеве от системата As-Ge-S когато те бяха отложени със скорости в диапазона 0.1-0.4 nm/s. В таблица 4.2 са обобщени резултатите за скоростите, при които се наблюдава наноструктуриране на тънките халкогенидни покрития.

Таблица 4.2. Резултати за установените скорости на получаване на тънките халкогенидни филми с колонна структура, представени на СЕМ микрографиите на фигура 4.3.

Състав	Скорост, nm/s
As ₂ S ₃	0,12
As ₂ Se ₃	0,28
As ₁₀ Ge ₃₀ S ₆₀	0,2
As ₃₀ Ge ₁₀ S ₆₀	0,4
GeSe ₂	0,17

Когато тънките слоеве бяха отлагани с много ниска скорост $v < 0.1$ nm/s. В случай на тънък слой от As₂S₃, отложен при скорост 0.06 nm/s (фиг.4.2.а) беше наблюдавана порьозна микроструктура. Зърнеста структура беше наблюдавана също при слоевете със състав As₃₀Ge₁₀S₆₀, отложени при скорост около 0.1 nm/s. Покритията от състава As₂Se₃ демонстрират наличие на кристали (фиг.4.2.з) и зърна (фиг.4.2.и) с размери около 100-250 nm при скорости на отлагане в интервала 0.28 nm/s - 0.43 nm/s.

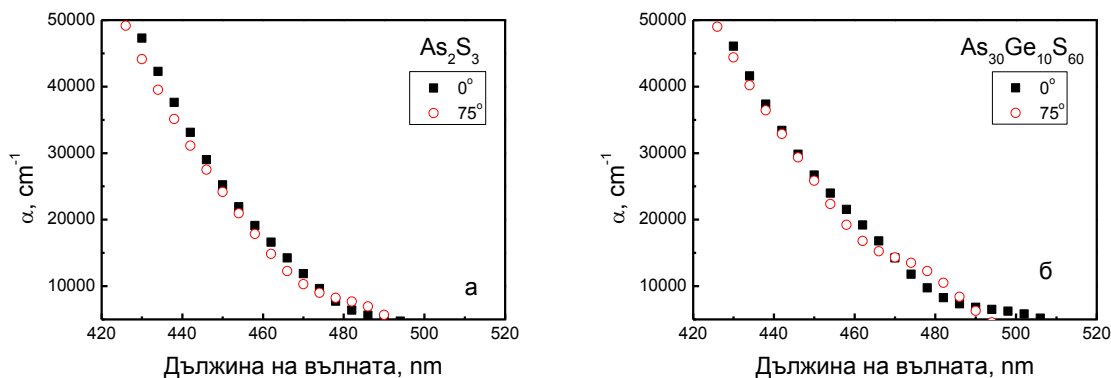
4.1.3 Порьозност и зависимост на оптичните свойства от порьозността

Халкогенидните стъкла имат показател на пречупване в интервала 2-3.6. Затова за многослойни покрития е необходимо да бъдат комбинирани с оксидни или полимерни покрития. Използването на такива материали за слоеве с по-нисък показател на пречупване изисква използването на мокри методи като центрофужно отлагане, високо температура обработка, която води до окисление и възникването на напрежения.

Получаването на колонна структура в тънки халкогенидни слоеве би довело до създаването на материали с показател на пречупване, който да бъде в интервала 1.7-1.9. Това би открило възможност за отлагане на многослойни покрития от едно и също вещество чрез промяна на морфологията на съставните слоеве или чрез вариране на техния състав.

4.1.3.1 Зависимост на оптичните свойства от ъгъла на отлагане

Резултати от измерените спектри на коефициентите на отражение и пропускане на тънки As–S–Ge слоеве, отложени при нормално падане на парите показаха, че сумата $T + R$ за дължини на вълната по-големи от 550 nm е 99.5-99.8. Следователно влиянието на разсейването от повърхността и в обема на слоевете може да се пренебрегне.

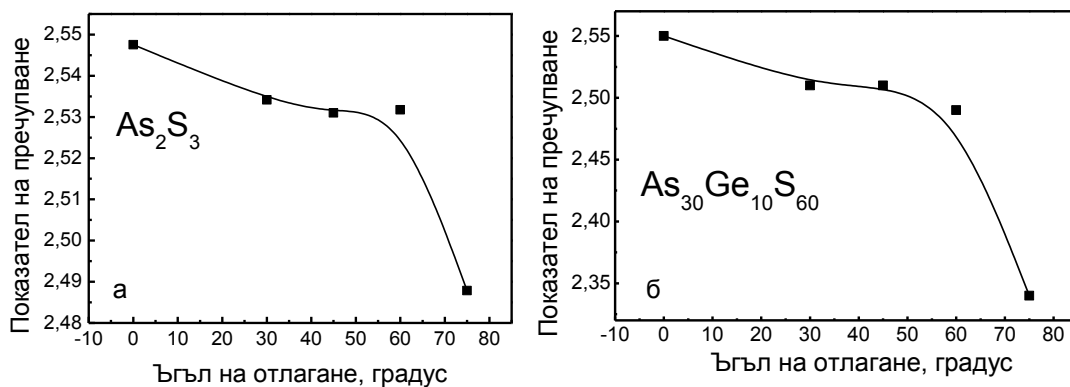


Фиг.4.3. Сравнение на дисперсията на линейния коефициент на поглъщане, α , за нормално отложени и отложени под ъгъл 75° тънки слоеве от As_2S_3 (а) и $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$ (б)

За да бъде определено влиянието на разсейването върху оптичните загуби, бяха сравнени линейния показател на поглъщане α за покритията с едни и същи състави, отложени при ъгли на падане на парите 0° и 75° . На фиг. 4.4 е представено сравнението на дисперсията на α за слоеве, със състави As_2S_3 (фиг.4.3.а) и за $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$ (фиг.4.3.б).

Както може да се види от на фиг.4.4. линейните коефициенти на поглъщане за тънките халкогенидни филми, отложени нормално и под ъгъл, почти съвпадат. За изследваните състави тънки филми за α в диапазона $10000 - 50000 \text{ cm}^{-1}$ максималната разлика между 0 и 75° ъгъл на отлагане са в интервала $6 - 20 \%$. Според [17] грешка в определяне на α нараства от 3% за стойности на $\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ до 20% за $\alpha \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Следователно може да заключим, че влиянието на разсейването е в рамките на експерименталната грешка.

Зависимостта на показателя на пречупване за дължина на вълната 550 nm на тънки халкогенидни слоеве, отложени при ъгли на падане на парите върху подложката в интервала от 0° до 75° за съставите As_2S_3 и $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$ са представени на фигура 4.4.

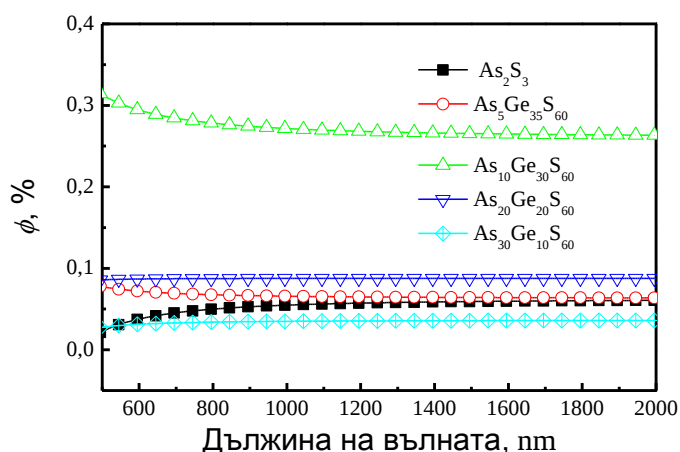


Фиг. 4.4 Зависимост на показателя на пречупване за дължина на вълната 550 nm от ъгъла на отлагане, θ , за тънки филми с различен състав (а- As_2S_3 , б- $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$) с дебелина в границите $700 - 1200 \text{ nm}$

От показаните на фигура 4.4 зависимости от ъгъла на отлагане на показателя на пречупване на тънки халкогенидни филми с различен състав се вижда, че стойностите за Δn са 0.06 за As_2S_3 , 0.21 за $As_{30}Ge_{10}S_{60}$ за $\lambda = 550$ nm. Пресметнати са тези разлики в показателя на пречупване и за други състави халкогенидни стъкла, като резултатите показват $\Delta n = 0.17$ за $As_{20}Ge_{20}S_{60}$ и 18 за $GeSe_2$. За $As_{10}Ge_{30}S_{60}$ слоевете тази разлика е 0.68 и за двете изследвани дължини на вълната. Този резултат показва, че тънките слоеве от системата As-S-Ge дават възможност за вариране на показателя на пречупване в по-широки граници (неговото изменение е $\Delta n = 0.1 - 0.7$) чрез промяна на ъгъла на падане на парите върху подложката.

4.1.3.2 Определяне на порьозността

Порьозните филми могат да се разглеждат като композити, съставени от веществото, изграждащо слоя и веществото, запълващо порите. Според модела на Bruggemann [21], порест полупроводников материал може да се разглежда като смес от две фази, n_{eff} . Установено е, че порьозността е постоянна в целия изследван спектрален диапазон и че стойностите на ϕ варират в диапазона от 0.04 до 0.445 (или изразено в проценти - 4 – 44.5 %).



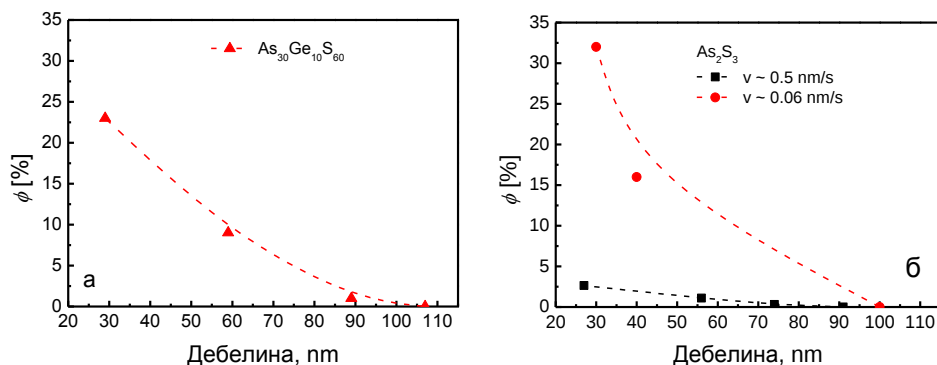
Фиг. 4.5 Дисперсия на порьозността в спектралния диапазон 800-2000 nm за системата As-S-Ge с различно съотношение на As и Ge

Както е представено на фигура 4.5, максималната наблюдавана порьозност за изследваните състави е при тънките $As_{10}Ge_{30}S_{60}$ слоеве, при които според литературните данни [22] има максимален свободен обем.

4.1.5 Зависимост на оптичните свойства от дебелината

С намаляване на дебелината на халкогенидните филми е възможно да се наблюдава зависимост на показателя на пречупване от дебелината. Затова беше изследвана зависимостта на оптичните свойства на използваните в дисертационния

труд филми от различни състави халкогенидни стъкла от тяхната дебелина, но за много тънки филми ($d < 150$ nm). От пресметнатия показател на пречупване на слоевете е изчислена тяхната порьозност по модела на Bruggemann. Резултатите за двата изследвани състава са представени на фигура 4.6, като за тънките As_2S_3 филми бяха отложени при две скорости на отлагане 0.12 nm/s когато беше наблюдавана колонна микроструктура и при скорост 0.06 nm/s - случай на получаване на силно порьозни слоеве.



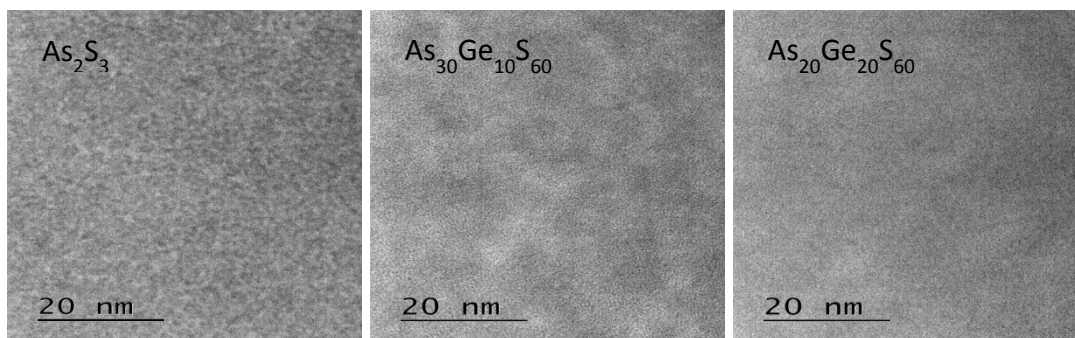
Фиг.4.6. Пресметнатата порьозност, ϕ , по модела на Бругеман за тънки $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$ (a) [A.5] и As_2S_3 (б) филми, отложени с различна скорост, в зависимост от тяхната дебелина

При слоевете от As_2S_3 , отложени с $v=0.5$ nm/s, показателят на пречупване започва да намалява при стойности на дебелината под 50 nm, като за $d=27$ nm, порьозността е 2.65% (фигура 4.6.б). При по-ниската скорост (0.06 nm/s), се наблюдава нарастване на порьозността при дебелини под 100 nm, като за $d=30$ nm, $\phi=32$ %. От друга страна за състава $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$, при дебелини по-малки от 90 nm стойността на ϕ започва да нараства, като за $d = 29$ nm достига до 23 %.

4.1.6 Оптични свойства на много тънки халкогенидни филми, отложени под ъгъл

Изследването на колонни структури е много интересна задача, защото те могат да доведат до забележителна анизотропия на много от физичните свойства на филма. Наблюдава се значително намаляване на дебелината при осветяване на тънки халкогенидни слоеве с колонна структура, вследствие намаляване на разстоянията между колоните[23].

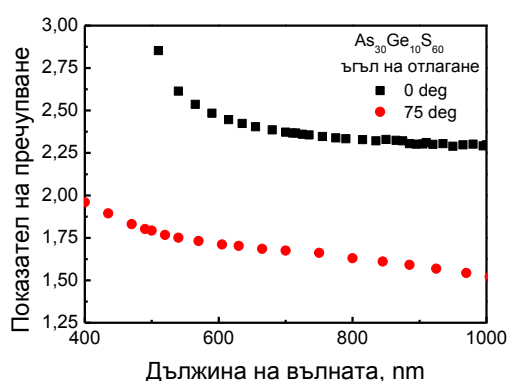
На ТЕМ изображенията на фигура 4.7 е представена повърхностната микроструктура на тънки As-S-Ge филми с дебелина $d < 100$ nm, отложени при ъгъл на падане на парите от 75° .



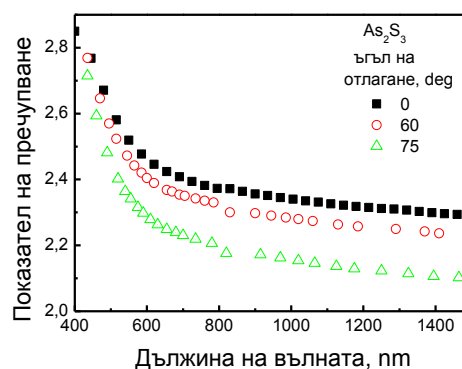
Фиг.4.7 TEM изображения на тънки халкогенидни филми от съставите As_2S_3 , $As_{30}Ge_{10}S_{60}$ и $As_{20}Ge_{20}S_{60}$

На фиг.4.7 е представена микроструктурата на тънкослойните халкогенидни покрития, отложени под ъгъл от 75° , получена чрез трансмисионна електронна микроскопия. Вижда се, че с нарастване количеството на германия в състава на слоя, размерът на образуваните зародиши в процеса на израстване на филма намалява. Може да се оцени от фиг.4.7, че средният размер на порите в изследваните слоеве е по-малък от 1 nm. За As_2S_3 той е 0.8 nm, а при системата As-S-Ge – 0.4 nm.

От представените на фигура 4.8 резултати за дисперсията на показателя на пречупване на отложените под ъгъл слоеве $As_{30}Ge_{10}S_{60}$ с дебелина под 60 nm по модела на Bruggemann може да се оцени, че е постигната стойност на ϕ от 58.8 %. За As_2S_3 за слоеве (фиг.4.9), отложени при ъгъл на падане на парите върху подложката от 75° , тя е 15% и спада до 4.7% при отлагане под ъгъл от 60° . Получения показател на пречупване е в интервала 2.29 – 2.09 за слоевете от As_2S_3 и 2.31 – 1.53 за $As_{30}Ge_{10}S_{60}$.



Фиг.4.8. Дисперсия на показателя на пречупване на тънки филми от състава $As_{30}Ge_{10}S_{60}$ с дебелина под 60 nm, отложени нормално и под ъгъл 75 градуса [A.7]



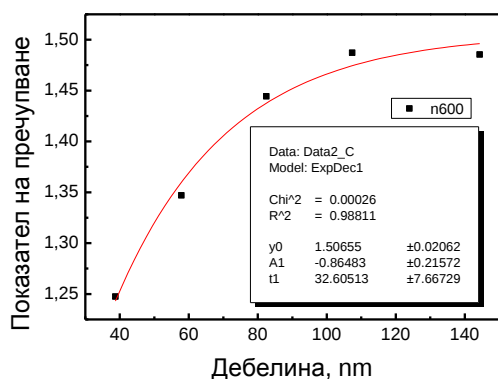
Фигура 4.9 Дисперсия на показателя на пречупване на тънки As_2S_3 филми с дебелина в границите 42-52 nm от ъгъла на отлагане

От представените на фигури 4.8 и 4.9 дисперсии на показателя на пречупване на слоеве с дебелина под 60 nm от As_2S_3 и $As_{30}Ge_{10}S_{60}$ може да се види спад в стойността на показателя на пречупване с нарастване на ъгъла на падане на парите на изпаряваното вещество върху подложката. Стойността на показателя на

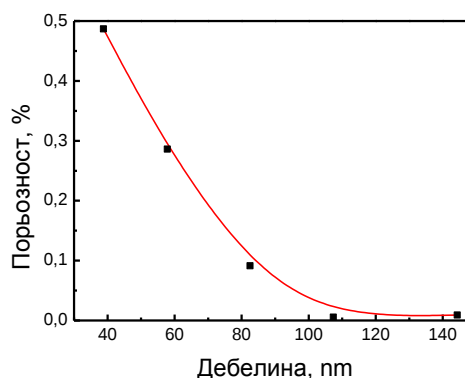
пречупване за покритията от $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$ спада с 0.72, а за тези от състава As_2S_3 – с 0.18 за отложените под ъгъл 75° тънки филми.

4.2 Тънкослойни покрития от РММА (като матриали с нисък показетл на пречупване) – оптични свойства

На фигура 4.10 е представена зависимостта на показателя на пречупване при дължина на вълната 600 nm от дебелината на слоя. Показателят на пречупване беше изчислен от измерените спектри на коефициента на отражение посредством разработените в ИОМТ програми, описани в глава 3.



Фиг.4.10 Зависимост на показателя на пречупване за $\lambda=600$ nm от дебелината на слоя



Фиг.4.11 Зависимост на порьозността от дебелината на слоя

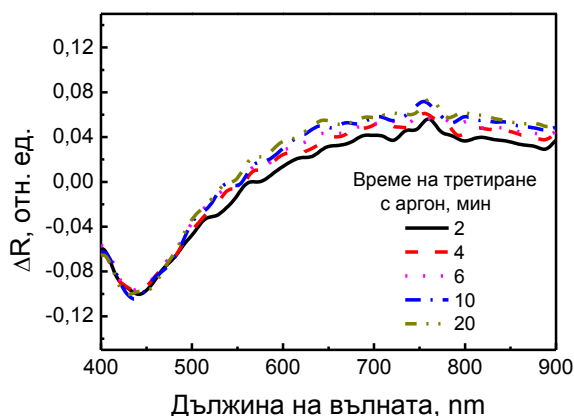
Както е представено на фигурата, показателят на пречупване на тънкия филм РММА нараства с нарастване на дебелината, като следва експоненциален закон. Пресметнатите стойности за показателя на пречупване на слоеве с дебелина по-голяма от 110 nm бяха близки до тези на обемния материал ($n_{bulk} \sim 1.49$) [24-26]. Може да се очаква, че с нарастване на дебелината на слоя, неговата плътност нараства, което е най-вероятната причина за наблюдаването на такъв ход на кривата. Ето защо от пресметнатите стойности за показателя на пречупване беше пресметната порьозността на слоевете по модела на Bruggemann (фигура 4.11). За показателя на пречупване на непрекъснатата среда беше използвана стойност $n=1.49$, срещана в литературата [25-26]. Както може да се види от представената на фигурата зависимост на порьозността от дебелината на слоя, порьозността започва да нараства с намаляване на дебелината и достига до 48.7 % за дебелина на слоя от 38 nm.

Глава 5. Поръзност, взаимодействие с пари и течности и дифузионни коефициенти

5.1 Тънки филми от poly (methylmethacrylate) (PMMA)

В настоящия дисертационен труд излагането на полимерните слоеве на пари на различни вещества беше извършено в газова клетка в аргонова атмосфера. Затова първата задача беше да се провери влиянието на чист аргон върху изследваните филми. А тъй като той е инертен газ, обгазяването на покритията отстранява заемащото от атмосферния въздух и влага пространство. По този начин беше оценено влиянието на водните пари в атмосферата върху изследваните слоеве.

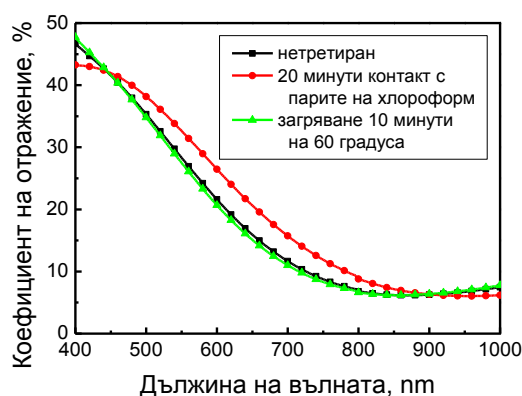
За тази цел бяха измерени промените в спектрите на коефициента на отражение, ΔR , след третиране с аргон от 2, 4, 6, 10 и 20 минути. Резултатите за изменението на спектъра на коефициента на отражение са представени на фигура 5.1. Наблюдаваната промяна в коефициента на отражение е под 0.12%, което е в границите на точността на измерването, дори при времена на третиране от 20 минути. Това показва, че измененията, които бяха регистрирани, използвайки газовата клетка, се дължат изцяло на веществото, чиито пари бяха пропускани през клетката. Също така може да бъде заключено, че няма съществено влияние на наличната в атмосферата влага.



Фиг.5.1. Изменение спектъра на коефициента на отражение на филм РММА с дебелина 190 nm след третиране с аргон за различно време.

След като беше определено влиянието на аргоновата атмосфера в газовата клетка, беше пристъпено към изследване поведението на слой РММА с дебелина 146 nm при излагане на наситени пари на хлороформ за 20 min. Изследването включваше последователно спектрофотометрично измерване на спектъра на коефициента на отражение на нетретиран слой и на същия слой след излагане на наситени пари на хлороформ. За да могат измерванията да бъдат в една и съща точка от повърхността, те бяха провеждани без образецът да бъде свалян от блендата по време на третирането с пари. На фигура 5.2 са представени измерените спектри на

коефициента на отражение преди и след третиране с наситени пари на хлороформ и след 10 минути загряване на 60 градуса.

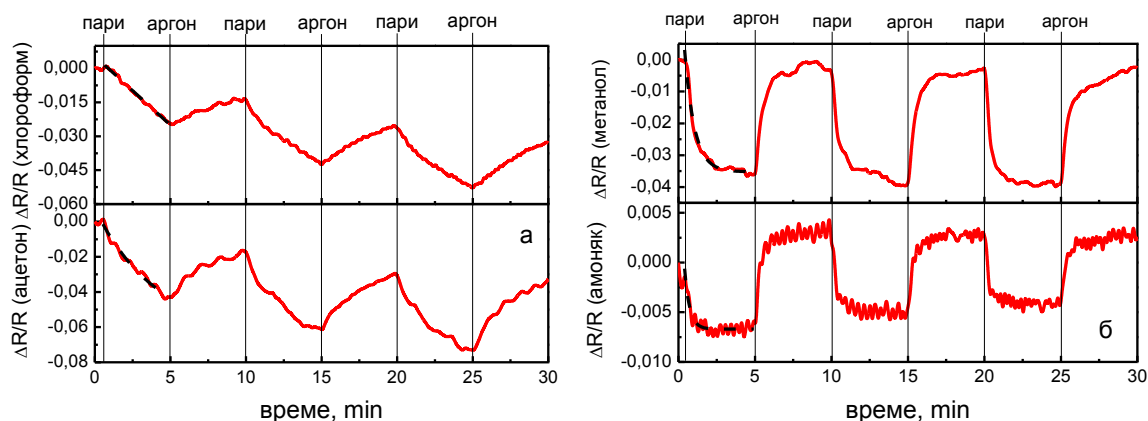


Фиг.5.2. Спектър на коефициента на отражение на тънък филм РММА преди и след излагане на наситени пари на хлороформ за 20 min и след загряване на 60 градуса за 10 min.

От представените на фигура 5.2 спектри на коефициента на отражение на тънкия полимерен филм може да се види, че при излагане на наситени пари на хлороформ за 20 min той се изменя. Стойностите на R за дължина на вълната 600 nm преди и след третиране с пари бяха 21.6 и 26.5 % съответно. Това показва изменение на коефициента на отражение от 5 % за $\lambda=600$ nm. Пресметнатата стойност за промяната на дебелината след третиране с пари на хлороформ е $\Delta d = 12$ nm, което отговаря на изменение с 8.2 % на геометричната дебелина на покритието. За сравнение на получените резултати, публикуваните от Saran et al [24] показват разлика в дебелината с $\Delta d = 13.6 - 19.7$ %, което е два пъти по-голяма промяна от получената от нас. Но тъй като те изследват слоеве с дебелина по-малка от 20 nm, а както беше описано в глава 4, поръзността на тези филми е значителна (повече от 50%), по-големите промени в дебелината могат да бъдат обяснени с поглъщане на по-голямо количество пари, поради високата стойност на поръзността на тези филми. По-малката промяна в дебелината вероятно се дължи на нарастване на плътността на полимерния слой при увеличаване на d (виж 4.2.2). Може да се види също, че загряването на 60 градуса дори само за 10 min води до пълното освобождаване на абсорбираните пари.

Следващата стъпка беше изследване на цикличността на промените, които възникват в слоевете при излагане на пари на различни вещества и възможността за възвръщане на първоначалното им състояние при освобождаване на абсорбираните пари. Експерименталната работа включваше спектрофотометрично определяне на относителното изменение на коефициента на отражение $\Delta R/R$ на филм РММА с дебелина 180 nm за дължина на вълната 450 nm при последователно пропускане на наситени пари на хлороформ, ацетон, метанол или амоняк през газовата клетка за 5 min, последвано от пропускане на аргон през клетката отново за 5 min. Направени бяха по три повторения в един цикъл, без вадене на образеца от газовата клетка.

Резултатите са показани на фигура 5.3 като на фигура 5.3 (а) е представено относителното изменение на коефициента на отражение при третиране с хлороформ и ацетон, а на фигура 5.3 (б) – за метанол и амоняк.



Фиг.5.3 Изменение на относителния коефициент на отражение на тънък филм РММА с дебелина 180 nm при излагане на пари на хлороформ и ацетон (а), метанол и амоняк (б) за 5 минути и последващо „продухване” с аргон за 5 минути [А.3]

Времевата зависимост, представена на фигура 5.3(а), на $\Delta R/R$ следва експоненциален закон. Промените в коефициента на отражение $\Delta R/R$, които се наблюдават са 2.5% при излагане на пари на хлороформ и $\Delta R/R=4.5\%$ при излагане на пари на ацетон. Вижда се, че третирането с аргон възстановява около 50% от първоначалното състояние на полимерния филм, но както беше показано по-горе, при този тип вещества пълно освобождаване на парите се наблюдава след 10 минутно загряване на 60 градуса.

При третиране с пари на метанол и амоняк (фигура 5.3(б)) се вижда, че времевата зависимост на $\Delta R/R$ отново следва експоненциален закон. След третото повторение на третиране с различни пари, промените в коефициента на отражение се запазват. Третирането с аргон след третиране с пари на метанол и амоняк фигура 5.4(б) е достатъчно за възвръщане на първоначалното състояние на коефициента на отражение. Стойностите за $\Delta R/R$ в този случай бяха 3.7% след излагане на пари на метанол и $\Delta R/R=1.3\%$ след излагане на пари на амоняк.

От експоненциалния ход на изменението на коефициента на отражение $\Delta R/R$ беше пресметнато времето за насищане на тънките полимерни филми с наситените пари на различните изследвани вещества. Според [27] проникването на газове в слоеве от различни метакрилати следва експоненциален ход. Затова ние предположихме, че в нашия случай имаме аналогично поведение. При пускане на пари в клетката в началния момент $t = 0$ s концентрацията на пари, c в слоя е 0. С проникването на пари започва да се наблюдават промяна на коефициента на отражение, докато не се запълнят всички възможни пори в покритието. Времето за насищане се определяш до момента когато промените в коефициента на отражение бяха по-малки от 1 %. Неговите стойности се представени в Таблица 5.2. Затова

беше използвана комплементарна “error” функция [28] (уравнение 5.1), беше определена дифузията на различни вещества в слоя:

$$c(x,t) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (5.1)$$

където

$$d = 2\sqrt{Dt} \quad (5.2)$$

е дълбочината на проникване на даденото вещество в изследвания слой. В таблица 5.2 са обобщени резултатите от пресметнатите дифузионни коефициенти за слой РММА с дебелина 180 nm при излагане на наситени пари на хлороформ, ацетон, метанол и амоняк.

Таблица 5.1. Пресметнати от фигура 5.3 стойности на дифузионните коефициенти на проникване на наситени пари на хлороформ, ацетон, метанол и амоняк през тънък слой РММА с дебелина 180 nm

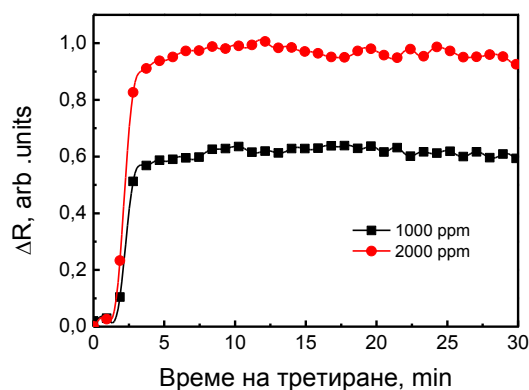
	time [sec]	d[nm]	D [cm ² s ⁻¹]
CHCl ₃	1386	180 ± 4	1,17*10 ⁻¹³ ± 5,58*10 ⁻¹⁴
C ₃ H ₆ O	1164	180 ± 4	1,39*10 ⁻¹³ ± 6,65*10 ⁻¹⁴
CH ₃ OH	174	180 ± 4	9,31*10 ⁻¹³ ± 4,45*10 ⁻¹³
NH ₃	76,8	180 ± 4	2,11*10 ⁻¹² ± 1,01*10 ⁻¹²

От фигура 5.3 може да се види, че в зависимост от типа на кривите, които следва третирането с пари, биха могли да бъдат разделени две групи реагенти от избраните вещества. Известно е, че всички изследвани вещества – метанол, амоняк, хлороформ и ацетон, са разтворители на РММА. За да бъде определено как те реагират с филми РММА, беше изследвана скоростта, с която се разтваря 180 nm полимерен слой в течен разтворител. Експериментът се състоеше в потапяне на слоя в даденото вещество за точно определено време. Спектърът на коефициента на отражение на третирувания филм беше снет и бяха изчислени дебелината и оптичните константи. Скоростта на разтваряне е определена като:

$$V = |d_1 - d_0| / \tau \quad (5.3)$$

където d_0 и d_1 са дебелините на филма преди и след потапяне в даденото вещество, съответно, τ е времето на третиране. За метанол и амоняк беше установено, че промените в дебелината са сравними с експерименталната грешка за третирувания по-дълги от 60 min, докато скоростта на разтваряне на филма във втората група (хлороформ и ацетон) е 63 nm/s.

За да бъде проверена чувствителността на полимерните филми при излагане на пари, беше проследено изменението на коефициента на отражение на слой РММА при третиране с пари на хлороформ с концентрации 1000 ppm и 2000 ppm (фигура 5.4).



Фиг 5.4. Изменение на коефициента на отражение на филм РММА с дебелина 190 nm в зависимост от времето на третиране при излагане на хлороформ в газова форма с концентрация 1000 и 2000 ppm в аргонна атмосфера [А.7]

Както се вижда от фигура 5.4, може бъде наблюдавано изменение в коефициента на отражение дори при третиране с пари на хлороформ с концентрация 1000 ppm, и нараства почти двойно при третиране с 2000 ppm пари на разтворителя. Също така може да се види, че същественият промен в коефициента на отражение, дължащи се на промени в дебелината на слоя, започват ~30 s след пропускане на парите на хлороформ през газовата клетка и достигат до насищане след 2.5 – 3 min.

След като бяха установени настъпващите промени в полимерните филми при излагане на пари на различни вещества, беше преминато към изследване на пропускливостта на халкогенидните слоеве.

5.2 Тънки халкогенидни филми

За изследване поръзността на халкогенидните тънки филми беше разгледано изменението на оптичните свойства, като бяха използвани спектрофотометрични измервания на коефициента на пропускане и отражение като използването на газовата клетка позволява “in-situ” измервания на спектрофотометричните величини в присъствие на даден газ.

Подобен метод за изследване на поръзността на слоевете може да се изследва в две насоки – да се изследват възникналите промени в поръзния слой при излагане на пари на дадено вещество, или да се изследва пропускливостта му при контакт с вещество, което не предизвиква промени. При втория случай е необходимо използването на минимум двуслойно покритие, като под поръзния слой трябва да бъде отложен слой от вещество, което се изменя при контакт с реагента. За тази цел бяха изследвани еднослойни и трислойни покрития. Трислойните се състоят от тънък РММА филм, отложен между два халкогенидни слоя. Най-горният филм с дебелина ~ 54 nm беше отложен под ъгъл, за да притежава по-голяма поръзност.

За определяне на пропускливостта на халкогенидните филми беше изследвано взаимодействие с пари на хлороформ и ацетон като разтворители на РММА. При определяне на запълването на порите им - пари на сярна и азотна киселини, защото, полимерът е устойчив към тях.

Първата стъпка от по-нататъшното изследване включваше определяне на реакцията на отложените халкогенидни филми към парите на избраните по-горе вещества, с цел установяване вида на метода за изследване на порьозността на халкогенидните слоеве.

Беше определено изменението на дисперсията на показателя на пречупване на свежоотложени и експонирани слоеве от As_2S_3 при излагане на наситени пари на хлороформ, ацетон, сярна киселина и азотна киселина. Резултатите за изменението на показателя на пречупване за дължина на вълната 1550 nm са представени в таблица 5.2. За съжаление при третирането с азотна киселина се наблюдаваше кондензация на влага, която разрушаваше слоя след първото третиране.

Таблица 5.2. Изменение на показателя на пречупване за дължина на вълната 1550 nm на свежо отложени и експонирани тънки As_2S_3 филми при излагане на наситени пари на ацетон, хлороформ, сярна киселина и азотна киселина за 20 минути.

	ацетон		хлороформ		H_2SO_4		HNO_3	
	exp	unexp	exp	unexp	exp	unexp	exp	unexp
550 nm	0.001	-0.005	0.015	0.01	0	0	0.003	-0.1
1550 nm	0.001	0.01	0.02	0.01	0.001	0.013	0	-0.12

От представените резултати в таблица 5.2 може да се заключи, че експонирането намалява чувствителността на халкогенидните филми от състава As_2S_3 към пари на различни вещества. Предполагаме, че причината за наблюдаване на този ефект е, че намаляването на дебелината на филма вероятно води до уплътняване на порите в обема му.

Оптичното определяне на чувствителността на отложените халкогенидни покрития включваше определяне на изменението на показателя на пречупване на слоеве от различни състави при излагане на наситени пари на хлороформ и сярна киселина при температура $0^\circ C$ за 20 минути. В таблица 5.3 са представени резултатите от изменението на показателя на пречупване при дължина на вълната 1550 nm за различни състави халкогенидни стъкла от системата As-S-Ge с различно съотношение на арсен и германий, както и двойните системи As_2Se_3 и $GeSe_2$ при излагане на наситени пари на хлороформ и сярна киселина за 20 минути.

От таблицата може да се види, че само при съставите As_2S_3 , $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$ и $\text{As}_{10}\text{Ge}_{30}\text{S}_{60}$ се наблюдават съществени изменения на показателя на пречупване при излагане на пари на хлороформ. В случая на третиране с пари на сярна киселина съществени промени бяха наблюдавани за слоеве с по-високо съдържание на арсен (As_2S_3 и $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$), докато с нарастване на съдържанието на германий те намаляваха и за $\text{As}_{10}\text{Ge}_{30}\text{S}_{60}$ филм са по-малки от експерименталната точност на използваните методи.

Таблица 5.3. Изменение на показателя на пречупване за дължина на вълната 1550 nm на тънки халкогенидни филми при излагане на наситени пари на хлороформ и сярна киселина за 20 минути.

Състав/ Δn_{550}	Хлороформ	H_2SO_4
As_2S_3	0.01	0.0
As_2Se_3	-0.005	-
GeSe_2	0.006	0.004
$\text{As}_5\text{Ge}_{35}\text{S}_{60}$	0.002	-0.002
$\text{As}_{10}\text{Ge}_{30}\text{S}_{60}$	0.006	0
$\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$	0.026	-0.005

5.3. Трислойни покрития

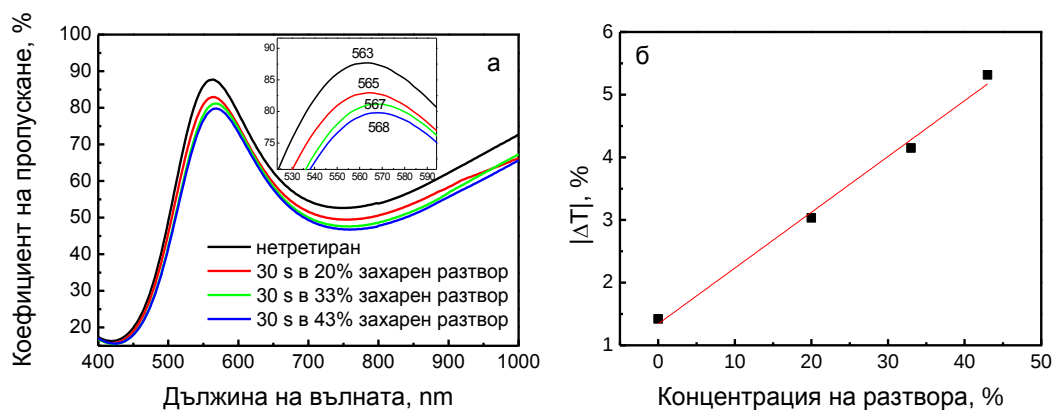
Получените резултати показаха, че единичните слоеве се променят под въздействие на различни пари. Затова следващата задача беше да се установи доколко те притежават свойства на мембрани, т.е. възможност на парите да преминат през целия слой. За тази цел бяха отложени трислойни покрития от $\text{As}_2\text{S}_3/\text{PMMA}$ и $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}/\text{PMMA}$. За да се провери влиянието на поръзността на най-горния халкогениден слой, бяха изследвани два варианта на отлагане – отложен при нормално падане на парите и ротационно движеща се подложка или отлагане под ъгъл от 75° и статична подложка.

Първоначално бяха направени експерименти за пропускане на течности. За тази цел бяха отложени трислойни покрития от As_2S_3 и PMMA с най-горен халкогениден слой, отложен със скорост 0.06 nm/s, при която се наблюдава увеличаване на поръзността. За решаване на тази задача трябваше да бъде избрано вещество, чийто показател на пречупване има възможност за вариране в широк интервал, и същевременно да не реагира с изграждащите системата слоеве. Затова беше проведен експеримент с воден разтвор на захар. От литературата са известни стойностите на показателя на пречупване на захарния разтвор [29], който може да варира в широки граници.

За различните концентрации на захар във вода, показателят на пречупване на разтвора варира от 1.33 за чиста вода до 1.48 за 75% разтвор. При замяна на

вещество с по-висок показател на пречупване в заеманите от въздух пори на арсеновия сулфид, ще се увеличи ефективния показател на пречупване на покритието. В резултат на тази промяна ще се наблюдава изменение на коефициента на пропускане на системата.

Беше изследвано изменението на спектъра на коефициента на пропускане на трислойно покритие от $As_2S_3/PMMA$ при потапяне в захарен разтвор с концентрация 20%, 33% и 43%. За определяне на реакционното време на покритието при третиране с гореспоменатия разтвор бяха проследени промените на спектъра на коефициента на пропускане на пробите преди и след потапяне в разтвора. Чрез потапяне за различни времена беше установихме, че за 30 s се достигат максимални промени в покритията, след което спектъра на коефициента на пропускане не се променя. Спектрите на T са представени на фигура 5.5 (а), като на вмъкнатата извадка е показана дължината на вълната на центъра на пика. На фигура 5.5 (б) е представено изменението на коефициента на пропускане $|\Delta T|$ в зависимост от концентрацията на разтвора, където $\Delta T = T_{\text{третирана система}} - T_{\text{начално състояние}}$.



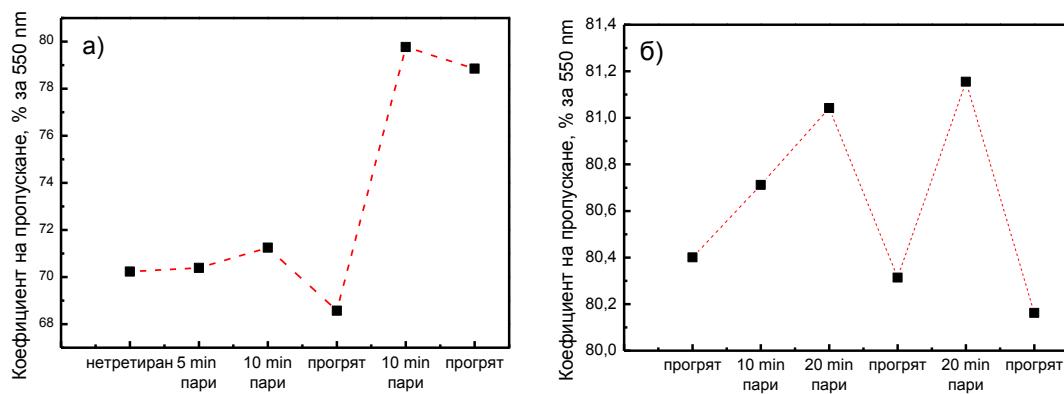
Фиг.5.5. Спектър на коефициента на пропускане на нетретирано трислойно покритие от $As_2S_3/PMMA$ и след 30 s потапяне в захарен разтвор с различна концентрация (а) и изменение на коефициент в зависимост от концентрацията на захарния разтвор (б)

От показаните на фигура 5.5 (а) спектри на коефициента на пропускане на трислойно покритие от $As_2S_3/PMMA$ при потапяне за 30 s в захарен разтвор, може да се види, че отместването на спектъра нараства с повишаване на концентрацията на разтвора. Причината за това отместване към по-големите дължини на вълната е увеличаване на оптичната дебелина на покритието $L=nd$. Това от своя страна може да се обясни с нарастване стойността на ефективния показател на пречупване на покритието вследствие запълване на порите на слоевете, изграждащи трислойното покритие. Следователно може да бъде направен изводът, че въпреки по-ниските стойности на порьозността, порите на арсеновия сулфид са отворени и дават възможност за инфилтриране на различни вещества. Това ги прави подходящи материали за приложение като мембрани или сензори.

При изследваните покрития от $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$ и PMMA не се наблюдаваха съществени промени. Изменението на стойността на коефициента на пропускане не надвишава 1%, а също така пикът не се отклонява по дължина на вълната. Затова бихме могли да заключим, че при слоевете от $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$ съществуващата порьозност е със затворени клетки, в които не може да навлезе течността от разтвора. Другото възможно предположение е, че изследваният разтвор не може да премине заради по-малкия размер на порите (0.4 nm) в сравнение с тези при арсеновия сулфид (0.8 nm) (виж глава 4).

Свежо отложените тънки филми от халкогенидни стъкла притежават редица напрежения и структурни нехомогенности, които биха могли да се отстранят при третиране на слоевете със светлина или топлина. Тъй като непосредствено след отлагане на полимерните слоеве е необходимо те да се загреят, беше изследвано влиянието на термичното третиране на трислойни покрития от $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$ и PMMA върху чувствителността им към пари на хлороформ. При изследваното трислойно покритие най-горният халкогениден слой е отложен под ъгъл 75° с цел увеличаване на порьозността му за да могат по-бързо да проникнат парите до детектиращия полимерен слой. Промените на коефициента на пропускане за дължина на вълната 550 nm, са показани на фигура 5.6.

Както може да се види от представените на фигура 5.6 резултати, циклична повторемост на промените на коефициента на пропускане за дължина на вълната 550 nm не се наблюдава при нетретирани покрития (фигура 5.6.а). В случая на предварително термично третиране (загряване за 10 минути на 60°C), трислойното покритие (фигура 5.6.б) демонстрира циклично изменение на T . Следователно загряването спомага за освобождаване на остатъчните напрежения вътре в изграждащите покритието слоеве и между тях. Затова в следващите експерименти в дисертационния труд всички многослойни покрития бяха предварително термично третирани преди излагането им на пари на различни вещества.



Фиг.5.6. Коефициент на пропускане за дължина на вълната 550nm на свежоотложена (а) и загрята на 60 градуса за 10 min (б) трислойна система от $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$ /PMMA след излагане на пари на хлороформ и последващо загряване.

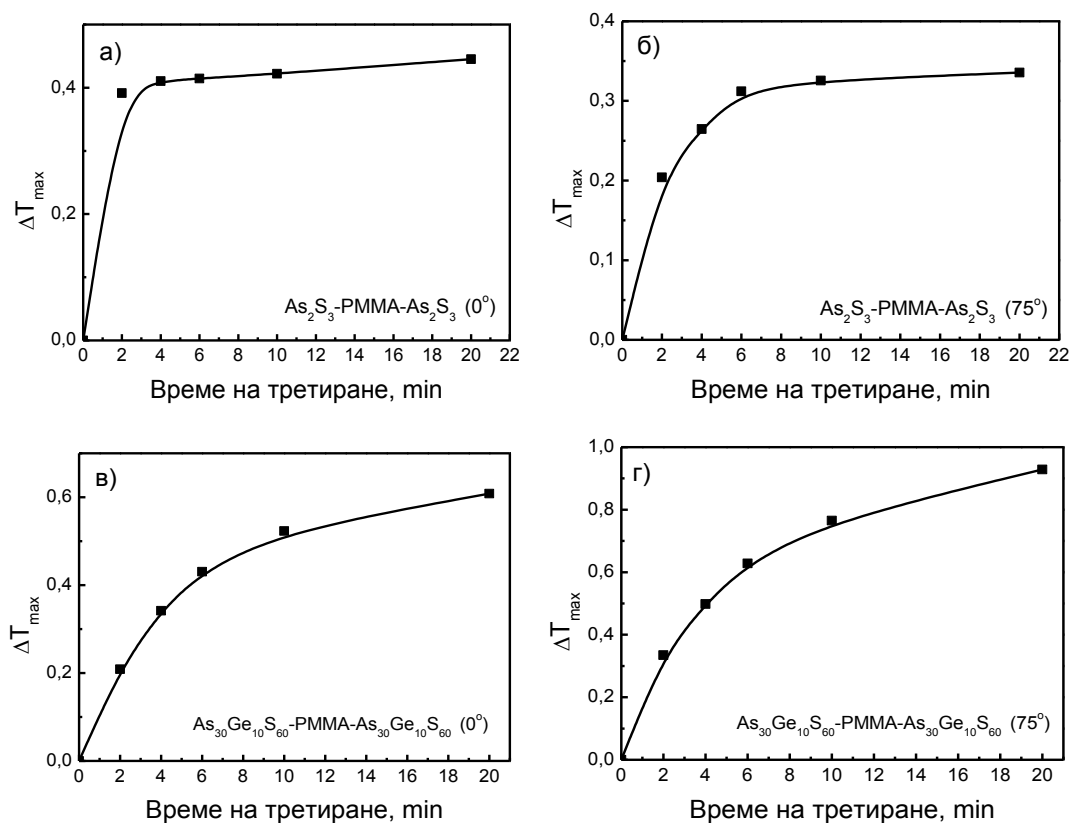
От представените по-горе резултати се вижда, че парите на хлороформ предизвикват промени в показателя на пречупване на тънките As_2S_3 и $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$ филми - $\Delta n = 0.01$ и 0.03 , съответно, докато в измененията в тънкия филм от РММА се изразяват в нарастване на дебелината ($\Delta d = +12 \text{ nm}$). Може да се оцени, че предизвиканите промени в оптичния път $\Delta L = n\Delta d = d\Delta n$, дължащи се на промените в дебелината на полимерния филм ($\Delta L = 17.9$) са много по-големи от тези, дължащи се на изменение на показателя на пречупване на халкогенидните слоеве ($\Delta L = 0.5-1.5$).

Затова в случай на излагане на трислойни покрития от халкогенидни стъкла и РММА на пари на хлороформ може да се приеме, че основно наблюдаваните промени се дължат на полимерния филм.

Следващата стъпка беше изследване влиянието на състава и условията на отлагане на най-горния халкогениден слой върху чувствителността на трислойните покрития. То включваше измерване на спектъра на коефициента на пропускане в началното състояние и след различни времена на третиране с наситени пари на хлороформ. Беше определена дължината на вълната, при която се наблюдават най-големи промени за изследваните образци и бяха построени зависимостите на изменението на коефициента на пропускане (за дадената дължина на вълната) от времето на третиране с пари за всяко покритие. Резултатите за изменението на коефициента на пропускане от времето на третиране за система $\text{As}_2\text{S}_3/\text{PMMA}$ с нормално отложен най-горен слой (фиг.5.7.а), за $\text{As}_2\text{S}_3/\text{PMMA}$ с последен слой, отложен под ъгъл (фиг.5.7.б), $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}/\text{PMMA}$ – нормално отложен (фиг.5.7.в) и $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}/\text{PMMA}$ – отложен под ъгъл (фиг.5.7.г) са представени на фигура 5.7.

В случай на тънки слоеве от арсенов сулфид, условията на отлагане не водят до съществени разлики в промените на спектъра на пропускане (фиг.5.7). За трислойно $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}/\text{PMMA}/\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$ покритие, отлагането на последния слой под ъгъл води до 20% увеличение на промените на ΔT .

Както се вижда от представените резултати за изменението на коефициента на пропускане на трислойни системи от халкогенидни стъкла и РММА, при излагане на пари на хлороформ се наблюдава експоненциален ход на кривите в зависимост от времето на третиране. Те бяха използвани за пресмятане на времето за преминаване на парите през най-горния халкогениден слой и последващо насищане на тънките полимерни филми.



Фиг.5.7. Максимално изменение на коефициента на пропускане на трислойни системи от $As_2S_3/PMMA$ с нормално отложен най-горен слой (а), $As_2S_3/PMMA$ с последен слой, отложен под ъгъл (б), $As_{30}Ge_{10}S_{60}/PMMA$ – нормално отложен (в) и $As_{30}Ge_{10}S_{60}/PMMA$ – отложен под ъгъл (г)

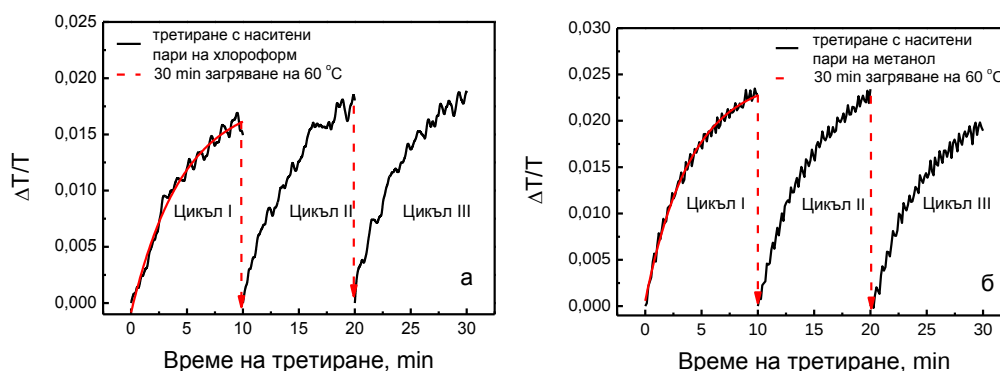
Дифузионните коефициенти на проникване на наситени пари на хлороформ през тънък слой от As_2S_3 или $As_{30}Ge_{10}S_{60}$, бяха определени от уравнения (5.1) и (5.2). Сравнение на пресметнатите дифузионни коефициенти за тънки халкогенидни слоеве, отложени нормално или под ъгъл, са представени в таблица 5.4. Вижда се, че независимо от ъгъла на отлагане, получените дифузионни коефициенти са от един порядък.

Таблица 5.4. Пресметнати от фигура 5.12 стойности на дифузионните коефициенти на проникване на наситени пари на хлороформ през тънък слой As_2S_3 или $As_{30}Ge_{10}S_{60}$, отложени нормално или под ъгъл 75° с дебелини в диапазона 30-60 nm

Вещество и ъгъл на отлагане	time [sec]	d[nm]	D [cm ² s ⁻¹]
As_2S_3 - 0°	600	63 ± 5	$3,31 \cdot 10^{-14} \pm 1,38 \cdot 10^{-14}$
As_2S_3 - 75°	240	32 ± 5	$1,42 \cdot 10^{-14} \pm 7,07 \cdot 10^{-15}$
$As_{30}Ge_{10}S_{60}$ - 0°	1440	52 ± 5	$9,39 \cdot 10^{-15} \pm 3,75 \cdot 10^{-15}$
$As_{30}Ge_{10}S_{60}$ - 75°	1620	63 ± 5	$1,23 \cdot 10^{-14} \pm 5,11 \cdot 10^{-15}$

Както беше споменато в 5.1, могат да бъдат разделени две групи вещества при излагането на полимерните слоеве на наситени пари. За тестовите на чувствителността на трислойните системи бяха използвани по едно вещество от

двете групи – хлороформ и метанол. Избраното трислойно покритие за следващото изследване е $\text{As}_2\text{S}_3/\text{PMMA}$ с нормално отложен горен слой. Изследвано е относителното изменение на коефициента на пропускане $\Delta T/T$ за дължина на вълната 520 nm по време на 10-минутно излагане на пари на хлороформ (фигура 5.8.а) или метанол (фигура 5.8.б) и последващо загряване за 30 min на 60 градуса (означено с прекъснатата линия). За всяко от изследваните вещества бяха направени по три повторения с цел изследване стабилността на трислойните покрития при няколко третириания с пари като резултатите са представени на фигура 5.8.

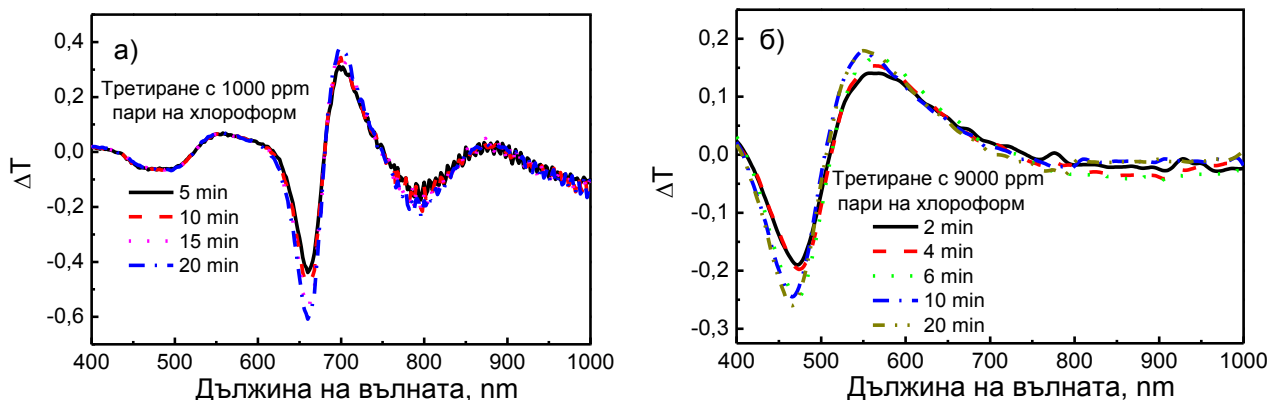


Фиг.5.8. Времева зависимост на относителното изменение на коефициента на пропускане на трислойни покрития от As_2S_3 и PMMA с дебелини 54 nm и 180 nm съответно, излагани на пари на хлороформ (а) и метанол (б) в аргонова атмосфера при 0 °C. Процесът на нагриване на 60 °C за 30 минути е само означен с пунктирни линии [A.3]

Както може да се види от резултатите, представени на фигура 5.8, до третото повторение се наблюдава цикличност и възвръщане на първоначалното състояние на системата и при двете детектирани вещества. Изменението на коефициента на пропускане за времето на третиране с пари следва експоненциален закон.

Беше установено, че изготвените трислойни покрития могат да регистрират наличие на наситени пари и затова беше проверено как реагират на по-малки концентрации. Изследвано е изменението на коефициента на пропускане на трислойно покритие при излагане на пари на хлороформ с концентрации 9000 и 1000 ppm в аргонова атмосфера при 0 °C за различни времена.

Изследването на проникването на хлороформ през халкогенидния слой и взаимодействието му със слоя PMMA, включваше използването на трислойни покрития, съставени от един полимерен филм, затворен между два халкогенидни слоя от $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$, като най-горния слой е отложен под ъгъл от 75°. Получените промени в спектъра на коефициента на пропускане, дължащи се на промени в дебелината на полимерния филм при излагане на пари хлороформ с различна концентрация, са показани на фигура 5.9.



Фиг.5.9. Изменение на спектъра на коефициента на пропускане, ΔT , на трислойно покритие след излагане на хлороформ в газова фаза с концентрации 1000 ppm (a) и 9000 ppm (b) [A.7]

От представените на фигура 5.9 резултати за изменението на спектъра на коефициента на пропускане на трислойни покрития от $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$ и PMMA при излагане на пари на хлороформ може да се види, че при концентрация на парите 9000 ppm максималните наблюдавани промени са $\Delta T = 0.26$ за $\lambda = 466 \text{ nm}$, а при 1000 ppm – 0.61 за $\lambda = 660 \text{ nm}$ при 20 минутен контакт с парите. За сравнение, получените промени за $\lambda = 550 \text{ nm}$ са между 0.64 и 1 (виж фигура 5.6.б) при излагане на трислойното покритие на наситени пари на хлороформ за 20 минути.

Глава 6. Моделиране на многослоен четвърт-вълнов стек

Както беше споменато в глава 2, фотонните кристали могат да се дефинират като структури, при които диелектричната константа (показател на пречупване) има периодично изменение в една, две или всички три ортогонални посоки. 1D фотонните кристали, или така наречените многослойни структури, се състоят от редуващи се слоеве от два материала с различен показател на пречупване, в резултат на което се наблюдава периодично изменение на показателя на пречупване в една посока и хомогенност в другите две. Оптичните елементи, базирани на четвърт вълнови стекове се използват широко при различни оптични устройства като отражатели, филтри и оптични влакна в различни спектрални области.

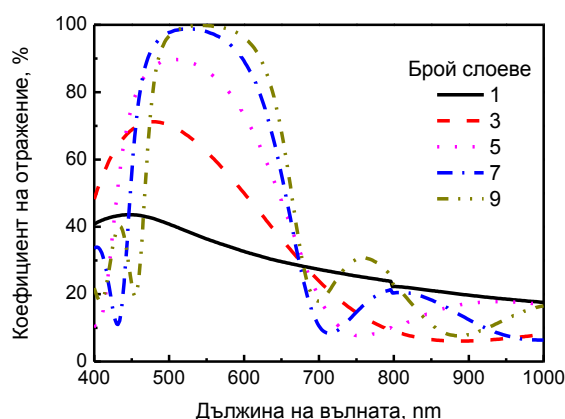
6.1. Моделиране

Дебелината на слоевете в Бراج стека се определя от следното уравнение:

$$nd = \lambda_0/4 \quad (6.1)$$

където n е показателя на пречупване на слоя, d е дебелината и λ_0 е дължината на вълната на центъра на фундаменталната зона на високо отражение на Браговия стек. Височината на фотонната забранена зона зависи от броя на слоевете, изграждащи стека. Пример за еволюцията на спектъра на коефициента на отражение с

нарастване на броя на слоевете е представен на фигура 6.1. Примерът е за покритие от As_2S_3 и PMMA с дебелини ~ 54 и 90 nm, съответно.



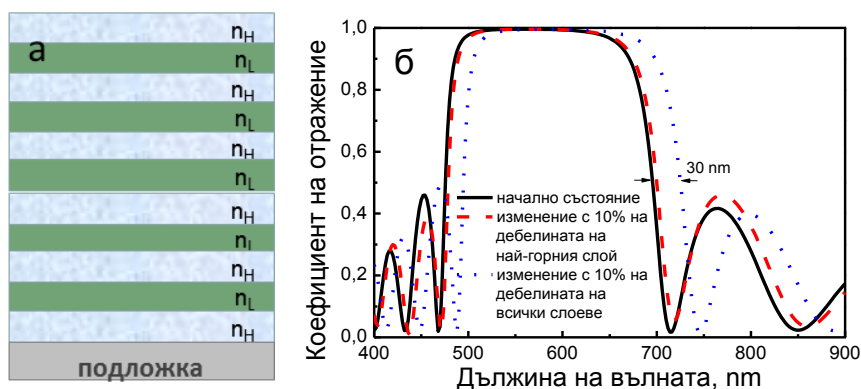
Фиг. 6.1. Еволюция на спектъра на коефициента на отражение с нарастване на броя слоеве на Брак стек от As_2S_3 и PMMA

Височината на фундаменталната ивица на високо отражение, представена на фигура 6.1 нараства с увеличаване на броя на слоевете. Още при 7 слоя се наблюдава височина на пика на високо отражение от 98.84% като за 9 слоя тя достига до стойност на R_{ot} 99.08%. При стек от $As_{30}Ge_{10}S_{60}$ /PMMA тя е 97.7% за 9-слойно покритие.

6.2. Приложение за регистрация на пари

6.2.1. Моделиране на оптичен сензор на базата на четвъртвълнов стек

Фотонните кристали са много чувствителни към външни стимули като например разтворители, изпарения, температура, pH [7], биомолекули [8] и механична сила [9]. Известно е също, че газовете притежават показател на пречупване, близък до този на въздуха с разлики от порядъка на 10^{-4} [30]. Лесно може да се оцени от уравнение (6.1), че различните газове, които проникват в структурата, не могат да доведат до значителна промяна в позицията λ_0 на фундаменталната забранена зона. Следователно, изработването на газов сензор, което е и едно от приложенията на тези структури разгледано в настоящата работа, е базиран на промяна в показателя на пречупване, не би било възможно и трябва да се търсят материали, които да променят обема си под действието на газа, който е обект на детекция.



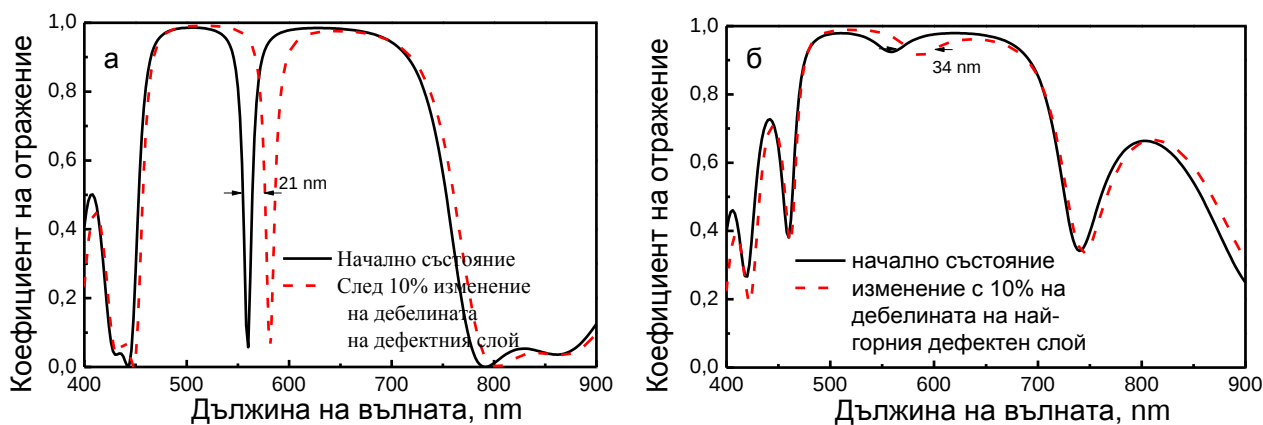
Фиг.6.2. Схема на многослойна система от редуващи се слоеве с висок (n_H) и нисък (n_L) показател на пречупване (а) и изменение на спектъра на коефициента на отражение на такъв стек при изменение с 10% на дебелината на най-горния слой с n_L и при изменение с 10% на дебелината на всички слоеве с n_L (б)

Като се има предвид дълбочината на проникване $d = 2\sqrt{Dt}$, може да се пресметне времето, необходимо на дадените пари да проникнат през слой с определена дебелина, където d е дебелината на слоя, а D е дифузионния коефициент за детектираните пари. На базата на резултатите от изчисленията в глава 5 дифузионни коефициенти при дебелини на халкогенидните и полимерните слоеве от 54 и 90 nm, съответно беше пресметнато необходимото време за достигане на парите до най-долния полимерен слой. Схематично такъв стек е представен на фигура 6.2.а. Спектърът на коефициента му на отражение е представен на фигура 6.2.б. На фигурата е представено и изменението на спектъра на коефициента на отражение при изменение на дебелината на най-горния полимерен слой с 10% и при изменение на дебелината на всички полимерни слоеве с 10%.

Както може да се види от фигура 6.2.б, за постигане на измеримо изменение на коефициента на отражение, е необходимо всички полимерни слоеве да бъдат наситени с детектираното вещество до получаване на изменение от 10% на дебелината им. Изчисленото необходимо време за този процес е 65 минути и 43 секунди, което е значително дълго, особено при отчитане на присъствие на органични токсични вещества или други вредни за човешкия организъм газове и пари. За това е необходимо използването на друг вид структура с цел намаляване на реакционното време. Един от начините е внасянето на дефектен слой в стека.

Бяха изчислени теоретично настъпващите промени при два вида стек с дефектен слой с нисък показател на пречупване, с два пъти по-голяма дебелина, от тази на останалите слоеве от същия материал. Симетричния стек е с дефектен слой по средата, а асиметричния – с дефектен слой под най-горния слой с висок показател на пречупване. Теоретично изчисления спектър на коефициента на пропускане на тези стекове от As_2S_3 и PMMA, с дебелини отново 54 и 90 nm, съответно, и изменението му при нарастване на дебелината на дефектния слой с 10% е представено на фигура 6.3.а,б.

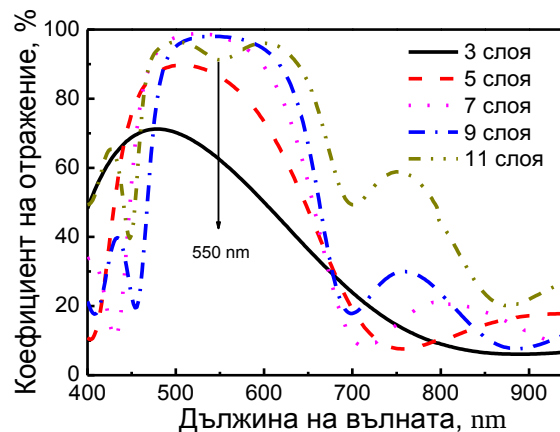
От фигура 6.2.б може да се види, че при симетричния стек отклонението на фундаменталната зона на високо отражение е пренебрежима, но отклонението на ивицата на пропускане в нейния център достига 21 nm. От пресметнатите в глава 5 дифузионни коефициенти беше пресметнато необходимото време за достигане на даденото вещество до детектиращия дефектен слой и неговото насищане. Изчисленото време е $t=2284$ секунди или 38 минути.



Фиг.6.3. Изменение на спектъра на коефициента на отражение на симетрична (а) и асиметрична (б) многослойна система от редуващи се слоеве с висок (n_H) и нисък (n_L) показател на пречупване с дефектен слой с два пъти по-голяма дебелина от останалите при изменение с 10% на дебелината на дефектния слой

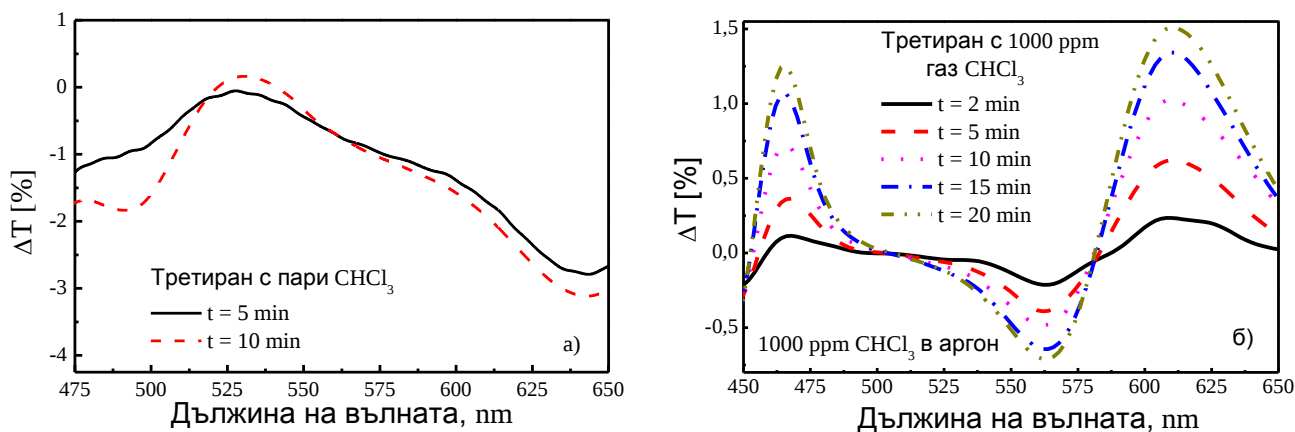
При асиметричния Брагов стек отклонение на спектъра на коефициента на отражение отново е незначително, но наблюдаваното отместване на ивицата на пропускане е 34 nm. Това отместване е с 50% по-голямо в сравнение със симетричния стек. Изчисленото от дифузионните коефициенти време за насищане на дефектния слой е $t=992$ секунди или 16.5 минути. Това показва, че максимална ефективност при изграждането на газов сензор на базата на 1D фотонен кристал е използването на асиметричен четвърт-вълнов стек с позициониране на дефектен детектиращ слой с двойна дебелина под най-горния слой на структурата.

Както беше показано, с цел намаляване на реакционното време до насищане на фотонния кристал, е необходимо наличието на дефектен слой и позиционирането му под най-горния слой. По-долу е показан експериментално изготвен стек от As_2S_3 и РММА. Дебелината на слоевете в стека е изчислена да бъде една четвърт от работната дължина на вълната, λ_0 , т.е. $n_H d_H = n_L d_L = \lambda_0/4$. Централната дължина на вълната е $\lambda_0=550nm$. Изчислената дебелина за слоевете от As_2S_3 е изчислена да бъде 56 nm, докато тази за центрофужно отложените РММА филми е 92 nm за слоевете в Браг стека и $dD=\lambda_0/2n=183$ nm за дефектния слой. На фигура 6.4 е представена еволюцията на този асиметричен Брагов стек с нарастване на броя на слоевете.



Фиг.6.4. Формиране на фотонната забранена зона в Брагов стек, изграден от As_2S_3 и $PMMA$ в зависимост от броя на слоевете, които го изграждат [A.8]

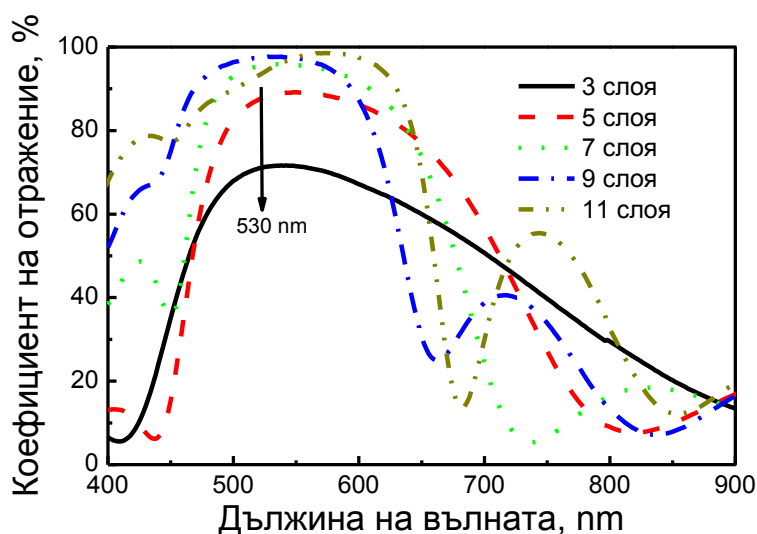
Така изготвеният четвърт вълнов стек беше тестван за приложение като газов сензор и сензор за пари. Резултатите от проведеното изследване при контакт с пари на хлороформ и хлороформ в газова форма с концентрация 1000 ppm са представени на следващата фигура 6.5.



Фиг.6.5. Изменение на коефициента на пропускане в областта на фотонната зона на високо отражение на Брагов стек след излагане на пари на хлороформ (а) и на газовата му форма с концентрация 1000 ppm в аргонова атмосфера (б) [A.8]

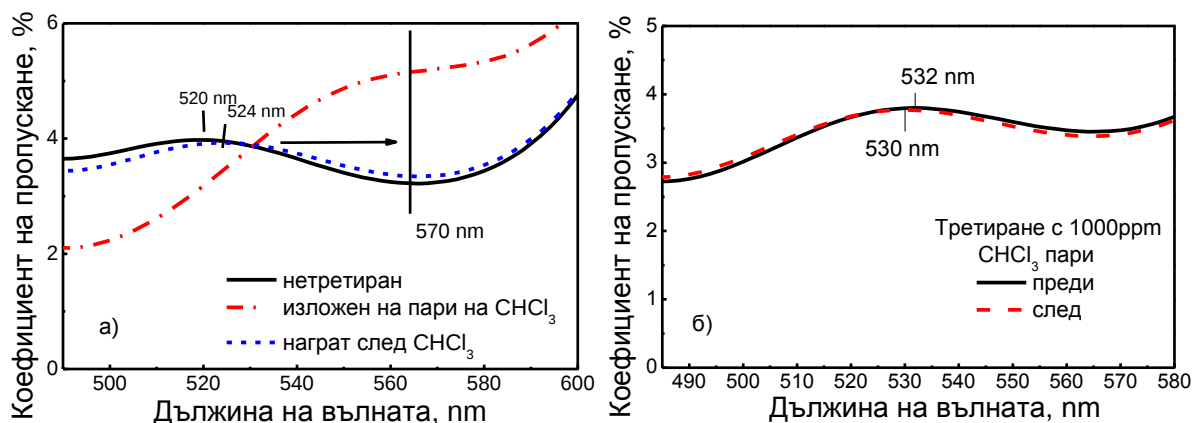
На фигура 6.5 е представено изменението на спектъра на пропускане в областта на фотонната забранена зона, когато многослойното покритие е изложено за различно време на наситени пари на хлороформ и на газова форма на хлороформ с концентрация 1000 ppm в аргонова атмосфера. Наблюдаваните промени в коефициента на пропускане нарастват с времето на третиране. Максимални стойности за ΔT от $\sim 3.5\%$ и $\sim 1.5\%$ са наблюдавани в спектралната област 500-650 nm за наситени пари на хлороформ и за 1000 ppm газ, съответно. Както се вижда, наблюдаваните промени засягат синята, зелената и червената област от видимия спектрален диапазон.

Еволюцията на коефициента на отражение на подобна 11-слойно покритие от $As_{30}Ge_{10}S_{60}$ и PMMA е демонстрирана на фиг.6.6. В този случай дебелината на халкогенидните слоеве, изграждащи стека е ~ 56 nm, а на полимерните - ~ 92 nm. Дефектният слой е с дебелина $d_L = \lambda/(2n) = 176$ nm.



Фиг.6.6. Формиране на фотонната забранена зона в Брагов стек, изграден от $As_{30}Ge_{10}S_{60}$ и PMMA в зависимост от броя на слоевете, които го изграждат. [А.7]

Този стек също беше тестван за реакция при излагане на наситени пари на хлороформ и такъв в газова форма в аргонова атмосфера с концентрация 1000 ppm. Наблюдава се отместване на ивицата на пропускане към по-големи дължини на вълната. Вижда се, че дори при концентрации на газова форма на хлороформ от 1000 ppm се предизвиква отместване на ивицата с 2 nm (фигура 6.7.б). В случая на наситени пари е получено значително отместване от 520 nm на 570 nm (фигура 6.7.а). Наличието на такова голямо отклонение при контакт с наситени пари на хлороформ би могло да се обясни с нарастване не само на дебелината, но и на показателя на пречупване на дефектния слой, тъй като показателят на пречупване на парите на хлороформа е $n=1.36$ [31]. След загряване на $60^{\circ}C$ ивицата почти възстановява първоначалното си състояние.



Фиг.6.7. Изменение на ивицата на пропускане в спектралния диапазон 500-570 nm след излагане на наситени пари на хлороформ (а) в газова форма с концентрация 1000 ppm (б) [А.7]

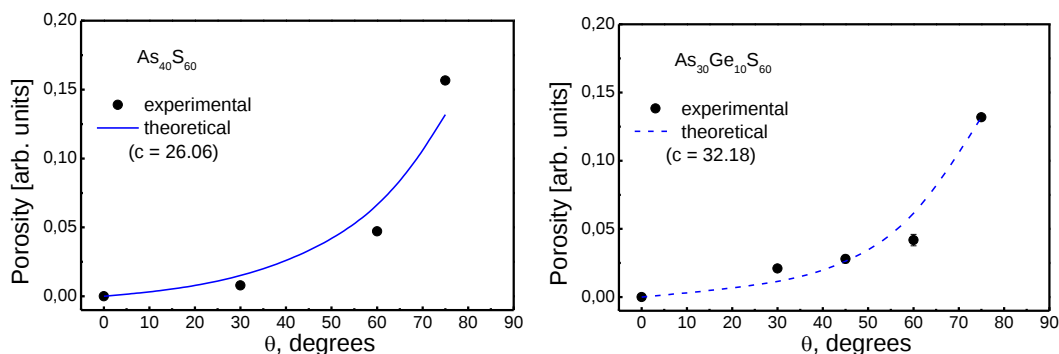
Глава 7. Дискусия и заключение

Тънките филми притежават свойства, които са доста различни от тези на обемния материал, от който са изготвени. Това ги прави широко приложими. Част от приложенията им включва употребата им за предпазване на материали от корозия [32], окисление и износване, филтри, разделяне на цветовете, предпазване от огън [33], високотемпературни свръхпроводници, памет устройства [34] и др. При определени условия на израстване е възможно изработването на тънки филми с колонна морфология, което от своя страна води до увеличаване на порьозността им. Именно изследването на порьозността и установяване условията за нейния контрол беше една от основните теми на изследване в дисертационния труд.

Установени са условията за отлагане на наноструктурирани халкогенидни слоеве с колонна структура за различни състави от системата As-S(Se)-Ge. Скоростите на отлагане, при които се наблюдава този ефект на израстване на тънките филми е в диапазона 0.1-0.4 nm/s.

Roxson и съавтори [35] предлагат модел, даващ връзка между порьозността и скоростта на отлагане на материала и ъгъла на падане на парния поток. Те използват единствен параметър s , базиран на геометрични аргументи и взимащ под внимание повърхностната дифузия. Порьозността и скоростта на отлагане са директно свързани с показателя на речупване и дебелината.

Резултатите за пресметнатата порьозност чрез ефективното сечение на засенчване и по теорията на ефективната среда са сравнени за слоеве от As_2S_3 и $As_{30}Ge_{10}S_{60}$, отложени при различни ъгли. На фигура 7.1. се вижда добро съвпадение на теоретично пресметнатите криви чрез ефективното сечение на засенчване и експерименталните точки, пресметнати по теорията на ефективната среда.



Фиг.7.1. Теоретични криви на порьозността, пресметнати чрез ефективното сечение на засенчване и експериментални данни, пресметнати по теорията на ефективната среда за тънки филми от As_2S_3 и $As_{30}Ge_{10}S_{60}$, отложени при различни ъгли θ

С изменение на ъгъла на отлагане на халкогенидните тънки слоеве, настъпва отклонение на показателя на пречупване. За изследваните в дисертационния труд състави е определена зависимостта на n от ъгъла на отлагане. За As_2S_3 изменението Δn на показателя на пречупване между нормално отложен и отложен при ъгъл 75° слой е 0.06 за дължина на вълната 550 nm. При стъклата от системата $As_xGe_{40-x}S_{60}$ това изменение е 0.68, 0.17 и 0.21 за $x = 10, 20$ и 30 , съответно. За отложените слоеве от $GeSe_2$ тази стойност е 0.15. Това показва, че чрез вариране на състава и ъгъла на отлагането е възможно моделирането на филм с желани оптични параметри.

От получените резултати за ефективния показател на пречупване на изследваните покрития беше пресметната тяхната порьозност по модела на Brugemann [21]. Изчислените граници са в диапазона 4-44%, като максималната наблюдавана стойност за ϕ е получена за тънък филм със състав $As_{10}Ge_{30}S_{60}$. Когато отлагането под ъгъл се комбинира с намаляване на дебелината на слоя, порьозността нараства още повече. За слой As_2S_3 с дебелина под 60 nm, отложен под ъгъл 75° , тя достига до 15%, а при състава $As_{30}Ge_{10}S_{60}$ стойността и е 58.8%, което е в необходимия интервал за инфилтриране на течности или пари в слоя, позволяващо използването им като мембрани или сензори.

При взаимодействие с пари на различни вещества, отложеният под ъгъл тънък филм от As_2S_3 показва, че облъчването със светлина намалява чувствителността му при излагане на пари на някои разтворители и киселини. Това би могло да се обясни с намаляване на дебелината, водещо до уплътняване на порите в обема на слоя.

При комбиниране на тези слоеве с филм РММА в трислойни покрития са изследвани пропускливостта и мембранните им свойства чрез регистриране на възможни промени в полимерния филм. При изследването на чувствителността на слоеве РММА при излагане на пари на хлороформ беше установено, че промените, които настъпват, се дължат на промяна в дебелината на полимерния слой. Оценката на изменението на показателя на пречупване на халкогенидните слоеве показва промяна с 0.01, което води до много по-малко изменение на оптичната дебелина, от

това, предизвикано от промяната на дебелината на полимера. Затова можем да заключим, че настъпващите след третиране промени в оптичните параметри на трислойните покрития се дължат на промяна на дебелината на полимера.

За изследване на възможността за регистриране на пари е определено реакционното време на тънки филми от РММА при контакт с пари на хлороформ с различна концентрация. Установено е начало на регистриране на промените чрез изменение на коефициента на отражение след 30-та секунда от пропускането на парите и достигане до насищане след 2.5-3 min.

За регистриране на промяна в показателя на пречупване, трислойни покрития от As_2S_3 /РММА бяха потапяни за 30 s в захарен разтвор с различна концентрация, чийто показател на пречупване е в границите 1.33 – 1.48. При това третиране е регистрирано нарастване на оптичната им дебелина. Следователно се наблюдава инфилтриране на разтвора в порите на As_2S_3 .

При изследване на чувствителността на трислойни покрития от халкогенидни стъкла и РММА е установено, че предварителното подгряване премахва остатъчните напрежения между слоевете и спомага за наблюдаването на циклични промени.

Анализирана е пропускливостта на тънки слоеве от халкогенидни стъкла и полимер и многослойни покрития, изградени от тях, при излагане на наситени пари на различни вещества. Установено е експоненциално изменение на коефициента на пропускане от времето на третиране. Показано е, че термичното третиране спомага за възвръщане на първоначалното състояние на покритието и последващо наблюдаване на циклични промени. Пресметнати са дифузионните коефициенти на преминаване на наситени пари на хлороформ през халкогенидния слой до детектиращия полимерен филм. За различни състави и ъгли на отлагане на най-горния халкогениден слой те са в диапазона $9 \cdot 10^{-15}$ - $3 \cdot 10^{-14}$, което е с 1-2 порядъка по-малка стойност от тази за единичен полимерен филм.

При моделирането на многослойни покрития от редуващи се слоеве от халкогенидни стъкла и РММА беше показано, че при 7 слоя се наблюдава височина на фундаменталната зона на високо отражение от 98.84% като за 9 слоя тя достига до стойност на коефициента на отражение в центъра от 99.08%.

Внасяйки дефектен слой (в случая с два пъти по-голяма дебелина), това води до появата на ивица на пропускане във фотонната забранена зона на Браговия стек. При излагане на покритието на наситени пари на хлороформ е оценено, че внасянето на дефектен слой от РММА под най-горния халкогениден слой (асиметричен стек) намалява реакционното време 4 пъти спрямо стек без дефектен слой и 3 пъти в сравнение със симетрично покритие. Също така при това покритие се наблюдава максимално отместване (34 nm) на ивицата на пропускане във фотонната забранена зона спрямо другите два случая. Използването на асиметрична схема дава възможност за получаване на промени по цялата ширина на фотонната забранена зона. Установено е, че тези промени в коефициента на пропускане са в синята,

зелената и червената област при излагане на асиметричен Брагов стек от As_2S_3 и РММА на пари на хлороформ.

При изготвения фотонен кристал от $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$ и РММА с дефектен полимерен слой под най-горния халкогениден е наблюдавана цикличност в изменението на коефициента на пропускане при излагане на пари на хлороформ и последващо загряване на 60 градуса за 30 минути. Наблюдаваното отместване на ивицата на пропускане във фотонната забранена зона е 50 nm като стойностите са сравними със съществуващите в литературата данни при потапяне на четвърт вълнов стек от редуващи се GeSbSe слоеве, отложени нормално и под ъгъл, в течност [36].

Основни изводи от дисертационния труд

На основата на направените изследвания в дисертационния труд, могат да се направят следните изводи:

- Експериментално е доказано, че модела на ефективното сечение на засенчване дава възможност за теоретично предсказване на порьозността в зависимост от ъгъла на отлагане за халкогенидни стъкла от системата As-S-Ge.
- Установено е, че чрез контрол на условията на отлагане (скорост на отлагане и ъгъл на падане на парите върху подложката) на тънки халкогенидни слоеве е възможно получаването на филми с порьозност до 60%.
- Експериментално е доказано, че халкогенидните стъкла от сечението $\text{As}_{40-x}\text{Ge}_x\text{S}_{60}$ със съдържание на арсен над 20 ат. % притежават необходимите оптични свойства независимо от условията на отлагане, за изграждане на четвърт-вълнов стек в комбинация с poly(methyl methacrylate) за работа във видимата спектрална област.

Приноси

- За първи път са установени условията за получаване на колонна структура при термично вакуумно отлагане на тънки филми от системата As-S-Ge като експериментално е доказано наличието на колонен растеж при скорости на отлагане в интервала 0.1-0.4 nm/s.
- Определени са от експериментални резултати коефициентите на дифузия на пари на ацетон, хлороформ, метанол, амоняк, сярна киселина, азотна киселина при преминаване през тънки слоеве от РММА и халкогенидни стъкла
- Експериментално е доказано, че използването на асиметричен Браг отражател като оптичен сензор за пари намалява 4 пъти реакционното време на покритието спрямо четвърт-вълнов стек.

Списък на научните публикации, включени в дисертационния труд: с SJR и IF

- A.1. Babeva T, Marinov G, Tasseva J, Lalova A and Todorov R, “One dimensional photonic crystals from As_2S_3 and PMMA films for photonic and sensor applications”, J. Phys.: Conf. Ser. 398 (2012)012025 (SJR=0.359)
- A.2. Lalova A., Todorov R., “Optical properties of porous chalcogenide films for sensor application”, J. Phys.: Conf. Ser. 398 (2012) 012023(SJR=0.359)
- A.3. Todorov R., Tasseva J., Lozanova V., Lalova A., Iliev Tz.and Paneva A., “Ellipsometric Characterization of Thin Films from Multicomponent Chalcogenide Glasses for Application in Modern Optical Devices”, Adv. Cond. Matt. Phys Article ID 308258 (2013) ISSN: 1687-8124 (IF=1.013)
- A.4. Lalova A., Todorov R., “Laser Induced Changes of Optical Properties of Obliquely Deposited Thin Chalcogenide Films”, Proc. SPIE 8770 (2013) Art. Num. 87700A (SJR=0.192)
- A.5. Todorov R., Lalova A., Tasseva J., “Thickness dependence of the optical properties of amorphous As – Ge – S thin films”, Bul. Chem. Comm. 45 B (2013) 38-42 (IF=0.349)
- A.6. Lalova A., Todorov R., “Sensor properties of asymmetric chalcogenide glass/PMMA Bragg stack”, Bul. Chem. Comm. 45 B (2013) 59-62 (IF=0.349)
- A.7. Lalova A., Todorov R., “Optical properties of thin PMMA films for sensor application”, Bul. Chem. Comm. 47 B (2015) 29-34 (IF=0.201)
- A.8. Lalova A., Todorov R., “Asymmetric one dimensional photonic crystal for optical sensing in the visible spectral range”, J. Phys:Conf. Ser. 514 (2014) 012014 (SJR=0.363)

Участия в научни мероприятия

1. A. Лалова, Г. Маринов, Цв. Бабева, Тънки слоеве от PMMA като градивен блок на "умни" отражатели на Bragg, V пролетен семинар на докторантите и младите учени от БАН – интердисциплинарна химия (устен доклад)
2. A. Lalova and R. Todorov, *Optical properties of porous chalcogenide films*. 17th International School on Condensed Matter Physics, September 2-7, 2012, Varna, Bulgaria (постер)
3. T. Babeva, G. Marinov, J. Tasseva, A. Lalova and R. Todorov, *One dimensional photonic crystals from As_2S_3 and PMMA films for photonic and sensor applications*. 17th International School on Condensed Matter Physics, September 2-7, 2012, Varna, Bulgaria (постер).
4. A Lalova and R. Todorov, *Laser induced changes of optical properties of obliquely deposited thin chalcogenide films*, 17th International School on Quantum Electronics:"Laser Physics and Applications", 24-28, September, 2012, Nessebar, Bulgaria. (постер)
5. A. Lalova, J. Tasseva, R. Todorov *Fabrication of two-dimensional diffraction structure in thin As - Ge - S/Ag films as platform for optical sensing* 3rd EOS Conference on Manufacturing of Optical Components May 2013 - III Micro-Optics and Structured Surfaces, Munich, Germany (постер).
6. R. Todorov, A. Lalova, J. Tasseva *Thickness dependence of the optical properties of amorphous As – Ge – S thin films*, юбилейната научна сесия “Интердисциплинарна химия”, 17-18 October 2013 Bankya, Bulgaria (постер).
7. A. Lalova, R. Todorov, *Sensor properties of asymmetric chalcogenide glass/PMMA Bragg stack*, юбилейната научна сесия “Интердисциплинарна химия”, 17-18 October 2013 Bankya, Bulgaria (постер).
8. A Lalova and R Todorov, *Asymmetric one dimensional photonic crystal for optical sensing in the visible spectral range*, VEIT 2013, Sozopol, Bulgaria (постер).
9. A. Lalova, R. Todorov, *Optical properties of thin PMMA films for sensor application*, Национална научна конференция по физика, 2014, Пловдив, България (постер).

Списък на научните публикации, цитиращи авторските статии

• Todorov R., Tasseva J., Lozanova V., Lalova A., Iliev Tz. and Paneva A., Adv. Cond. Matt. Phys Article ID 308258 (2013) ISSN: 1687-8124

Цитирана в:

1. Krishnamurthy, V. Gadhamshetty, R. Mukherjee, B. Natarajan, O. Eksik, S. A. Shojaei, D. A. Lucca, W. Ren, H.-M. Cheng, and N. Koratkar, *Superiority of Graphene over Polymer Coatings for Prevention of Microbially Induced Corrosion*, Sci Rep. 2015; 5: 13858, doi: 10.1038/srep13858

2. L. Dellieu, O. Deparis, J. Muller, B. Kolaric, and M. Sarrazin, *Quantum vacuum photon modes and repulsive Lifshitz-van der Waals interactions*, PHYSICAL REVIEW. B, CONDENSED MATTER 92(23)·NOVEMBER 2015

3. I. Voynarovych, J. Buzek, K. Palka, M. Vlcek, *Spectral dependence of photoinduced optical effects in As₄₀S₆₀-xSex thin films*, Thin Solid Films 608 (2016) 8–15

• Lalova A., Todorov R., J. Phys.: Conf. Ser. 398 (2012) 012023

Цитирана в

4. B Gündüz, *Controlling of spectral and optical parameters of the F8T2 liquid–crystalline polymer (LCP) by molarity for optoelectronic devices*, Optik 126 (2015) 4566–4573

5. B Gündüz, *Investigation of the spectral, optical and surface morphology properties of the N,N'-Dipentyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide small molecule for optoelectronic applications*, Polym. Adv. Technol. (2015), DOI: 10.1002/pat.3607

6. B Gündüz, *Sensing and surface morphological properties of a poly [(9, 9-dioctylfluorenyl-2, 7-diyl)-co-bithiophene] liquid-crystalline polymer for optoelectronic applications*, Journal of Applied Polymer Science, 2014

7. B. Gündüz, *Sensing Properties of the N,N'-Dipentyl-3,4,9, 10-Perylenedicarboximide Small Molecule for Different Concentrations and Solvents for Sensor Applications*, Sensor Letters, 13, 1 (2015), pp. 52-63(12)

Използвана литература

- [1] Borisova Z., Glassy Semiconductors, Plenum Press, New York (1981).
- [2] Petkov K., Ewen P.J.S., J. Non-Cryst. Solids 249 (1999) 150
- [3] Braun M M, Pilon L, Thin Solid Films 496 (2006) 505
- [4] Zimin S P, Gorlachev E S, Naumov V V, Buchin E Yu, Zogg H, J. Phys: Conf. Ser. 291 (2011) 012023
- [5] Garahan A, Pilon L, Yin J, Saxena I, J. Appl. Phys. 101 (2007) 014320
- [6] Chattopadhyay S, Huang Y F, Jen Y J, Ganguly A, Chen K H and Chen L C, Mater. Sci. Eng. R 69 (2010) 1
- [7] Zakhidov A A, Baughman R H, Iqbal Z, Cui C, Khayrullin I, Dantas S O, Marti J and Ralchenko V G, Science 282 (1998) 897–901
- [8] Noda S, Chutinan A and Imada M, Nature 407 (2000) 608–610

- [9] Painter O, Lee R K, A. Scherer A, Yariv A, O'Brien J D, Dapkus P D and Kim I, *Science* 284 (1999) 1444 136
- [10] Kim S-H and Hwangbo C K, *Appl. Opt.* 41 (2002) 3187
- [11] Centini M., Sibilia C., Scalora M., D'Aguanno G., Bertolotti M., Blomer M.J., Bowden C.M., Nefedov I., *Phys. Rev. E* 60 (1999). 4891
- [12] Maskaly K. R., Maskaly G. R., Carter W. C., Maxwell J. L., *Opt. Lett.* 29 (2004) 2791–2793
- [13] Todorov R, Tasseva J , Babeva Tz and Petkov K, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 505103
- [14] Abeles F., Theye M. L. *Surf. Sci.* 5 (1966) 325
- [15] Иван Константинов – частно съобщение (1989)
- [16] Mohajerani E, Farajollahi F, Mahzoon R and Bagheri S J. *Optoelect. Adv. Mat.* 9 12 (2007) 3901-3906
- [17] Babeva T., Todorov R., Mintova S., Yovcheva T., Naydenova I. and Toal V., *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 11 (2009) 024015
- [18] Rayment T. and Elliott S. R., *Phys. Rev. B* 28 (1983) 1174
- [19] Swanepoel R., *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214-22
- [20] Manifacier J C, Gasiot J and Fillard J P, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 9 (1976) 1002-4
- [21] Bruggeman D. A. G., *Ann. Phys. (Leipz.)* 24 (1935) 636
- [22] Kovalskiy A., *J. Optoelectron. Adv. Mat.* 3 (2001) 323
- [23] Singh B., S. Rajagopalan, P. K. Bhat, D. K. Pandya and K. L. Chopra. *Solid State Commun.* 29 (1979) 167
- [24] Capan I, Tarimci C, Hassan A K and Tanrisever T, *Mater. Sci. Eng. C* 29 (2009) 140-143
- [25] Walsh C B, Franses E I, *Thin Solid Films* 347 (1999) 167
- [26] Walsh C B, Franses E I, *Thin Solid Films* 429 (2003) 71
- [27] Tiemblo P., Garcia F., Garcia J.M., Garcia C., Riande E. and Guzman J., *Polymer* 44(2003) 2661-2668
- [28] Kano K., “Semiconductor devices”
- [29] "Manual for Sugar Solution Prism". A/S S. Frederiksen. 03.08.05. Retrieved 2012-03-21
- [30] Kohoutek T, Wagner T, Orava J, Krbal M, Ilavsky J, Vesely D and Frumar M, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 1268
- [31] Nair R. V., Vijaya R., *Prog. Quant. Electron.* 34 (2010) 89–134
- [32] Wu F., Liang J., Li W., *J. Magn. All.* (2015), doi: 10.1016/j.jma.2015.08.004
- [33] Nørgaard K. P., Dam-Johansen K., Català P., Kiil S., *Prog. Org. Coat.* 72 (2013) 12
- [34] Vorobyova A.I., Outkina E.A., Komar O.M., *Thin Solid Films*, 584 (2013) 109-117
- [35] Poxson D. J., Mont F. W., Schubert M. F., Kim J. K. and Schubert E. F., *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 101914
- [36] Martin_Palma R J, Torres-Costa V and Pantano C G, *J. Phys. D: Appl. Phys* 42 (2009) 055109