

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ОПТИЧЕСКИ МАТЕРИАЛИ И ТЕХНОЛОГИИ
«Акад. Йордан Малиновски»

ИВАН ПАНАЙОТОВ БОДУРОВ

**ИЗСЛЕДВАНЕ НА ОПТИЧНИ И ХОЛОГРАФСКИ
ХАРАКТЕРИСТИКИ НА НАНОСТРУКТУРИ ТРЕТИРАНИ С
КОРОНЕН РАЗРЯД**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен
«ДОКТОР»

Професионално направление:

4. «Природни науки, математика и информатика»

4. 1. «Физически науки»

Научна специалност:

01.03.22 «Физика на вълновите процеси»

Научни ръководители:

проф. дфзн Симеон Съйнов

доц. д-р Теменужка Йовчева

Рецензенти:

проф. дфзн Венцеслав Съйнов

проф. дфзн Тинко Ефтимов

София

2013 г.



Дисертацията се състои от въведение, 5 глави, заключение, основни приноси на базата, на които се защитава и съдържа 140 страници, 42 фигури, 17 таблици и 113 цитирани литературни източника.

Дисертационният труд е обсъден на разширен състав на Колоквиума на Института по оптически материали и технологии „Акад. Йордан Малиновски“ при Българска академия на науките на заседание от 26 септември 2013 г. и е насочен за защита пред Научно жури.

Научно жури:

1. проф. дфзн Венцеслав Съйнов – ИОМТ – БАН
2. проф. дфзн Тинко Ефтимов – ПУ «Паисий Хилендарски»
3. проф. дтн Иван Николов – СУ «Св. Климент Охридски»
4. доц. д-р Теменужка Йовчева – ПУ «Паисий Хилендарски»
5. доц. д-р Димана Назърова – ИОМТ – БАН

Резервни членове:

1. проф. дфзн Светослав Славов – ИФТТ – БАН
2. доц. д-р Цветанка Бабева – ИОМТ – БАН

Номерацията на фигури, формули, таблици и литературни източници е запазена същата като в дисертационния труд.

Защитата на дисертационния труд ще се проведе на 201..... г. от часа в Библиотеката на Института по оптически материали и технологии при БАН на заседание на Научно жури.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в Библиотеката на ИОМТ – БАН (ул. «Акад. Георги Бончев» блок 109)

ВЪВЕДЕНИЕ

Преходът от микрочастица към наночастица води до значителни промени в техните физични свойства. Наноразмерните материали имат многократно по-голяма площ в единица обем [1]. Това е от съществено значение, тъй като повечето важни физични и химични взаимодействия се осъществяват на ниво повърхност и повърхностни свойства [2]. Затова наноразмерните и наноструктурираните материали проявяват напълно различни свойства от традиционните материали, имащи същия химичен състав. Много експериментални изследвания показват изменение на оптичните [3], термичните [4] и електричните [5] свойства на полимерни нанокомпозити, което създава различни възможности за нови приложения на тези материали.

Наноструктурираните материали са много перспективни за приложение в съвременната фотоника. Основни оптични параметри, определящи качествата на материалите, са показателят на пречупване и неговата дисперсия, както и спектърът на пропускане. Оптичните свойства на материалите могат да се променят чрез внасянето на различно количество частици (пълнители) с много малки размери. Използването на наноразмерни неорганични частици като пълнители на полимерна матрица представлява голям интерес за съвременната фотоника и дава възможност за широко приложение на нанокомпозитите в различни направления, при които получаването и използването на традиционни материали с точно определени свойства е скъпо струващо или твърде трудоемко. През последните две десетилетия едно много перспективно направление е получаването на органични полимерни материали, съдържащи неорганични пълнители, с предварително зададени оптични свойства според конкретното им приложение. Това са така наречените нанокомпозити. Съвременните нанотехнологии са съсредоточени към получаването и охарактеризирането на такъв тип материали. Взаимодействието на неорганичните наночастици и полимерната матрица позволява полезните свойства на двете фази да бъдат комбинирани и да се използват пълноценно. Освен това често се случва и полимерните нанокомпозити да придобият свойства, нехарактерни нито за наночастиците, нито за полимерите. Съществуват няколко възможности за фина промяна на показателя на пречупване на наноструктури, като например внасяне на различна концентрация от различни по вид наночастици. Съвременни изследвания показват, че обработката на материала в електрично поле също води до плавно намаляване или увеличаване на показателя им на пречупване.

Въпреки големия брой изследвания на тези материали, свързани с оптичните им свойства, наличните в литературата рефрактометрични данни са ограничени както по отношение на спектралния диапазон така и по вида на полимерните материали и използваните наночастици като пълни-

тели. Обикновено наличните рефрактометрични данни са само за някои от по-важните спектрални линии. Тези данни може обаче да варират съществено от използваната технология за получаването им, а също да претърпят промени при последваща обработка. Въпреки, че се наблюдава съвпадение в определени случаи, данните предоставени в литературата често са с твърде голяма неопределеност.

Оптическата холография представлява метод за цялостна регистрация на светлинното поле, в което е закодирана цялата информация за фазата и амплитудата на отразената от обекта вълна. Холографията и холографските методи се използват за оптично съхраняване на специфична информация (от защита на лични документи до холографски копия на ценни и редки музейни експонати). От друга страна холографския запис дава възможност за изследване на някои физични свойства или на процесите при протичането на химични реакции.

Едно от съвременните направления е изследване на възможността за осъществяване на холографски запис в наноструктури, което води до увеличаване на дифракционната ефективност и до подобряване на качеството на холографския запис. Обработката в електричното поле на коронния разряд също води до подобряване на параметрите на холографския запис в наноструктурирани материали.

Всичко казано до тук показва, че съществува необходимост от задълбочено и систематично изследване и получаване на прецизни данни за показателите на пречупване и дисперсионните характеристики на наноструктурираните материали, както и изучаване на тяхната фоточувствителност и възможностите за осъществяване на холографски запис. Тези данни биха могли да бъдат получени както при пряко измерване, така и чрез използването на подходящи модели. Практически интерес представляват и изследванията на влиянието на електричното поле на коронния разряд върху тези оптични свойства, тъй като в литературата съществуват оскъдни и несистематизирани данни за това влияние.

АКТУАЛНОСТ НА ТЕМАТИКАТА

Най-съвременните изследвания в областта на нанофотониката през последното десетилетие са свързани със синтеза, обработката, специфичните свойства и конкретните практически приложения на оптически функционални нанокомпозиции [6–10].

В унисон с най-съвременните научни тенденции проведените експериментални изследвания и направеният анализ в настоящия дисертационен труд са в две основни области на оптиката – рефрактометрията и холографията, и са групирани както следва:

1. Изследване на оптичните характеристики – ПП и СП, на наноструктури като нанокомполитни материали и полимерни филми, както и

ефекта от третирането с коронен разряд върху тях, което представлява интерес при разработването на нови оптични материали.

2. Осъществяване на холографски запис в наноразмерни АХП и изследване на влиянието на електричното поле върху ДЕ, което представлява интерес за наноразмерната холография.
3. Изследване на процесите на дифузия на сребро в обема на наноразмерни АХП слоеве, представляващо интерес за материалознанието.

Гореизброеното потвърждава актуалността на тематиката и на проведените изследвания.

ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Целта на настоящата дисертация е изучаването на оптичните свойства на наноструктурирани материали и използването им като среди за холографски запис, както и влиянието на коронния разряд върху техните оптични и холографски характеристики.

За постигането на набелязаната цел се формулираха следните задачи:

1. Определяне на ПП и ДЗ на нанокomпозитни материали и тънки филми.
2. Изучаване на факторите, които оказват влияние при формирането на тънки слоеве по метода *“spin coating”*.
3. Изследване на зависимостта на ПП от дебелината на ПММА филми.
4. Изучаване на влиянието на електричното поле върху промените на ПП и на ДЕ на холографския запис в наноразмерни структури.
5. Изследване на процесите на дифузия на сребро и влиянието ѝ върху ДЕ по време на холографски запис в АХП.

ГЛАВА I – ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

В първа глава са разгледани наноструктурирани материали като нанокomпозити и тънки филми. Направен е обзор на оптичните свойства на три вида нанокomпозитни материали, съдържащи съответно наночастици от титанов диоксид, цинков оксид и зеолитоподобни кристали AlPO-18.

Подробно е представена теорията за смесването в приближение на малък фактор на запълване при получаване на нанокomпозити. Получено е квадратично уравнение, което представя ефективния ПП на нанокomпозити като функция на тегловната концентрация в приближение на малък фактор на запълване, което е подходящо за приложение при обработката на експериментални резултати и при много фино моделиране на ПП при добавянето на много малки количества наночастици.

Представен е холографски запис в АХП и четири основни електрооптични ефекти в полупроводниците.

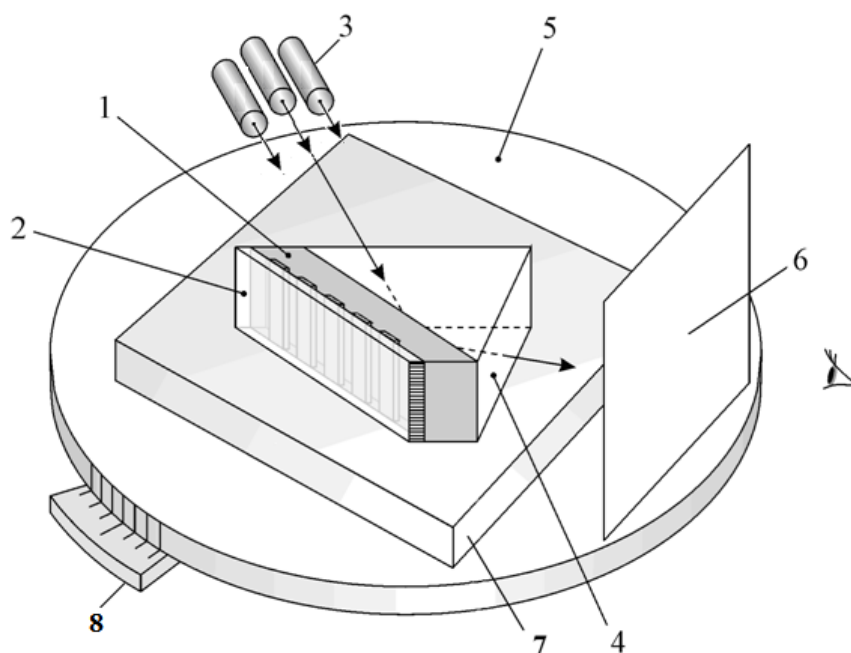
Направен е обзор на литературата за дифузия на сребро в АХП.

ГЛАВА II – ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ МЕТОДИ И УСТАНОВКИ

2. 1. Лазерен микрорефрактометър

2. 1. 1. Описание на експерименталната установка и метод на работа

Лазерният микрорефрактометър работи на принципа на изчезващата дифракционна картина от отразяваща метална дифракционна решетка (2), пред която е разположен образецът за изследване (1). Същността на метода е илюстрирана на **Фигура 5**.



Фигура 5. *Принципна схема на лазерния микрорефрактометър.*

1 – образец; 2 – дифракционна решетка; 3 – лазерни източници;

4 – стъклена призма с показател на пречупване N ;

5 – въртяща се гониометрична масичка; 6 – екран;

7 – базова подложка; 8 – нониус;

При ъгли на падане, по-малки от граничния (критичен) ъгъл, лазерният лъч от източник (3) преминава през стъклена призма (4) с известен ПП N и образеца (1) и дифрактира от металната дифракционна решетка (2). На екрана (6) се наблюдава ясно изразена дифракционна картина. Чрез завъртане на гониометричната масичка (5), се достига стойността на граничния (критичен) ъгъл α_c , при което дифракционната картина рязко изчезва и остава само един пълно вътрешно отразен лъч. Стойността на ъгъла α_c се отчита с нониуса (8) на въртящата се (гониометрична) масичка. Неизвестният ПП на образеца n се изчислява с помощта на следната формула:

$$n = N \sin \left[A \pm \arcsin \left(\frac{\sin \alpha_c}{N} \right) \right], \quad (24)$$

където: A - пречупващ ъгъл на призмата; N - ПП на призмата; α_c - критичен ъгъл.

За прецизно насочване на различни лазерни лъчи е разработена и юстирана въртяща се лазерна глава с три лазерни източника. В качеството на източници на светлина са използвани три полупроводникови лазера, генериращи на дължини на вълните съответно 635 nm, 532 nm и 405 nm. По този начин се дава възможност за точно измерване на ПП при три дължини на вълната.

Така, при изчисляване на ДЗ на ПП по едноосцилаторния модел на *Sellmeier*, за което са необходими две стойности на ПП при различни дължини на вълната, могат да се използват три различни комбинации на измерените ПП за определяне на коефициентите на *Sellmeier*. По този начин чрез осредняване се получава по-точна апроксимация на ДЗ.

2. 1. 3. Дисперсионни отношения

ПП на веществото е функция на дължината на светлинната вълна. Това явление се нарича дисперсия. Съществуват няколко известни модела, описващи спектралната зависимост на ПП в кондензираната материя. Три от най-често използваните модели, ще бъдат разгледани по-подробно.

Мярка за дисперсията на веществото във видимата област е средната дисперсия D , определена от израза:

$$D = n_F - n_C, \quad (43)$$

където:

n_F - ПП на веществото за синята F линия на водорода $\lambda_F = 486.1$ nm

n_C - ПП на веществото за червената C линия на водорода $\lambda_C = 656.3$ nm.

Често дисперсионните качества на веществата се характеризират с относителна дисперсия:

$$\frac{1}{\nu} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1}, \quad (44)$$

където:

n_D - ПП на веществото за средата на натриевия дублет D с дължина на вълната $\lambda_D = 589.3$ nm.

В оптичните таблици по-често се дава реципрочната стойност ν , наречена коефициент на дисперсия или число на *Abbe*:

$$\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (45)$$

Обикновено тежките стъкла, т. нар. флинт, имат по-голяма средна дисперсия, а леките, т. н. крон, имат по-малка дисперсия. Първите имат съответно по-малко число на *Abbe*, а вторите по-голямо [85].

2. 1. 3. 2. Дисперсионно отношение на Sellmeier

Това е отношение между ПП на веществото и дължината на вълната като серия от членове за еднодиполни осцилатори, всеки от които зависи от члена $\frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}$ [85, 86].

$$n^2 = 1 + \frac{A_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{A_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \frac{A_3 \lambda^3}{\lambda^2 - \lambda_3^2} + \dots \quad (49)$$

където A_1 , A_2 и A_3 и λ_1 , λ_2 и λ_3 се наричат коефициенти на *Sellmeier*, които се получават чрез фитинг на този израз с експерименталните данни. Действително формулата на *Sellmeier* е по-усложнена и има повече членове с индекси $i = 1, 2, \dots, 5, 6$. За най-често използваните дължини на вълните λ (близка ултравиолетова, видима и близка инфрачервена области) обикновено се пренебрегват членове след $i = 3$ и остават първите три члена от уравнение (49), които са най-важни.

Теоретичната основа на уравнението на *Sellmeier* е да представи твърдото тяло като N на брой лоренцови осцилатори без загуби (без триене), като всеки от тях има форма $\frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}$ с различни λ_i и има различна

сила или тегловен фактор A_i ($i = 1 \div N$). Това дисперсионно отношение е основното в създаването на фотонни устройства. Така се описват много стъкла. Коефициентите на *Sellmeier* зависят от температурата и налягането.

Има и друга комбинирана *Sellmeier* – *Cauchy* дисперсионна връзка, която отчита различния принос към оптичните свойства, такива като електронна и йонна поляризация и взаимодействие на фотоните със свободните електрони. За много полупроводници и йонни кристали, двете полезни отношения са:

$$n^2 = A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C} + \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - E} \quad (50)$$

$$n^2 = A + \frac{B}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)} + \frac{C}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)} + D\lambda^2 + E\lambda^4 \quad (51)$$

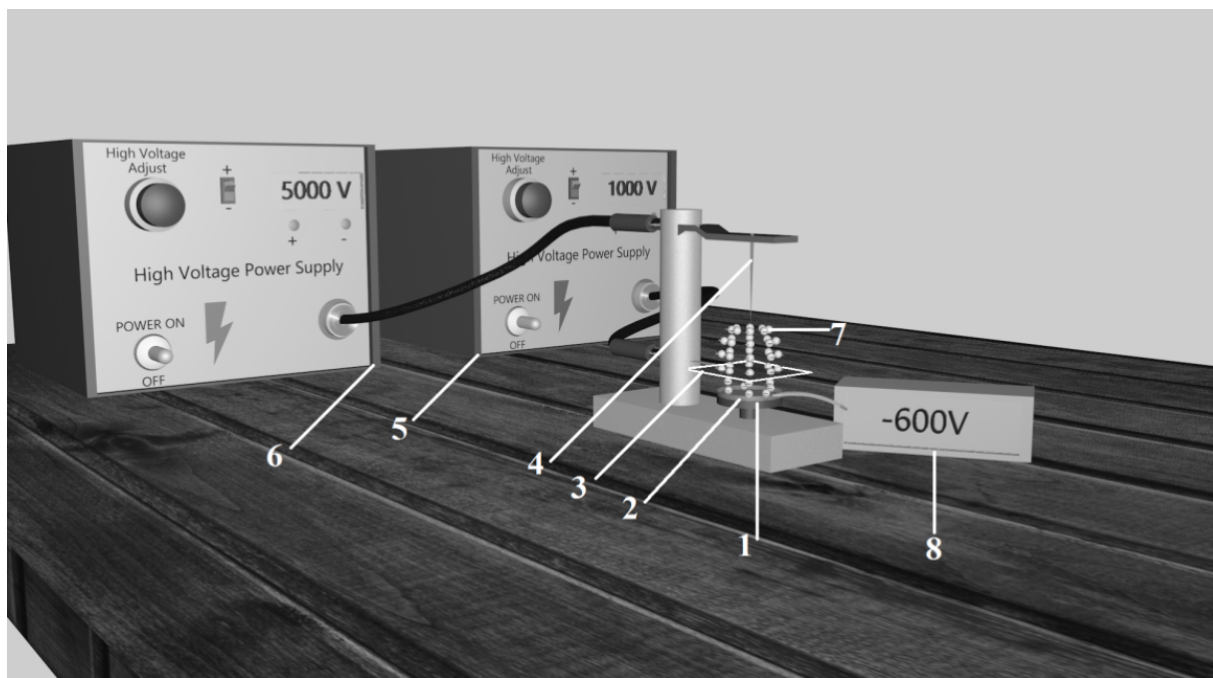
където: A , B , C , D , E и λ_0 са константи зависещи от материала.

И двете *Sellmeier* и *Sellmeier* – *Cauchy* дисперсионни отношения се прилагат за област на дължината на вълната, където материалът е прозрачен, т. е. поглъщането се пренебрегва и коефициентът на екстинкция е много малък.

2. 2. 2. Холографски запис в присъствие на електрично поле

2. 2. 2. 1. Система за зареждане в коронен разряд

За зареждане на образците в коронен разряд в настоящата работа е използвана конвенционална триелектродна система от типа “point – to – plane”. Експерименталната установка е показана на **Фигура 11**.



Фигура 11. Конвенционална триелектродна система за зареждане в коронен разряд.

Триелектродната система се състои от плосък заземен електрод (1), корониращ електрод (4) и разположена между тях метална решетка (3), наречена управляващ електрод. Образецът (2) се разполага върху плоския електрод. На корониращия електрод се подава положително или отрицателно напрежение с големина 5 kV от източник на напрежение (6), а на решетката – напрежение 1 kV от източник на напрежение (5) със същата полярност като на короната. Образците са зареждани при стабилни условия в продължение на 5 минути.

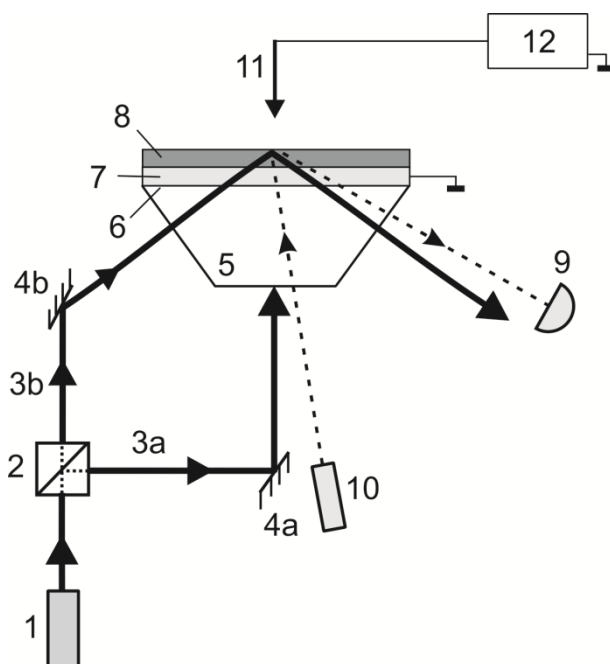
Йонизацията на въздуха е ограничена в област, близка до корониращия електрод. Под действие на електричното поле, създадено между корониращия и заземяния електрод, йоните със съответната полярност се ускоряват и областта на дрейфа се разширява по посока на плоския електрод (7). При подаване на отрицателно напрежение на корониращия електрод и на решетката, както е показано на **Фигура 11**, по направление на образца протича поток от отрицателни йони, изобразени като малки отрицателно заредени топчета. Тези йони се захващат за повърхността на образца и го зареждат отрицателно. Повърхностният потенциал на образца се измерва

с отделна система, но тук резултатът е показан на дисплея на волтметър (8). Когато потенциалът на образца се изравни с този на решетката (1 kV), се прекратява прехвърлянето на заряди към образца. Така подаденото напрежение ограничава повърхностния потенциал, до който може да се заряди образца.

Системата може да се използва и като двуелектродна. За целта се отстранява металната решетка и тогава повърхностния потенциал на образца не се ограничава до определена стойност. Разстоянието между плоския заземен електрод и иглата е около 10 mm.

2. 2. 2. 2. Универсална оптична установка за холографски запис на базата на пълно вътрешно отражение в присъствие на електрично поле.

За осъществяване на холографски запис в присъствието на електрично поле в режим на пълно вътрешно отражение е използвана установка, показана на **Фигура 12**.



Фигура 12. Установка за холографски запис в електрично поле.

Разширеният лазерен лъч (1), посредством делителят (2), се разделя на два лъча (3а) и (3б). По продължението на двата лъча са разположени две 100% огледала (4а) и (4б). Те събират двата лъча в призма (5). Към отразяващата стена (6) на призмата е закрепена прозрачна електропроводяща подложка (7) с нанесена върху нея холографска регистрираща среда (8).

Единият от лъчите (3б) пада върху холографската регистрираща среда (8) под ъгъл, който е по-голям от критичния ъгъл на пълно вътрешно

отражение α_{CR} , определен от отношението на ПП на въздуха и холографската регистрираща среда.

Вторият от лъчите (3а) пада перпендикулярно върху холографската регистрираща среда (8). Срещу него е разположен иглен електрод (11), свързан с източника на напрежение (12).

Мониторингът на холографския запис се осъществява от четящ лазер (10) и измерител на мощност (9).

2. 2. 3. Холографска релаксационна спектроскопия

Разгледани са теоретичните основи на холографската релаксационна спектроскопия. В интересния за експеримента общ случай, фотофизичните и фотохимичните взаимодействия с холографската регистрираща среда са свързани с дифузионно преразпределение на незаредени и заредени части от регистриращата среда и периодичното им пространствено преразпределение.

В този случай, промяната (модулацията) на ПП Δn е функция на промяната на плътността ($\Delta \rho$) и молекулярната поляризуемост ($\Delta \alpha$). ДЕ е пропорционална на интензитетите на интерфериращите лъчи и може да запишем:

$$\eta = \left(A \exp\left(-\frac{t}{\tau_\rho}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{\tau_\alpha}\right) \right), \quad (109)$$

където съответните времеконстанти A и B са свързани с дифузионните коефициенти D_α и D_ρ и с векторите на записаните дифракционни решетки K :

$$\frac{1}{\tau_\alpha} = D_\alpha K^2 \quad \text{и} \quad \frac{1}{\tau_\rho} = D_\rho K^2. \quad (110)$$

2. 3. Описание на процеса “spin coating”

Методът “*spin coating*” се използва от няколко десетилетия за получаване на тънки филми. В [93, 94] е предложена емпирична формула, която представя дебелината на получения филм като степенна функция на ъгловата скорост и тегловната концентрация на разтвора:

$$d = A \omega^\alpha c^\beta \quad (113)$$

където:

A - константа, зависеща от свойствата на материала; ω - ъглова скорост; c - тегловна концентрация; α и β - степенни показатели.

Тази формула не отчита влиянието на времето на въртене на подложката и вискозитета на разтвора, но може да се счита, че те участват в неявен вид, като указват влияние в степенните показатели на скоростта и концентрацията.

ГЛАВА III – АНАЛИЗ НА ДЕБЕЛИНАТА НА ФИЛМИ ОТ ПММА И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ЗАВИСИМОСТТА НА ПП ОТ ДЕБЕЛИНАТА.

3. 1. Анализ на дебелината на тънки филми от полиметилметакрилат получени по метода “spin coating”

3. 1. 1. Използвани материали

За получаване на тънки филми е използван ПММА на фирмата “Sigma Aldrich” с молекулна маса 120 000.

Различни количества ПММА са претеглени с точност 0.0001 g, за да се постигнат концентрации на полимера в разтворителя съответно 1 wt.%, 2 wt.%, 5 wt.% и 10 wt.%. Получените разтвори са разбърквани с магнитна бъркалка до пълното разтваряне на полимера.

В качеството на подложки са използвани микроскопски стъкла на фирмата “DeltaLab”, Испания, изрязани с размери 25 mm x 25 mm. От гледна точка на получаване на тънки полимерни слоеве, почистването и подготовката на подложките е от съществено значение. След изрязване с необходимите размери, подложките са старателно измити с дейонизирана вода и сапун. След това подложките са почистени в ултразвукова вана *RK 52 H, Bandelin Electronic*, Германия, последователно по 10 минути с ацетон и с етанол и изплакнати в дестилирана и дейонизирана вода. Накрая подложките са изсушени при стайни условия в продължение на 24 часа за осигуряване на пълното изпарение на остатъците от течност.

3. 1. 2. Получаване на тънки филми и измерване на дебелината

За получаване на тънките филми е използвана “spin coating” система *T 54* на фирмата “DDR Labortechnik”, Германия. Най-напред стъклената подложка се поставя в подходящ държател, след което върху нея се налива по около 0.5 ml от приготвените разтвори до пълното ѝ покриване с течност. След избиране на точните обороти, системата “spin coating” се включва и подложките се въртят със скорости от 1000 rpm до 10000 rpm в продължение на 15 секунди. За осигуряване на пълното изпарение на използвания разтворител, получените филми са изсушавани в продължение на 24 часа при стайни условия. Дебелините на получените филми са измерени с профилограф “Talystep” на фирмата “Taylor Hobson” UK с точност ± 5 nm. Първоначално слойт се отстранява частично, за да се осигури необходимата стъпка за измерването на дебелината.

3. 1. 3. Експериментални резултати

3. 1. 3. 1. Влияние на скоростта на въртене на подложката

За изследване на влиянието на скоростта на подложката върху дебелината на получените филми са използвани разтвори с концентрации 1 wt.%, 2 wt.%, 5 wt.% и 10 wt.% на ПММА в 1,2-дихлоретан, които са

нанасяни при различни скорости на въртене на подложката. Дебелините на получените филми при съответните обороти са показани в **Таблица 3**.

Таблица 3. Дебелини на филмите от ПММА, получени по метода “*spin coating*” при различни обороти.

ω , rpm	d , μm			
	1 wt. %	2 wt. %	5 wt. %	10 wt. %
1 000	0.136	0.277	1.150	2.204
2 000	0.120	0.250	1.044	1.994
3 000	0.108	0.220	0.938	1.872
4 000	0.099	0.197	0.861	1.640
5 000	0.094	0.186	0.784	1.484
6 000	0.090	0.176	0.679	1.308
7 000	0.087	0.169	0.627	1.158
8 000	0.084	0.163	0.579	1.062
9 000	0.082	0.158	0.507	0.882
10 000	0.082	0.153	0.430	0.702

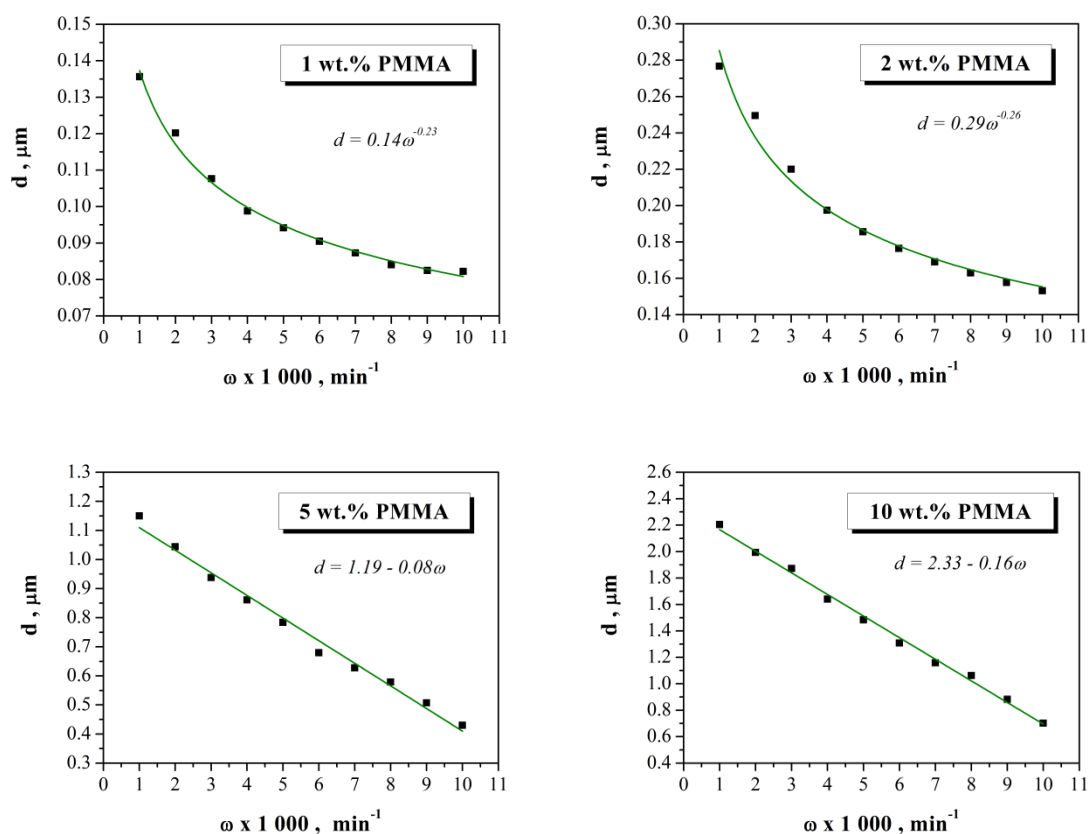
На **Фигура 17** са показани експерименталните резултати и апроксимираните криви. Очевидно е, че вида на априксимираните криви е различен за по-малките и за по-големите концентрации на разтворите. Получени са коефициентите на детерминация, за съответните фитирания и те са по-големи от 0.98.

При по-малките концентрации - 1 wt.% и 2 wt.%, експерименталните данни много добре се апроксимират с уравнение $d = A\omega^\alpha$. Константите, получени при фитиране с тази функция, са показани на фигурите. Константата A се различава за двете концентрации, но параметърът α , определящ основно зависимостта на дебелината на филма от скоростта на въртене на подложката, е приблизително един и същ. Получената усреднена зависимост е:

$$d = A\omega^{-0.245} \quad (114)$$

Както показва уравнение (114) дебелината на филмите от ПММА е обратно пропорционална на ъгловата скорост на степен -0.245, което е в съгласие с теоретично получените резултати, а също така и по-рано получените експериментални резултати за ПММА в работи [93, 94]. При по-големите концентрации 5 wt.% и 10 wt.%, експерименталните данни много добре се апроксимират с линейна функция, която може да се запише така: $d = A + B\omega$. Параметрите A и B за двете концентрации са от един и същ порядък, но имат известно различие. С нарастване на концентрацията два пъти от 5 wt.% до 10 wt.% и параметрите нарастват два пъти. В случаите на по-висока концентрация разтворът е по-вискозен и взаимодействието между молекулите, което зависи от концентрацията на ПММА, вече се

явява съществено. Предполагаме, че това междумолекулно взаимодействие е вероятната причина за изменението на вида на кривата, описваща зависимостта на дебелината от скоростта на въртене, както и нарастването с концентрацията на стойността на параметрите на кривата. Използването на разтвори с по-висока концентрация в много случаи води до появата на някои дефекти във филмите. Поради това за получаването на качествени тънки филми се използват разтвори с малки концентрации (1 wt.% и 2 wt.%).



Фигура 17. Зависимост на дебелината на филмите от скоростта на въртене на подложката при различни концентрации.

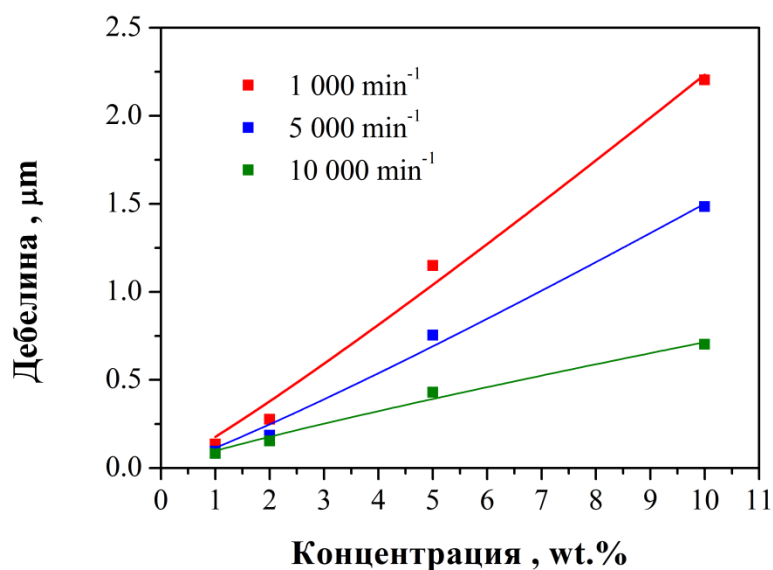
3. 1. 3. 2. Влияние на концентрацията на разтвора

За изследване на влиянието на концентрацията на полимерния разтвор върху дебелината на получените филми са използвани разтвори на ПММА с концентрация 1 wt.%, 2 wt.%, 5 wt.% и 10 wt.%, които са нанасяни при различни скорости на подложката.

Дебелината на получените филми при различните концентрации са обобщени в Таблица 4 и Фигура 18.

Таблица 4. Дебелини на получените филми по метода “*spin coating*” от разтвори с различни концентрации.

C , wt. %	ω , $\times 1\,000$ rpm									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0.136	0.120	0.108	0.099	0.094	0.091	0.087	0.084	0.083	0.082
2	0.277	0.250	0.220	0.197	0.186	0.176	0.169	0.163	0.158	0.153
5	1.150	1.044	0.938	0.861	0.754	0.679	0.627	0.579	0.507	0.430
10	2.204	1.994	1.872	1.640	1.484	1.308	1.158	1.062	0.882	0.702



Фигура 18. Зависимост на дебелината на филмите от концентрацията на разтвора при три различни скорости на въртене на подложката.

Получените резултати за зависимостта на дебелината на филмите от концентрацията на полимерния разтвор при скорости на въртене на подложката от 1 000 rpm до 10 000 rpm са фитирани с използване на уравнение (113) $d = Bc^\beta$, която показва връзката между дебелината на получените филми и концентрацията на полимерния разтвор. В **Таблица 5** са обобщени стойностите на коефициента β при фитирането на експерименталните резултати с $d = Bc^\beta$ при десет различни скорости на въртене на подложката, както и коефициентите на детерминация R^2 за съответното фитиране.

Таблица 5. Стойности на коефициента β и коефициентите на детерминация R^2 .

ω , rpm	β	R^2
1 000	0.87	0.985
2 000	1.10	0.986
3 000	1.14	0.989
4 000	1.11	0.984
5 000	1.12	0.989
6 000	1.09	0.989
7 000	1.04	0.986
8 000	1.03	0.988
9 000	0.96	0.986
10 000	0.87	0.984
Средна стойност:	1.05	

Както се очакваше с нарастването на концентрацията на използваните разтвори се увеличава крайната дебелина на полимерните филми, получени по метода “*spin coating*”, независимо от скоростите на въртене на подложката. Средната стойност на показателя β за разтвори на ПММА в 1,2-дихлороетан е 1.05.

Като се използват получените стойности на коефициентите α и β може да се изведе зависимостта на дебелината на ПММА филмите от концентрацията и скоростта на въртене:

$$d = C\omega^\alpha c^\beta = C\omega^{-0.245} c^{1.05} \quad (115)$$

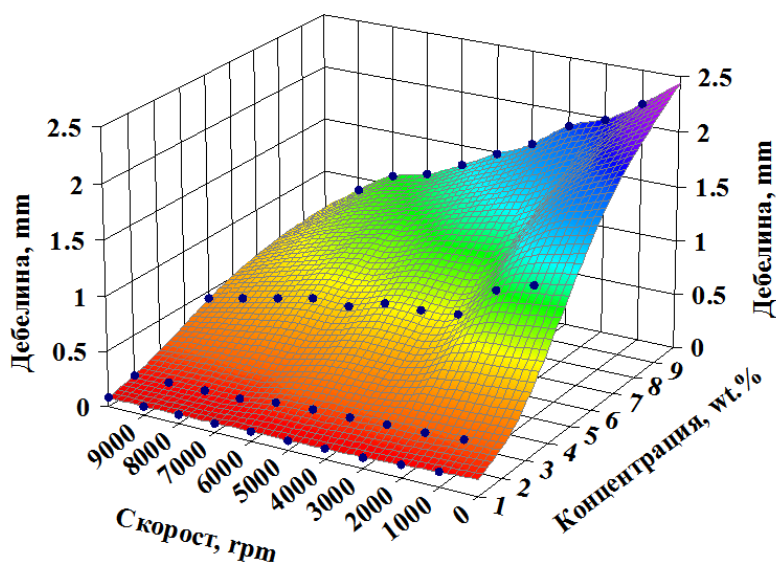
Константата C зависи от вида на използвания полимерен материал и от разтворителя. В нашия случай C е 0.92.

Вида на изведеното уравнение (115) добре се съгласува с получените зависимости в работи [93–95], които съобщават за обратно пропорционална на корен квадратен зависимост на дебелината на ПММА филмите от ъгловата скорост и коефициент 1.66, определящ степенната зависимост на дебелината на филма от концентрацията на разтвора. Има известно различие в посочените параметри α и β [95] с получените от нас стойности (уравнение 115). Това различие е обяснимо, като се вземе предвид, че изследваните в статиите филми са с молекулни маси 101 300 и 996 000, които са различни от нашата (120 000), и са използвани други разтворители. Известно е, че влиянието на концентрацията зависи от вискозитета на разтвора, който от своя страна зависи от молекулната маса на разтворения полимер и от вискозитета на разтворителя.

Изведената зависимост показва, че дебелината на ПММА филма може да се контролира чрез изменение на концентрацията на разтвора и на скоростта на въртене на подложката. Трябва да се отбележи, че нараства-

нето на концентрацията на разтвора води до бързо намаляване на еднородността на филмите поради нарастване на влиянието на взаимодействието между полимерните молекули. Както показаха нашите резултати, при концентрации над 2 wt.% се променя и вида на функцията, описваща зависимостта на дебелината на филма от скоростта на въртене. Затова използването на ниски концентрации е желателно при получаване на качествени тънки филми. Изменението на дебелината на филма може да се постигне в тези случаи чрез изменение на скоростта на въртене без да се влошава еднородността на филма.

За онагледяване на експериментално полученото уравнение (115) на следващата **Фигура 19** е представена триизмерна графика на зависимостта на дебелината на филмите от ПММА от концентрацията на разтвора и скоростта на въртене на подложката.



Фигура 19. 3D графика на зависимостта на дебелината на филмите от ПММА от концентрацията на разтвора и скоростта на подложката.

3. 2. Изследване на зависимостта на ПП от дебелината на филми от полиметилметакрилат

3. 2. 1. Приготвяне на образците

За получаване на тънки филми от ПММА е използван метода описан в т. 3. 1. 1.

Получени са тънки и дебели филми от ПММА с различна дебелина по метода “*spin coating*” на система *T 54* на фирмата “*DDR Labortechnik*”, Германия и по метода “*drop casting*”. Получаването на тънки филми е подробно описано в т. 3. 1. 2. Получени са тънки филми с дебелини от 150 nm до 2.50 μm , измерени с профилограф “*Talystep*” на фирмата “*Taylor Hobson*” (United Kingdom) с точност $\pm 0.005 \mu\text{m}$.

За получаване на дебели филми от ПММА върху почистените подложки, поставени върху нивелирана поливна маса, се нанасят различни количества от изготвените полимерни разтвори, след което слоевете се изсушават за 24 часа при стайна температура. Получени са слоеве с дебелини от 100 μm до 12 μm , измерени с дигитален микрометър на фирмата “*Mitutoyo America Corporation*” с точност $\pm 1 \mu\text{m}$.

3. 3. Изследване на показателя на пречупване

ПП на филмите от ПММА с 15 различни дебелини в границите от 100 μm до 150 nm са измерени чрез използване на тривълнов лазерен микрорефрактометър, работещ при дължини на вълните 405 nm, 532 nm и 632.8 nm.

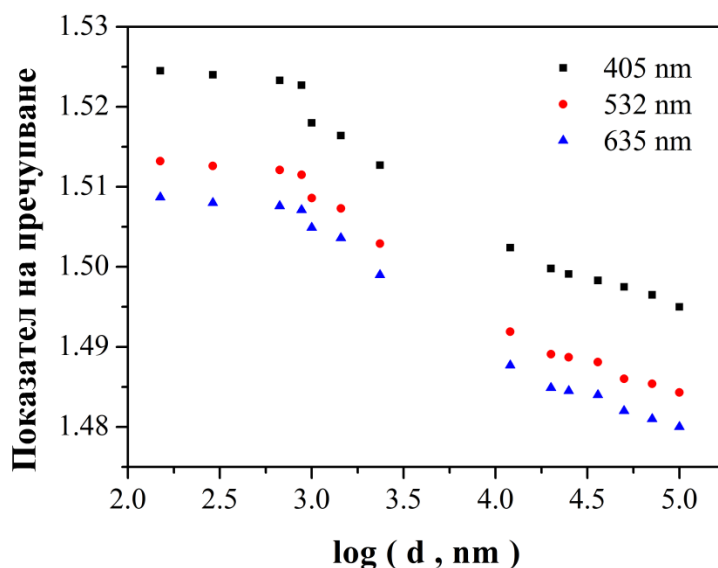
Експерименталната неопределеност при измерване на ПП е по-малка от $5 \cdot 10^{-4}$. Построени са ДЗ, които са получени чрез използване на едноосцилаторния модел на *Sellmeier*.

Експерименталните резултати от измерването на ПП на полимерните филми с различни дебелини при трите дължини на вълните са обобщени в Таблица 6.

Таблица 6. ПП на филми от ПММА с различни дебелини.

d , μm	Показател на пречупване		
	405 nm	532 nm	635 nm
100	1.4950	1.4843	1.4800
71	1.4965	1.4854	1.4810
50	1.4975	1.4860	1.4820
36	1.4983	1.4881	1.4840
25	1.4991	1.4887	1.4845
20	1.4998	1.4891	1.4849
12	1.5024	1.4919	1.4877
2.35	1.5127	1.5029	1.4990
1.44	1.5164	1.5073	1.5036
1.00	1.5180	1.5086	1.5049
0.88	1.5227	1.5115	1.5071
0.67	1.5233	1.5121	1.5076
0.29	1.5240	1.5126	1.5080
0.15	1.5245	1.5132	1.5087

На Фигура 20 са представени ДЗ на ПП на филмите от ПММА с различна дебелина, която показва, че ДЗ имат един и същ характер, но се отместват към по-високите стойности на ПП с намаляването на дебелината на ПММА филма.



Фигура 21. Зависимост на показателя на пречупване от дебелината на филми от ПММА.

На **Фигура 21** са показани графично зависимостите на ПП от дебелината при трите дължини на лазерния микрорефрактометър, при които е измерен ПП.

Резултатите показват, че ПП намалява линейно с нарастване на дебелината на образца в целия изследван диапазон от 100 μm до 150 nm. За дебелини на филмите над 1 μm спадането на ПП е значително, докато за тънките образци с дебелини под 1 μm ПП намалява много слабо с увеличаване на дебелината. Така, чрез вариране на дебелината на филма, може да се получи образец с подходящ ПП за конкретното практическо приложение. ПП за дължина на вълната 532 nm може фино да се изменя от 1.4843 до 1.5132 чрез изменение на дебелината на филма от 100 μm до 150 nm.

Наблюдаваното намаляване на ПП с нарастване на дебелината на филма е анализирано в **Приложение 1**.

ГЛАВА IV – ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПОКАЗАТЕЛЯ НА ПРЕЧУПВАНЕ НА НАНОКОМПОЗИТНИ ФИЛМИ

4. 1. Изследване на показателя на пречупване на филми от поливинил алкохол, съдържащи наночастици титанов диоксид (TiO_2)

4. 1. 1. Изготвяне на образците

В матрица от ПВА с молекулна маса 22 000 от фирмата “*Fluka*” са внедрени наночастици от TiO_2 във фаза рутил с диаметър 15 nm произведени от фирмата “*Merck*”.

Изготвени бяха суспензии от 6 wt.% воден разтвор на ПВА с различни количества TiO_2 . Използвани са стъклени подложки с проводящо покритие ИТО на фирмата “*Merck*”. Стъклените подложки са предварително

старателно почистени и подслоени с 1 wt.% спиртен разтвор на ПВП. Това се прави с цел да се подобри адхезията на слоя към подложката. Върху така подготвените подложки, поставени върху нивелирана поливна маса, се нанасят определени количества от изготвените суспензии, след което слоевете се изсушават за 24 часа при стайна температура.

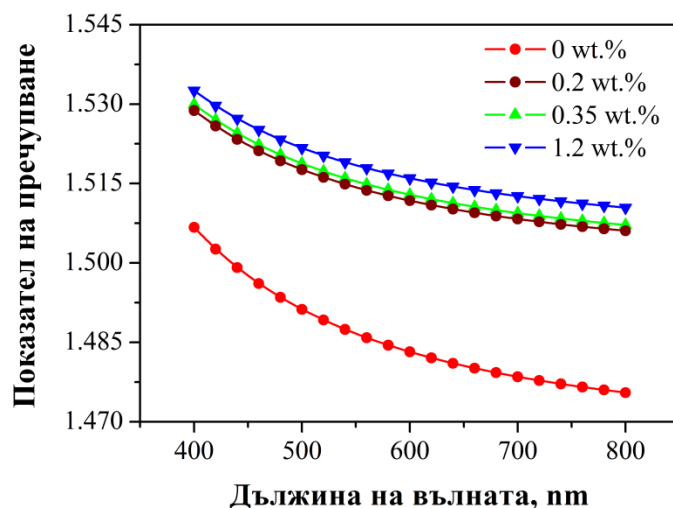
Така получените слоеве са с дебелина от 7 μm до 10 μm , измерени с дигитален микрометър на фирмата “*Mitotoyo America Corporation*” с точност $\pm 1 \mu\text{m}$.

4. 1. 2. Показател на пречупване и дисперсионни зависимости

ПП на нанокomпозитни филми от ПВА с включени наночастици TiO_2 са измерени чрез използване на двувълнов лазерен микрорефрактометър при дължини на вълните 532 nm и 632.8 nm.

Построени са ДЗ, които са получени чрез използване на едноосцилаторния модел на *Sellmeier*. Изследвани са нанокomпозитни филми с различно съдържание на наночастици TiO_2 , в диапазона от 0 wt.% до 1.2 wt.%, като за всяка концентрация са измерени по 5 образца, премесметната е средната стойност на ПП и е определена средноквадратичната грешка на средния резултат при доверително ниво на сигурност 90%. Тя е по-малка от $5 \cdot 10^{-4}$.

На **Фигура 22** са представени ДЗ за изследваните образци в областта от 400 nm до 800 nm.



Фигура 22. ДЗ на матрица от ПВА с включени наночастици TiO_2 с различна концентрация.

Данните, представени на **Фигура 22**, показват влиянието на внесените наночастици от TiO_2 с различна концентрация 0 wt.%, 0.2 wt.%, 0.35 wt.% и 1.2 wt.%, върху ПП на получения нанокomпозит. В целия видим диапазон типът на ДЗ остава непроменен, но с нарастване на концентрацията на наночастиците кривите се отместват към по-високите стойности

на ПП. Това поведение на ДЗ показва хомогенно разпределение на наночастиците в обема на полимерната матрица. За малки концентрации на TiO_2 0.2 wt.% се наблюдава рязко увеличаване на ПП в сравнение в този на полимерната матрица. Увеличаването на ПП с добавянето на наночастици от TiO_2 е очаквано и се обяснява с по-високия ПП на наночастиците ($n_D = 2.613$) в сравнение с този на полимерната матрица ($n_D = 1.486$).

4. 2. Изследване на показателя на пречупване на филми от поливинил алкохол, съдържащи нанокристали AlPO-18

4. 2. 1. Изготвяне на образците

Изследвани са нанокompозитни филми, съдържащи нанокристали AlPO-18 [96], внедрени с различна концентрация в полимерна матрица от ПВА. Нанокристалите AlPO-18 имат плоско елиптична форма с голям и малък диаметър приблизително 230 nm и 170 nm и дебелина приблизително 30 nm. Подробна информация за приготвянето и охарактеризирането на нанокристалите може да бъде намерена в [96].

Базовият полимерен разтвор е получен при разтварянето на 10 g ПВА с молекулна маса 22 000, производство на фирмата “*Fluka*”, в 100 ml дестилирана вода. Колоидният разтвор от нанокристали AlPO-18 е третиран с ултразвук в продължение на 20 минути, преди смесването му с полимерния разтвор, за да се избегне евентуално слепване на нанокристалите. От нанокристалите и полимерната матрица са приготвени суспензии, съдържащи различно тегловно количество нанокристали, съответно 0 wt.% 2.5 wt.%, 5 wt.% и 10 wt.%.

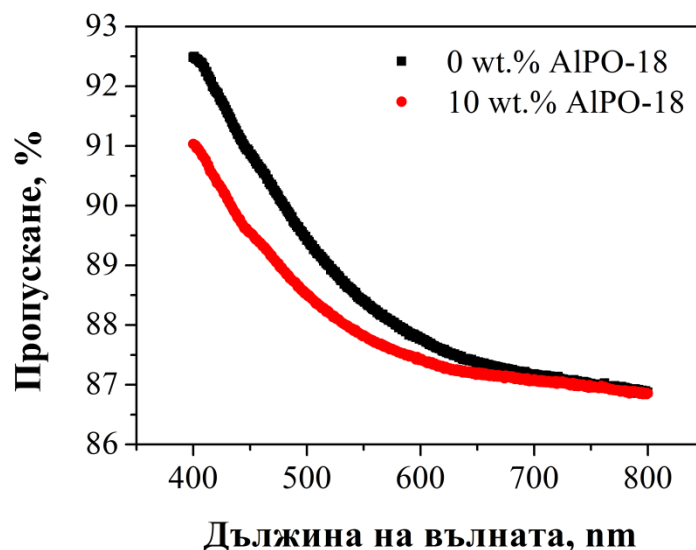
1.5 ml от добре диспергиран разтвор се налива върху стъклена подложка с проводящо ITO покритие с размери 25 mm x 50 mm. По метода “*spin coating*” при ъглова скорост на въртене на подложката 3000 оборота в минута се получава тънък нанокompозитен филм върху подложката.

Така получените филми са държани в продължение на една седмица при стайни условия, за да се осигури пълно изпарение на разтворителя. Дебелината на тези филми, измерена с профиломерът *Talystep*, UK, е $75 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$.

4. 2. 2. Спектър на пропускане

СП на филмите е измерен със спектрофотометър “*Cary 05E*” на фирмата “*Varian*” в спектрална област от 400 nm до 800 nm, както за матрицата от ПВА, така и за нанокompозитите от ПВА с различна тегловна концентрация на нанокристали AlPO-18. Данните от изследването на пропускането са показани на **Фигура 23**.

Експерименталната неопределеност на измерването е $\pm 0.1\%$. На фигурата не са показани границите на експерименталната неопределеност, тъй като тяхната големина съвпада с големината на символите.



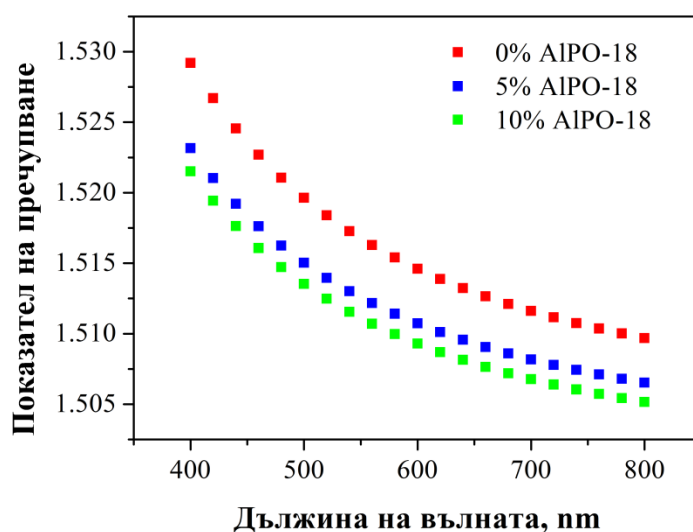
Фигура 23. СП на ПВА с включени нанокристали AlPO-18.

Експерименталните данни показват, че СП са много близки един до друг. Разликите в пропускането за образците с най-голяма концентрация на нанокристалите и тези без нанокристали е под 1.5%. От това може да заключим, че чрез метода “*spin coating*” могат да бъдат получени тънки филми от смеси на полимерен разтвор на ПВА и различно съдържание на нанокристали AlPO-18 до 10 wt.%, които са с много добро качество и ниски стойности на загубите от разсейване на светлината.

4. 2. 3. Показател на пречупване и дисперсионни зависимости

ПП на образци от ПВА с включени поръзни нанокристали от AlPO-18 са определи с тривълнов лазерен микрорефрактометър, при дължини на вълните 470 nm, 532 nm и 632.8 nm. Изследвани са нанокомпозитни филми с четири различни концентрации на AlPO-18, съответно 0 wt.%, 2.5 wt.%, 5 wt.% и 10 wt.%, като за всяка концентрация са направени измервания на 5 образца, пресметната е средната стойност на ПП и е определена средноквадратичната грешка на средния резултат при доверително ниво на сигурност 90%. Тя е по-малка от $5 \cdot 10^{-4}$.

Средните стойности на ПП са използвани за построяване на ДЗ на образците, по едноосцилаторния модел на *Sellmeier*. ДЗ на ПП на нанокомпозитни филми от ПВА с различно съдържание на нанокристали AlPO-18 са показани на **Фигура 24**.



Фигура 24. ДЗ на нанокomпозитни филми от ПВА с различно съдържание на нанокристали AlPO-18.

Представените експериментални данни **Фигура 24** показват, че добавянето на нанокристали AlPO-18 към полимерна матрица от ПВА води до значително намаляване на ефективния ПП на нанокomпозитните филми с повече от $5 \cdot 10^{-3}$. При това в рамките на експерименталната неопределеност ДЗ на ПП за концентрации 2.5 wt.% и 5 wt.%. Забележима промяна на ПП се наблюдава при увеличаване на концентрацията на нанокристалите до 10 wt.%. Известно е, че нанокристалите AlPO-18 имат порьозна структура и хидрофилен характер, което им дава възможност да задържат вода в кухините си. Експериментално е определен ПП на нанокристалите AlPO-18, внедрени във фотополимерна матрица, и неговата стойност е 1.44 [96]. Тъй като ПП на нанокристалите AlPO-18, е по-малък в сравнение с този на полимерната матрица от ПВА $n_D = 1.486$, намаляването на ефективния ПП на получените нанокomпозити е очаквано.

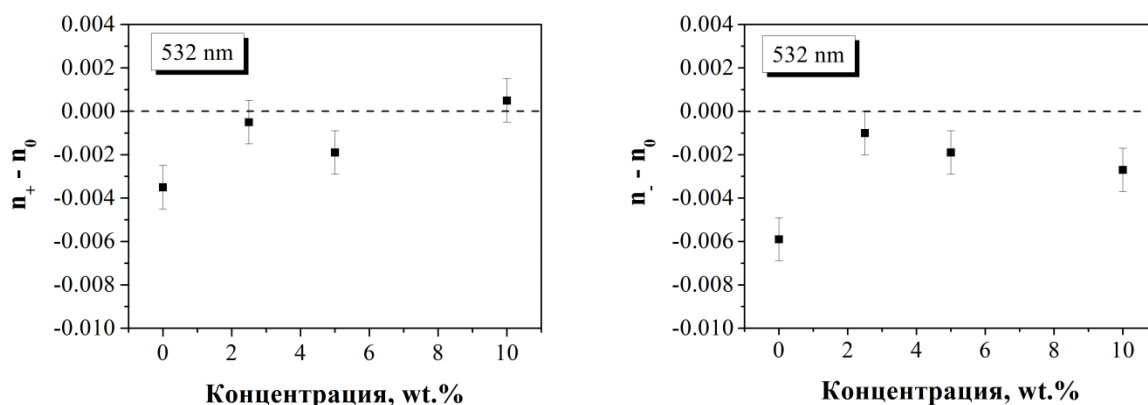
4. 2. 4. Влияние на електричното поле върху ПП

За да се изучи влиянието на електричното поле върху ПП на образци от ПВА с различно тегловно съдържание на нанокристали AlPO-18, образците са зареждани по метода на коронния разряд при стайна температура и атмосферно налягане. Използвани са две полярности (положителна и отрицателна), като на корониращия електрод е подавано напрежение от ± 5 kV. Времето за зареждане на образците е 5 минути.

След зареждане, повърхностните ПП на образците са измерени с три-вълнов лазерен микрорефрактометър при дължини на вълните 470 nm, 532 nm и 632.8 nm. За да се избегне разреждането на образците по време на

измерването на ПП, като течност, осигуряваща оптичен контакт, е използвано непровалящо имерсионно масло с подходящ ПП $n_D = 1.515$.

Образците са разделени в две групи според полярността на зареждане – отрицателна и положителна. За всяка полярност и за всяка концентрация на нанокристалите AlPO-18 бяха измерени стойностите на критичния ъгъл α_C за 5 различни образца, пресметната средната стойност на ПП и е определена средноквадратичната грешка на средния резултат при доверително ниво на сигурност 90%. Тя е по-малка от $5 \cdot 10^{-4}$. Пресметнато е изменението на ПП след зареждане в коронен разряд $n_+ - n_0$ или $n_- - n_0$, където n_0 е ПП на незареден образец, а n_+ и n_- са ПП на образец след зареждане в положителна и отрицателна корона съответно. Резултатите са представени графично за трите дължини на вълната на **Фигура 25**.



Фигура 25. Относително изменение на ПП на нанокмпозитни филми от ПВА с нанокристали AlPO-18 след зареждане в коронен разряд.

От **Фигура 25** може да се види, че за почти всички образци зареждането по метода на коронния разряд води до намаляване на ПП. Трябва да се отбележи, че промяната на ПП е по-силно изразена за образци, третирани с отрицателна корона. Предишни изследвания [97] показват, че за образци с дебелина по-голяма от 10 μm зареждането в коронен разряд води до увеличаване на ПП. Този резултат може да бъде обяснен с увеличаване на поляризуемостта на образците в следствие на инжектирани по време на зареждането в коронен разряд [98]. Обръщайки внимание, че нашите изследвани образци са много тънки (75 nm), може да предположим, че става дума за друг процес, който води до намаляване на ПП. За разлика от обработката с електронен сноп във вакуум, енергията на йоните при коронния разряд е много по-малка, защото процесът се осъществява при атмосферно налягане. След многократен сблъсък с атомите и молекулите, йоните получават средна термична енергия сравнима с тази на йоните от околната среда. Следователно захващането на йоните на повърхността на образца, може да се разглежда като следствие от процеса на полева адсорбция на йоните [99]. Тези йони не проникват в обема, а дрейфат по повърхността на

образеца и се захващат в различни повърхностни уловки [100]. Благодарение на големия брой алкохолни групи, ПВА е един от най-полярните синтетични полимери [101]. При тънките филми, йоните от коронния разряд захванати на повърхността на образеца, е възможно да неутрализират някои от полярните групи на матрицата от ПВА и така да блокират възможността за електронна поляризация, което от своя страна води до намаляване на поляризуемостта на матрицата. За образците с дебелина по-малка от 10 μm този процес е несъществен и зареждането в корона води до увеличаване на ПП. Друго възможно обяснение за намаляването на ПП е промяна на морфологията на повърхността в следствие на обработката в коронен разряд и формирането на бразди, пори и пукнатини [102]. Имайки предвид, че дебелината на изследваните филми е съизмерима с дълбочината на проникване на йоните от коронния разряд, може да заключим, че тези пукнатини и пори се образуват в обема на образеца. Това би довело до увеличаване на свободния обем вътре в образеца, а от там и до намаляване на ПП. Следователно, при зареждането в корона на тънки филми влияние оказват два взаимно конкуриращи се процеса – образуване на пукнатини и пори, което води до намаляване на ПП, а инжектирането на йони води до увеличаване на ПП. Резултантния ПП е баланс между тези два процеса.

От **Фигура 25** може да се види, че промените в ПП на образците, подложени на коронен разряд, намаляват с вкарването на нанокристали AlPO-18. В рамките на експерименталната неопределеност, означена с “*error bar*” на фигурите, тази промяна не зависи от концентрацията на частиците в изследвания диапазон. С вкарването на нанокристалите за положително заредените образци тази промяна достига до нула, а за отрицателно заредените образци тя е около 0.002. Добре известно е, че взаимодействието на неорганични частици с органична полимерна матрица води до усилване на матрицата и до значително подобряване на механичните ѝ свойства [12, 13]. Следователно може да заключим, че с увеличаване на количеството на внесени наночастици, образуването на пори и пукнатини би било по-малко очаквано благодарение на увеличаването на твърдостта на матрицата. Това би означавало, че увеличаването на концентрацията на частици би довело до отслабване на първия процес, образуващ пори и пукнатини и би довело до увеличаване на ПП в сравнение с този на незаредените образци. За най-силно дотираните образци вторият процес има по-силно влияние и се наблюдава увеличаване на ПП.

Тези резултати ясно показват влиянието на зареждането в коронен разряд върху оптичните свойства на тънки полимерни филми от ПВА с различна концентрация на AlPO-18 наноразмерни микропорьозни нанокристали. Промяната на ПП е благодарение на два фактора, а именно внасянето на наночастици с различна концентрация в полимерната матрица и промяна на поляризуемостта на нанокомпозита вследствие на зареждането в коронен разряд. Така намаляването на ПП с увеличаване на концентра-

цията на наночастици е очакван и се обяснява с по-ниския ПП на кристалите в сравнение с този на полимерната матрица. От друга страна е наблюдавано неочаквано намаляване на ПП на нанокомпозита при зареждането му в коронен разряд, което е под влияние на промяна на поляризуемостта на образците в следствие на наличието на два конкуриращи се процеса.

4. 3. Изследване на показателя на пречупване на нанокомпозитни филми от полиметилметакрилат съдържащи наночастици ZnO

4. 3. 1. Изготвяне на образците

В матрица от ПММА с молекулна маса 120 000, продукт на фирмата “*Sigma Aldrich*”, са внедрени наночастици ZnO с диаметър по-малък от 50 nm, произведени от същата фирма.

Базовият полимерен разтвор е получен при разтваряне на 10 g ПММА в 100 ml 1,2-дихлороетан. В така получения полимерен разтвор са добавени различни количества наночастици ZnO. Процентното съдържание на наночастици ZnO е съответно 0 wt.%, 1 wt.%, 3 wt.% и 5 wt.%. След добавянето на наночастиците колоидният разтвор е третиран с ултразвук в продължение на 30 минути, за да се предотврати евентуално слепване на частиците.

1 ml от добре диспергирания разтвор е излят върху стъклена подложка с проводящо покритие от ITO с размери 25 mm x 50 mm по метода “*spin coating*” при скорост на въртене на подложката 1000 min⁻¹.

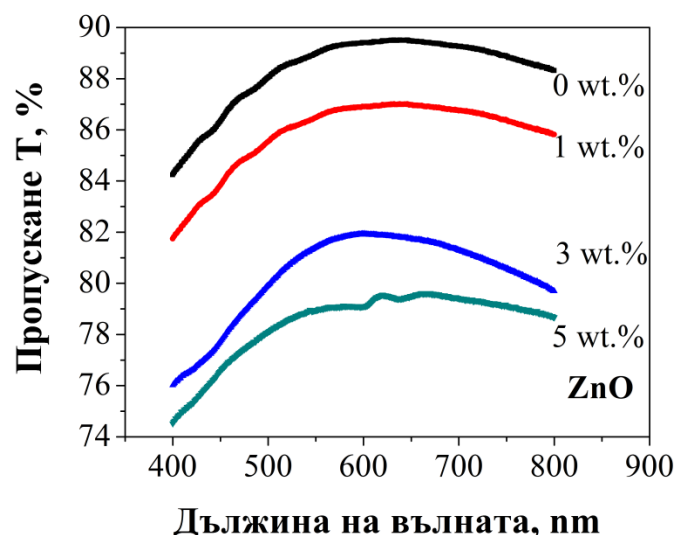
Така получените филми са изпечени в пещ за 60 min при температура 60°C за осигуряване на пълното изпарение на разтворителя.

Дебелината на филмите е измерена с профилограф *Talystep* на фирмата *Taylor Hobson*, UK, като средната дебелина е 1.35 $\mu\text{m} \pm 0.05 \mu\text{m}$.

4. 3. 2. Спектри на пропускане

СП на филмите е измерен със спектрофотометър “*Cary 05E*” на фирмата “*Varian*” в спектрален диапазон от 400 nm до 800 nm, както за полимерната матрица от ПММА, така и за нанокомпозитите от ПММА с различна концентрация на наночастиците ZnO.

Данните от измерването на СП са показани на **Фигура 26**. Експерименталната неопределеност на измерването е $\pm 0.1 \%$.



Фигура 26. Спектри на пропускане на нанокomпозитни филми от ПММА със различно съдържание на наночастици ZnO.

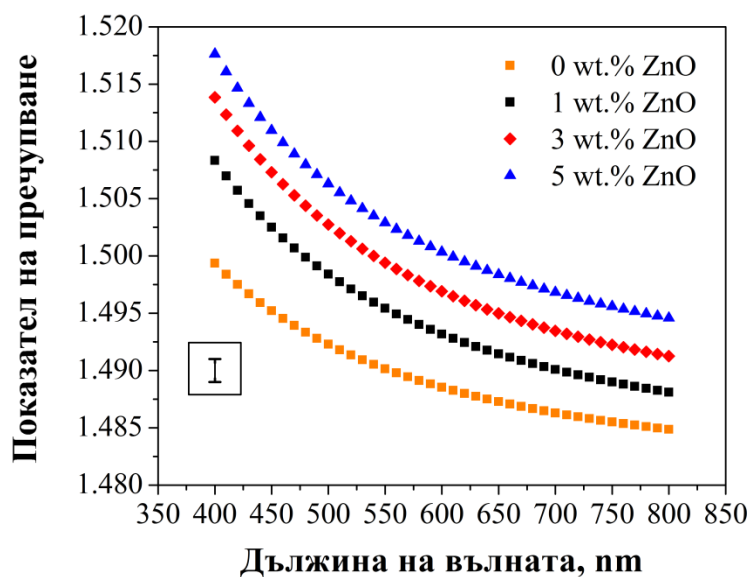
Както се очакваше, резултатите показват, че с увеличаване на процентното съдържание на наночастиците ZnO пропускането намалява, което може да се обясни с увеличаване на загубите от разсейване на светлината. Въпреки това обаче, за всички изследвани образци пропускането е достатъчно високо (над 74 % за видимия диапазон). Следователно, тези филми са подходящи за използване в оптични устройства, работещи в този спектрален диапазон.

4. 3. 3. Показател на пречупване и дисперсионни зависимости

ПП на нанокomпозитните филми от ПММА с различно съдържание на наночастици ZnO са измерени чрез използване на тривълнов лазерен микрорефрактометър при дължини на вълните 470 nm, 532 nm и 632.8 nm.

Изследвани са ПП на нанокomпозитни филми с четири различни концентрации на наночастици ZnO, съответно 0 wt., 1 wt.%, 3 wt.% и 5 wt.%, като за всяка концентрация са измерени по 5 образца, пресметната е средната стойност на ПП и е определена средноквадратичната грешка на средния резултат при доверително ниво на сигурност 90 %. Тя е по-малка от $5 \cdot 10^{-4}$.

Средните стойности на ПП бяха използвани за построяване на ДЗ чрез използване на едноосцилаторния модел на *Sellmeier*. ДЗ на ПП на филми от ПММА с различно съдържание на наночастици ZnO са показани на **Фигура 27**.



Фигура 27. ДЗ на ПП на филми от ПММА със съдържание на наночастици ZnO.

От показаните на фигурата ДЗ се вижда, че с увеличаване на процентното съдържание на наночастиците ZnO за изследваните концентрации, ПП нараства. Известно е, че при 532 nm ПП на ПММА е 1.4947 [103], а ПП на ZnO е 2.099 [104], което обяснява нарастването на ПП при вкарването на наночастици в полимерната матрица. Трябва да се отбележи, че ДЗ имат един и същ характер в цялата видима област на спектъра и ДЗ се отместват към по-високите стойности на ПП, като разликите между ПП между съседните концентрации са приблизително $5 \cdot 10^{-3}$. Това дава възможност чрез добавянето на малки количества наночастици ZnO много прецизно да се контролира стойността на ПП на нанокомпозитите до стойности, подходящи за конкретното им приложение.

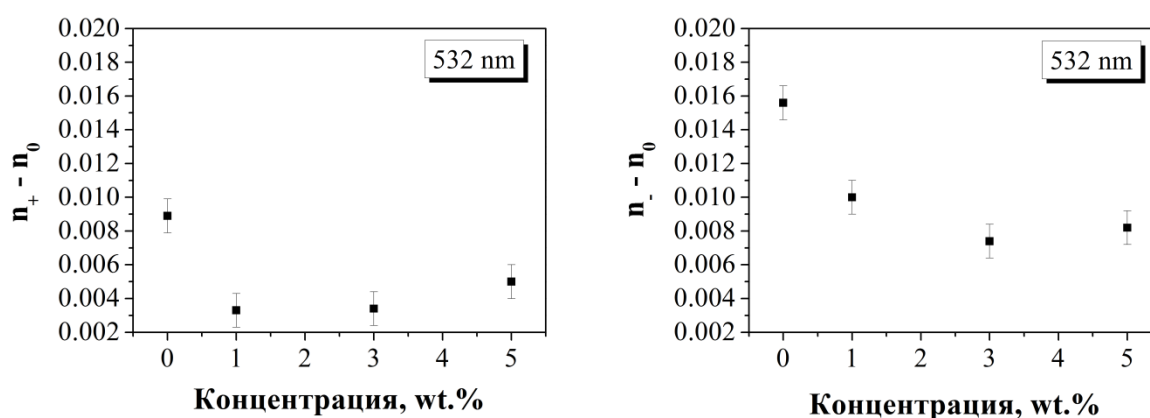
4. 3. 4. Влияние на електричното поле върху ПП

За да се изучи влиянието на електричното поле върху ПП на образци от ПММА с различно съдържание на наночастици ZnO, образците са зареждани по метода на коронния разряд при стайна температура и атмосферно налягане, чрез използване на конвенционална двueleктродна система. Използвани са две полярности – положителна и отрицателна, като на корониращия електрод е подавано напрежение от ± 5 kV. Времето за зареждане на образците е 5 минути.

След зареждане, ПП на образците са измерени с тривълнов лазерен микрорефрактометър при дължини на вълните 470 nm, 532 nm и 632.8 nm. За да се избегне разреждането на образците по време на измерването на ПП, като течност осигуряваща оптичен контакт, е използвано непроводящо имерсионно масло с подходящ ПП.

Образците са разделени в две групи според полярността на зареждане – положителна и отрицателна. За всяка полярност и за всяка концентрация на наночастиците ZnO са измерени по 5 образца, пресметната е средната стойност на ПП и е определена средноквадратичната грешка на средния резултат при доверително ниво на сигурност 90%. Тя е по-малка от $5 \cdot 10^{-4}$.

Пресметнато е изменението на ПП след зареждане в коронен разряд, $n_+ - n_0$ и $n_- - n_0$, където n_0 е ПП на незареден образец, а n_+ и n_- са ПП на образците след зареждане в положителна и отрицателна корона, съответно. Разликите в ПП на нанокomпозитите с различна концентрация на наночастици ZnO след зареждане в коронен разряд са показани графично на **Фигура 28**.



Фигура 28. Относително изменение на ПП на нанокomпозитни филми от ПММА, съдържащи наночастици ZnO след зареждане в коронен разряд.

От **Фигура 28** може да се види, че за всички образци зареждането в коронен разряд води до увеличаване на ПП, независимо от полярността на короната. Промяната на ПП е по-силно изразена за образци, третираны с отрицателна корона. Известно е, че когато има граница на две среди с различна диелектрична проникваемост, при вкарване на допълнителен електричен заряд, той се захваща на границата на тези среди [105]. По време на зареждането в коронен разряд се инжектира такъв допълнителен заряд, който най-вероятно се захваща на границата полимер–наночастица, което води до промяна на поляризуемостта на нанокomпозита, а това от своя страна до промяна на ПП. Резултатите ясно показват влиянието на различната концентрация на наночастици ZnO и на зареждането в коронен разряд върху оптичните свойства на нанокomпозитните филми от ПММА/ZnO. Обработката в коронен разряд допълнително променя ПП. По този начин могат да се получат филми с предварително зададени стойности на ПП, подходящи за използване в различни оптични устройства.

4. 4. Изследване на ПП на нанокompозитни филми от полиметил-метакрилат, съдържащи наночастици TiO_2

4. 4. 1. Изготвяне на образците

В матрица от ПММА с молекулна маса 120 000 продукт на фирмата “Sigma Aldrich” са внедрени наночастици TiO_2 с диаметър около 23 nm във фаза *Degussa P-25*, приготвени в Химическия факултет на ПУ „Паисий Хилендарски“. Размерът и структурата на частиците са охарактеризирани чрез сканиращ електронен микроскоп и рентгеново структурен анализ.

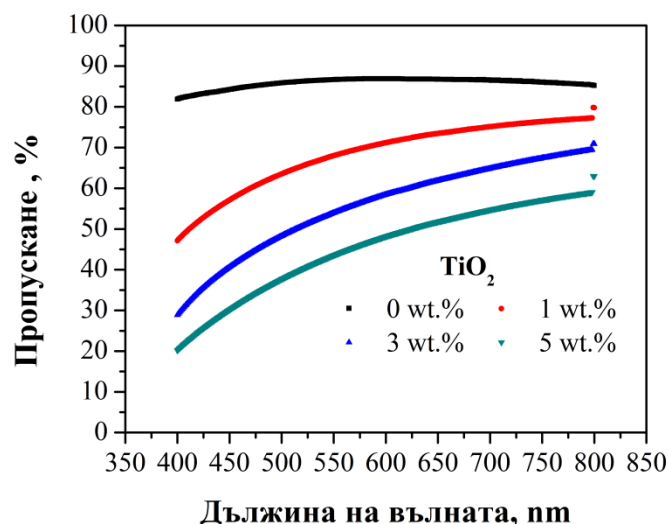
Базовият полимерен разтвор е получен при разтварянето на 2.5 g ПММА в 1,2-дихлороетан. Към базовият разтвор са прибавяни различно количество наночастици TiO_2 . Получени са суспензии с тегловни концентрации на наночастици съответно – 0 wt.%, 1 wt.%, 3 wt.% и 5 wt.%. След добавяне на наночастиците суспензиите са обработени с ултразвуков хомогенизатор *Hielscher UP50H* за да се предотврати евентуално слепване между частиците.

1 ml от всеки разтвор е нанесен върху старателно почистени стъклени подложки с проводящо покритие от ИТО с размери 25 mm x 25 mm. По метода “*spin coating*” при ъглова скорост 1000 min^{-1} върху стъклената подложка се образува тънък филм. Така получените филми са съхранявани при стайни условия за 24 часа за да се осигури пълното изпарение на разтворителя.

Средната дебелина на получените филми е 2.5 μm , измерена с профилограф *Talystep* на фирмата “Taylor Hobson” (UK), с експериментална неопределеност $\pm 5 \text{ nm}$.

4. 4. 2. Спектър на пропускане

СП на филмите е измерен със спектрофотометър “Cary 05E” на фирмата “Varian” в спектрална област от 400 nm до 800 nm, както за матрицата от ПММА, така и за получените нанокompозити с различно съдържание на наночастици TiO_2 . Експерименталните данни от изследване на пропускането са представени на **Фигура 29**. Експерименталната неопределеност на измерването е $\pm 0.1 \%$. На фигурата не са дадени границите на експерименталната неопределеност, тъй като тяхната големина съвпада със големината на символите.



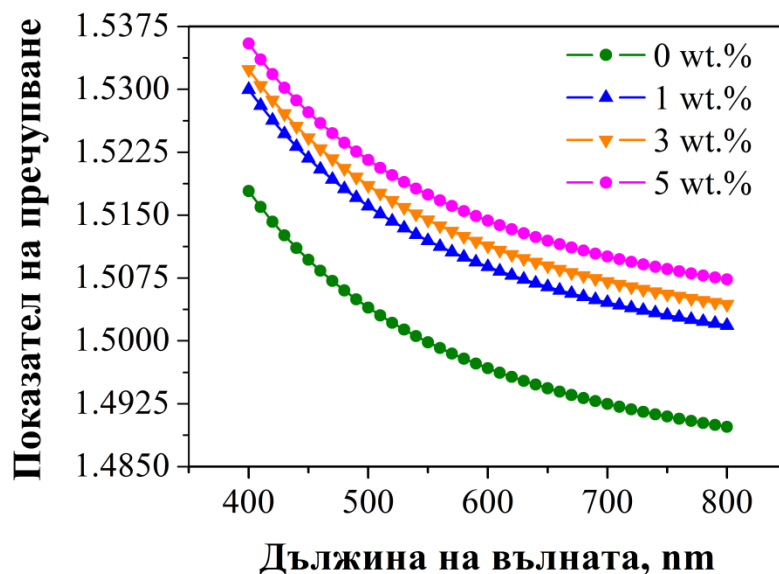
Фигура 29. СП на нанокomпозитни филми от ПММА с различно съдържание на наночастици TiO_2 .

От фигурата се вижда, че матрицата от ПММА е напълно прозрачна в целия видим диапазон. Добавянето на наночастици TiO_2 води до значително намаляване на пропускането, като по-силно изразено поглъщане се наблюдава за късовълновата област от спектъра. Използваните частици представляват смес от две кристални форми рутил и анатаз. Фаза рутил се характеризира с по-голяма абсорбция за дължини на вълните от близката УВ област, на което смятаме, че се дължи рязкото намаляване на пропускането в късовълновата област от спектъра.

4. 4. 3. Показател на пречупване и дисперсионни зависимости

ПП на нанокomпозитните филми от ПММА с различно съдържание на наночастици TiO_2 са определени чрез използване на тривълнов лазерен микрорефрактометър при дължини на вълните 405 nm, 532 nm и 635 nm. Изследвани са нанокomпозитни филми с четири различни концентрации на TiO_2 , съответно 0 wt.%, 1 wt.%, 3 wt.% и 5 wt.%, като за всяка концентрация са измерени по 5 образца. За всяка концентрация е пресметната средната стойност на ПП и е изчислена средноквадратичната грешка на средния резултат на ПП при 90% ниво на сигурност. Тя е по-малка от $5 \cdot 10^{-4}$.

Средните стойности на ПП бяха използвани за построяване на ДЗ на образците по едноосцилаторния модел на *Sellmeier*. ДЗ на ПП на нанокomпозитните филми от ПММА с различно съдържание на наночастици TiO_2 са представени на **Фигура 30**.



Фигура 30. ДЗ на ПП на нанокomпозитни филми от ПММА, съдържащи нанокристали TiO_2 .

От данните представени на **Фигура 30** и **Таблица 13** може да се види, че добавянето на наночастици TiO_2 води до значително увеличаване на ефективния ПП на нанокomпозитните филми. Наночастиците TiO_2 във фаза *Degussa P-25* представляват смес от две кристални форми – рутил и анатаз. Фаза рутил се характеризира с по-компактна атомна структура, което води до по-висок ПП, който за D линията е $n_D = 2.73$ [106]. Характеризира се с висока непрозрачност и стабилност на кристалната решетка, докато фаза анатаз е с по-рехава структура и по-нисък ПП съответно $n_D = 2.55$ [106]. Така увеличаването на ефективния ПП представлява баланс между ПП на двете кристални структури. Трябва да се отбележи, че ДЗ в цялата видима област имат един и същ характер и увеличаването на концентрацията на наночастици TiO_2 води само до отместването им към по-високите стойности на ПП. Това дава възможност с добавянето на малки количества наночастици много прецизно да се контролира ПП на полимерните филми в зависимост от изискванията за тяхното приложение.

4. 4. 4. Влияние на електричното поле върху ПП

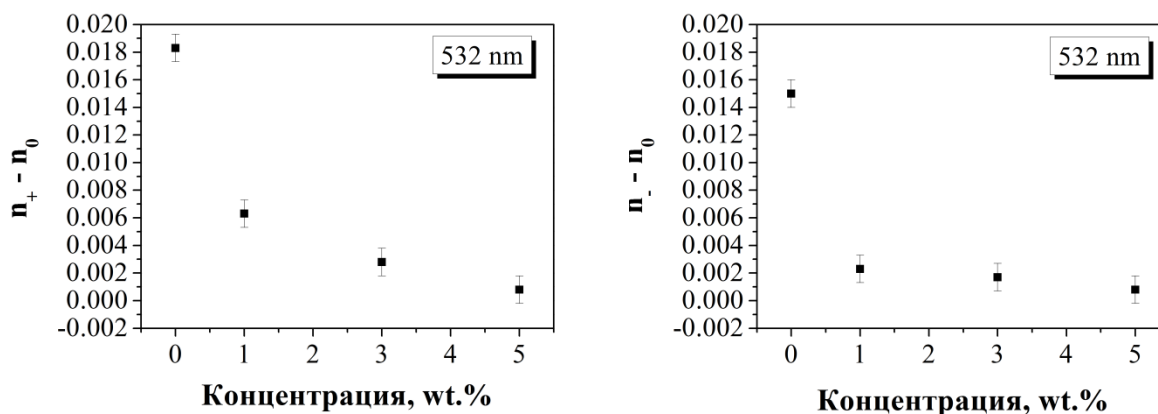
За да се изучи влиянието на електричното поле върху ПП на нанокomпозитни филми от ПММА със съдържание на наночастици TiO_2 , образците са зареждани по метода на коронния разряд при стайна температура и атмосферно налягане. Използвани са две полярности – положителна и отрицателна, като на корониращия електрод е подавано напрежение от ± 5 kV. Времето за зареждане на образците е 1 минута.

След зареждане на образците, ПП са измерени с тривълнов лазерен микрорефрактометър при дължини на вълните 405 nm, 532 nm и 635 nm. За

да се избегне разреждането на образците по време на измерването на ПП, като течност осигуряваща оптичен контакт е използвано непроводящо имерсионно масло с подходящ ПП ($n_D = 1.515$).

Образците бяха разделени в две групи според полярността на зареждане – отрицателна и положителна. За всяка полярност и за всяка концентрация на частици TiO_2 бяха измерени стойностите на критичния ъгъл α_C за 5 различни образца. Пресметната е стойността на ПП при всяка от дължините на вълните, получена е средната стойност на ПП и стандартното отклонение при 90 % ниво на сигурност. Стойността на средноквадратичната грешка на ПП не е по-голяма от $5 \cdot 10^{-4}$.

Пресметнато е изменението на ПП след зареждане в коронен разряд $n_+ - n_0$ и $n_- - n_0$, където n_0 е ПП на незареден образец, а n_+ и n_- са ПП след зареждане в положителна и отрицателна корона, съответно. Резултатите са представени графично за трите дължини на вълната, при които е направено измерване на ПП на **Фигура 31**.



Фигура 31. Изменение на ПП на образци от ПММА, съдържащи наночастици TiO_2 , след зареждане в коронен разряд.

От графиките може да се види, че зареждането в коронен разряд променя ПП на нанокompозитните филми от ПММА с различно съдържание на наночастици TiO_2 , независимо от полярността на короната. Промяната на ПП е по-силно изразена за образци, третирани с положителна корона. Резултатите ясно показват влиянието на различната концентрация на наночастици TiO_2 върху оптичните свойства на нанокompозитни филми от ПММА, съдържащи наночастици TiO_2 . Обработката в коронен разряд допълнително променя ПП. По този начин могат да се получат филми с предварително зададени стойности на ПП, подходящи за използване в различни оптични устройства.

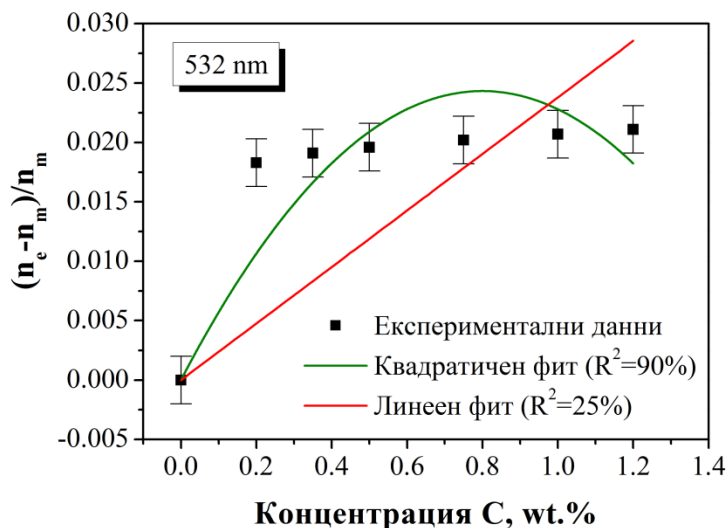
3. 5. Експериментална проверка на влиянието на наночастици в полимерна матрица при малък фактор на запълване

За да се провери теоретично полученото в Глава I уравнение (15), са фитирани експерименталните данни за ПП при различни дължини на вълната: 405 nm, 470 nm, 532 nm, 632.8 nm и 635 nm (в зависимост от това при кои дължини на вълната е направено измерването на ПП за образци от ПВА със съдържание на наночастици TiO_2 и AlPO-18 и за ПММА със съдържание на наночастици ZnO и TiO_2).

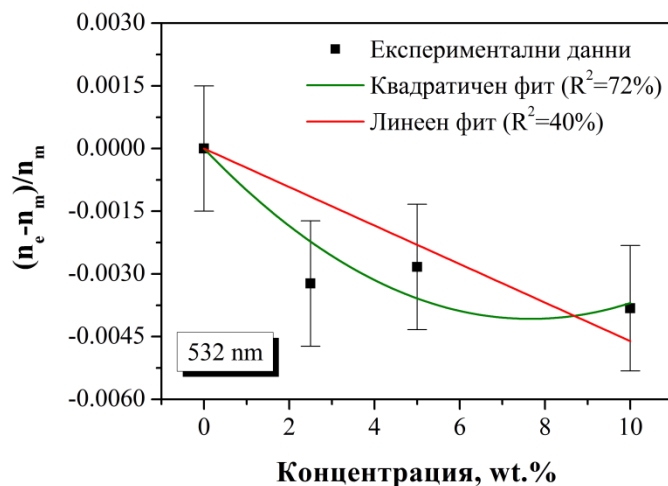
Получените зависимости за образци от ПВА с наночастици от TiO_2 и нанокристали AlPO-18 са представени на **Фигура 32** и **Фигура 33**. На **Фигура 34** и **Фигура 35** са представени зависимостите за образци от ПММА с наночастици ZnO и TiO_2 .

По абцисата е нанесено относителното изменение $\frac{n_e - n_m}{n_m}$ на ПП, където n_m е ПП на матрицата (т. е. полимер без внесени наночастици), а n_e е ефективния ПП на нанокompatитния филм с определена концентрация на наночастици, измерена с лазерния микрорефрактометър.

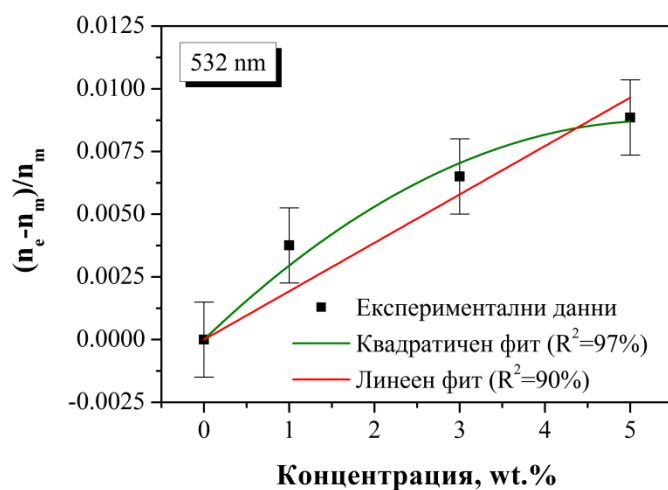
Експерименталните данни са обработени при две фитирания: квадратичен фит от уравнение (15), съответстващо на използвания модел и линеен фит. Получените криви са представени на фигурите, на които са означени съответните дължини на вълните, за които е направено измерването. На фигурите са означени и коефициентите на детерминация R^2 за двата вида фитиране.



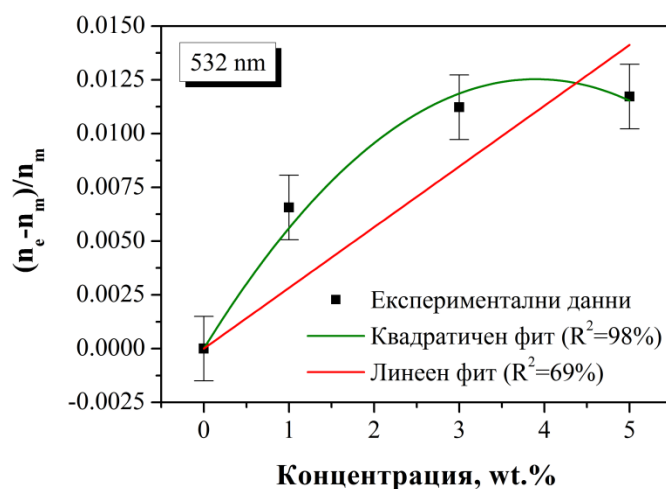
Фигура 32. Концентрационна зависимост на относителната разлика на ПП за образци от ПВА с наночастици от TiO_2 .



Фигура 33. Концентрационна зависимост на относителната разлика на ПП за образци от ПВА, съдържащи нанокристали $AlPO-18$



Фигура 34. Концентрационна зависимост на относителната разлика на ПП за образци от ПММА с наночастици ZnO .



Фигура 35. Концентрационна зависимост на относителната разлика на ПП за образци от ПММА с наночастици TiO_2 .

За по-лесно сравняване на резултатите от фитиранията в **Таблица 15** са представени коефициентите на детерминация R^2 за двата вида фитиране при съответните дължини на вълните за изследваните образци.

Таблица 15. Коефициенти на детерминация R^2

1 – ПВА с наночастици от TiO_2 ; 2 – ПВА с нанокристали AlPO-18 ;
3 – ПММА с наночастици от ZnO ; 4 – ПММА с наночастици от TiO_2

Образци	405 nm / 470 nm		532 nm		632.8 nm / 635 nm	
	линеен фит	квадратичен фит	линеен фит	квадратичен фит	линеен фит	квадратичен фит
1	-	-	0.25	0.90	0.25	0.90
2	0.36	0.73	0.40	0.72	0.44	0.71
3	0.87	0.96	0.90	0.97	0.94	0.98
4	0.70	0.98	0.69	0.98	0.69	0.98

Резултатите, представени на **Фигура 32**, **Фигура 33** и **Фигура 35** и съответните коефициенти на детерминация в **Таблица 15**, показват, че квадратичният фит описва много по-добре експерименталните данни, получени за образци от ПВА със съдържание на наночастици TiO_2 , ПВА със съдържание на нанокристали AlPO-18 и ПММА със съдържание на наночастици TiO_2 в сравнение с линейния за всички изследвани дължини на вълната.

За образци от ПММА със съдържание на наночастици ZnO (**Фигура 34**) се вижда че и двата фита – квадратичен и линеен, описват достатъчно добре получените експериментални данни.

Параметрите на теоретично изведеното уравнение (15) са свързани така: $b = a \frac{\rho_m}{\rho_i}$. Следователно отношението $\frac{b}{a}$ зависи само от отношението на плътностите на съответните матрици и наночастици и за даден нанокompatibilен материал трябва да остава постоянно. За да проверим това, стойностите на параметрите a и b и отношението $\frac{b}{a}$ съответстващи на уравнение (15) са представени таблично на **Таблица 16**.

Таблица 16. Стойности на параметрите на уравнението:
1 – ПВА с наночастици TiO_2 ; 2 – ПВА с нанокристали AlPO-18 ;
3 – ПММА с наночастици ZnO ; 4 – ПММА с наночастици TiO_2

Образци	Дължина на вълната , nm	a	b	$\frac{b}{a}$
1	532	0.06083	0.03803	0.6252
	632.8	0.06495	0.04066	0.6260
2	470	-0.00121	-0.00008	0.0661
	532	-0.00106	-0.00007	0.0660
	632.8	-0.00090	-0.00006	0.0667
3	470	0.00396	0.00039	0.1005
	532	0.00326	0.00030	0.0933
	632.8	0.00251	0.00020	0.0805
4	405	0.00633	0.00087	0.1377
	532	0.00643	0.00841	0.1307
	635	0.00645	0.00083	0.1283

Представените данни показват, че за всеки от изследваните образци отношението $\frac{b}{a}$ в рамките на експерименталната неопределеност остава постоянно и при трите дължини на вълните, ако приемем че плътността на материалите е определена с точност до $\pm 1.10^{-2} \text{ g/cm}^3$. Така теоретично предложената полиномиална зависимост при малък фактор на запълване на относителното изменение на ПП на нанокomпозитни материали от концентрацията на наночастиците е експериментално потвърдена от преките рефрактометрични измервания на показателя на пречупване.

ГЛАВА V – ХОЛОГРАФСКИ ЗАПИСИ В НАНОРАЗМЕРНИ СЛОЕВЕ As_2S_3

5. 1. Изследване на влиянието на електричното поле върху ДЕ при холографски запис в наноразмерни халкогенидни филми

5. 1. 1. Изготвяне на образците

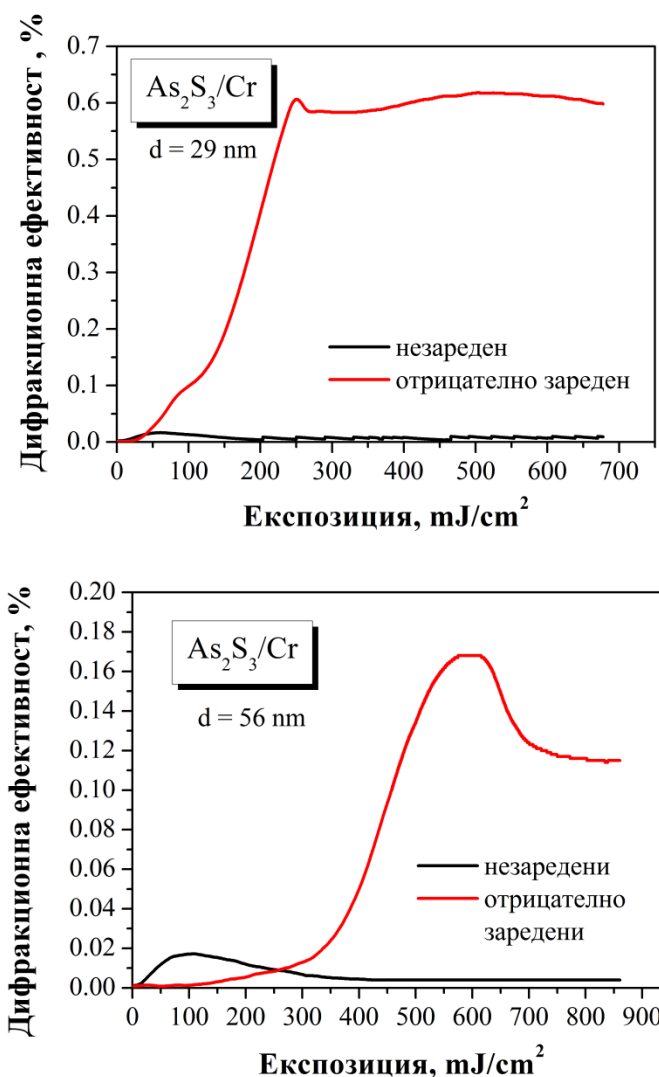
Тънки филми от системата As_2S_3 са получени чрез термично изпарение във вакуум при налягане $P \sim 10^{-3} \text{ Pa}$ на система *Leybold Haraeus A 702 Q*. Първоначално върху старателно почистени и полирани стъклени подложки е изпарен тънък прозрачен електрод от хром (Cr) с дебелина 10 nm, чрез електронен сноп. Върху електрода от хром са изпарени тънки слоеве от As_2S_3 с много висока чистота и дебелини съответно 29 nm, 56 nm и 100 nm. Скоростта на изпарение на халкогенидните слоеве е 0.2 nm/s.

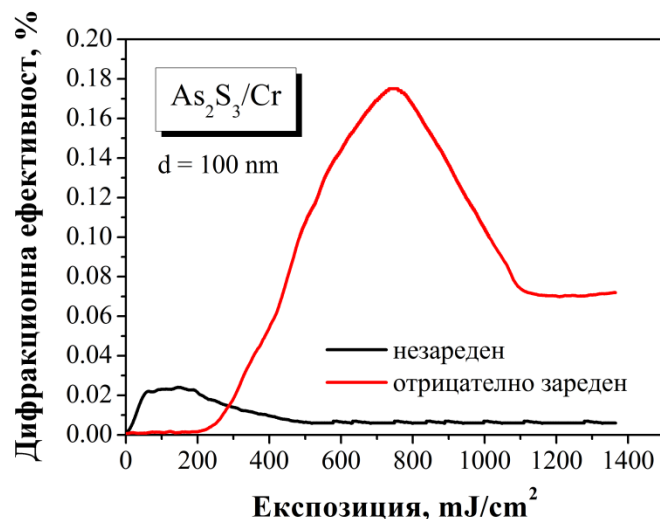
СП на така получените слоеве е изследван със спектрофотометър “Cary 05E” на фирмата “Varian” в спектрална област от 400 nm до 1500 nm. Експерименталните данни показват коефициент на пропускане между 70% и 80%.

5. 1. 2. Холографски запис в наноразмерни халкогенидни слоеве с прилагане на електрично поле

Изследвани са холографските свойства на наноразмерни АХП филми от системата As_2S_3 в реално време и влиянието на приложеното външно електрично поле върху стойностите на ДЕ. Записът на холографска решетка със стъпка 400 nm и съответстваща пространствена честота 2500 nm^{-1} е осъществен едновременно с прилагането на коронен разряд.

На **Фигура 36** е представена зависимостта на ДЕ от експозицията за тънки халкогенидни филми с дебелина 29 nm, 56 nm и 100 nm с и без прилагане на електрично поле.





Фигура 36. ДЕ на незаредени и отрицателно заредени образци от As_2S_3 в зависимост от експозицията.

Установено е, че положителната корона не води до промяна на ДЕ и затова на фигурите са представени данните само за отрицателно заредените образци. На фигурите не са отбелязани границите на експерименталната неопределеност, тъй като тяхната големина съвпада с големината на символите.

От графиката се вижда, че зареждането в коронен разряд по време на холографски запис увеличава ДЕ около 10 пъти за образци с дебелина 56 nm и 100 nm и повече от 30 пъти за образци с дебелина 29 nm. Максималната стойност на ДЕ при прилагане на отрицателна корона се достига при експозиция 250 mJ/cm^2 за образци с дебелина 29 nm, докато при тези с дебелина 56 nm и 100 nm - при значително по-голяма експозиция - 550 mJ/cm^2 и 750 mJ/cm^2 съответно. Следователно с нарастването на дебелината на слоя нараства и експозицията за достигане на максимална ДЕ, което може да доведе до влошаване на качеството на записа, в следствие на случайни въздействия през по-дългото време на запис.

От гледна точка на теорията за свързаните вълни ДЕ се определя от израза:

$$\eta = \sin^2 \frac{\pi \Delta n d}{\lambda \cos \theta} \approx \left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda \cos \theta} \right)^2, \quad (116)$$

където Δn е модулацията на ПП, d е дебелината на слоя, а θ е ъгълът на Bragg.

За пресмятане на модулацията на ПП е необходимо да се оцени изменението на ПП при прилагане на електрично поле с интензитет E . За тази цел е използвана връзката между ПП на полупроводници и ширината на забранената зона определена от емпиричното правило на Moss [108]:

$$n^4 E_g = 77 = \text{const} \quad (117)$$

Трябва да отбележим, че при нашите изследвания за образците от As_2S_3 ПП е 2.41 при 532 nm дължина на вълната и ширина на забранената зона 2.32 eV [108]. Правилото на Moss в нашия случай се удовлетворява много добре с грешка около 1.5%. От формула (117) след прилагането на някои математически операции може да бъде получено относителното изменение на ПП след прилагането на електрично поле:

$$4 \frac{\Delta n}{n} = - \frac{\Delta E_g}{E_g} \quad (118)$$

Основните причини за наблюдаваното нарастване на стойностите на ДЕ при прилагане на електрично поле могат да бъдат следните:

- Генерация на електрони в следствие на ефекта на *Poole – Frenkel*.
- Допълнителна модулация на ПП в следствие на ефекта на *Franz*.
- Дифузия на метални йони на хрома, имащи по-висок ПП, в обема на халкогенидния филм.

По-долу са представени резултатите от проверката на изброените три явления.

Първата вероятна причина за наблюдаваното нарастване на ДЕ е свързана с генерация на неравновесни токоносители в следствие на ефекта на *Poole – Frenkel*.

За проверка на тази хипотеза е измерен повърхностният потенциал на образците, заредени в коронен разряд, по метода на вибриращия електрод с компенсация [110]. Средната стойност на повърхностния потенциал е $100 \text{ V} \pm 5 \text{ V}$. Следователно за образци с дебелина 100 nm, каквито са нашите, интензитетът на електричното поле в обема на образците е приблизително 10^9 V/m . Използвайки теоретичните резултати на *Frenkel* [59], броят на генерираните неравновесни токоносители може да бъде определен по следната формула:

$$N_e = N_0 \exp \left[\frac{(q^3 E)^{\frac{1}{2}}}{nkT} \right]. \quad (119)$$

При нашите експериментални условия, ПП на филмите за 532 nm дължина на вълната е $n = 2.5$ и температурата $T = 300\text{K}$, тогава от формула (119) може да се получи относителното увеличение на броя на неравновесните токоносители $\frac{N_e}{N_0}$, което е около $2 \cdot 10^{-2} \%$. Такова изменение на то-

ковите носители е твърде слабо и ние предполагаеме, че този ефект не оказва влияние при нарастването на ДЕ.

За проверка на втората хипотеза за наблюдаваното нарастване на ДЕ е пресметната модулацията на ПП без прилагане на електрично поле по следната формула:

$$\Delta n_0 = \frac{\sqrt{\eta} \cos \theta}{\pi d} \quad (120)$$

За образци с дебелина 56 nm и дължина на вълната 532 nm промяната на ПП след холографски запис е 0.003.

Направена е оценка на допълнителната модулация на ПП от прилагането на електрично поле в следствие на ефекта на *Franz-Keldysh* чрез използване на теоретичния модел от формулата:

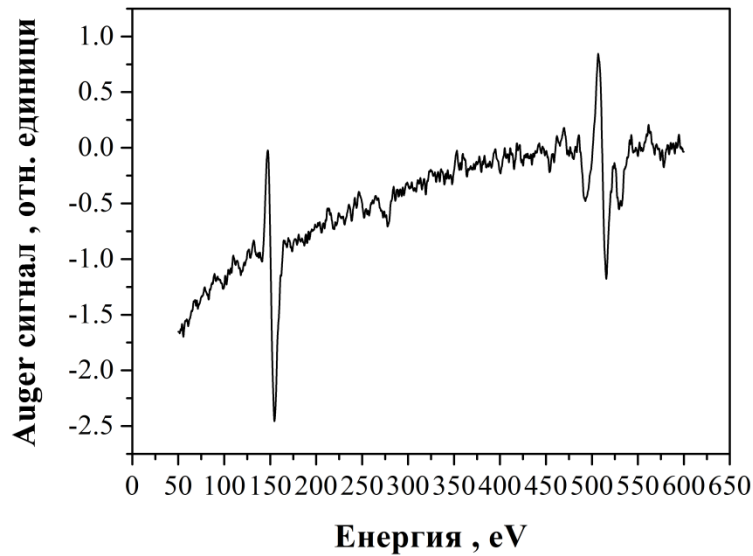
$$-\Delta E_g = \frac{3}{2} \left[\frac{(q\hbar E)^2}{m^*} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (121)$$

При нашите измервания ПП на филмите е $n = 2.5$, забранената зона е $E_g = 2.32$ eV, интензитетът на електричното поле във филма е $E = 1.3 \times 10^9$ V.m⁻¹. Ефективната маса на електрона е определена съгласно [111] $m^* = 7.5m_0$, където m_0 е масата на свободния електрон. Получените стойности са използвани за определяне на промяната на ДЕ с прилагане на електрично поле:

$$\eta_E = \frac{9}{64} \frac{\pi^2 d^2 n^2}{\lambda^2 \cos^2 \theta E_g^2} \left[\frac{(q\hbar E)^2}{m^*} \right]^{\frac{1}{3}} = 1.39 \frac{d^2 n^2}{\lambda^2 \cos^2 \theta E_g^2} \left[\frac{(q\hbar E)^2}{m^*} \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (122)$$

За образци с дебелина 56 nm и 100 nm полученото теоретично изменение на ДЕ е 11, което е в много добро съвпадение с експериментално получената стойност 9. За най-тънките филми с дебелина 29 nm теоретичното изменение на ДЕ е 12, докато експериментално полученото е 30. Получените резултати показват, че допълнителната модулация на ПП в следствие на ефекта на *Franz-Keldysh* може да обясни много добре наблюдаваното увеличение на ДЕ за филмите с дебелини 56 nm и 100 nm, но за най-тънките образци с дебелина 29 nm най-вероятно има влияние и друг ефект.

Проверена е възможността за наличие на дифузия на йони на хрома в обема на халкогенидния филм с дебелина 29 nm, като е направено изследване с *Auger* електронна спектроскопия с резолюция 0.3 %, при ток 75 nA и 3 keV енергия на електронния сноп с диаметър 10 μm, падащ нормално на повърхността на филма. Открит е ясно изразен пик на хромов оксид CrO (Фигура 37).



Фигура 37. Auger анализ на образци от As_2S_3 след холографски запис в присъствие на електрично поле.

ПП на CrO е 2.71, което съответства на модулация 0.19. Така промяната на ДЕ е в следствие на ефекта на *Franz-Keldysh* и на дифузията на хромов оксид е:

$$\left(\frac{\eta_F}{\eta_0} \right)_{29 \text{ nm}} = \left(\frac{\Delta n_{CrO}}{\Delta n_0} \right)^2 + \left(\frac{\Delta n_E}{\Delta n_0} \right)^2 = \left(\frac{0.19}{0.05} \right)^2 + \left(\frac{0.17}{0.05} \right)^2 = 26 \quad (123)$$

Получената стойност е в много добро съответствие с експериментално установената ДЕ. Следователно дифузията на метални йони в обема на халкогенидния филм с дебелина 29 nm е важен процес за нарастване на дифракционната ефективност при прилагане на електрично поле.

5. 2. Изследване на дифузията на сребро в АХП.

5. 2. 1. Приготвяне на образците

Тънки филми от системата As_2S_3 са получени чрез термично изпарение във вакуум при налягане $P \sim 10^{-3}$ Pa на система *Leybold Haraeus A 702 Q*. Първоначално върху старателно почистени и полирани стъклени подложки е изпарен тънък прозрачен електрод от хром (Cr) с дебелина 10 nm, чрез електронен сноп в аргонска плазма. Върху електрода от хром са изпарени последователно тънък слой от сребро с дебелина 20 nm и тънък слой от As_2S_3 с много висока чистота и дебелина 100 nm. Скоростта на изпарение на халкогенидния слой е 0.1 nm/s.

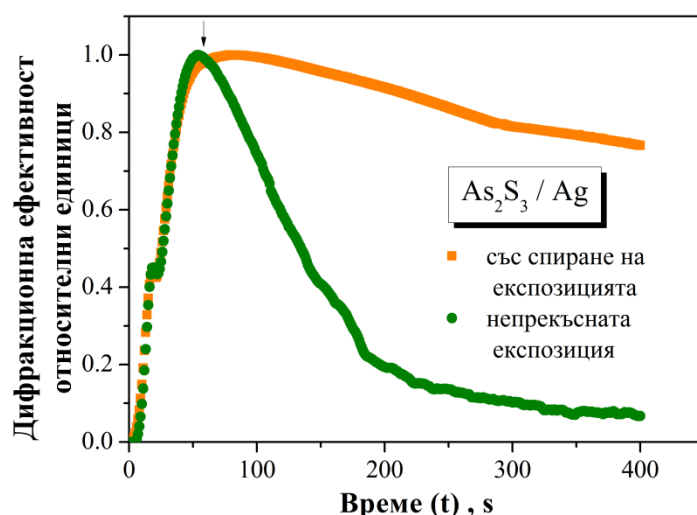
СП на така получените слоеве е изследван със спектрофотометър "Cary 05E" на фирмата "Varian" в спектрална област от 400 nm до 1500 nm. Експерименталните данни показват коефициент на пропускане между 70% и 80%.

5. 2. 2. Изследване на дифузията на сребро (Ag) в АХП филми от системата As_2S_3

Изследван е коефициентът на дифузия на сребърни йони в обема на халкогениден слой от системата As_2S_3 . За холографски запис с използване на затихващи вълни е използвана оптическа холографска схема описана в т. 2. 2. 2. 2.

В установката е използвана стъклена призма изработена от стъкло тип крон К8 с ПП 1.528 при 442 nm дължина на вълната. Ъгълът на пълно вътрешно отражение на границата стъкло-въздух е изчислен. За холографски запис е използван He-Cd лазер, генериращ лъчение с дължина на вълната 442 nm с общ интензитет на лъчите $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. За проследяване на динамиката на холографския запис в реално време е използван He-Ne лазер с интензитет на лъча $23 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, генериращ лъчение с дължина на вълната 632.8 nm. За измерване на интензитета на дифрактирания лъч е използван измерител на мощност PM130 на фирмата “ThorLabs”. Измереното отношение сигнал/шум беше повече от 100:1. Като контактна течност осигуряваща оптичен контакт е използвано микроскопско масло на фирмата “Cargille Laboratory” с ПП 1.53 при 442 nm дължина на вълната.

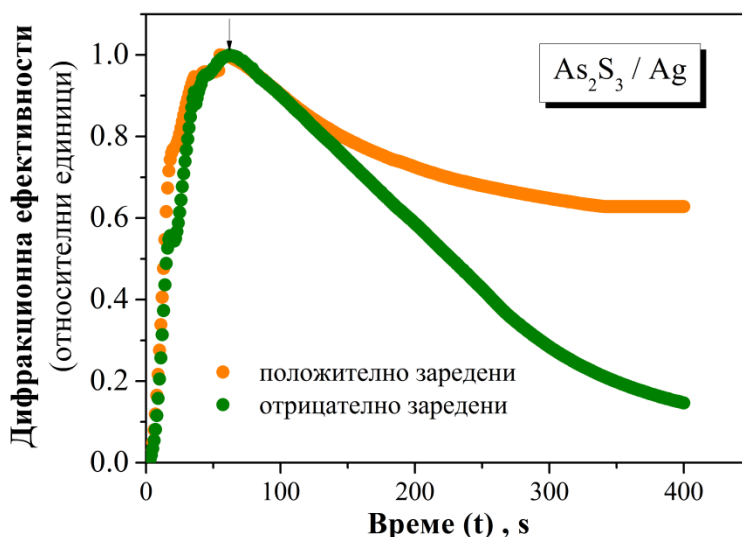
На **Фигура 38** е показана зависимостта на ДЕ от експозицията по време на холографски запис без прилагане на електрично поле. Разгледани са два случая: непрекъснатата експозиция за време 400 секунди от началото на записа и спиране на експозицията след достигане на максимум на ДЕ. В случай на непрекъснатата експозиция след достигане на максимум на ДЕ се наблюдава рязко намаляване на ДЕ дължащо се на преекспониране на филма. Това е причината при експерименталните изследвания с прилагане на електрично поле да използваме режима с изключване на експозицията при достигане на максимална стойност на ДЕ.



Фигура 38. Времеви зависимости на ДЕ при холографски запис без прилагане на електрично поле. Стрелката показва момента на спиране на експозицията – около 55 сек. след началото на записа.

Промените в нормираната ДЕ по време на холографски запис с прилагане на коронен разряд са представени на **Фигура 39**. При достигане на максимум на ДЕ експозицията е спирана и е включван коронния разряд. Изследвани са два случая при прилагане на положителна и на отрицателна полярност на короната.

Наблюдавано е по-бързо намаляване на ДЕ в случая на прилагане на отрицателна корона, което предполагаме, че се дължи на дифузия на сребро в обема на образца.



Фигура 39. Зависимост на ДЕ от полярността на корона разряда по време на холографски запис с прилагане на електрично поле. Стрелката показва момента на спиране на експозицията и включване на полето.

Получените експериментални данни за динамиката на ДЕ са анализирани чрез използване на холографската релаксационна спектроскопия и чрез прилагане на формула (109). Получените стойности на времеконстантата и коефициента на дифузия са обобщени в **Таблица 17**.

Получените резултати показват стойности на коефициента на дифузия в границите от $0.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}^{-1}$ до $10.3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}^{-1}$.

Прилагането на електрично поле след достигане на максимум на ДЕ и спиране на експозицията води до увеличаване на коефициентите на дифузия няколко пъти в зависимост от полярността на короната. Най-високи стойности на коефициента на дифузия са получени при прилагане на отрицателна корона върху образците. При прилагане на коронен разряд, зарядите имащи същата полярност като корона електрода се захващат в слой близо до повърхността на образца. В случай на отрицателна полярност на короната електричното поле създадено в филма As_2S_3 предизвиква полева дифузия на положителни сребърни йони в обема на АХП филм. При положителна полярност на короната, създаденото локално електрично поле ще затрудни дифузията на сребърните йони. Това би могло да бъде

възможно обяснение за наблюдаваната по-ниска стойност на коефициента на дифузия при прилагане на положителна полярност на короната.

Таблица 16. Изчислени стойности на времеконстантата τ , коефициента на детерминация R^2 и коефициента на дифузия D .

№	Условия на записа	Зареждане	τ [s]	R^2 [%]	$D, \times 10^{-13}$ [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
1	Непрекъсната експозиция	Без зареждане	535	99	10.3
2	Спиране на експозицията	Без зареждане	47	98.7	0.9
3	Спиране на експозицията	Положително	284	95.5	1.7
4	Спиране на експозицията	Отрицателно	94	97.7	5.1

Получените данни за коефициента на дифузия D показват много добро съвпадение с изследвания от други автори чрез използване на различни методи [80, 112, 113]. Според [112, 113] коефициентът на дифузия на сребро в същите филми е определен в границите $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ – $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$.

Следователно холографския запис с използване на затихващи вълни, получени при пълно вътрешно отражение на светлината, с прилагане на коронен разряд изглежда е мощен експериментален метод за изследване на дифузията на метал в АХП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Експерименталните изследвания показват, че внасянето на наночастици TiO_2 в матрица от ПВА води до повишаване на ПП, което се дължи на по-големия ПП на наночастиците. Следователно големината на ПП на нанокомпозита може да бъде фино контролирана с внасянето на наночастици TiO_2 с различна концентрация до 1.2 wt.%. Така например за дължина на вълната 532 nm ПП се изменя от 1.4881 до 1.5195.

2. Експерименталните изследвания показват, че внасянето на поръзени наночастици AlPO-18 в матрица от ПВА води до намаляване на ПП. Това се дължи на по-малкия ПП на наночастиците в сравнение с този на матрицата. Следователно големината на ПП може да бъде фино контролирана с внасянето на наночастици AlPO-18 до 10 wt.%. Например за дължина на вълната 532 nm ПП се изменя от 1.5177 до 1.5119.

3. Експерименталните изследвания показват, че внасянето на наночастици ZnO в матрица от ПММА води до повишаване на ПП, което се дължи на по-големия ПП на наночастиците спрямо този на матрицата. Следователно големината на ПП може да бъде фино контролирана с внасянето

на наночастици ZnO с различна концентрация до 5 wt.%. За дължина на вълната 532 nm например ПП се изменя от 1.4908 до 1.5040.

4. Експерименталните изследвания показват, че внасянето на наночастици TiO_2 в матрица от ПММА води до повишаване на ПП, което се дължи на по-големия ПП на наночастиците. Следователно големината на ПП може да бъде фино контролирана с внасянето на различна концентрация наночастици TiO_2 до 5 wt.%. Така например за дължина на вълната 532 nm ПП се изменя от 1.5012 до 1.5188.

5. Внасянето на неголямо количество наночастици – до 10 wt.%, води до намаляване на оптичното пропускане на нанокompозитните материали поради увеличаване на загубите от разсейване, причинено от вкараните наночастици. Въпреки това обаче, пропускането за всички изследвани образци е достатъчно добро (минимално пропускане 20% се наблюдава при ПММА с 5 wt.% наночастици TiO_2), което позволява използването им в различни оптични устройства, работещи във видимия диапазон.

6. Наблюдавано е изменение на ПП на нанокompозитните материали след третирането им в коронен разряд, което предполагаме, че се дължи на промяна на поляризуемостта им. Постигнатото изменение е различно в зависимост от вида на полимерната матрица, вида на наночастиците и поляризуемостта на короната.

7. Квадратичната зависимост на ефективния ПП на нанокompозитни материали в приближение на малък фактор на запълване е потвърдена експериментално при изследване на ПП на следните нанокompозитни материали – ПВА матрица и наночастици TiO_2 или нанокристали AlPO-18, както и ПММА матрица и наночастици ZnO или TiO_2 .

8. Експериментално е изведена зависимостта на дебелината на полимерни филми, получени по метода “*spin coating*”, от скоростта на въртене на подложката и от концентрацията на полимерния разтвор. Установено е, че за разтвори на ПММА с молекулна маса 120 000 в 1,2-дихлороетан, с концентрации 1 wt.% и 2 wt.%, и скорости на въртене на подложката от 1000 rpm до 10000 rpm, дебелината на получения филм се описва със следната формула $d = 0.92\omega^{-0.25}c^{1.05}$. За по-високите концентрации 5 wt.% и 10 wt.% зависимостта на дебелината на филма от скоростта на въртене на подложката е линейна.

9. Експерименталните изследвания на ПП на филми от ПММА с различна дебелина, показаха намаляване на ПП с увеличаване на дебелината. За филми с дебелини от 150 nm до 100 μm ПП за дължина на вълната 532 nm се променя от 1.5132 до 1.4843.

10. Експерименталните изследвания на холографски запис в наноразмерни слоеве от As_2S_3 при прилагането на електрично поле на коронен разряд показаха увеличение на ДЕ до 30 пъти при отрицателна поляризуемост на короната. Увеличаването на ДЕ се свързва с допълнителна модулация на ПП, дължаща се на промяната на ширината на забранената зона в следст-

вие на ефекта на *Franz-Keldysh*, както и за дифузия на йони на хрома от подслоя в обема на наноразмерните слоеве от As_2S_3 .

11. С един бърз и лесен оптичен метод на изследване – метода на холографската релаксационна спектроскопия, са получени нови експериментални резултати за коефициента на дифузия на сребро в обема на халкогенидни филми от As_2S_3 . Изследвано е изменението на коефициента на дифузия при холографски запис с непрекъсната експозиция и със спиране на експозицията при достигане на максимум на ДЕ и последващо прилагане на електричното поле на коронен разряд в наноразмерни слоеве As_2S_3 . Изчислените стойности на коефициента на дифузия в границите от $0.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ до $1.03 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ са в добро съгласие с данните в литературата, получени чрез много „тежки“ експериментални методи, използващи радиоактивни трейсъри.

ОСНОВНИТ ПРИНОСНИ РЕЗУЛТАТИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

- ✓ Получени са нови експериментални резултати за промяната на ПП на полимерни нанокомпозити с матрици от ПВА и от ПММА в следствие на внасянето на четири различни вида наночастици с различни концентрации и на третирането им в коронен разряд. Резултатите показват, че големината на ПП на нанокомпозитите може фино да бъде контролирана с внасянето на различни наночастици с различна концентрация, както и чрез третирането им в коронен разряд с различна полярност.
- ✓ Експериментално е потвърдена квадратичната зависимост на ефективния ПП от концентрацията на наночастиците в приближение на малък фактор на запълване при изследването на ПП на полимерните нанокомпозитни филми – TiO_2 или нанокристали AlPO-18 в матрица от ПВА, както и ZnO или TiO_2 в матрица от ПММА.
- ✓ Изследвани са факторите, оказващи влияние при формирането на дебелината на полимерните филми от ПММА, получени по метода „*spin coating*” и зависимостта на ПП от дебелината на филма. Емпирично е получено уравнение описващо зависимостта на дебелината на филма от скоростта на въртене на подложката и от концентрацията на полимерния разтвор. Установено е намаляване на ПП с увеличаване на дебелината на филма.
- ✓ Получено е увеличение на ДЕ 10 пъти – при холографски запис с прилагане на електрично поле в халкогенидни филми с дебелина 100 nm и увеличение на ДЕ 30 пъти – при запис в халкогенидни филми с дебелина 29 nm.
- ✓ Получени са нови експериментални резултати за коефициента на дифузия на сребро в обема на халкогенидни филми от As_2S_3 чрез използване на бърз метод на холографска релаксационна спектроскопия.

За първи път са получени стойности за коефициента на дифузия на сребърни йони при прилагане на електричното поле на коронен разряд.

СПИСЪК НА АВТОРСКИТЕ ПУБЛИКАЦИИ, ВКЛЮЧЕНИ В ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. S. Sainov, R. Todorov, **I. Bodurov**, T. Yovcheva – Holographic investigation of silver electromigration in nano-sized As_2S_3 films, *Journal of Optics* **15** (2013) 105705 (6 pp)
(IF=1.990)
2. Temenuzhka Yovcheva, Ivanka Vlaeva, **Ivan Bodurov**, Violeta Dragostinova and Simeon Sainov – Refractive index investigation of poly(vinyl alcohol) films with TiO_2 nanoparticle inclusion, *Applied Optics* **51** (2012) 7771-7775.
(IF=1.689)
3. I. Vlaeva, R. Todorov, **I. Bodurov**, T. Yovcheva and S. Sainov – Nano-scale holographic grating's diffraction efficiency increasing under corona charge conditions *Nanoscience and Nanotechnology* **12** (2012) 113-116.
4. **I. Bodurov**, T. Babeva, I. Naydenova, S. Mintova, T. Yovcheva, I. Vlaeva and S. Sainov – Optical properties of corona charged PVA films doped with microporous particles, *Topics in Chemistry and Materials Science* **6** AMMM-11 (2012) 29-37 ISSN: 1314-0795.
5. **I. Bodurov**, T. Yovcheva, I. Vlaeva, A. Viraneva, R. Todorov, G. Spasov and S. Sainov – Diffraction efficiency growth of nano-scale holographic recording produced in a corona discharge, *Journal of Physics: Conference Series* **398** (2012) 012053 (6 pp).
6. **Иван Бодуров**, Теменужка Йовчева и Симеон Съйнов – Оптични свойства на нанокompозитни филми PMMA/ZnO заредени в корона, ПУ „Паисий Хилендарски“ – България, Научни трудове том. 36, кн. 4 „Физика“ (2011) 33-40.

АПРОБАЦИЯ НА РЕЗУЛТАТИТЕ, ВКЛЮЧЕНИ В ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Основните резултати включени в дисертацията са докладвани и обсъждани на следните конференции:

- ❖ 4th International Symposium “Advanced micro- and mesoporous materials”, 6-9 September 2011, Varna Bulgaria
- ❖ Студентска юбилейна научна сесия на ФФ посветена на 50 годишнината на ПУ „Паисий Хилендарски“, 21-23 октомври 2011, Пловдив, България
- ❖ 13th International Conference “Nanoscience and Nanotechnology”, 25-26 November 2011, Sofia, Bulgaria

- ❖ 17th International School on Condensed Matter Physics (17ISCMP), 2-7 September 2012, Varna, Bulgaria
- ❖ 14th International Conference “Nanoscience and Nanotechnology”, 22-23 November 2012, Sofia, Bulgaria

ИЗПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА

1. P. Thrower and T. W. Mason – *Materials in Today's World*, 3th Edition, McGraw-Hill: New York NY, USA (2008).
2. NATO - *RTO Lecture Series*, EN-AVT-129, (2005).
3. C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput and J. P. Boilot, *Adv. Mater.* **15** (2003) 1969-1994.
4. P. J. Yoon, T. D. Fornes and D. R. Paul, *Polymer* **43** (2002) 6727-6741.
5. P. Gómez-Romero, M. Chojak, K. Guentas-Gallegos, J. A. Asensio, P. J. Kulesza, N. Casañ Pastor and M. Lira-Cantú, *Electrochem. Commun.* **5** (2003) 149-153.
6. Yang-Yen Yu and Hui-Huan Yu, *Thin Solid Films* **529** (2013) 195-199.
7. P. P. Jeeju, S. Jayalekshmi, K. Chandrasekharan and P. Sudheesh, *Thin Solid Films* **531** (2013) 378-384.
8. Lian Nedelchev, Dimana Nazarova and Violeta Dragostinova, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **261** (2013) 26-30.
9. P. J. Dihingia and S. Rai, *Journal of Luminescence* **132** (2012) 1243-1251.
10. Peng Tao, Anand Vishwanath, Ying Li, Richard W. Seigel, Brian C. Benicewicz and Linda S. Schadler, *Polymer* **54** (2013) 1639-1646.
85. W. C. Tan, K. Koughia, J. Singh and S. O. Kasap – *Fundamental optical properties of materials* (2006).
86. W. Sellmeier, *Annalen der Physik und Chemie* **219** (1871) 272-282.
93. C. Walsh and E. Frances, *Thin Solid Films* **347** (1999) 167-177.
94. C. Walsh and E. Frances, *Thin Solid Films* **429** (2003) 71-76.
95. E. Leite, T. Babeva, E. P. Ng, S. Mintova and I. Naydenova, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 16767-16775.
96. T. Yovcheva, I. Naydenova, I. Vlaeva, R. Todorov, V. Toal and S. Sainov, *J. Opt. Adv. Mater. – Symposia* **1** (2010) 39-41.
97. Иванка Влаева – *Холографски запис и изследване на наноразмерни структури*, Дисертация, ИОМТ – БАН (2011).
98. G. A. Mekishev, T. A. Yovcheva and A. P. Viraneva, *J. Non-Cryst. Solids* **353** (2007) 4453-4456.
99. J. A. Giancometti, S. Fedosov and M. Costa, *Braz. J. Phys.* **29** (1999) 269-279.
100. D. Feldman and Al. Barbalata – *Synthetic Polymers – Technology, properties, Applications and Engineering*, Springer, Berlin (1996).
101. P. Ma, X. Wang, W. Xu and G. Cao, *J. Appl. Polym. Sci.* **114** (2009) 2887-2892.

102. Stefka Kasarova, Nina Sultanova, Christo Ivanov, Ivan Nikolov, *Optical Materials* **29** (2007) 1481-1490.
103. M. Bass – *Handbook of Optics*, 2nd Edition, McGraw-Hill, 1994.
104. Ю. М. Поплавко – *Диелектрики*, Москва (1989)
105. J. R. DeVore, *JOSA* **41** (1951) 416-419.
106. E. Mohajerani, F. Farajollahi, R. Mahzoon and S. Bagheri, *JOAM* **9** (2007) 3901-3906.
107. T. S. Moss – *Optical properties of semiconductors*, Oxford: Butterworth-Neinemann (1959)
108. T. S. Mott & E. A. Davis – *Electronic processes in Non-Crystalline Materials*, Oxford: Clarendon Press (1979).
109. S. D. Sartale and C. D. Lokhande, *Materials Research Bulletin* **35** (2000) 1345.
110. T. A. Yovcheva – *Corona charging of synthetic polymer films*, NY: Nova Science Publishing Inc. (2010).
111. B. T. Kolomiets, T. F. Mazets and Sh. M. Efendiev, *Journal of Non-Crystalline Solids* **4** (1970) 45.
112. E. Bychkov, A. Bolotov, Yu Grushko, Yu Vlasov and G. Wortmann, *Solid State Ionics* **90** (1996) 289.
113. A. Bolotov, E. Bychkov, Yu Gavrilov, Yu Grushko, A. Pradel, M. Ribes, V. Tsegelnik and Yu Vlasov, *Solid State Ionics* **113-115** (1998) 679.

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

ПП – показател на пречупване;
 ДЗ – дисперсионна зависимост;
 СП – спектър на пропускане;
 ДЕ – дифракционна ефективност;
 АХП – аморфни халкогенидни полупроводници;
 ПВА – поливинил алкохол;
 ПВП – поливинил пиролidon;
 ПММА – полиметилметакрилат;

Издавам благодарности на научните си ръководители проф. дфз Симеон Съйнов и доц. д-р Теменужка Йовчева за оказаната цялостна помощ за реализация на тази дисертация, за проявеното внимание, търпение и подкрепа.

Благодаря на моето семейство за проявеното разбиране и подкрепа.

Нищо до тук не би било възможно и без всички колеги, които не споменах и на които благодаря за ценните съвети, помощ и обучение, както и за работната атмосфера и дискусии.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

