

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ОПТИЧЕСКИ МАТЕРИАЛИ И ТЕХНОЛОГИИ
„Академик Йордан Малиновски”

ИВАНКА ЙОРДАНОВА ВЛАЕВА

ХОЛОГРАФСКИ ЗАПИС И ИЗСЛЕДВАНЕ НА
НАНОРАЗМЕРНИ СТРУКТУРИ

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертационен труд, представен за присъждане на образователната
и научна степен „Доктор”

Професионално направление:

4. „Природни науки”, 4.1. „Физически науки”

Научна специалност:

01.03.22. „Физика на вълновите процеси”

Научни ръководители:

проф. дфзн Симеон Съинов
доц. д-р Теменужка Йовчева

Рецензенти:

проф. дтн Иван Николов
проф. дфзн Венцеслав Съинов

София, 2011

Дисертацията се състои от увод, 4 глави, заключение, резюме на основните приноси на базата, на които се защитава и съдържа 122 страници, 41 фигури, 13 таблици и 161 литературни източници.

Дисертационният труд е обсъден от разширен състав на Колоквиума на Института по оптически материали и технологии „Акад. Й. Малиновски” при БАН на заседание от 07.07.2011 г. и е насочен за защита към Научно жури.

Защитата на дисертационния труд ще се проведе на 16.09.2011 г. от часа в Библиотечната зала на Института по оптически материали и технологии „Акад. Й. Малиновски” при БАН на заседание на Научното жури.

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

УВОД

Изследванията в настоящия дисертационен труд са в областта на нанофотониката. Нанофотониката изучава взаимодействието на електромагнитните вълни от близката инфрачервена (ИЧ), видимата и близката ултравиолетова (УВ) спектрални области с нанокompatитни материали и наноразмерни по дебелина слоеве. Според [1] разпределението на основните области на нанофотониката могат да бъдат представени в следната таблица 1.



Таблица 1. Основни области на нанофотониката.

СТРУКТУРА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

В Глава I е направен литературен обзор по темата на дисертацията. Разгледани са основните характеристики на пълното вътрешно

отражение (ПВО), материалите за холографски запис - полимери и халкогенидни стъкла, както и влиянието на електричното поле върху оптичните характеристики на полимери и халкогениди.

Глава II представя основните методи и използваните установки при изследване на показателя на пречупване (ПП) и холографските записи на наноразмерни структури.

В Глава III е направено сравнение на оптичните свойства на нанокompозитни материали, получени на базата на уравненията на *Lorentz-Lorenz*, *Maxwell-Garnett* и *Bruggeman*. Измерени са ПП и са построени дисперсионните криви на наноразмерни структури - поливинил алкохол (ПВА) със съдържание на наночастици от диамант и титанов диоксид и акриламиден фотополимер със Si-MFI зеолитни наночастици. Показани са промените на ПП при прилагане на коронен разряд с ралична полярност на короната (положителна и отрицателна).

Глава IV е посветена на холографския запис в наноразмерни структури без и с прилагане на електрично поле.

След Заключението са резюмирани основните приносни резултати на дисертационния труд.

АКТУАЛНОСТ НА ТЕМАТИКАТА

Изследванията, проведени в настоящия дисертационен труд, са свързани с две основни области на нанофотониката (подчертани в таблица 1), а именно:

1. Изследване на оптичните характеристики на полимерни нанокompозитни материали (нанокompозити) и по-специално на техния ПП.

2. Осъществяване на холографски запис с използване на фотохимични и фотофизични процеси в наноразмерни слоеве и нанокompозитни материали, представляващи предмет на дейност на наноразмерната холография. Това дава възможност за изследване на тези процеси, а в приложен план - използването на холографските методи за лазерна фотолитография в наноразмерни по дебелина слоеве.

Наноразмерната холография представлява метод за запис и обработка на информация в наноразмерни среди, т. е. с дебелини на регистриращата среда от порядъка и по-малки от 0.1 от дължината на вълната. Тя разкрива възможности за приложение както на интерференчните, така и на дифракционните методи при изследване на фотофизични и фотохимични процеси в нанофотониката. Друго възможно приложение на такива холограми в нанотехнологиите е използването им за целите на лазерната литография в свръхтънки слоеве.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Целта на настоящата дисертация е изучаването на оптичните свойства на наноразмерни структури (нанокompозити и слоеве с дебелина под 100 nm), използвани като среди за холографски запис, както и на влиянието на коронен разряд върху техните оптически и холографски характеристики.

За постигане на набелязаната цел се формулираха следните задачи:

1. Разработване на експериментална установка за рефрактометрични изследвания в широк спектрален диапазон (от 406 nm до 1320 nm).
2. Конструирание на универсална оптическа установка за холографски запис в електрично поле.
3. Определяне на показателите на пречупване и дисперсията на наноразмерни материали.
4. Изследване на холографски запис в наноразмерни слоеве и нанокompозитни материали.
5. Изучаване на влиянието на електрично поле върху промените на показателя на пречупване и дифракционната ефективност на холографския запис в наноразмерни структури.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

В настоящата глава са разгледани основните характеристики на ПВО и неговите свойства. Представени са едни от най-използваните материали за холографски запис – полимери и халкогенидни стъкла. Разгледана е промяната на оптичните характеристики на материалите при прилагане на електрично поле.

ГЛАВА II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ МЕТОДИ И УСТАНОВКИ

За измерване на показателите на пречупване (ПП) се използва методът на изчезващата дифракционна картина (МИДК) за индикиране на критичния ъгъл на ПВО. Образецът се помещава между прицизна стъклена призма с висок ПП с известни параметри и метална дифракционна решетка. При ъгли по-малки от критичния върху екран се наблюдава дифракционна картина, която изчезва при достигане на ъгъла на ПВО, който се определя с гониометър. Използват се лазерни източници на светлина с различни дължини на вълната, позволяващи измерване на няколко спектрални точки.

Стойността на ПП се определя чрез формулата:

$$n = N \sin \left(A \pm \arcsin \frac{\sin \varphi_{0cr}}{N} \right), \quad (1)$$

където N е ПП на призмата, нейният пречупващ ъгъл е A , а φ_{0cr} е критичният ъгъл на падане на лъча на границата въздух-призма. Знакът в скобите на уравнение (1) се определя в зависимост от страната на ъгъла на падане спрямо нормалата.

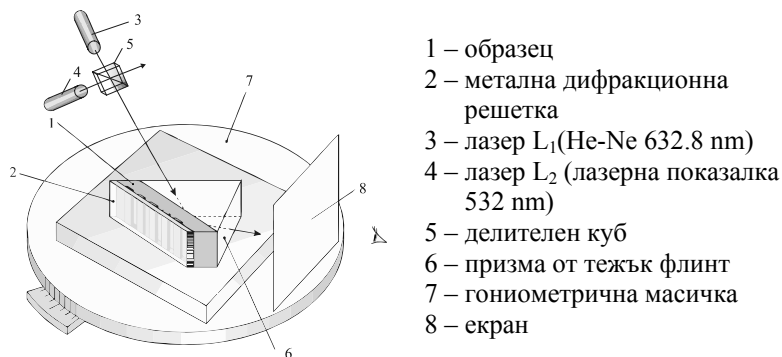
По този начин може да се измерва ПП на тънки филми и течности с дебелина под $1\text{ }\mu\text{m}$.

Експерименталната неопределеност на измерванията основно зависи от точността на определяне на критичния ъгъл. При N от порядъка на 2 и $A = 60^\circ$ получаваме, че $\Delta n \sim \Delta \varphi_{0cr}$, където $\Delta \varphi_{0cr} \approx \pm 1\text{ arcmin}$. В случая оценката за експерименталната неопределеност е $\Delta n \leq \pm 3 \cdot 10^{-4}$.

2.1. Двувълнов лазерен рефрактометър

Двувълновият лазерен рефрактометър позволява да се измери критичния ъгъл при две дължини на вълните и да се пресметне дисперсионната зависимост на ПП на изследвания образец (течност или твърдо вещество).

Принципната схема на двувълновия лазерен рефрактометър е представена на фигура 1.



Фиг.1. Принципна схема на двувълнов лазерен рефрактометър.

Образецът 1 се поставя между призмата 6 и металната решетка 2. За осъществяване на по-добър оптичен контакт между отделните повърхности се поставя контактна течност с ПП по-голям от този на измервания образец. Получената дифракционна картина се наблюдава върху екран 8. Екранът може да бъде светлочувствителен в широк спектрален диапазон, като за УВ и ИЧ области се използват специални визуализатори.

2.2. Дисперсионни зависимости

Зависимостта на ПП от дължината на вълната се нарича дисперсия. Познаването на дисперсионните зависимости на материалите е много полезно и има голямо практическо приложение, тъй като често е необходимо да се изчисли ПП за точно определена дължина на вълната чрез използване на експерименталните данни, получени за други дължини на вълните. Подобни изчисления са възможни чрез използване на емпирични или полуемпирични дисперсионни формули, определящи зависимостта $n(\lambda)$.

Разгледани са три дисперсионни отношения (на *Cauchy*, *Sellmeier* и *Weple-DiDomenico*), широко използвани през последните години за прозрачни вещества при дължини на вълната от УВ, видимия и ИЧ спектрални диапазони.

В дисертацията се използва дисперсионното отношение на *Sellmeier*, което е разгледано по-подробно. То се представя като зависимост на ПП n на веществото от дължината на вълната λ , при което веществото се разглежда като съвкупност от i на брой осцилатори [2]:

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

където $A_1, A_2, A_3, \dots$ и $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$ се наричат коефициенти на *Sellmeier*. Коефициентите на *Sellmeier* зависят от температурата и налягането.

При най-често изследваните дължини на вълните λ (близка УВ, видима и близка ИЧ спектрални области) се пренебрегват членовете с $i \geq 2$ и остават първите два члена на уравнение (2). Това е случаят на едноосцилаторния модел на *Sellmeier* и дисперсионното отношение може да се представи във вида:

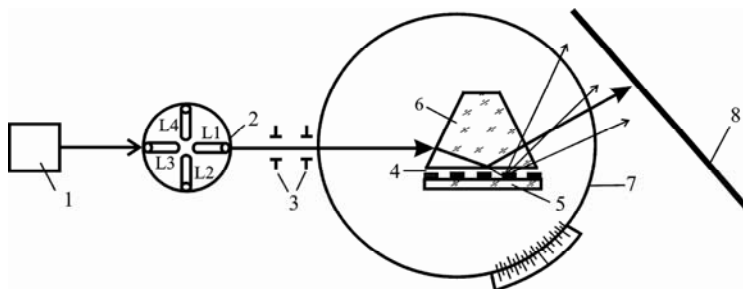
$$n^2 = 1 + \frac{s \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_s^2}, \quad (3)$$

където коефициентите на *Sellmeier* са означени като s и λ_s .

2.3. Четириръвълнов лазерен рефрактометър

На базата на двувълновия лазерен рефрактометър е проектиран и тестван четириръвълнов лазерен рефрактометър за измерване на ПП на течности и прозрачни тънки филми [A1]. Главната цел при разработването на четириръвълновия рефрактометър е разширяване на спектралния диапазон чрез използване лазерни източници, генериращи лъчение на различна дължина на вълната. Използвани са полупроводникови лазери за дължини на вълните – 406 nm, 656 nm,

910 nm, 1320 nm. Така спектралният диапазон включва видимата и близката ИЧ области от спектъра на електромагнитните вълни. Принципната схема е представена на фигура 2.



Фиг.2. Принципна схема на четирилъчен лазерен рефрактометър:
1- захранване; 2- оптична лазерна глава; 3- диафрагми; 4- образец за изследване; 5- метална дифракционна решетка; 6- призма от тежък флинт ТФ- 4; 7- гониометрична масичка; 8- екран.

Основен елемент на конструкцията на четирилъчния лазерен рефрактометър е ротационната механична глава, върху която са монтирани четири на брой лазера (L_1 , L_2 , L_3 , L_4). Всеки лазер се регулира в две равнини (вертикална и хоризонтална). Лазерният лъч преминава през две диафрагми 3, поставени на разстояние 250 mm една от друга (всяка с диаметър 2 mm). За установяването на съвместимостта във видимия и ИЧ вълнов диапазон първоначално се пропускат лъчите от видимия диапазон през двете диафрагми и след това с ИЧ визуализатор се установява преминаването на лъчите от ИЧ лазери. Захранването на лазерите се осъществява от електронен блок 1, осигуряващ независим контрол на тока за всеки лазер поотделно.

Лабораторният прототип на четирилъчния лазерен рефрактометър е тестван при стабилни условия, като са изследвани 5 течности: 1-бромнафталин, ацетон, етанол, метанол и дестилирана вода, за чиито ПП има данни в литературата. Изследваното количество от течностите, приблизително 4 μl , е поставено между призмата и металната дифракционна решетка, като дебелината на получения слой от течността е от порядъка на 5 μm . За всяка изследвана течност са направени по 5 измервания.

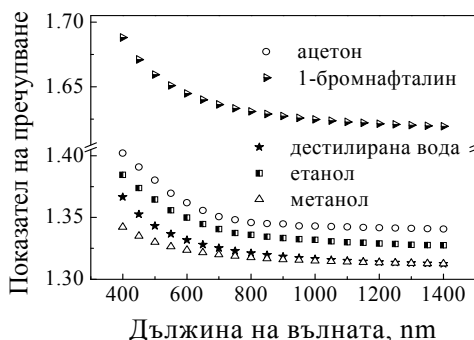
Експерименталните данни са получени от измерването на критичния ъгъл чрез използване на МИДК за всяка една от течностите. ПП е изчислен чрез формула (1). Пресметната е средната му стойност за

всяка една от течностите и при следващите изчисления и представяния на резултатите са използвани средните стойности на ПП.

Формула (3), описваща едноосцилаторния модел на *Sellmeier*, е използвана за определяне на дисперсионната зависимост на ПП, като са съставени шест системи от уравнения - за шестте комбинации от дължините на вълната (λ_1 и λ_2 ; λ_1 и λ_3 ; λ_1 и λ_4 ; λ_2 и λ_3 ; λ_2 и λ_4 ; λ_3 и λ_4).

Изчислени са коефициентите на *Sellmeier* s_i и λ_{si} , $i = 1, \dots, 6$ и са пресметнати средноаритметичните стойности за коефициентите s и λ_s (и съответните средностатистически грешки при ниво на достоверност 0.90: $\Delta s = \pm 0.01$ и $\Delta \lambda s = \pm 0.003$) за всички течности, което дава по-добра точност при получаването на дисперсионните зависимости на изследваните образци.

Тези коефициенти са използвани за построяване на дисперсионните криви за спектралния диапазон от 400 nm до 1400 nm, показани на фигура 3. На фигурата не са отбелязани границите на експерименталната неопределеност (error bars), тъй като тяхната големина съвпада с големината на символите.



Фиг.3. Дисперсионни зависимости за изследваните течности.

Изчислените стойности на ПП при три дължини на вълната (476.5 nm и 633 nm) за три от течностите - ацетон, етанол, дестилирана вода и при 830 nm - за метанол са сравнени с данните, посочени в литературата [3, 4].

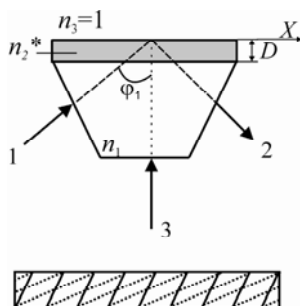
Таблица 2. Сравнение между изчислени и измерени стойности на ПП.

Изследвана течност	изчислена стойност на ПП, n $\Delta n = \pm 0.002$			измерена стойност на ПП, n		
				Moreels [3] $\Delta n = \pm 0.00001$		Rheims [4] $\Delta n = \pm 0.0001$
	476.5 nm	633 nm	830 nm	476.5 nm	633 nm	830 nm
ацетон	1.364	1.353		1.36225	1.35563	
етанол	1.366	1.356		1.36469	1.35867	
дестил. вода	1.336	1.333		1.33711	1.33128	
метанол			1.322			1.3228

Получените резултати имат добро съвпадение в рамките на експерименталната неопределеност с тези, посочени в литературата (таблица 2).

2.4. Холографска установка за запис на решетки по схема на *Stetson*

Схемата на *Stetson* дава възможност за едновременен запис на две решетки на *Bragg* в дебели в сравнение с дължината на вълната регистриращи среди (по-големи от $10\lambda_0$) при интерференция на падащия под ъгъл лъч 1 с нормално падащия лъч 3 и при интерференция на пълно вътрешно отразения лъч 2 с падащия по продължение на нормалата лъч 3 (фигура 4). В този случай ПВО се извършва от границата между въздуха и регистриращата среда.



Фиг. 4. Запис на решетки на *Bragg* по схемата на *Stetson* в дебели ($D > 10\lambda_0$) регистрираща среда.

При ПВО на границата регистрираща среда - въздух се създава затихваща вълна (която се разпространява в направление X).

При намаляване на дебелината D на регистриращата среда, нормално падащата светлинна вълна не претърпява изменение на фазата си. Холографският запис в този случай е резултат от интерференцията между нормално падащата вълна и разпространяващата се по повърхността на средата затихваща вълна, получена при ПВО от границата въздух-призма.

Трябва да се отбележи, че ПП на наноразмерната (по дебелина) регистрираща среда не влияе върху ПВО. Това дава възможност за използване на светлочувствителни материали с висок ПП като халкогенидни стъкла, както и фотополимерни среди, които имат около два пъти по-малък ПП. В такъв случай от съществено значение за фотоиндуцираните промени е състоянието на граничната повърхност между регистриращата среда и призмата, затова използването на допълнително въздействие (напр. коронен разряд) ще повлияе на фотоиндуцираните промени на оптическите характеристики на светлочувствителните материали.

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

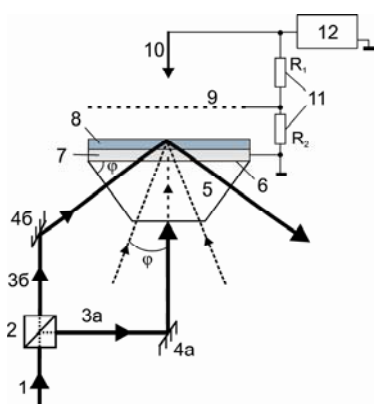
В литературата [5-7] е описана установка за холографски запис в коронен разряд. Тя се състои от два разширени лазерни лъча, събиращи се върху средата за холографски запис. Средата за холографски запис е нанесена върху прозрачна електропроводяща подложка. Над нея е поместен иглен електрод, свързан с източник на високо напрежение. При подаване на постоянно напрежение (5 kV) между прозрачната електропроводяща подложка и игленият електрод се получава коронен разряд с камбановидна форма. Средата за холографски запис се зарежда и се подобрява ефективността на холографския запис, което е в следствие на модулацията на ПП или на увеличаване на повърхностния релеф.

Недостатъците на описаната схема са:

- коронният разряд е съсредоточен върху малка площ на използваната среда за холографски запис;
- игленият електрод е разположен от страната на интерфериращите лъчи, което ограничава полезното пространство на обекта за холографиране.

Задачата, която си поставихме, е да се конструира устройство за холографски запис в коронен разряд върху широка площ на тънка и дебела (по отношение на дължината на вълната) регистрираща среда.

Тази установка е патентно защитена със свидетелство за полезен модел [П1] и е представена схематично на фигура 5.



- 1 - лазерен лъч; 2 - делител;
- 3а,б - разделени лазерни лъчи;
- 4а,б - огледала; 5 - призма за пълно вътрешно отражение;
- 6 - отразяваща стена;
- 7 - прозрачна електропроводяща подложка;
- 8 - холографска регистрираща среда; 9- метална решетка;
- 10 - иглен електрод;
- 11 - делител на напрежение;
- $R_{1,2}$ - съпротивления;
- 12 - източник на напрежение

Фиг.5. Принципна схема за запис на холограми с ПВО опорен лъч при едновременно прилагане на електрично поле.

Разширеният лазерен лъч 1, посредством делителя 2, се разделя на два лъча 3а (опорен) и 3б (обектен). По продължението на двата лъча са разположени 100 % огледала 4а и 4б. Те събират двата лъча (опорния и обектния) в призма за ПВО 5, със закрепени към отразяващата стена 6 прозрачна електропроводяща подложка 7, с нанесена върху нея холографска регистрираща среда 8. Лъчът 3б пада върху холографската регистрираща среда 8 под ъгъл. Ъгълът, под който пада обектния лъч, е по-голям от критичния ъгъл на ПВО, определен от отношенията на ПП на въздуха и холографската регистрираща среда.

Лъчът 3а пада перпендикулярно върху холографската регистрираща среда 8. Срещу него се разполагат последователно метална решетка 9 и иглен електрод 10. Те са свързани с прозрачната електропроводяща подложка 7 посредством делителя на напрежение 11, свързан с източника на напрежение 12.

При подаване на високоволтово напрежение (≥ 5 kV) от източника на напрежение 12 чрез делителя на напрежение 11, на решетката 9 и на игления електрод 10, електричният заряд се разпределя равномерно (поради наличие на решетка) върху площта на холографската регистрираща среда 8, нанесена върху електропроводящата подложка 7. Това повишава значително ефективността на холографския запис

върху по-голяма площ на холографската регистрираща среда, което е предимство на така конструираната установка.

Друго предимство на разработената установка е, че решетката 9 и игленият електрод 10 не възпрепятстват нито един от лазерните лъчи 3а и 3б. По този начин устройството осигурява възможност за запис в дебели (повече от 10 μm) и наноразмерни слоеве (под 100 nm).

ГЛАВА III. ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ПОКАЗАТЕЛЯ НА ПРЕЧУПВАНЕ И ДИСПЕРСИОННИТЕ ЗАВИСИМОСТИ НА НАНОКОМПОЗИТНИ МАТЕРИАЛИ

3.1. Оптически свойства на нанокмполитни материали, получени на базата на уравненията на *Lorentz-Lorenz*, *Maxwell-Garnett* и *Bruggeman*

През 1904 г. *J. C. Maxwell-Garnett* [8] е получил уравнение (4) даващо връзката между средната диелектрична функция (ДФ) на нанокмполитна среда $\varepsilon(\omega)$ с общия обем на внедрените наночастици - V_i и ДФ на частиците ε_i и матрицата ε_m :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} = \frac{4\pi^3 N_i}{3} \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} = V_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \quad (4)$$

Уравнението на *Maxwell-Garnett* [9] в общия случай се записва във вида:

$$\varepsilon = \varepsilon_m \left[1 + 3f \frac{\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m}}{1 + f \left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \right)} \right], \quad (5)$$

където f е факторът на запълване на наночастиците, определен като отношение на обема на внедрените наночастици към общия обем на нанокмполитната среда ($V_m + V_i$):

$$f = \frac{V_i}{V_i + V_m}, \quad (6)$$

Диелектричните функции в оптическия спектрален диапазон, при липса на поглъщане, се заменят със съответните квадрати на ПП:

$\varepsilon_i = n_i^2$ - на включените сферични частици;

$\varepsilon = n_e^2$ - на нанокмполита (квадрата на ефективния ПП);

$\varepsilon_m = n_m^2$ - на матрицата.

Тогава уравнението на *Maxwell-Garnett* (5) може да се представи във вида:

$$n_e^2 = n_m^2 \left[1 + \frac{3f(n_i^2 - n_m^2)}{(n_i^2 + 2n_m^2) - f(n_i^2 - n_m^2)} \right] \quad (7)$$

Особености на уравнението на *Maxwell-Garnett* [9, 10] са:

1. Не се отчита взаимодействието между внедрените частици.
2. Не е инвариантно при размяна на местата на ε_i и ε_m .

Изход от това положение намира през 1935 г. *D. Bruggeman* [11], който приема, че всяка внедрена в матрицата частица е поместена в полето на всички останали частици. По-късно *Landauer* [12] разглежда този случай за смес от два вида частици, приемайки ги за сфери със съответни обеми V_i и V_m . Той допуска, че сумарните диполни моменти на двата вида частици са еднакви и противоположни по знак, т. е.:

$$f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + 2\varepsilon} + (1 - f) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon}{\varepsilon_m + 2\varepsilon} = 0 \quad (8)$$

Като използваме уравнението на *Lorentz-Lorenz*, получаваме следната зависимост:

$$f \frac{(n_i^2 - n_e^2)}{(n_i^2 + 2n_e^2)} + (1 - f) \frac{(n_m^2 - n_e^2)}{(n_m^2 + 2n_e^2)} = 0. \quad (9)$$

От уравнение (9) след преобразуване се получава следното биквадратно уравнение:

$$\begin{aligned} n_e^4 - 2Bn_e^2 - \frac{n_i^2 n_m^2}{2} &= 0, \\ B &= \frac{3f(n_i^2 - n_m^2) + (2n_m^2 - n_i^2)}{4} \end{aligned} \quad (10)$$

Решението на уравнение (10) има вида:

$$n_e^2 = B + \left(B^2 + \frac{n_i^2 n_m^2}{2} \right)^{1/2} \quad (11)$$

Нека разгледаме случая на малък фактор на запълване $f \ll 1$, който се изпълнява при условие:

$$\frac{V_i}{V_m} \ll 1 \quad (12)$$

Тогава при $f \ll 1$ изразът (11) може да се опрости, като се ограничи до втория член на разложението в ред:

$$(1 \pm x)^q \approx 1 \pm qx, \dots, \text{когато } x \ll 1 \quad (13)$$

Решението (11) на уравнение (10) е

$$n_e^2 = n_m^2 \left[1 + 3f \frac{(n_i^2 - n_m^2)}{(n_i^2 + 2n_m^2)} \right]. \quad (14)$$

Уравнение (14) след коренуване, съгласно (13) може да бъде представено във вида:

$$n_e = n_m \left[1 + \frac{3f}{2} \frac{(n_i^2 - n_m^2)}{(n_i^2 + 2n_m^2)} \right]. \quad (15)$$

При малък фактор на запълване в равенство (7) може да се пренебрегне втория член в знаменателя или да се използва разложението в ред (13). Тогава получаваме, че равенствата (7) *Maxwell-Garnett* и (14) *Bruggeman* при малък фактор на запълване съвпадат.

Факторът на запълване (6) може да бъде представен при условие (10) във вида:

$$f = \frac{V_i}{V_m(1 + V_i/V_m)} = \frac{V_i}{V_m} \left(1 - \frac{V_i}{V_m} \right) \text{ при } \left(\frac{V_i}{V_m} \ll 1 \right). \quad (16)$$

Обемната концентрация може да се представи със съответната тегловна концентрация C :

$$\frac{V_i}{V_m} = \frac{V_i \rho_i \rho_m}{V_m \rho_m \rho_i} = \frac{m_i \rho_m}{M_m \rho_i} = C \frac{\rho_m}{\rho_i}, \quad (17)$$

където M_m и m_i са масите, съответно на матрицата и частиците. А ρ_m и ρ_i са специфичните плътности, съответно на матрицата и частиците.

Замествайки (10) в (8) получаваме следния израз:

$$\begin{aligned} \frac{(n_e - n_m)}{n_m} &= aC - a \frac{\rho_m}{\rho_i} C^2 = aC - bC^2 \\ a &= \frac{3\rho_m}{2\rho_i} \frac{(n_i^2 - n_m^2)}{(n_i^2 + 2n_m^2)}, \quad b = a \frac{\rho_m}{\rho_i} \end{aligned} \quad (18)$$

Полученото уравнение (18) може да бъде проверено експериментално дори и в случай на слабо разсейващи образци, когато експерименталната неопределеност е в границите от $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ до $\pm 1 \cdot 10^{-3}$. Всяка величина от лявата страна може да бъде експериментално измерена с неопределеност не по-малка от $\pm 1 \cdot 10^{-3}$. В този случай отношението се определя с експериментална неопределеност не по-малка от:

$$\Delta \left(\frac{n_e - n_m}{n_m} \right) = \Delta n_e + 2 \Delta n_m \leq \pm 3 \cdot 10^{-3} \quad (19)$$

Долната граница на експерименталната неопределеност е:

$$\Delta\left(\frac{n_e - n_m}{n_m}\right) = \left[(\Delta n_e)^2 + 2(\Delta n_m)^2\right]^{\frac{1}{2}} \geq \pm 1.10^{-3}$$

Като добро приближение ще приемем средната стойност от $\pm 2.10^{-3}$. Експерименталната неопределеност при измерване на концентрациите в процеса на изготвяне на образци е не по-голяма от $\pm 1.10^{-4}$.

3.2. Изследване на показателя на пречупване на слоеве от поливинил алкохол, съдържащи наночастици от диамант и титанов диоксид

3.2.1. Подготовка на образците

В матрица от поливинил алкохол (ПВА) са внедрени наночастици от диамант с диаметър 2 nm и от титанов диоксид с диаметър 15 nm.

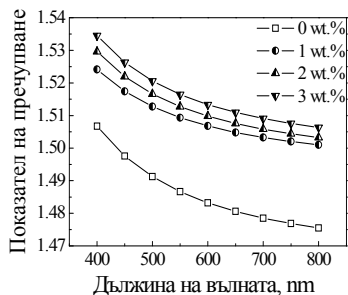
Изготвени са суспензии от 6 % воден разтвор на ПВА с различни количества титанов диоксид и диамантени наночастици. Спазени са различни тегловни съотношения на титановия диоксид и диамантените наночастици спрямо матрицата ПВА, за да се получат концентрации от 1 wt.% до 3 wt.% за диамант и с концентрации от 0.1 wt.% до 1.0 wt.% за титанов диоксид.

Използвани са стъклени подложки с проводящо покритие от калаен диоксид на фирмата “Merck”. Стъклените подложки се почистват и подслояват с 1 % спиртен разтвор на поливинилпириolidон - с цел да се подобри адхезията на слоя. Върху подготвените подложки, поставени върху нивелирана поливна маса, се нанасят определени количества от изготвените суспензии, след което слоевете се изсушават 24 часа при стайна температура. Получените слоеве са с дебелина в границата от 7 μm до 10 μm , измерени с дигитален микрометър на фирмата “Mitutoyo America Corporation” с точност $\pm 1 \mu\text{m}$.

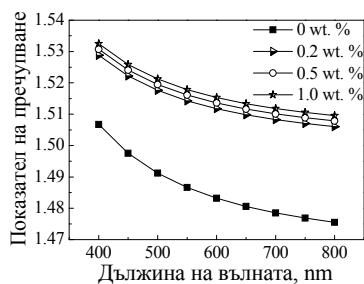
3.2.2. Показател на пречупване и дисперсионни зависимости

Образците от ПВА с включени диамантени наночастици и титанов диоксид са измерени с двувълновия лазерен рефрактометър при дължини на вълните 532 nm и 632.8 nm. За всяка концентрация на наночастиците от 0 wt.% до 3 wt.% (за диамант) и от 0 wt.% до 1.0 wt.% (за титанов диоксид) са направени измервания на 5 образца. Пресметнатата е средната стойност на ПП и е изчислена средноквадратичната грешка на ПП при ниво на достоверност 90 %. Тази грешка не е по-голяма от $\pm 1.10^{-4}$ за всички изследвани образци. При следващите изчисления и представяния на резултатите са

използвани средните стойности на ПП. Построените дисперсионни зависимости, които са получени чрез използване на едноосцилаторния модел на *Sellmeier* в границите от 400 nm до 800 nm са представени на фигури 6 и 7. На фигурите не са отбелязани границите на експерименталната неопределеност (error bars), тъй като тяхната големина съвпада с големината на символите.



Фиг. 6. Дисперсионни зависимости на ПВА с диамантени наночастици ($D = 2$ nm).



Фиг. 7. Дисперсионни зависимости на ПВА с наночастици от титанов диоксид ($D = 15$ nm).

Данните показват влиянието на внедрените диамантени частици с диаметър 2 nm и частици от титанов диоксид с диаметър 15 nm с различна концентрация върху изменението на ПП на полимерната матрица.

Вкарването на двата вида наноразмерни частици в матрицата от ПВА довежда до рязко нарастване на ПП, спрямо този на образците без наночастици, като ПП нараства с увеличаване на процентното съдържание на частиците. Този ефект е най-силно изразен за образци, съдържащи 1 wt.% наночастици от титанов диоксид и по-слабо за образци съдържащи наночастици от диамант [A2, A3].

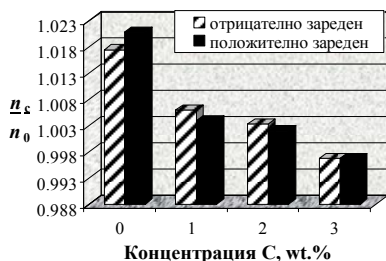
3.2.3. Влияние на електричното поле върху показателя на пречупване

Изследвано е влиянието на полето върху ПП на образци от ПВА с различно процентно съдържание на наночастици от диамант и титанов диоксид. Образците са зареждани в коронен разряд при стайна температура и при две полярности (положителна и отрицателна), като на корониращия електрод е подавано напрежение 5 kV, а на решетката 1 kV. Времето на зареждане на образците е 5 min.

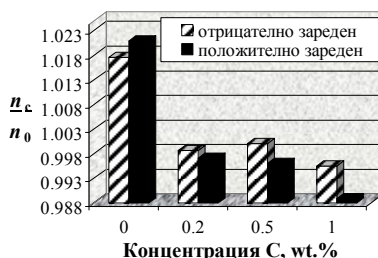
След зареждане, ПП на образците са измерени с двувълновия лазерен рефрактометър при две дължини на вълните 532 nm и

632.8 nm. За да се избегне разреждането им по време на експеримента, е използвано имерсионно микроскопско масло с голямо съпротивление и подходящ ПП: 1.516 (532 nm) и 1.506 (632.8 nm).

Влиянието на електричното поле върху ПП е показано на фигури 8 и 9, където n_e/n_0 - относителното изменение на ПП при зареждане в корона, n_0 – ПП на незаредена матрица (ПВА полимер без наночастици), n_c – ПП на образци с концентрация C , wt.% на частиците.



Фиг. 8. Относително изменение на ПП на заредените образци от ПВА, съдържащи наночастици от диамант спрямо този на незаредена матрица.



Фиг. 9. Относително изменение на ПП на заредените образци от ПВА, съдържащи наночастици от титанов диоксид спрямо този на незаредена матрица.

Зареждането в корона поражда промяна на ПП на изследваните образци. Наблюдава се нарастване на ПП за образци с 0 wt.%, следователно по време на зареждането се увеличава поляризуемостта на матрицата. При вкарване и на двата вида наночастици ПП започват да намаляват плавно при нарастване на концентрацията им. Забелязаното намаляване на ПП при прилагане на електрично поле може да се обясни с намаляването на поляризуемостта на внедрените в матрицата наночастици по време на зареждането в корона поради преразпределението на полето върху по-голям брой частици. Полярността на короната почти не оказва влияние на изменението на ПП.

3.3. Изследване на показателя на пречупване на слоеве от акриламидни фотополимери

3.3.1. Подготовка на образците

Изследваният фотополимер е разработен в Центъра за индустриална и инженерна оптика към Дъблинския технологичен институт.

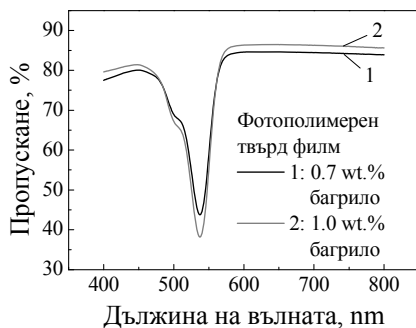
Базовият неочувствен фотополимерен разтвор е приготвен от смесването на 4.2 g акриламид, 0.75 g N,N-метилен дваакриламид, 4.5 ml триетаноламид и 52.5 ml от 10 wt.% базов разтвор на ПВА. Базовият разтвор на багрило “Erithrosin B” с концентрация 0.11 wt.% е приготвен чрез добавяне на 0.11 g багрило в 100 ml дестилирана вода. За получаването на очувствени слоеве, 5ml от фотополимерния базов разтвор се смесва с 0.7 ml или 1 ml от базовия багрилен разтвор, при което концентрацията на багрилото е съответно 0.7 wt.% или 1.0 wt.%.

Приготвени са два вида образци - фотополимер с начална течна фаза и твърд слой. Слоевете от фотополимер с начална течна фаза са получени, като 0.03 ml разтвор се накарва върху стъклена подложка, а твърдите слоеве - чрез отливане на 0.3 ml върху микроскопски стъкла и изсушавани в тъмна стая за 24 часа при стаини условия. Средната дебелина на получените твърди филми, измерена с дигитален микрометър на фирмата “Mitutoyo America Corporation” (с точност $\pm 1 \mu\text{m}$), е $30 \mu\text{m}$.

Изследвани са спектрите на пропускане и показателите на пречупване на двата вида образци с различна концентрация на багрилото - 0.7 wt.% и 1.0 wt.%, за да се установи влиянието на различния процентен състав на багрилото върху оптичните характеристики на фотополимера с начална течна фаза и в твърдо състояние.

3.3.2. Спектр на пропускане

Спектърът на пропускане за твърдите образци е измерен в спектрален диапазон от 400-800 nm чрез спектрофотометър “Cary 05E” на фирмата “Varian” с експерименталната неопределеност $\pm 0.1 \%$.



Фиг. 10. Зависимост на спектъра на пропускане от концентрацията на багрило.

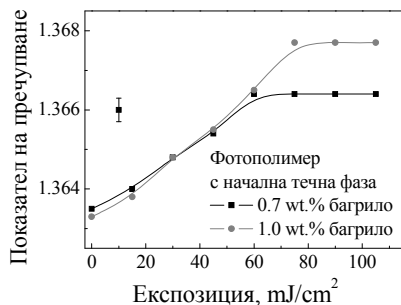
Спектрите на пропускане за образци със съдържание на багрило 0.7 wt.% и 1.0 wt.% са показани на фигура 10.

И за двата образца се наблюдават ясно изразени пикове на поглъщане при 535 nm, при това поглъщането е по-голямо за образци с по-голяма концентрация на багрилото – 1 wt.%. Получените резултати показват, че фотополимерът е подходящ за холографски запис при 532 nm.

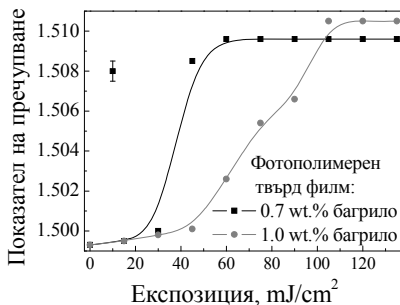
3.3.3. Показател на пречупване при различно време на експозиция

Изследвани са зависимостите на ПП от времето на експозиция и концентрацията на багрилото на фотополимер в първоначална течна фаза при облъчване с лазер, генериращ лъчение на 532 nm. Всеки образец предварително е облъчен определено време до достигане на съответната експозиционна енергия и след това е измерен неговият ПП. ПП е измерен с лазерен рефрактометър при 632.8 nm, като експерименталната неопределеност при измерването е $\Delta n = \pm 0.002$.

Зависимостите на ПП от експозицията при 532 nm за фотополимери с начална течна фаза и твърд филм при различна концентрация на багрилото са представени на фигури 11 и 12.



Фиг. 11. Експозиционна зависимост на ПП на фотополимер с начална течна фаза.



Фиг. 12. Експозиционна зависимост на ПП за фотополимерен твърд филм.

Наблюдава се нарастване на ПП при облъчването с лазерно лъчение в резултат на фотополимеризацията. И при двете концентрации, в началото ПП нараства много бързо, приблизително по линеен закон и достига до ниво на насищане, което зависи от концентрацията на багрилото. Наблюдава се насищане при стойности на експозицията около 75 mJ/cm². Това означава, че процесът на фотополимеризация е

приключил. Стойностите на ПП при насищане и експозицията, при която се достига насищане са различни за образците с различна концентрация на багрилото. Въпреки че разликата в концентрацията на багрилото е само 0.3 wt.%, стойността на ПП при насищане за образци с 1 wt.% багрило е около 0.001 по-висока. Следователно, тази концентрация на багрилото предизвиква по-ефективна полимеризация и по-големи изменения на ПП [А4].

Зависимостите на ПП от времето на експозиция при 532 nm за твърди фотополимери с различна концентрация на багрилото са представени на фигура 12. Наблюдаваните криви се различават от тези за образците с начална течна фаза, представени на фигура 11.

Прагът на експозицията за образци с концентрация на багрилото 0.7 wt.% е наблюдаван при експозиция 25 mJ/cm², докато за тези с концентрация на багрилото 1wt.% прагът нараства до 45 mJ/cm².

Резултатите от изследванията на ПП са обобщени в таблица 7. Разликата за ПП е изчислена по формулата:

$$\Delta n = n_{E=0} - n_{E=E_{\text{наситен}}} , \quad (20)$$

където $n_{E=0}$ е показателят на пречупване на образца преди облъчване, а $n_{E=E_{\text{наситен}}}$ - ПП на образца при достигане на ниво на насищане.

Със звезда (*) е посочена грешката при измерване на ПП за твърди филми. Тя е с по-голяма стойност, което се дължи на слабото разсейване на образца, което затруднява отчитането на изчезването на дифракционните порядъци.

Таблица 3. Показател на пречупване при различна експозиция.

Образец	Концентрация C, wt. %	Е _{насищане} mJ/cm ²	Наситен ПП, ±2.10 ⁻⁴ (±5.10 ⁻⁴)*	Δn
Фотополимер с начална течна фаза	0.7	60	1.3664	0.003
	1	75	1.3677	0.004
Фотополимерен твърд филм	0.7	60	1.5096*	0.010
	1	105	1.5105*	0.011

Експозицията при насищане на ПП за твърд филм и за фотополимер с начална течна фаза с концентрация на багрилото 0.7 wt.% е една и съща – 60 mJ/cm², докато за образците с концентрация 1 wt.% се различават съществено. Това показва, че при по-високата концентрация на багрилото процесът на фотополимеризация при твърдия филм се забавя в сравнение с този при фотополимера с начална течна фаза, докато при по-ниската концентрация – завършва при една и съща експозиция.

Въпреки наблюдаваното различие в ПП за твърдия филм и за фотополимера с начална течна фаза (което се очакваше), увеличаването на концентрацията на багрилото с 0.3 wt.% и в двата случая води до нарастване на ПП с 0.001.

Изследването на оптичните характеристики на фотополимер на базата на акриламид с различна концентрация на багрилото (“Erithrosin B”) - 0.7 wt.% и 1.0 wt.% показва, че този фотополимер е подходящ за холографски запис при 532 nm. При това и двете концентрации на багрилото са подходящи за получаване на среди за холографски запис, но трябва да се отчете, че процесът на фотополимеризация протича по-бавно при по-високата концентрация на багрилото.

3.3.4. Изследване на показателя на пречупване на слоеве от акриламиден фотополимер с внедрени зеолитни частици

В обема на стандартната акриламидна фотополимерна матрица са вкарани порьозни Si-MFI зеолитни наночастици (1.7 wt.% H₂O колоиден разтвор) с концентрации 0-7 wt.%. За постигне на равномерна дебелина на слоевете при различните процентни концентрации на зеолитните наночастици се добавя дестилирана вода до получаване на общ обем на разтвора от 45 ml.

Количество от 0.7 ml от добре диспергирания разтвор е отлято върху стъклена подложка с размери 2.5 cm x 7.5 cm и е изсушено за 24 часа в тъмна стая при стайни условия. Получените слоеве са с дебелина 40 μm. За да се осъществи пълна фотополимеризация, те са подложени на осветяване с УВ светлина (LV 202 на фирмата “Megaelectronics”) с интензитет на лъчението 2.5 mW/cm² в продължение на 30 min.

3.3.4.1. Показател на пречупване и дисперсионни зависимости

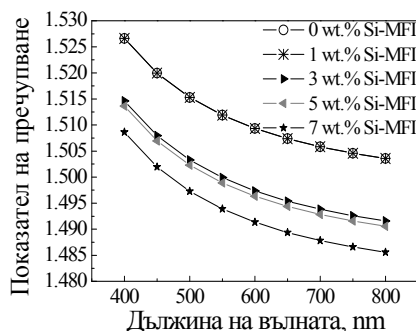
ПП на нанокомпозитни материали, съдържащи зеолитни частици от Si-MFI, е измерен с двувълнов лазерен рефрактометър при дължини на вълните 532 nm и 632.8 nm. При измерването на ПП като контактна течност е използван метилен йодид (CH₂I₂). ПП на контактната

течност при 589 nm и 632.8 nm, са съответно 1.743 и 1.732. Измерените стойности на повърхностния ПП при двете дължини на вълната са показани в таблица 4.

Таблица 4. Експериментални стойности на ПП.

Концентрация C, wt. %	$\lambda = 532 \text{ nm}$	$\lambda = 632.8 \text{ nm}$
	$\Delta n = \pm 0.0003$	$\Delta n = \pm 0.0003$
0	1.5130	1.5080
1	1.5130	1.5080
3	1.5010	1.4960
5	1.5000	1.4950
7	1.4950	1.4900

За образците с концентрация 0 wt.% и 1 wt.% стойностите за ПП са еднакви и при двете дължини на вълната. Това означава, че при разлика в концентрациите 1 wt.%, разликата в ПП е от порядъка на $3 \cdot 10^{-4}$. При увеличаване на концентрацията на зеолитни частици, ПП и при двете дължини на вълната имат по-ниски стойности, т. е. ПП намалява. Наблюдаваното намаляване на ПП при добавяне на наночастици основно се дължи на факта, че ПП на наночастиците е по-малък от 1.5 (средната стойност на ПП за фотополимерен слой без включени наночастици). Зеолитните наночастици от Si-MFI имат порьозна структура и порите им остават празни, поради малкия им размер и хидрофобния им характер. Следователно, след прибавянето на Si-MFI наночастици в нанокмпозита, техните пори остават празни и нанокмпозитът съдържа наноразмерни въздушни джобове. Това води до намаляване на ефективния ПП на нанокмпозита.



Фиг.13. Дисперсионни зависимости на ПП за изследваните образци при различни зеолитни концентрации.

Експериментално получените стойности са използвани за определяне на дисперсионните коефициенти на едноосцилаторния модел на *Sellmeier*. С тях са построени дисперсионните зависимости на изследваните образци от фотополимер с различна концентрация на Si-MFI зеолитни частици (фигура 13).

За целия изследван диапазон 400-800 nm се установи, че с нарастване на концентрацията на зеолитните частици ефективният ПП намалява [A5].

3.3.5. Влияние на електричното поле върху показателя на пречупване

Фотополимерните образци със Si-MFI зеолитни частици с концентрация 0 wt.%, 1 wt.%, 3 wt.%, 5 wt.% и 7 wt.% са зареждани в коронен разряд, (положителен и отрицателен). На корониращия електрод е подавано напрежение 5 kV, а на решетката – 1 kV. Образците са зареждани 5 минути при стаيني условия. За да се определи влиянието на електричното поле върху оптичните свойства на фотополимера, са изследвани зависимостите на ПП от полярността на короната. Фотополимерните образци с Si-MFI зеолитни частици са разделени на две групи за зареждане в корона: съответно с положителна и отрицателна полярност, всяка от които съдържа по 5 образца. Трета група от 5 незаредени в корона образци, служи за контрола.

3.3.5.1. Показател на пречупване и дисперсионни зависимости

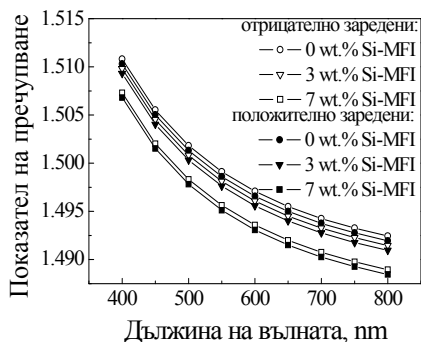
Показателят на пречупване за трите групи образци е измерен с двувълнов лазерен рефрактометър при дължини на вълната – 532 nm и 632.8 nm. За всяка от групите е изчислена средната стойност на ПП. В таблица 5 са представени средните стойности на експериментално измерените стойности на ПП, определени при различни концентрации на зеолитни частици и полярност на короната.

Стойностите на ПП за незаредените образци и при двете дължини на вълната са по-високи от тези за образците, заредени в положителна и отрицателна корона. От таблица 5 се вижда, че електричното поле понижава ПП и това влияние е по-ясно изразено за образците заредени в положителна полярност.

Таблица 5. Влияние на електричното поле върху ПП.

$\lambda = 532 \text{ nm}$			
Концентрация C, wt. %	$n, \Delta n = \pm 0.0003$		
	незареден	отрицателно зареден	положително зареден
0	1.5130	1.5000	1.4995
1	1.5130	1.4990	1.4980
3	1.5010	1.4990	1.4985
5	1.5000	1.4985	1.4980
7	1.4950	1.4965	1.4960
$\lambda = 632.8 \text{ nm}$			
Концентрация C, wt. %	$n, \Delta n = \pm 0.0003$		
	незареден	отрицателно зареден	положително зареден
0	1.5080	1.4960	1.4955
1	1.5080	1.4950	1.4940
3	1.4960	1.4950	1.4945
5	1.4950	1.4945	1.4940
7	1.4900	1.4925	1.4920

На фигура 14 са представени дисперсионните криви за заредени положително и отрицателно образци от акриламиден фотополимер с концентрация 0 wt.%, 3 wt.% и 7 wt.% на Si-MFI зеолитни частици.

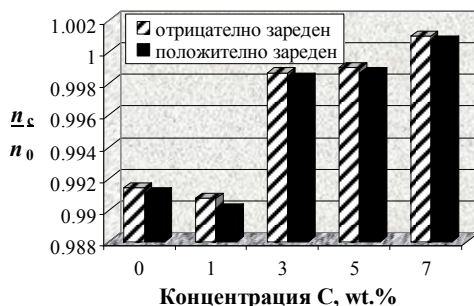


Фиг.14. Дисперсионни зависимости на ПП за заредени в положителна и отрицателна корона образци за различни зеолитни концентрации.

В целия изследван вълнов диапазон се наблюдава намаляване на ПП с нарастване на процентното съдържание на зеолитни частици.

Трябва да се отбележи, че дисперсионните криви за отрицателно заредените образци са разположени малко по-високо спрямо тези за положително заредените образци. Подобно поведение, свързано с намаляването на ПП при нарастване на концентрацията на зеолитни частици, е забелязано и за незаредени образци (табл. 5, фиг.13).

Влиянието на електричното поле при зареждането на образците в коронен разряд е показано на следващата диаграма – фиг. 15.



Фиг. 15. Относително изменение на ПП на заредените спрямо този на незаредената матрица за фотополимери с различна концентрация на Si-MFI частици при зареждане в положителна и в отрицателна корона.

На фигура 15 е показано относителното изменение на ПП за фотополимери с различна концентрация на Si-MFI частици при зареждане в положителна корона (черни стълбове на фиг. 15) и в отрицателна корона (застриховани стълбове на фиг. 15) - $\frac{n_c}{n_0}$, където n_c

– ПП при съответната концентрация C wt.% на частиците заредени в електрично поле, а n_0 – ПП на матрицата (чистия фотополимер без наночастици).

За чистата акриламидна фотополимерна матрица, с концентрация 0 wt.% на наночастиците, се наблюдава спадане на ПП при зареждане в коронен разряд, което най-вероятно е свързано с намаляване на поляризуемостта на матрицата по време на зареждането в корона. Инжектираните свободни йони, под действието на приложеното електрично поле, вероятно неутрализират заряда на матрицата от акриламиден фотополимер или блокират възможността за електронна поляризация.

Зареждането в корона поражда промяна на ПП на изследваните образци – наблюдава се намаляване на ПП за образци с 0 wt.% и 1 wt.%, а при 3 wt.% и 5 wt.% ПП започва да нараства спрямо 0 wt.% и 1 wt.%.

Промяната на ПП се дължи на влиянието на два фактора, а именно на внедрените зеолитни наночастици с различна концентрация в полимерната матрица и на промяната на полярността на образците, дължащо се на зареждането в корона.

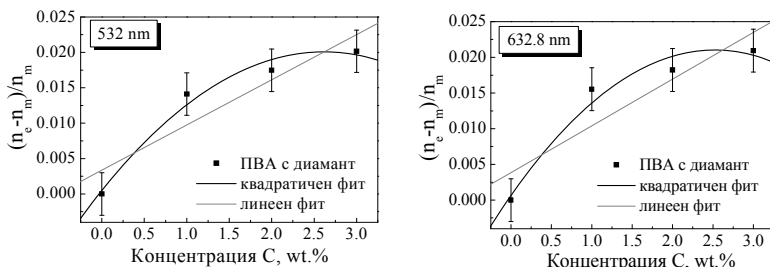
При зареждане в корона, с увеличаване на концентрацията на наночастиците, ПП нараства. Следователно, може да се предположи нарастване на поляризуемостта на нанокompозитните материали по време на зареждането. Известно е, че електричните заряди се натрупват на повърхността на въздушни междини, разпределени в диелектрични среди с по-голям ПП [13]. В нашия случай това е границата между въздушните джобове на порьозните наночастици и фотополимерната матрица. Инжектираните по време на зареждането в корона заряди – положителни или отрицателни, кислородосъдържащи йонни групи могат да се захващат на тази граница.

3.3.6. Експериментална проверка на влияние на наночастици в полимерни матрици при малък фактор на запълване

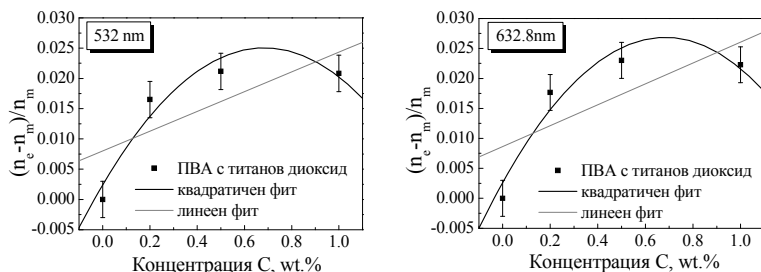
С цел да се провери теоретично полученото уравнение (18), са фитирани експерименталните данни за ПП при две дължини на вълната 532 nm и 632.8 nm за образците от ПВА със съдържание на наночастици от диамант и титанов диоксид и за акриламиден фотополимер със Si-MFI зеолитни наночастици.

По оста Y е нанесено относителното изменение на ПП $\frac{n_e - n_m}{n_m}$, където n_m - ПП на матрицата (образец без наночастици), а n_e – ПП на нанокompозитния материал (с определена концентрация на наночастиците), измерен с лазерен рефрактометър.

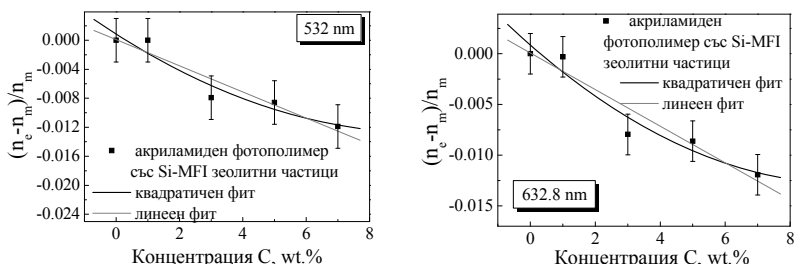
Експерименталните данни са обработени при две фитирания: квадратичен фит по уравнение (18), отговарящо на изследвания от нас модел при малък фактор на запълване и линеен фит, който е използван при анализ на нанокompози в литературата [14-17]. Получените зависимости при две дължини на вълната – 532 nm и 632.8 nm за образци от ПВА с наночастици от диамант и титанов диоксид са представени на фиг. 16 и 17. На фиг. 18 са представени зависимостите за образците с акриламиден фотополимер със Si-MFI зеолитни наночастици. Изчислени са коефициентите на детерминация R^2 за двата използвани фита при двете дължини на вълната за изследваните образци.



Фиг.16. Концентрационна зависимост на относителната разлика на ПП за образци от ПВА с наночастици от диамант.



Фиг. 17. Концентрационна зависимост на относителната разлика на ПП за образци от ПВА с наночастици от титанов диоксид.



Фиг. 18. Концентрационна зависимост на относителната разлика на ПП за образци от акриламиден фотополимер със Si-MFI нанозеолитни частици.

Получените резултати показват, че квадратичният фит (ур.(18)) описва много по-добре експерименталните данни, получени за образците от ПВА със съдържание на наночастици от диамант и титанов диоксид в сравнение с линейния фит и за двете дължини на вълната при малък фактор на запълване. За образците от акриламиден фотополимер със Si-MFI зеолитни наночастици (фигура18) се вижда, че и двата фита описват добре експерименталните резултати. В този

случай на по-високи концентрации, освен приближението на малък фактор на запълване, може да се използва и линейното фитиране, за което се съобщава и в литературата.

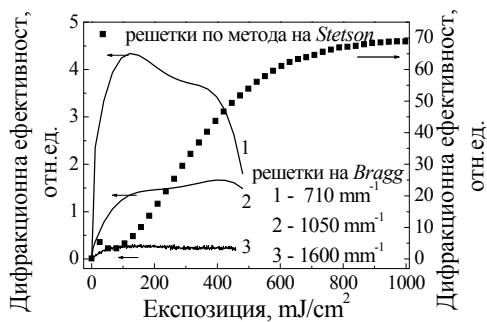
Следователно, теоретичният извод за квадратична зависимост на относителното изменение на ПП на наноккомпозитни материали при малък фактор на запълване е експериментално потвърден от преки рефрактометрични измервания на ПП.

ГЛАВА IV. ХОЛОГРАФСКИ ЗАПИС С НАРУШЕНО ПЪЛНО ВЪТРЕШНО ОТРАЖЕНИЕ В НАНОРАЗМЕРНИ РЕГИСТРИРАЩИ СРЕДИ

4.1. Холографски запис с нарушено пълно вътрешно отражение в акриламиден фотополимер

Изследван е холографският запис в акриламиден фотополимер, като са записани и сравнени два вида холографски записи - решетки на *Bragg* (дебела пропускаща фазова решетка с фактор на *Klein* $Q > 10$) и решетки по метода на *Stetson*. Образците са разделени на две групи. Върху едната група са записани решетки на *Bragg* при три пространствени честоти – 710 mm^{-1} , 1050 mm^{-1} и 1600 mm^{-1} , като е използван диоден лазер, генериращ лъчение при 532 nm . Върху втората група образци са записани холограми по метода на *Stetson*, при които се получават едновременно две дифракционни решетки с пространствени честоти 2020 mm^{-1} и 3670 mm^{-1} . При всички холографски записи са изследвани зависимостите на дифракционната ефективност (ДЕ) от енергията при експониране.

Зависимостите на ДЕ от експозицията при запис на решетки на *Bragg* и на решетки по метода на *Stetson* са представена на фигура 19.



Фиг. 19. Зависимост на ДЕ от експозицията.

ДЕ за пропускащи решетки на *Bragg* е най-висока за най-ниската пространствена честота и най-ниска при най-високата пространствена честота. При сравняване на ДЕ при двата вида запис се вижда, че ДЕ за пропускащи решетки на *Bragg* е много по-ниска в сравнение с тази за холографски решетки записани по метода на *Stetson*. Трябва да вземем предвид, че двете решетки записани по метода на *Stetson* са от различен вид – отражателна и пропускаща, и техните ъгли на възстановяване и дифракционните им порядъци съвпадат. От теорията на *Kogelnik* за свързаните вълни [18], за 100 % ДЕ е необходима следната модулация на ПП:

$$\Delta n = \frac{\lambda \cos \theta}{2D}, \quad (4.1)$$

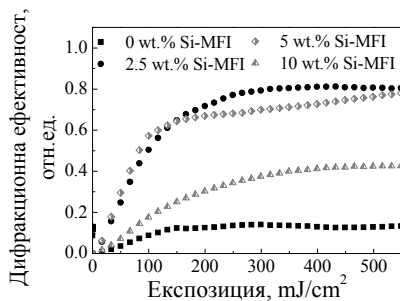
където 2θ е ъгълът между двата интерфериращи лъча, D - дебелина на образца, λ - дължината на вълната при записа.

При $\theta = 30^\circ$, $\lambda = 532 \text{ nm}$ и $D = 30 \text{ }\mu\text{m}$ модулацията на ПП е $\Delta n = 0.004$.

От фиг. 12 се вижда, че в образци от акриламидния фотополимер със съдържание на багрило 1 wt.% при експозиция от 30 mJ/cm^2 до 100 mJ/cm^2 измерената по рефрактометричен метод промяна на ПП е 0.01, което позволява да се осъществи холографски запис едновременно на две решетки с относително висока ДЕ.

4.2. Холографски запис с нарушено пълно вътрешно отражение в акриламиден фотополимер с внедрени Si-MFI зеолитни частици

Изследвана е ДЕ в зависимост от експозицията на образци от акриламиден фотополимер при различна концентрация на Si-MFI зеолитни частици. Получените резултати са представени на фигура 20.



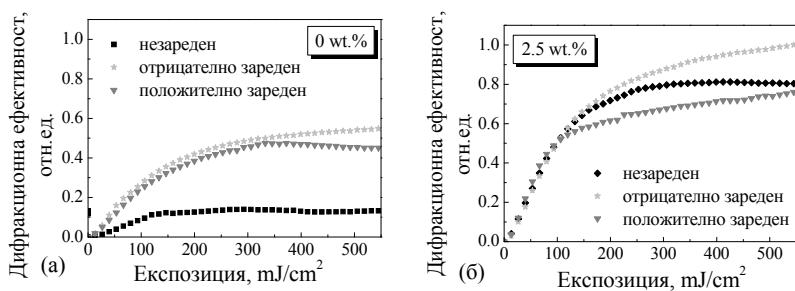
Фиг. 20. Дифракционна ефективност за образци от акриламиден фотополимер със Si-MFI зеолитни частици в зависимост от експозицията.

Наблюдава се увеличаване на ДЕ при образци със съдържание на зеолитни частици. Най-голямо е нарастването за образци с концентрация 2.5 wt.%. Известно е, че зеолитните наночастици са порьозни и тяхната плътност е сравнително ниска (1.78 g/cm^3), а частта от обема, съдържащ 2.5 wt.% наночастици във фоточувствителния слой, отговаря на обем от порядъка на 13.5 % - това е частта от обема, заета от наночастици. ДЕ на холографския запис в образци с 5 wt.% съдържание на зеолитни частици (частта от обема, заета с наночастици е 27%) много малко се различава от този в образци с 2.5 wt.%. Понататъшното увеличение на концентрацията на зеолитните наночастици рязко намалява ДЕ. Следователно, оптималната концентрация на Si-MFI наночастици, при която се получава холографски запис с най-висока ДЕ, е между 2.5 wt.% и 5 wt.% [A6].

4.2.1. Влияние на електричното поле върху дифракционната ефективност при холографски запис с нарушено пълно вътрешно отражение

Изследвано е влиянието на електричното поле върху ДЕ за образци без зеолитни частици и съдържащи 2.5 wt.% зеолитни наночастици. Образците са зареждани 5 min в положителна и отрицателна корона, при напрежение на корониращия електрод 5 kV, а на решетката – 1 kV.

Получените резултати за образци без зеолитни частици и за образци, съдържащи зеолитни частици с концентрация 2.5 wt.% заредени в корона са представени на фигура 21 а и б.



Фиг.21. Дифракционна ефективност за незаредени и заредени в положителна и отрицателна корона образци от акриламиден фотополимер с концентрация 2.5 wt.% на зеолитни частици от Si-MFI в зависимост от експозицията.

При двата вида образци зареждането в корона оказва влияние върху ДЕ. Наблюдаваното различие на ДЕ може да бъде обяснено с полярността на електричните полета при зареждането в корона. По време на зареждането положителни или отрицателни йони, създадени

в процеса на зареждане в корона, се захващат на повърхността на образеца. При образци със зеолитни частици се наблюдава суперпозиция на две електростатични полета в противоположни посоки. Първото поле (което също присъства и при образци без съдържание на зеолитни частици) се дължи на захващането на йоните в следствие на зареждането в корона, а второто поле (което не присъства при образци без съдържание на зеолитни частици) е породено от разпределението в обема на образците на заряди, захванати от зеолитните частици.

Представените на фиг. 21а резултати се обясняват с това, че по време на зареждането в корона се захващат електрични заряди (те създават първото електрично поле), което води до повишаване на ДЕ при холографския запис в чистия акриламиден фотополимер.

Малките изменения на ДЕ при запис в образци със зеолитни частици (фиг. 21б) се дължи на това, че освен захванати на повърхността заряди се появяват и допълнителни обемни заряди, захванати за зеолитните частици. Създадените две електрични полета взаимно се отслабват и общото им влияние е слабо.

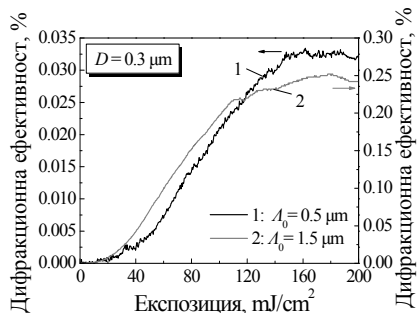
4.3. Холографски запис с нарушено пълно вътрешно отражение върху халкогенидни стъкла

Холографските свойства на образци от системата $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ с различна дебелина (0.3 μm и 1 μm) са изследвани чрез използване на схемата на Bragg. Двата лъча са *s*-поляризирани. Записани са две решетки с периоди съответно 0.5 μm и 1.5 μm .

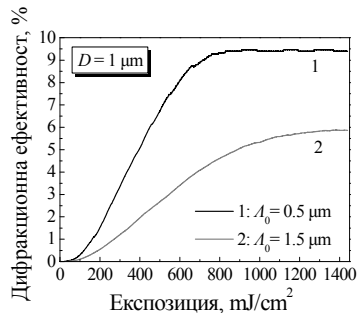
На фигури 22 и 23 е представено поведението на ДЕ в зависимост от експозицията за решетки с периоди 0.5 μm и 1.5 μm , записани в $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ с дебелини 0.3 μm и 1 μm .

Холографските решетки, записани в $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ с дебелина 1.0 μm , имат по-висока стойност на ДЕ от тези, записани в слоеве с дебелина 0.3 μm . Подобно поведение на увеличаване на ДЕ с нарастване на дебелината на записващата среда (халкогенидни стъкла As_2S_3), до 2 μm е наблюдавано в [19], при дължина на записващата вълна 514.5 μm .

След достигане на максимума на експонирането за образци с дебелина 0.3 μm се наблюдава деградация на ДЕ и за двете записани решетки. Това се дължи на преекспониране на образците.



Фиг.22. Дифракционна ефективност на решетки с периоди 0.5 μm и 1.5 μm , записани в $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ с дебелина 0.3 μm в зависимост от експозицията.



Фиг.23. Дифракционна ефективност на решетки с периоди 0.5 μm и 1.5 μm , записани в $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ с дебелина 1.0 μm в зависимост от експозицията.

Когато ДЕ е по-малка от 10 %, което се наблюдава в случая на образци $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$, промяната на ПП може да бъде пресметната като се използва формулата [20]:

$$\Delta n_h = 0.64 \frac{\lambda_m}{D} \sqrt{\eta}, \quad (21)$$

където Δn_h е промяната на ПП, измерена по холографски метод, λ_m - дължина на вълната на мониторинговия лъч, D - дебелина на изследвания образец и η - дифракционната ефективност.

Пресметнатите стойности за ПП са показани в таблица 6.

Таблица 6. Промяна (модулация) на показателя на пречупване Δn_h , измерена холографски.

$D, \mu\text{m}$	0.3		1.0	
$\lambda_0, \mu\text{m}$	0.5	1.5	0.5	1.5
$\Delta n_h \pm 0.005$	0.024	0.068	0.122	0.089

Изменението на модулацията на ПП при запис на холографски решетки със стъпка 1.5 μm в образци с дебелина 0.3 μm и 1 μm почти съвпада при съответния интервал на експерименталната неопределеност. При малък период на решетката – 0.5 μm модулацията на ПП се изменя приблизително 5 пъти. Следователно при дебелини на образца до 1 μm , ако записът е с по-голям период

(1.5), дебелината на образца не оказва влияние, но ако периодът е по-малък 0.5 – оказва влияние.

Промяната на ПП на системата $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ при хомогенно (немодулирано в пространството) осветяване е измерено по спектрофотометричен метод от д-р Тасева [А7]. В таблица 7 са представени получените стойности на промяната на ПП на образци с дебелина $1\mu\text{m}$ при експониране с халогенна лампа. Дозата при експозицията варира от 144 J/cm^2 до 216 J/cm^2 .

Таблица 7. Промяна на ПП Δn_0 дължаща се на постоянно облъчване с халогенна лампа с мощност 20 mW/cm^2 .

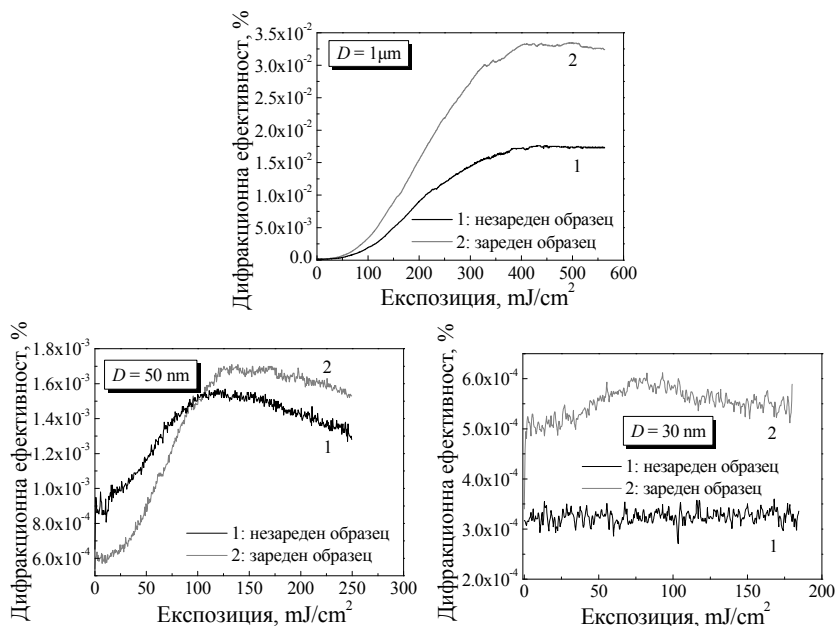
Образец	$\Delta n_0 \pm 0.02$ (532 nm)	$\Delta n_0 \pm 0.02$ (633 nm)
$\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$	0.17	0.14

За образци $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ с дебелина $1\mu\text{m}$ промяната на ПП при 633 nm е почти една и съща – 0.14 ± 0.02 , определена спектрофотометрично и 0.122 ± 0.005 , измерена холографски при решетка с малък период, записана в слой със същата дебелина. Следователно, колкото по-гъста е дадена решетка, толкова ПП, определен холографски, е по-близо до този, определен по спектрофотометричен метод. Това показва възможностите на холографския метод за експресно определяне на ПП на светлочувствителни слоеве.

4.4. Влияние на електричното поле при холографски запис с нарушено пълно вътрешно отражение в халкогенидни стъкла

Изследвано е влиянието на електричното поле върху ДЕ на холографски решетки, записани в тънки халкогенидни филми от системата $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ с дебелина – 30 nm , 50 nm и $1.0\mu\text{m}$. Използвана е схема на холографски запис по метода на *Stetson*.

На фигура 24 са показани получените резултати за зависимостите на ДЕ от експозицията при прилагане на електрично поле за образци с различна дебелина в отрицателна корона. Зареждането в положителна корона не показва експериментално измерими изменения на ДЕ.



Фиг. 24. Дифракционна ефективност на незаредени и заредени в отрицателна корона образци от $\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ с дебелини $1\ \mu\text{m}$, $50\ \text{nm}$ и $30\ \text{nm}$ в зависимост от експозицията.

При образци с дебелина $1\ \mu\text{m}$ ДЕ в началото монотонно нараства и с увеличаване на експозицията плавно преминава към насищане. При образци с дебелина $50\ \text{nm}$ и $30\ \text{nm}$ ДЕ преминава през максимум. От резултатите представени на фиг. 24 се вижда, че зареждането в отрицателна корона повишава ДЕ. При образците с най-малка дебелина от $30\ \text{nm}$ зареждането води до измеримо повишаване на

относителната разлика на ДЕ $\left(\eta_{\text{отн.}} = \frac{\eta_{E \neq 0} - \eta_{E=0}}{\eta_{E=0}} \right)$ с $20\ \%$. За

образците с дебелина $50\ \text{nm}$ $\eta_{\text{отн.}}$ нараства с около $15\ \%$, а за тези с дебелина $1\ \mu\text{m}$ - с $115\ \%$, което добре се съгласува с получените резултати в [6, 7].

Наблюдаваното различно нарастване на ДЕ качествено може да се обясни с отчитане на следните факти:

- увеличаване на генерацията на неравновесните носители поради ефекта на Франц-Келдиш;
- интензивността на фотоструктурните промени в халкогенидните стъкла се увеличава за сметка на допълнителната енергия на електричното поле;
- намаляване на дифузията на равновесните носители по повърхността на образеца, поради наличието на електрично поле, перпендикулярна към тази повърхност.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведените в настоящия дисертационен труд изследвания показват:

1. Експерименталните методи, базирани на ефекта на пълното вътрешно отражение, са приложими за изследване на оптическите характеристики на нанокomпозитни материали и наноразмерни по дебелина слоеве и за получаване на информация относно протичащите в тях фотостимулирани процеси.

2. Многовълновите лазерни рефрактометри, работещи на принципа на изчезващата дифракционна картина, позволяват да се измерят промените на показателя на пречупване при внедряване на наноразмерни частици в полимерна матрица. Направен е прецизен физичен анализ на експерименталните изследвания, като експерименталната неопределеност варира от ± 0.0003 до ± 0.002 в зависимост от разсейването на изследвания образец.

3. Третирането на нанокomпозитните материали в коронен разряд променя показателя им на пречупване поради изменение на поляризуемостта на наночастиците.

4. Коронният разряд повишава дифракционната ефективност на холографския запис в дебели и свръхтънки по отношение на дължината на вълната регистриращи среди.

РЕЗЮМЕ НА ОСНОВНИТЕ ПРИНОСНИ РЕЗУЛТАТИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

- Създаден е и е тестван четиривънлов лазерен рефрактометър за изследване на показателя на пречупване в широк спектрален диапазон - от 406 nm до 1320 nm [A1]. Изчислените стойности на показателя на пречупване за други дължини на вълната съвпадат с получените данните от литературата в рамките на експерименталната неопределеност.
- За първи път е измерена рефрактометрично промяната на показателя на пречупване на акриламиден фотополимер в начална течна и твърда фаза като функция на експозиционата енергия [A4].
- Създадена е универсална установка за холографски запис на дебели и наноразмерни по отношение на дължината на вълната холографски регистриращи среди с едновременно прилагане на коронен разряд [П1].
- Теоретично е изведена формулата за ефективния показател на пречупване за нанокomпозитни материали в приближение на малък фактор на запълване. Показано е съвпадението на уравнението на *Maxwell-Garnett* с това на *Bruggeman* при това приближение.
- Експериментално е потвърдена квадратичната зависимост на ефективния показател на пречупване от концентрацията на наночастиците в приближение на малък фактор на запълване при изследването на показателя на пречупване на нанокomпозитни материали - диамант в матрица от ПВА, титанов диоксид в матрица от ПВА и акриламиден фотополимер със съдържание на Si-MFI зеолитни частици.
- Получено е над 25 % относително увеличение на дифракционната ефективност на холографския запис ($\eta_{\text{отн.}}$) при прилагане на коронен разряд в нанокomпозитни регистриращи среди [A8]. При свърхтънки халкогенидни слоеве (50 nm и 30 nm) това увеличение е над 15 %. При дебел слой (1 μm) относителното увеличение на ДЕ е 115 %. Тези стойности потвърждават получените по-рано резултати от изследванията на други автори [6, 7, 21-25].

СПИСЪК НА АВТОРСКИТЕ ПУБЛИКАЦИИ, ВКЛЮЧЕНИ В ДИСЕРТАЦИОННИЯ ДРУД

- A1. **I. Vlaeva**, T. Yovcheva, K. Zdravkov, G. Minchev, E. Stoykova, "Design and testing of four-wavelength laser micro-refractometer", Proceeding of SPIE, vol. 7027, pp.70270S-1-70270S-8, 2009
- A2. **I. Vlaeva**, T. Yovcheva, S. Sainov, V. Dragostinova, S. Stavrev, "Optical properties of PVA films with diamond and titania nanoparticles", J. Phys. Conference Series, vol. 253, 012027 (6 pp.), 2010
- A3. S. Sainov, **I. Vlaeva**, T. Yovcheva, V. Dragostinova, S. Stavrev, "Dielectric function of polymer nanocomposites in small filling factor approximation", J. Phys: Conference Series, vol. 253, 012067 (6 pp.), 2010
- A4. T. Yovcheva, I. Naydenova, **I. Vlaeva**, S. Martin, V. Toal, S. Sainov, "Optical and holographic characteristics of photopolymer layers", J. Opt. Adv. Mat., vol. 11, No. 10, pp. 1452-1455, 2009
- A5. T. Yovcheva, I. Naydenova, **I. Vlaeva**, R. Todorov, V. Toal, S. Sainov, "Optical properties of charged polymer with nano-sized zeolite inclusions", J. Opt. Adv. Mat. – Symposia, vol. 1, No. 3, pp. 604-607, 2009
- A6. T. Yovcheva, **I. Vlaeva**, S. Sainov, I. Naydenova, V. Toal, S. Martin, "Holographic recording in charged photopolymerisable nanocomposites", AIP Conference Proceeding, vol. 1288, pp. 39-42, 2010
- A7. K. Petkov, **I. Vlaeva**, J. Tasseva, T. Yovcheva, S. Sainov, "Optical and holographic characteristic of As-S-Se thin films", AIP Conference Proceeding, vol. 1203, pp. 650-655, 2009
- A8. **I. Vlaeva**, K. Petkov, J. Tasseva, R. Todorov, T. Yovcheva, S. Sainov, "Electric charging influence on the diffraction efficiency of total internal reflection holograms, recorded in very thin chalcogenide films", J. Optics, vol. 12, 124008 (6 pp.), 2010
- П1. Свидетелство за регистрация на полезен модел № BG1913U1 „Устройство за холографски запис в коронен разряд”, публикуван в бюлетин № 11 на 30.11.2010 г., **Иванка Влаева**, Георги Мекишев, Симеон Съйнов, Теменужка Йовчева

АПРОБАЦИЯ

Основните резултати от дисертацията са докладвани и обсъждани на следните конференции:

- 15th International School on Quantum Electronics: Laser Physics and Applications (15ISQE), 15 - 19 September 2008, Bourgas, Bulgaria
- Condensed Matter Physics Conference of Balkan Countries (CMPC BC 2008), 26 - 28 May 2008, Mugla, Turkey
- 15th International School on Condensed Matter Physics (15ISCMP), 1 - 5 September 2008, Varna, Bulgaria
- 7th International Conference of the Balkan Physical Union (BPU7), 09 - 13 September 2009, Alexandroupolis, Greece
- International Commission for Optics Topical Meeting on "Emerging Trends and Novel Materials in Photonics" (ICO PHOTONICS), 7 - 9 October 2009, Delphi, Greece
- 16th International School on Condensed Matter Physics (16ISCMP), 29 August - 3 September 2010, Varna, Bulgaria

ЛИТЕРАТУРНИ ИЗТОЧНИЦИ

1. Shen Y., Friend Ch., Jiang Y., Jakubczyk D., Swiatkiewicz J., Prasad P., "Nanophotonics: Interactions, materials and applications", J. Phys. Chem. B, vol. 104, p. 7577, 2000
2. Tan W. C., Koughia K., Singh J., Kasap S. O., "Fundamental Optical Properties of Materials", 2006
3. Moreels E., de Greef C., Finsy R., "Laser light refractometer", Appl. Opt., vol. 23, No. 17, p. 3010, 1984
4. Rheims J., Köser J., Wriedt T., Meas. Sci. Techn., vol. 8, p. 601, 1997
5. Iovu M. S., Khanchevkaya E. G., Phys. Stat. Sol. A, vol. 156, p. 375, 1996
6. Andriesh A., Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, vol. 7, No. 6, p. 2931, 2005
7. Настас А. М., Андриеш А. М., Бивол В. В., Присакар А. М., Трудух Г. М., Журнал технической физики, том 79, вып. 2, с. 139, 2009
8. Maxwell-Garnett J. C., Philos. Trans. R. Soc. (London), vol. 203, p. 385, 1904
9. Борен К., Хафмен Д., „Поглощение и рассеяние света малыми частицами“, „Мир“, Москва, с. 173, 1986
10. Aspnes D. E., Am. J. Phys., vol. 50, No. 8, p. 704, 1982
11. Bruggeman, D. A. G. Ann. Phys.(Leipzig), vol. 24, p. 636, 1953
12. Landauer R., J. Appl. Phys., vol. 23, p. 779, 1952

13. Сесслер Г., „Электреты”, „Мир”, Москва, 1983
14. Chang C.-C., Chen W.-C., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., vol. 39, p. 3419, 2001
15. Su H.-W., Chen W.-C., Macromolec. Chem. Phys., vol. 209, p. 1778, 2008
16. Su H.-W., Chen W.-C., J. Mater. Chem., vol. 18, p. 1139, 2008
17. Chang W.-L., Su H.-W., Chen W.-C., Europ. Polym. J., vol. 45, p. 2749, 2009
18. Kogelnik H., Bell Syst. Techn.J., vol. 48, p. 2909, 1969
19. Teteris J., Current Opin.Solid State Mat. Sci., vol. 7, p.127, 2003
20. Zembutsu S., Toyoshima Y., Igo T., Nagai H., Appl. Opt., vol. 14, No.12, 1975
21. Munakata K., Harada K., Anji H., Itoh M., Yatagai T., Umegaki S., Opt. Lett., vol. 26, No. 1, p. 4, 2001
22. Sakai D., Harada K., Kamemaru S., Fukuda T., Appl. Phys. Lett., vol. 90, p. 061102-1, 2007
23. Sakai D., Harada K., Kamemaru S., Barada D., Sato F., Fukuda T., Japanese J. Appl. Phys., vol. 47, No. 10, p. 7929, 2008
24. Sakai D., Harada K., Kamemaru S., Barada D., Sato F., Fukuda T., Opt. Rev., vol. 16, No. 3, p. 335, 2009
25. Reinke N., Draude A., Fuhrmann T., Franke H., Lessard R. A., Appl. Phys. B, vol. 78, p. 205, 2004