



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ОПТИЧЕСКИ МАТЕРИАЛИ И ТЕХНОЛОГИИ
«АКАДЕМИК ЙОРДАН МАЛИНОВСКИ»

ИВАН ПАНАЙОТОВ БОДУРОВ

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

ДИСЕРТАЦИЯ

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

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 (рецензия)
2. проф. дфзн Тинко Ефтимов – ПУ „Паисий Хилендарски“ (рецензия)
3. проф. дтн Иван Николов – СУ „Св. Климент Охридски“ (становище)
4. доц. д-р Теменужка Йовчева – ПУ „Паисий Хилендарски“ (становище)
5. доц. д-р Димана Назърова – ИОМТ – БАН (становище)

Резервни членове:

1. проф. дфзн Дианка Нешева-Славова – ИФТТ – БАН
2. доц. д-р Цветанка Бабева – ИОМТ – БАН

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 интересувашите се в Библиотеката на ИОМТ – БАН (ул. „Акад. Георги Бончев“ блок 109).

*Изказвам благодарности на научните си ръководители
проф. дфзн 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.*

СЪДЪРЖАНИЕ

ВЪВЕДЕНИЕ	13
АКТУАЛНОСТ НА ТЕМАТИКАТА	15
ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД	16
ГЛАВА I – ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР	
1. Наноструктурирани материали	17
1. 1. Нанокompозитни материали и тънки филми с наноразмерни дебелини.	17
1. 2. Оптични свойства на полимерни нанокompозитни материали	22
1. 2. 1. Оптични свойства на полимерни нанокompозитни материали съдържащи титанов диоксид (TiO ₂)	22
1. 2. 2. Оптични свойства на полимерни нанокompозитни материали съдържащи цинков оксид (ZnO)	24
1. 2. 3. Оптични свойства на полимерни нанокompозитни материали съдържащи порьозни нанокристали AlPO-18	24
1. 3. Теории за смесване	25
1. 4. Холографски запис	30
1. 4. 1. Холографски запис в аморфни халкогенидни полупроводници	30
1. 5. Електрооптични ефекти в полупроводниците	32
1. 5. 1. Ефект на <i>Poole-Frenkel</i>	32
1. 5. 2. Ефект на <i>Franz-Keldysh</i>	33
1. 5. 3. Ефект на <i>Stark</i>	34
1. 5. 4. Съотношение на <i>Nernst-Einstein</i>	35
1. 6. Дифузия на сребро в аморфни халкогенидни полупроводници	36
ГЛАВА II – ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ МЕТОДИ И УСТАНОВКИ	
2. 1. Лазерен микрорефрактометър	42
2. 1. 1. Описание на експерименталната установка и метод на работа	42
2. 1. 2. Основна рефрактометрична формула и оценка на експеримен- талната неопределеност на измерванията	46
2. 1. 3. Дисперсионни отношения	50
2. 1. 3. 1. Дисперсионно отношение на <i>Cauchy</i>	51

2. 1. 3. 2. Дисперсионно отношение на <i>Sellmeier</i>	51
2. 1. 3. 3. Дисперсионно отношение на <i>Wemple - DiDomenico</i>	53
2. 2. Холографски запис	53
2. 2. 1. Холографски запис със затихващи вълни в наноразмерни слоеве	53
2. 2. 2. Холографски запис в присъствие на електрично поле	56
2. 2. 2. 1. Система за зареждане в коронен разряд	56
2. 2. 2. 2. Универсална оптична установка за холографски запис на базата на пълно вътрешно отражение в присъствие на електрично поле	59
2. 2. 3. Холографска релаксационна спектроскопия	60
2. 3. Описание на процеса " <i>spin coating</i> "	67
ГЛАВА III – АНАЛИЗ НА ДЕБЕЛИНАТА НА ТЪНКИ ФИЛМИ ОТ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ЗАВИСИМОСТТА НА ПОКАЗАТЕЛЯ НА ПРЕЧУПВАНЕ ОТ ДЕБЕЛИНАТА	
3. 1. Анализ на дебелината на тънки филми от полиметилметакрилат получени по метода " <i>spin coating</i> "	72
3. 1. 1. Използвани материали	72
3. 1. 2. Получаване на тънки филми и измерване на дебелината	73
3. 1. 3. Експериментални резултати	73
3. 1. 3. 1. Влияние на скоростта на въртене на подложката	73
3. 1. 3. 2. Влияние на концентрацията на разтвора	76
3. 2. Изследване на зависимостта на показателя на пречупване от дебелината на тънки филми от полиметилметакрилат	80
3. 2. 1. Приготвяне на образците	80
3. 2. 2. Изследване на показателя на пречупване	80
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)	83
4. 1. 1. Изготвяне на образците	83
4. 1. 2. Показател на пречупване и дисперсионни зависимости	83
4. 2. Изследване на показателя на пречупване на филми от поливинил алкохол, съдържащи нанокристали AlPO-18.	86

4. 2. 1. Изготвяне на образците	86
4. 2. 2. Спектър на пропускане	86
4. 2. 3. Показател на пречупване и дисперсионни зависимости	87
4. 2. 4. Влияние на електричното поле върху показателя на пречупване	89
4. 3. Изследване на показателя на пречупване на нанокomпозитни филми от полиметилметакрилат, съдържащи наночастици цинков оксид (ZnO).	94
4. 3. 1. Изготвяне на образците	94
4. 3. 2. Спектри на пропускане	94
4. 3. 3. Показател на пречупване и дисперсионни зависимости	95
4. 3. 4. Влияние на електричното поле върху показателя на пречупване	97
4. 4. Изследване на показателя на пречупване на нанокomпозитни филми от полиметилметакрилат, съдържащи наночастици титанов диоксид (TiO ₂)	100
4. 4. 1. Изготвяне на образците	100
4. 4. 2. Спектър на пропускане	101
4. 4. 3. Показател на пречупване и дисперсионни зависимости	102
4. 4. 4. Влияние на електричното поле върху показателя на пречупване	104
4. 5. Експериментална проверка на влиянието на наночастици в полимерна матрица при малък фактор на запълване	107
ГЛАВА V – ХОЛОГРАФСКИ ЗАПИС В НАНОРАЗМЕРНИ СЛОЕВЕ	
As₂S₃	
5. 1. Влияние на електричното поле върху дифракционната ефективност при холографски запис	114
5. 1. 1. Изготвяне на образците	114
5. 1. 2. Холографски запис в наноразмерни халкогенидни слоеве с прилагане на електрично поле	114
5. 2. Изследване на дифузията на сребро в аморфни халкогенидни полупроводници	120
5. 2. 1. Приготвяне на образците	120
5. 2. 2. Изследване на дифузията на сребро в аморфни халкогенидни филми от системата As ₂ S ₃	120
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	127
ОСНОВНИ ПРИНОСНИ РЕЗУЛТАТИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД	131

СПИСЪК НА АВТОРСКИТЕ ПУБЛИКАЦИИ, ВКЛЮЧЕНИ В ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД	133
АПРОБАЦИЯ НА РЕЗУЛТАТИТЕ, ВКЛЮЧЕНИ В ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД	134
ИЗПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА	135

СПИСЪК НА ИЗПОЛЗВАНИТЕ ОСНОВНИ ОЗНАЧЕНИЯ И СЪКРАЩЕНИЯ

ε_e - ефективна диелектрична проницаемост;
 ε_i - диелектрична проницаемост на пълнителите;
 ε_m - диелектрична проницаемост на матрицата;
 n - показател на пречупване;
 n_e - ефективен показател на пречупване;
 n_i - показател на пречупване на пълнителите;
 n_m - показател на пречупване на матрицата;
 f - фактор на запълване (filling factor);
 p - диполен момент;
 α - поляризуемост;
 V - обем;
 V_i - обем на частиците (пълнителите);
 V_m - обем на матрицата;
 E_I - вътрешно електростатично поле;
 E_L - локално електростатично поле;
 ρ_m - специфична плътност на матрицата;
 ρ_i - специфична плътност на частиците (пълнителите);
 M_m - маса на матрицата;
 M_i - маса на пълнителите;
 C - тегловна концентрация;
 E - големина на интензитетът на електрично поле;
 k - константа на *Boltzmann*;
 T - абсолютна температура;
 N_e - концентрация на неравновесни токови носители;
 N_0 - начална концентрация на токови носители;

q - елементарен заряд;
 h , $\hbar$ - константа на *Planck*;
 m^* - ефективна маса на електрона;
 d^* - ексцентрицитет на орбиталата;
 n_1 - показател на пречупване на среда 1;
 n_2 - показател на пречупване на среда 2;
 λ - дължина на електромагнитната вълна;
 i - имагинерна единица;
 α_{CR} - критичен ъгъл на пълното вътрешно отражение;
 E - интензитет на електричното поле;
 T - абсолютна температура;
 t - време;
 X, x, Y, y, Z, z - пространствени координати;
 z_0 - дълбочина на проникване на затихващата вълна;
 ω - скорост на въртене;
 N - показател на пречупване на измерителната призма;
 A - пречупващ ъгъл на измерителната призма;
 D - коефициент на дифузия;

ИЧ - инфрачервена спектрална област;
УВ - ултравиолетова спектрална област;
ПВА - поливинил алкохол;
ПММА - полиметилметакрилат;
ПП - полипропилен;
ПС - полистирен;
ИТО - стъкло с покритие от индиево-калаен оксид (indium-tin-oxide);
ПИИ - полиимид;
LTCC - Low temperature co-filled ceramics;

СПИСЪК НА ФИГУРИТЕ

Фигура 1. *Схематично представяне на нарастването на околната повърхнина за единица обем с намаляване на размера на частиците.*

Фигура 2. *Схема за получаване на нанокomпозитен материал с оптично предназначение.*

Фигура 3. *Принципна схема за получаване на композитен материал.*

Фигура 4. *Сравнение между процесите на фоторазтваряне (а), фотохимическа модификация (б) и фотодепозиране (фотоотлагане) (в).*

Фигура 5. *Принципна схема на лазерния микрорефрактометър.*

Фигура 6. *Общ вид на лазерния микрорефрактометър.*

Фигура 7. *Принцип на действие на лазерния микрорефрактометър.*

Фигура 8. *Случай на ъгъл на падане на светлинния лъч отляво на нормалата на стената на призмата.*

Фигура 9. *Случай на ъгъл на падане на светлинния лъч отляво на нормалата на стената на призмата.*

Фигура 10. *Схема на запис на холографска решетка в тънка регистрираща среда (схема на Nassenstein).*

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

Фигура 12. *Универсална установка за холографски запис в присъствие на електрично поле.*

Фигура 13. *Етапи при "spin coating" процеса.*

Фигура 14. *Депозиране на течност при "spin coating" със статично отлагане.*

Фигура 15. *Често срещани дефекти по получените слоеве по метода "spin coating".*

Фигура 16. *Структурна формула на ПММА.*

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

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

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

Фигура 20. Дисперсионни зависимости на показателя на пречупване на филми от ПММА с различни дебелини.

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

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

Фигура 23. Спектър на пропускане на ПВА с включени нанокристали AlPO-18 .

Фигура 24. Дисперсионни зависимости на нанокompatитни филми от ПВА с различно съдържание на нанокристали AlPO-18 .

Фигура 25. Относително изменение на показателите на пречупване на нанокompatитни филми от ПВА с нанокристали AlPO-18 след зареждане в коронен разряд.

Фигура 26. Спектри на пропускане на нанокompatитни филми от ПММА с различно съдържание на наночастици ZnO .

Фигура 27. Дисперсионни зависимости на показателя на пречупване на филми от ПММА със съдържание на наночастици ZnO .

Фигура 28. Относително изменение на показателите на пречупване на нанокompatитни филми от ПММА, съдържащи наночастици ZnO , след зареждане в коронен разряд.

Фигура 29. Спектър на пропускане на нанокompatитни филми от ПММА с различно съдържание на наночастици TiO_2 .

Фигура 30. Дисперсионни зависимости на показателя на пречупване на нанокompatитни филми от ПММА, съдържащи наночастици TiO_2 .

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

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

Фигура 33. Концентрационна зависимост на относителната разлика на показателя на пречупване за образци от ПВА с нанокристали AlPO-18 .

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

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

Фигура 36. Дифракционна ефективност на незаредени и отрицателно заредени филми от As_2S_3 в зависимост от експозицията.

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

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

Фигура 39. *Зависимост на дифракционната ефективност 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.*

Фигура П1. *Относително намаляване на плътността и показателя на пречупване с дебелината на филма.*

Фигура П2. *Относително изменение на масата с дебелината на филма.*

СПИСЪК НА ТАБЛИЦИТЕ

Таблица 1. *Класически теории за смесване за произволен вид частици с произволна ориентация.*

Таблица 2. *Диодни лазери използвани при тривълновия лазерен микрорефрактометър.*

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

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

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

Таблица 6. *Показатели на пречупване на филми от ПММА с различни дебелини.*

Таблица 7. *Средни стойности на показателите на пречупване на филми от ПВА с различна концентрация на наночастици TiO_2 .*

Таблица 8. *Средни стойности на показателите на пречупване на филми от ПВА с различна концентрация на нанокристали $AlPO-18$.*

Таблица 9. *Средни стойности на показателите на пречупване на филми от ПВА с различна концентрация на нанокристали $AlPO-18$ след зареждане в коронен разряд.*

Таблица 10. *Средни стойности на показателите на пречупване на филми от ПММА с различно съдържание на наночастици ZnO .*

Таблица 11. *Средни стойности на показателите на пречупване на филми от ПММА с различно съдържание на наночастици ZnO след зареждане в коронен разряд.*

Таблица 12. *Характеристики на наночастици TiO_2 във фаза Degussa P-25.*

Таблица 13. *Средни стойности на показателите на пречупване на нанокomпозитни филми от ПММА с различно съдържание на наночастици TiO_2 .*

Таблица 14. *Средни стойности на показателите на пречупване на нанокomпозитни филми от ПММА с различно съдържание на наночастици TiO_2 след зареждане в коронен разряд.*

Таблица 15. *Коефициенти на детерминация R^2 .*

Таблица 16. *Стойности на параметрите на уравнението.*

Таблица 17. *Изчислени стойности на времеконстантата τ , коефициента на детерминация R^2 и стойностите на коефициента на дифузия D .*

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 пълнители. 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 нанокомпозити [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 – показател на пречупване и спектър на пропускане, на наноструктури като нанокомпозитни 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 халкогенидни аморфни полупроводници и изследване на влиянието на електричното поле върху дифракционната ефективност, което представлява интерес за наноразмерната холография.
3. Изследване на процесите на дифузия на сребро в обема на халкогенидни наноразмерни слоеве, което представлява 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 показателите на пречупване и дисперсионните криви на нанокompatibilни 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 показателя на пречупване от дебелината на филми от полиметилметакрилат.
4. Изучаване на влиянието на електричното поле върху промените на показателя на пречупване и на дифракционната ефективност на холографския запис в наноразмерни структури.
5. Изследване на процесите на дифузия на сребро и влиянието ѝ върху дифракционната ефективност по време на холографски запис в аморфни халкогенидни полупроводници.

ГЛАВА I – ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

1. Наноструктурирани материали

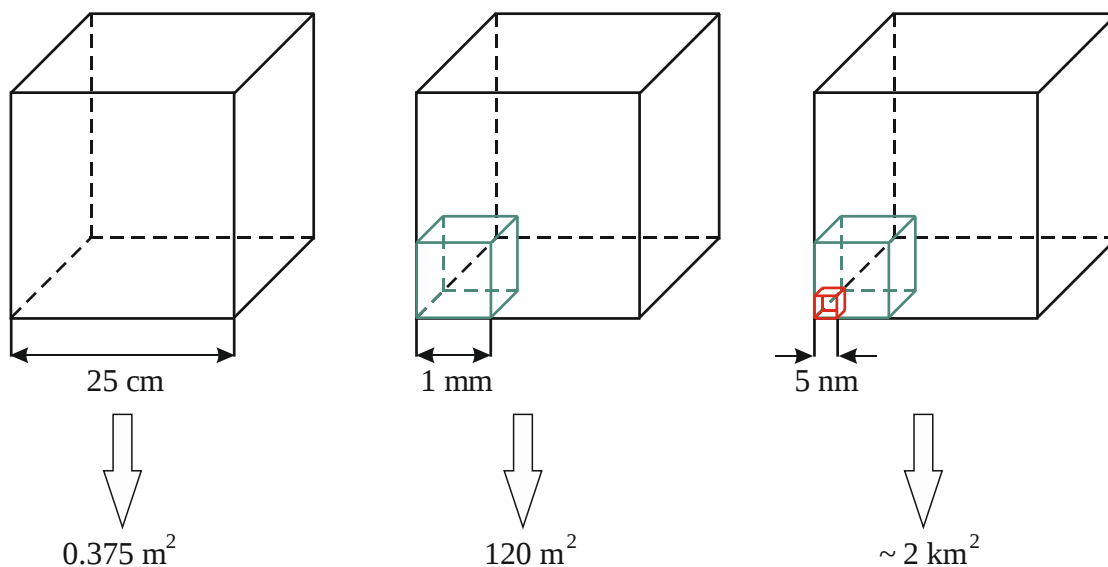
1. 1. Нанокompозитни материали и тънки филми с наноразмерни дебелини

През последните 15 години, материалите и структурите с геометрични размери по-малки от 100 nm се радват на засилен интерес от световната научна общност и стимулират откривателския ѝ дух за разработването на идеи за бъдещото им приложение. Впечатляващ е неизброимия обем от научни статии и книги в областта на нано-науката и нанотехнологията, отразяващи научните постижения в синтеза, обработката, функционалните свойства и приложението на наночастиците и полимерните нанокompозити. Полимерните нанокompозити се използват в много области:

- Оптични и магнитни устройства;
- Микроелектронни устройства;
- Пиезоелектрични сензори;
- Електроди (анооди) за литиево-йонни батерии както и суперкондензатори;
- Органични слънчеви панели;
- Органични светлоизлъчващи диоди;
- Фоторезисти използвани в микроелектрониката и микротехнологиите;
- Биомедицински сензори;

Преди да разгледаме видовете нанокompозити и техните свойства трябва да обърнем внимание какво е това нанообект (наночастица). Според строгата дефиниция наночастица е материал, чийто размери по поне едно от направленията са по-малки от микрон, всъщност по-малки от 100 nm. По-строга дефиниция може да се даде за материали, при които техните физични и химични свойства са в пряка зависимост от техните размери. Например оптичните, електричните или магнитните им свойства. По тази причина в някои случаи за наночастици се считат обекти с размери под 10 – 20 nm. Преходът от микрочастици към наночастици 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 наноструктурирани материали могат да имат напълно различни свойства от „по-големите“ материали имащи същия химичен състав. Промяната на повърхността на материалите в единица обем в зависимост от техните размери е показана на **Фигура 1**.



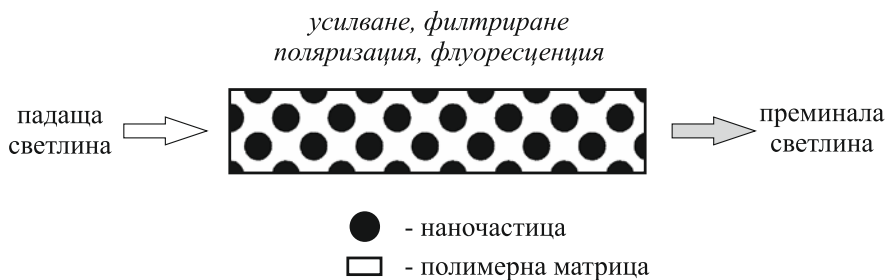
Фигура 1. Схематично представяне на нарастването на околната повърхнина за единица обем с намаляване на размера на частиците.

Основните наноматериали, които са обект на изследване от съвременната наука са наночастици, нанотръбички, нановлакна (нанонишки или нанофибри), фулерени и наножики. Основно наноматериалите се класифицират на база на тяхната геометрична форма. Усилването на ефективността на наноматериалите се дължи основно на отношението между техните размери и площ. Това позволява физичните свойства на класическите видове материали – метали, керамики и полимери, да бъдат модифицирани чрез промяна на размера им. Това може да стане или чрез създаване на тънки наноразмерни филми или частици от даден материал, или чрез създаване на нанокompозитни материали – в еднородна матрица от даден материал се вкарват равномерно наноразмерни частици от друго вещество. Но освен от размерите свойствата на нанокompозитите зависят и от степента на компактно смесване между двете фази. Много широко приложение в

съвременните технологии намират нанокomпозитните материали на базата на полимерна матрица.

Взаимодействието на полимерна матрица с неорганични наночастици е обект на засилен интерес от страна на научната общност, тъй като получените нанокomпозити придобиват значително по-добри свойства в сравнение с чистата полимерна матрица, което ги прави подходящи за практически приложения в много области, включително и фотониката. Особено интересни оптични свойства показват нанокomпозитните материали на базата на полимерна матрица и метални частици или метални оксиди [11]. Нанокomпозитите от органични и неорганични материали и хибридни слоеве намират приложение в оптиката като цветни филтри, оптични сензори, оптични системи за комуникация, органични светлоизлъчващи диоди, оптични превключватели, елементи на слънчеви фотоволтаични клетки и други. Използването на неорганични пълнители от различни по вид наночастици в полимерната индустрия води до значителна промяна на механичните свойства на полимерите [12, 13]. Допълнително внасянето на неорганични частици променя оптичните [3], термичните [4] и електричните [5] свойства на полимерите, което води до значително разширяване на полето на приложението им.

Приложението на новите оптични материали се разширява, а с това нараства и нуждата от разработване на нови оптически функционални и прозрачни материали. Нанокomпозитните материали се оказват много обещаващи, защото може да предложат необходимата стабилност и лесна обработка, за да покрият високите изисквания към тях. Основният принцип при разработването на нови функционални материали следва от компактното (хомогенно) сместване на оптически функционален материал с лесна за обработване матрица. **Фигура 2** показва схематично разработването на такъв тип композитен материал, където малките частици осигуряват необходимите оптични свойства, а лесната за обработване матрица позволява оформянето му в подходяща за конкретното приложение форма (влакно, филми и други).



Фигура 2. Схема за получаване на нанокomпозитен материал с оптично приложение.

Материалите, използвани като матрица могат да бъдат полимери, полимерни смеси, стъкла и керамики. Така получените композити могат да бъдат изготвени с уникални нелинейни оптични свойства или свойства, усилващи лазерното лъчение. Един от основните проблеми при разработването на оптични нанокомпозити е оптичното разсейване, което би могло да бъде в следствие от несъвпадение на показателите на пречупване (разлики в показателите на пречупване на матрицата и частиците), а също и разлики в размера на частиците. За много малки частици (частици с диаметър по-малък от 25 nm) разликите в показателите на пречупване не са от съществено значение, но за по-големи частици трябва да се подберат частици и матрица с близки показатели на пречупване, за да се избегнат загубите от разсейване на светлината.

Полимерните нанокомпозитни материали са вид композитни материали, при които наноразмерни частици, обикновено с размери под 100 nm са разпръснати в полимерна матрица. По този начин наночастиците играят ролята на „пълнители“, имащи за цел да подобрят свойствата на полимерната матрица, поради тази причина те често се наричат „нано-пълнители“ или „нановключвания“. Преди 20 години терминът нанокомпозит не е бил популярен и тези материали са се наричали „хибридни“ или „молекулярни композити“. В днешно време различни по вид неорганични пълнители се използват широко в промишлеността за да подобрят механичните, електричните, термичните, или магнитните свойства на полимерите или химическата им стабилност. Тези пълнители обаче в повечето случаи са с размери няколко микрона и не могат пълноценно да заменят превъзходните свойства, които предлагат наночастиците. Сега терминът „хибридни“ все още се използва за органично-неорганичните полимерни материали съдържащи наночастици от метални оксиди. Така тези нанокомпозити в днешно време са отделени в цял един нов клас материали.

Според Caseri [14, 15] полимерите с наночастици злато на Lüdersdorff [16] са първите докладвани в света нанокомпозити. Тези нанокомпозити са показали интересни оптически свойства като например дихроизъм. Преди добавянето им към полимер златни частици са били добавяни към стъкло, за да се получи оцветено стъкло още известно като рубиново златно стъкло. Всъщност получаването на такъв вид стъкло датира от XVII век. Нещо повече през XIX век и XX век учени като Faraday [17], Fisher, Mie и други са добавяли малки количества злато към стъкло за получаване на различни цветове и при това се оказало, че получения цвят зависи от големината на частиците и от разстоянието между тях в стъклената матрица. Тази зависимост е потвърдена по-късно експериментално от Siendentopf и Zsigmondy [15] през 1903 година чрез използването

на оптични методи. Златото е първият неорганичен пълнител, използван за получаването на нанокомпозити за приложение в оптиката, но днес широко се използват и друг вид метали като сребро (Ag), титаний (Ti), мед (Cu), живак (Hg) както и техните оксиди. Думата „нанокомпозит“ се появява за първи път в статия от 1990 г., описваща производството на полимерни – хибридни части за автомобили [18]. Първият нанокомпозитен материал, влезнал в промишлена употреба е nylon-6 с добавка на много малко количество наночастици силициев диоксид (SiO_2), произведен в лабораториите на фирмата *Toyota* и предназначен за производство на задвижващи ремъци. Новият нанокомпозит показал увеличение с 150% на силата на опън, при скъсване на материала и шест пъти увеличение на модула на *Young*. Малко по-късно употребата му преминала границите на автомобилната промишленост и навлезнала в други области на съвременната промишленост.

При класическите полимерни нанокомпозитни материали добавянето на различни пълнители към полимерната матрица позволява адаптивно моделиране на физичните свойства на получения нанокомпозит в зависимост от конкретното му приложение. Интересни пълнители с широко приложение в практиката са силициев диоксид (SiO_2), диалуминиев триоксид (Al_2O_3), циркониев диоксид (ZrO_2), титанов диоксид (TiO_2), дижелезен триоксид (Fe_2O_3), калаен диоксид (SnO_2) и цинков оксид (ZnO).

Изборът на конкретен вид пълнител зависи от вида на желаните свойства на нанокомпозита. Например алуминий (Al) се добавя за да се подобри електро- и топлопроводимостта на нанокомпозита. Частици Al_2O_3 , калциев карбонат (CaCO_3) и силициев карбид (SiC) се избират заради тяхната висока твърдост, якост и защита от корозия.

Често използваните неорганични пълнители са метали злато (Au), сребро (Ag), мед (Cu), платина (Pt), желязо (Fe), кобалт (Co) както и техните оксиди, полупроводникови материали оловен сулфид (PbS), кадмиев сулфид (CdS), кадмиев селенид (CdSe), кадмиев телурид (CdTe), както и въглерод (C) под формата на графит, въглеродни нанотръбички, графен, фулерени и други.

В случай на смесване на органични и неорганични съставки силата или нивото на взаимодействие между двете съставки е от съществено значение. Така например обикновеното физическо (механично) смесване предизвиква твърде слабо взаимодействие между фазите – например водородни връзки или *Van der Waals* сили. При химичното получаване на смеси чрез използване на *sol gel* технологията и *in-situ* съполимеризацията например се осигурява силно взаимодействие и образуването на полярни кова-

лентни връзки. Именно поради тази причина това е най-често използвания метод за получаване на полимерни нанокомпозити.

Съществуват разнообразни методи за получаване на нанокомпозити, *sol gel*, смесване на разтвори чрез разбиване и миксиране, съполимеризация на полимери и пълнители *in-situ*, смесване на стопилки, валцуване, пресоване, екструдирание под налягане, електроовлажняване и други. Всъщност цял раздел от химията се занимава с изследване на повърхностните взаимодействия на частиците и матрицата за намиране на най-добрия метод за получаване на нанокомпозити в зависимост от конкретното им приложение.

Изборът на полимерна матрица също е разнообразен и зависи от конкретното приложение на нанокомпозита. Популярни за оптично приложение са полимери като полиметилметакрилат (ПММА), полипропилен (ПП), поливинил алкохол (ПВА), полистирен (ПС), полипирол, полианилин и много други.

Интерес за оптиката представляват основно металните пълнители и металните оксиди, които разширяват полето на приложение на полимерните материали като защитни абсорбиращи покрития, както за УВ лъчение така и за видимото, фотолуминесценция, а също и за повишаване на показателя на пречупване.

1. 2. Оптични свойства на полимерни нанокомпозитни материали

1. 2. 1. Оптични свойства на полимерни нанокомпозитни материали съдържащи титанов диоксид (TiO_2)

Наночастиците от титанов диоксид притежават висок показател на пречупване, силно поглъщат светлина в цялата УВ област, прозрачни са във видимата част от спектъра, което ги прави особено подходящи за използване при разработването на нови оптически материали.

Изследванията на *Yoshida* [19] показват, че приготвените от тях по метода *sol gel* образци от polyimide (ПИ) със съдържание на TiO_2 наночастици до 4 wt.% показват загуби от разсейване на светлина в целия видим диапазон близки до тези на чистия образец от ПИ (1.41 dB/cm). Добавянето на наночастиците не води до значителна промяна на адсорбцията на светлина и промяна на цвета на материала. Допълнително авторите провеждат сравнително изследване с образци с класически микронизиран титанов диоксид и установяват, че образците се оцветяват в жълто в следствие на голямото раз-

сейване на светлина от TiO_2 и са почти напълно непрозрачни за светлина в режим на пропускане. Измерен е показателят на пречупване при 633 nm дължина на вълната за 4 wt.% съдържание на наночастици TiO_2 – 1.560, т. е. той е малко по-висок от този на чистия ПИ 1.550.

По-късно *Chiang* и съавтори [20] също потвърждават, че нанокompозитите от ПИ и TiO_2 показват добри оптически свойства дори за съдържание на наночастици до 40 wt.%. Образците в това изследване са получени чрез диспергиране на наночастици с диаметър 10 – 30 nm в предварително приготвена полимерна матрица. Съдържанието на наночастици е в границите от 5 wt.% до 40 wt.%. Спектрофотометричното им изследване показва пик на поглъщане за дължини на вълните под 400 nm. Спектърът на пропускане на образците със съдържание на наночастици до 10 wt.% почти напълно съвпада с този на чистия полимер. При концентрации, по-високи от 10 wt.% се наблюдава рязко намаляване на пропускането за дължини на вълните по-големи от 450 nm. Драматичното намаляване на пропускането за концентрация по-голяма от 10 wt.% авторите обясняват с евентуално слепване (агрегиране) на частиците от метален оксид, което повишава размера на зърната, а това от своя страна води до увеличаване на разсейването на светлината. Въпреки слепването си обаче, според авторите, агрегатите остават в наноразмерния диапазон.

В [11] е установено, че образци от поливинил алкохол (ПВА) със съдържание на наночастици TiO_2 до 30 wt.% (10 vol.%) са напълно прозрачни за дължини на вълните във видимата област. Наблюдавана е линейна промяна на показателя на пречупване от 1.521 за чистия ПВА без наночастици до 1.602 за нанокompозити с 10 vol.% съдържание на наночастици, което показва, че показателят на пречупване на нанокompозитите може да бъде прецизно контролиран чрез вкарване на различно количество наночастици в полимерната матрица.

За нанокompозити със съдържание на TiO_2 в различни полимерни матрици е установена отлична прозрачност и повишаване на ефективния показател на пречупване [21]. Поведението на показателя на пречупване е изследвано за филми от полиметилметакрилат (ПММА) с различно съдържание на наночастици. В [22] е наблюдавано нелинейно поведение на показателя на пречупване за образци от ПММА с TiO_2 , получени по метода *in-situ sol gel* и полимеризация на титанов изопропоксид (Ti-iP) като източник на нанокристален TiO_2 с метил метакрилат и 3-(trimethyloxysilyl) propyl methacrylate. Успешно са получени нанокompозитни хибридни филми чрез *spin coating* върху кварцови подложки със съдържание до 80% на прекурсор (Ti-iP). Показателят на пре-

чупване на образците е изследван спектрофотометрично при дължина на вълната 633 nm като е установена промяна от 1.554 за 20% Ti-iP до 1.718 за 80% Ti-iP. Това потвърждава нелинейното поведение на показателя на пречупване с увеличаване на концентрацията в следствие на взаимодействието на органичните и неорганичните компоненти забелязано преди това от *Chen* [21].

1. 2. 2. Оптични свойства на полимерни нанокомпозитни материали, съдържащи цинков оксид (ZnO)

Експериментални изследвания, свързани с изменението на показателя на пречупване в следствие на добавянето на наночастици цинков оксид (ZnO) са направени от *Wong* и съавтори в [23]. Нанокомпозитните образци със съдържание на частици ZnO с размери около 5 nm в матрица от ПММА са приготвени по метода *in-situ*. Авторите установяват нарастване на показателя на пречупване със увеличаване на концентрацията на ZnO (от 0 wt.% до 18.11 wt.%) дължащо се на по-високия показател на пречупване на частиците в сравнение с този на полимерната матрица.

Образци от полистирен (ПС) със съдържание на наночастици ZnO за потенциално приложение в разработването на органични светоизлъчващи диоди са изследвани в [24]. Наночастиците във вид на пудра, с размери по-малки от 100 nm, са диспергирани в предварително разтворен в хлоробензен ПС. Суспензиите, с концентрация на наночастиците до 20 wt.%, са нанесени върху стъклени подложки с проводящо ITO покритие по метода “*spin coating*”. Установено е нарастване на показателя на пречупване до 1.518 за най-силно дотираните образци при измервания с He-Cd лазер, генериращ лъчение с дължина на вълната 442 nm.

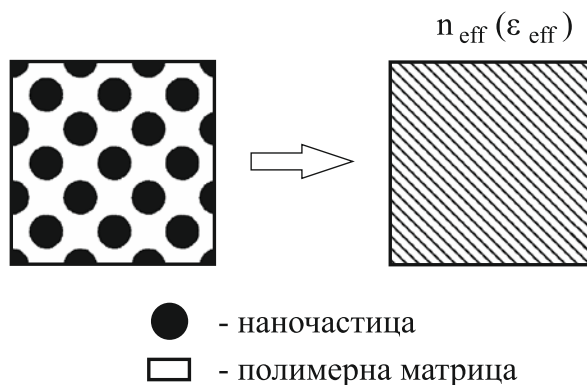
1. 2. 3. Оптични свойства на полимерни нанокомпозитни материали, съдържащи порьозни нанокристали AlPO-18

AlPO-18 са наноразмерни зеолитоподобни частици с ясно изразени кухини. В литературата се срещат твърде ограничен брой материали, описващи оптичните свойства на тези наночастици. Съществуват изследвания с използването на наночастици AlPO-18 при разработването на материали за холографски запис. Нанокристалите са внедрени в матрица от акриламиден фотополимер [25, 26]. Установена е зависимост на формирането на холографска решетка, пространствената честота на решетката и експо-

зицията необходима за холографски запис от концентрацията на наночастиците. Добавянето на наночастици води до намаляване на показателя на пречупване на нанокomпозитите. Наночастиците AlPO-18, добавени към фотополимера, не водят до подобряване на модулацията на показателя на пречупване по време на холографски запис.

1. 3. Теории за смесване

Основна цел при разработването на нови композитни материали е получаването на материал с точно определени електрични, оптични или механични свойства. Основните фактори, които оказват влияние върху макроскопичните свойства на получените композитни материали, са свойствата на отделните фази, техните относителни обемни части (изразени чрез фактор на запълване), формата и големината на включванията. На **Фигура 3** е представена принципна схема на разработване на нов композитен материал. В тази схема черните включвания, имащ показател на пречупване n_i , са произволно разпръснати в бялата среда, използвана като матрица и имаща показател на пречупване n_m . След компактното и хомогенно смесване на двете фази полученият материал реагира унифицирано като нова среда с ефективен показател на пречупване n_e .



Фигура 3. Принципна схема за получаване на композитен материал

Класическите теории за смесване, като например *Maxwell Garnett* и *Bruggeman*, са широко използвани за определяне на ефективния показател на пречупване (или ефективната диелектрична проницаемост) на такъв тип композитни материали. Предимство на класическите уравнения на *Bruggeman* и *Maxwell Garnett* за произволни композити е, че при тяхното използване се получават точни числени решения. Съществуват области на приложение, където тези формули работят много добре. Така например, при неголеми разлики в показателите на пречупване на матрицата и на пълнителите и двете фор-

мули за смесване прогнозираят сравнително точни резултати. В много случаи обаче, в практиката при разработването на нов вид композитен материал се налага да се работи с възможно най-голям набор от стойности на показателите на пречупване. Понякога композитите трябва да бъдат получени на базата на полимерна матрица с желани механични свойства. В този случай разликите в диелектричните прониктаемости могат да станат много големи, достигащи хиляди. Такъв тип проблеми настъпват при проектирането на вградени кондензатори и LTCC технологията [27].

От друга страна, при използването на керамични включения, стойностите на фактора на запълване варират от силно разреждени композити до композити с възможно най-голямо количество пълнители. Случаите на много плътно опаковани пълнители и много големи разлики в диелектричните прониктаемости изискват прилагането на два типа формули за смесване. Така на базата на различните комбинации от фактори на запълване и стойности на диелектричната прониктаемость на пълнителите и матрицата са създадени няколко полуемпирични модела за предсказване на ефективната диелектрична прониктаемость на получения нанокompозитен материал [28–31]. Трябва да се отбележи, че съществуват някои неудобства и ограничения при избора на конкретна формула и прилагането ѝ. Така например, при разработването на нов материал с прогнозирана ефективна диелектрична прониктаемость се налага да се подбере най-добрата възможна комбинация от матрица и пълнители. Тази комбинация може прецизно да се уточни чрез избиране на точната формула за смесване, но това често се оказва много трудна задача. Друг основен проблем се появява в случаите, при които се наблюдава перколационен праг във физичните свойства на композита и тогава се налага използването на теория за смесване, ограничена до малък фактор на запълване. Ефективната диелектрична прониктаемость на композитите при много малък фактор на запълване основно се влияе от формата на пълнителите.

На **Фигура 3** частиците с диелектрична прониктаемость ε_i и фактор на запълване f са смесени със среда с диелектрична прониктаемость ε_m . Основната цел, стояща пред създаването на всички класически теории за смесване, е да се прогнозира ефективната диелектрична прониктаемость ε_e на получения композит, като се смята, че нехомогенностите са по-малки от използваната дължина на вълната.

Разработени са няколко теории за смесване в случаите, когато частиците (пълнителите) могат да се моделират като сфери или елипсоиди. В **Таблица 1** са представени най-често срещаните в литературата уравнения за смесване.

Таблица 1. Класически теории за смесване за произволен вид частици с произволна ориентация.

$\varepsilon_e = \varepsilon_m + \varepsilon_m \frac{\frac{f}{3} \sum_{j=x,y,z} \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + N_j (\varepsilon_i - \varepsilon_m)}}{1 - \frac{f}{3} \sum_{j=x,y,z} \frac{N_j (\varepsilon_i - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m + N_j (\varepsilon_i - \varepsilon_m)}}$	Maxwell Garnett [32]
$\varepsilon_e = \varepsilon_m + \frac{f}{3} (\varepsilon_i - \varepsilon_m) \sum_{j=x,y,z} \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_e + N_j (\varepsilon_i - \varepsilon_e)}$	Bruggeman – Polder – van Santeen [33, 34]
$\varepsilon_e = \varepsilon_m + \varepsilon_e \frac{\frac{f}{3} \sum_{j=x,y,z} \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_m)}{\varepsilon_e + N_j (\varepsilon_i - \varepsilon_m)}}{1 - \frac{f}{3} \sum_{j=x,y,z} \frac{N_j (\varepsilon_i - \varepsilon_m)}{\varepsilon_e + N_j (\varepsilon_i - \varepsilon_m)}}$	Кохерентен потенциал [35]
$\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_e}{\varepsilon_i - \varepsilon_m} = (1 - f) \left(\frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_m} \right)^{\frac{1}{3}}$	Bruggeman (несиметрична формула) [33]
$\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_m}{\varepsilon_i - \varepsilon_m} = f \left(\frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_m} \right)^{\frac{1}{3}}$	Sen – Scala – Cohen [36]
$\sqrt[3]{\varepsilon_e} = (1 - f) \sqrt[3]{\varepsilon_m} + f \sqrt[3]{\varepsilon_i}$	Looyenda [37]
$\log \varepsilon_e = f \log \varepsilon_i + (1 - f) \varepsilon_m$	Lichtenecker [38]

При тези формули f е факторът на запълване, ε_e е ефективната диелектрична проницаемост на получения нанокомпозит, ε_m - диелектрична проницаемост на средата (матрицата), ε_i - диелектрична проницаемост на пълнителите (частиците).

Нека разгледаме случай на единична сферична частица с хомогенна диелектрична проницаемост ε_i поставена в матрица с хомогенна диелектрична проницаемост ε_m . Диполният момент p на тази сферична частица може да се запише чрез нейната поляризуемост α чрез израза:

$$p = \alpha E_L \quad (1)$$

E_L е локалното електростатично поле, взаимодействащо с сферата. Друг израз описващ диполния момент е:

$$p = (\varepsilon_i - \varepsilon_e) E_I V, \quad (2)$$

където V е обемът на частицата, а E_I е вътрешното поле на частицата, зависещо линейно от локалното поле E_L съгласно:

$$E_I = \frac{3\varepsilon_e}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_e} E_L \quad (3)$$

Получено е уравнение за определяне на ефективната диелектрична проницаемост (показател на пречупване, когато липсва поглъщане) на основата на уравнението на *Bruggeman*, което се отнася за частици с висок показател на пречупване, внедрени в матрица [33]. За оптичския спектрален диапазон теорията дава следната зависимост:

$$f \frac{(n_i^2 - n_e^2)}{(n_i^2 + 2n_e^2)} + (1-f) \frac{(n_m^2 - n_e^2)}{(n_m^2 + 2n_e^2)} = 0 \quad (4)$$

Известно е, че факторът на запълване f се получава като отношение на обемите на пълнителите V_i и сумата на обемите на частиците и матрицата $(V_i + V_m)$, т. е.:

$$f = \frac{V_i}{(V_i + V_m)} \quad (5)$$

От уравнение (4) може да бъде получено следното биквадратно уравнение:

$$n_e^4 - \frac{Bn_e^2}{2} - \frac{n_i^2 n_m^2}{2} = 0, \quad \text{където} \quad B = 3f(n_i^2 - n_m^2) + (2n_m^2 - n_i^2) \quad (6)$$

Уравнение (6) има две решения. Отрицателното решение обаче няма физически смисъл, а за положителното решение се получава:

$$4n_e^2 = B + \sqrt{B^2 + 8n_i^2 n_m^2} \quad (7)$$

Същият резултат получава *Odelevskii* [39]. Това решение е валидно в случай, когато разстоянието между частиците е много по-голямо отколкото техният диаметър, т. е. в случай на приближение на малък фактор на запълване. Теориите на *Bruggeman* и *Odelevskii* могат да бъдат анализирани в случай на приближение на малък фактор на запълване, при който втория член в уравнение (7) може да бъде пренебрегнат като имаме предвид, че $f \ll 1$:

$$(B^2 + 8n_i^2 n_m^2)^{\frac{1}{2}} = (2n_m^2 + n_i^2) \left[1 + 6f \frac{(n_i^2 - n_m^2)(2n_m^2 - n_i^2)}{(2n_m^2 + n_i^2)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

При $f \ll 1$, членът под квадратния корен може да бъде разложен в ред и да се ограничи до първия член. Така уравнение (7) може да бъде трансформирано в:

$$n_e^2 = n_m^2 \left[1 + 3f \frac{n_i^2 - n_m^2}{n_i^2 + 2n_m^2} \right]. \quad (9)$$

От гледна точка на теорията на *Maxwell Garnett* [32], връзката между n_i , n_e и n_m се дава от следния израз:

$$n_e^2 = n_m^2 \left[1 + 3f \frac{n_i^2 - n_m^2}{(n_i^2 + 2n_m^2) - f(n_i^2 - n_m^2)} \right]. \quad (10)$$

Теорията на *Maxwell Garnett* предполага, че разстоянията между частиците са много големи и те реагират независимо на външни въздействия. Тогава поляризационните ефекти и взаимодействията между съседните частици могат да се смятат за независими и да бъдат пренебрегнати. Ограниченията на приложение на теорията на *Maxwell Garnett* са подробно разгледани от *Ruppin* [40] и *Granqvist – Hunderi* [41]. В теорията на *Maxwell Garnett* в общия случай е изпълнено условието за квазистатично приближение, т. е. фазата на вълната не търпи промени по време на преминаване на вълната през частиците [42]. По-комплексно решение за ефективната диелектрична проницаемост (респективно показател на пречупване) на композити е дадено в [43], където е получено диференциално уравнение за смесване. Показано е, че в приближение на малък фактор на запълване решението на диференциалното уравнение съвпада с теорията на *Maxwell Garnett*, а при голям фактор на запълване – с тази на *Bruggeman*. Трябва да се отбележи, че в случай на приближение на малък фактор на запълване уравненията (9) и (10) съвпадат. Следователно получените уравнения за смесване на *Maxwell Garnett*, *Bruggeman* и *Odelevskii* дават едни и същи резултати в случай на малък фактор на запълване.

За получаване на ефективния показател на пречупване n_e уравнение (9) е разложено в ред и се получава следният израз:

$$n_e = n_m \left[1 + \left(\frac{3f}{2} \right) \frac{n_i^2 - n_m^2}{n_i^2 + 2n_m^2} \right]. \quad (11)$$

Много по-удобно е да се работи с тегловни концентрации. Така факторът на запълване от уравнение (5) за случая $f \ll 1$ може да бъде преобразуван като:

$$f = \frac{V_i}{V_m \left(1 + \frac{V_i}{V_m}\right)} = \frac{V_i}{V_m} \left(1 - \frac{V_i}{V_m}\right) \quad \text{при} \quad \left(\frac{V_i}{V_m}\right) \ll 1. \quad (12)$$

Обемната концентрация се трансформира в съответстващата ѝ тегловна така:

$$\frac{V_i}{V_m} = \frac{V_i \rho_i \rho_m}{V_m \rho_m \rho_i} = \frac{M_i \rho_m}{M_m \rho_i} = C \frac{\rho_m}{\rho_i}, \quad (13)$$

където M_m и M_i са масите на матрицата и частиците, а ρ_m и ρ_i са съответно специфичните плътности на матрицата и частиците. Така за факторът на запълване, изразен чрез концентрацията, се получава следното:

$$f = \frac{C \rho_m}{\rho_i} \left(1 - \frac{C \rho_m}{\rho_i}\right). \quad (14)$$

Замествайки (14) в (11) се получава:

$$\frac{n_e - n_m}{n_m} = aC - a \frac{\rho_m}{\rho_i} C^2 = aC - bC^2, \quad (15)$$

където $a = \left(\frac{3\rho_m}{2\rho_i}\right) \left[\frac{(n_i^2 - n_m^2)}{(n_i^2 + 2n_m^2)} \right]$ и $b = a \frac{\rho_m}{\rho_i}$.

Уравнение (15) представя ефективния показател на пречупване на получените композити 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 показателя на пречупване при добавяне на много малки количества наночастици.

1. 4. Холографски запис

1. 4. 1. Холографски запис в тънки аморфни халкогенидни филми

Халкогенидните стъкла се свързват с отделна група неорганични стъклообразни материали, които винаги съдържат един или повече халкогенидни елемента: сяра (S), селен (Se) или телур (Te), но не и кислород (O) в съединение с по-електроположителен елемент най-често арсен (As) или германий (Ge), а също така и фосфор (P), антимон (Sb), бисмут (Bi), силиций (Si), калай (Sn), олово (Pb), бор (B), алуминий (Al), галий (Ga), индий (In), талий (Tl), сребро (Ag), лантаниди и натрий (Na). Халкогенидните

стъкла могат допълнително да съдържат и халогенен елемент (например TeX , където X е халогенният елемент).

Атомната структура определя основните физико-химични свойства на твърдите тела. Атомната структура на аморфните тела се характеризира със същите характеристики като кристалните тела: валентност на атома, координационно число, дължина на връзката и други, но разликата е, че при аморфните тела тези характеристики не са постоянни, а се менят в различни участъци от веществата.

Аморфните тела се различават от кристалните по отсъствие на кристална решетка. Това обаче не означава, че нямат никакво подреждане.

Халкогенидните стъкла обикновено са крехки и леки материали в сравнение с кислород съдържащите стъкла. Те могат едновременно да образуват хетерополярни ($\text{Ge}-\text{S}$) и хомополярни ($\text{S}-\text{S}$) или ($\text{Ge}-\text{Ge}$) връзки. Формирането на тези стъкла може да съдържа нестехиометрични количества от халкогенни елементи, като излишните атоми на сярата и селена могат да образуват вериги. Химичните връзки в матрицата обикновено са ковалентни и халкогенните елементи образуват мрежи или вериги. Тези вещества нямат определена температура на топене – те постепенно преминават от твърдо в течно състояние. Началото на този преход се характеризира с температура на разстъкляване. Халкогенидните стъкла са широкозонни полупроводници и са практически напълно прозрачни във ИЧ част на спектъра.

Методът на химическото вакуумно отлагане дава възможност за много успешно създаване на телекомуникационни влакна с много висока чистота и прецизност. Този метод би могъл да се използва и за получаване на обемни образци от безкислородни стъкла, каквито са халкогенидните, но на практика се оказва неудачен и за тяхното получаване се използват стопилки.

Показателите на пречупване на халкогенидните стъкла са в границите от 2 до 3 или по-големи, което увеличава загубите от отражение на *Fresnell* от 10% до 25% за всяка граница въздух – халкогенид. По-големите показатели на пречупване също така означават и по-големи загуби от разсейване на *Rayleigh*.

Известни са поне седем различни фотоиндуцирани явления в аморфни полупроводници, наблюдавани когато образец с подходящи размери се освети със светлина. Те биват фотокристализация, фотополимеризация, фотокондензация (образуване на хомополярни връзки ($\text{As}-\text{As}$) и клъстери на пари As_2S_3 например), фотоиндуцирани проме-

ни в морфологията (фотоконцентрация например), фотоизпарение и фоторазтваряне на метали и фотоиндуцирани промени в локални атомни конфигурации.

Тези промени са свързани обикновено с промени на оптичните константи на материалите и в частност промяна на ширината на забранената зона. Това са така наречените фотопотъмняване и фотоизбелване в зависимост от това дали забранената зона се разширява или се стеснява.

Известни са малко на брой публикации, които изследват холографски запис в наноразмерни филми [44–53]. В работи [44–51] са изследвани филми от As_2S_3 , като за запис е използвана разпространяваща се по повърхността нехомогенна затихваща вълна. Записът с използване на затихващи вълни позволява да се изследват слоеве с дебелини под 50 nm, където не се наблюдават фотоструктурни промени при облъчване с хомогенни вълни, ефект забелязан от *Tanaka* [54–56]. Дебелината на образците изследвани в [44] е 15 nm, за които е показано, че дифракционната ефективност нараства с 10%, при нагряване до 78°C. При холографски решетки записани в тънки 29 nm, 15 nm и 8 nm [45, 57] слоеве са установени малки фотоиндуцирани промени в наноразмерната област, които са регистрирани при запис със затихващи вълни.

В слоеве с дебелина 29 nm са записани решетки със стъпка $3.2 \mu\text{m} - 0.37 \mu\text{m}$, като записът е получен чрез пълно вътрешно отражение на затихващи вълни [46]. Чрез използване на явлениято пълно вътрешно отражение на светлината, е постигнат запис едновременно на две дифракционни решетки в As-S-Se с периоди 96 nm и 444 nm. Наблюдавано е намаляване на дифракционната ефективност на записаните в As-S-Se повърхностно релефни решетки с намаляване на дължината на вълната на записващия лъч.

1. 5. Електро-оптични ефекти в полупроводниците

1. 5. 1. Ефект на Poole-Frenkel

Във физиката на твърдото тяло ефектът на *Poole-Frenkel* (още се нарича *Frenkel-Poole* емисия) [58, 59] се нарича провеждането на електричен ток от електрически изолатори (диелектрици) при прилагането на силно електрично поле. Ефектът носи името на откривателя си съветския учен *Yakov Frenkel* и ирландския учен *Horacle Poole* и е наблюдаван за първи път през 1938 г. Генерацията на неравновесни токови носители в следствие на ефекта на *Poole-Frenkel* се определя от израза:

$$N_e = N_0 \exp \left[\frac{(q^3 E)^{\frac{1}{2}}}{nkT} \right], \quad (16)$$

където N_0 - начална концентрация на неравновесни токови носители;

q - заряд на електрона;

E - големина на интензитетът на електричното поле;

k - константа на *Boltzmann*;

T - абсолютна температура;

Електроните обикновено са захванати в локализирани състояния в атома (иначе казано те са заседнали към един единствен атом и не могат свободно да се придвижват в кристала). Електроните могат да се придвижват много бавно през обема на изолатора по следния начин: случайни температурни колебания могат да придадат на електрона достатъчно енергия, така че той да премине в зоната на проводимостта. В това си състояние електронът може свободно да се движи в обема на кристала за кратък период от време докато не релаксира и не бъде локализиран в друго състояние (с други думи да бъде захванат от друг атом). Според *Poole* и *Frenkel* подобно явление може да настъпи и под действие на силно електрично поле без да са необходими температурни колебания. Енергията за преминаване на електрона в зоната на проводимостта е за сметка на енергията на електричното поле, като електричното поле би накарало електроните да преминат в друго състояние и да изминават по-голямо разстояние в обема на кристала.

1. 5. 2. Ефект на Franz – Keldysh

Ефектът на *Franz-Keldysh* [58] се изразява в промяна на оптичното поглъщане на полупроводникови материали под действие на електрично поле. Под въздействие на електрично поле се изменя ширината на забранената зона на материала и се наблюдава поглъщане за честоти (дължини на вълните), по-малки от ширината на забранената зона. Ефектът носи името на откривателите си – немския физик *Walter Franz* и съветския физик *Leonid Keldysh* и е открит през 1958 г.

Ефектът се обяснява напълно от квантовата механика като намаляването на ширината на забранената зона се записва така:

$$\Delta E_g = \frac{3}{2} (m^*)^{\frac{1}{3}} (qhE)^{\frac{2}{3}}, \quad (17)$$

където m^* е ефективната маса на електрона, q е зарядът на електрона, h е константата на *Planck*, а E е големината на интензитетът на електричното поле.

Обяснението на ефекта се състои в това, че електричното поле на вълновата функция на квазичастица вече не се описва с плоска вълна, а с функция на *Airy* и за нея вече не съществуват класически недостъпни области в пространството. Опашките на функцията на *Airy* за електрони и дупки в класически недостъпни области могат да се препокриват дори за електрони със състояния и енергии по-малки от ширината на забранената зона. Накратко, в електрично поле E , вследствие на тунелиране на електрони от валентната зона в зоната на проводимостта, край на поглъщане се развива и става възможно поглъщане на светлина с честота $\omega < \frac{E_g}{h}$.

1. 5. 3. Ефект на Stark

Ефектът на *Stark* [58] представлява отместване и разцепване на спектралните линии (енергетичните нива) на атомите и молекулите на поднива под действие на постоянно електрично поле. Явлението е открито от немския физик *Johannes Stark* през 1913 г. и носи неговото име. Явлението се обяснява от квантовата механика. Атом или молекула, намиращи се в състояние с определена енергия E , получават във външно електрично поле допълнителна енергия ΔE , която поляризира електронната обвивка и води до възникване на индуциран диполен момент. Големината на отместването се нарича *Stark* изместване или *Stark* разделяне:

$$\Delta E_g = qdE, \quad (18)$$

където d е ексцентрицитетът на орбиталата, а E е големината на интензитетът на електричното поле.

Ефектът на *Stark* е отговорен за разширяване на спектралните линии на заредени частици.

Ефектът на *Stark* е аналогичен на ефекта на *Zeeman*, при който се наблюдава разцепване на спектралните линии на няколко компонента под действие на силно магнитно поле. Ефектът на *Stark* може да се обясни напълно с квантово-механични подходи, но също дава възможност за прилагане на полукласически модели.

1. 5. 4. Съотношение на Nernst-Einstein

Нека разгледаме система от заредени частици, всяка със заряд q , намираща се в равновесие при едновременното действие на електрично поле $\vec{E}$ и дифузия в следствие на концентрационен градиент. В този случай няма да има дифузно придвижване на частици и в едномерния случай получаваме:

$$\vec{j} = qN\mu\vec{E} - Dq\text{grad}N \quad \text{grad}N = \frac{dN}{dx} \quad (19)$$

и

$$\vec{E} = \frac{\partial\varphi}{\partial x}, \quad (20)$$

където φ е потенциалът на електричното поле с интензитет $\vec{E}$, N е концентрацията на частиците, D е коефициентът на дифузия, а μ е подвижността на заредените носители.

След като заместим (20) в (19) и интегрираме се получава:

$$N = \text{const.} \exp\left(-\frac{\mu}{D}\varphi\right) \quad (21)$$

От друга страна, тъй като за система от заредени частици, намиращи се в потенциално поле, е валидно разпределението на *Boltzmann*, за концентрацията на частиците N от уравнение (21) може да се запише:

$$N = \text{const} \exp\left(-\frac{\partial\varphi}{kT}\right) \quad (22)$$

Чрез сравняване на последните две уравнения се получава:

$$\frac{\mu}{D} = \frac{q}{kT}, \quad (23)$$

където k е константата на *Boltzmann* ($k = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$).

Това е съотношението на *Nernst-Einstein* [60], което установява връзка между подвижността μ на заредени носители и техния коефициент на дифузия, и е валидно за всички равновесни системи от заредени частици, разпределението на концентрацията, на които се подчинява на статистиката на *Boltzmann*. Изведено е за първи път от *Albert Einstein* през 1905 г.

1. 6. Дифузия на сребро в аморфни халкогенидни полупроводници

Слоевите от изпарени халкогениди са клас материали, за които се счита, че са широкоперспективни. Съществува голямо разнообразие от фотоиндуцирани явления, които настъпват в халкогенидните стъкла, съдържащи сяра, селен или телур. Въпреки, че тези явления са обект на изследвания от много години, интересът към тях продължава и до сега [61, 62].

Халкогенидните стъкла, съдържащи метал, проявяват йонна проводимост, дължаща се на металните йони дори и при стайна температура. Ако металът е сребро, то сребърните атоми обикновено съществуват в стъклата като положителни йони Ag^+ със степен на валентност +1. Когато електрично поле се приложи към такова халкогенидно стъкло, сребърните йони се придвижват в стъклото в посока на отрицателния електрод като по този начин формират йонен ток в обема на халкогенидното стъкло. Стъклата, които съдържат повече от 5 атомарни процента (5 at.%) сребро са типичен пример за стъкла с йонна проводимост. По-богатите на сребро стъкла (над 30 at.%) са с подчертана йонна проводимост, която се дължи изцяло на йонната проводимост на среброто (супер йонни проводници). Тези халкогениди притежават уникални фотоиндуцирани свойства, основна роля за които имат сребърните йони [63, 64].

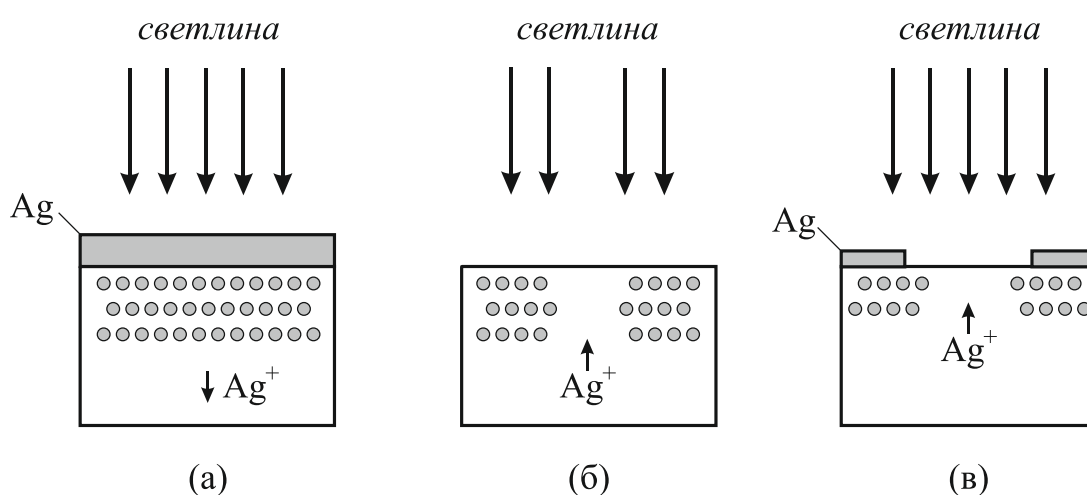
Изследване на природата на процеса на фотодифузията (или фоторазтварянето) на метално сребро в халкогенидни стъкла, както и на движението на среброто на далечни разстояния в обема на стъклата, е обект на засилен интерес от научната общност. Фотодифузията се наблюдава на местата, където има физически контакт между слоевете от халкогениден полупроводник и слой от метално сребро. При осветяване със светлина сребърните атоми започват да се „разтварят“ в стъклото, като се движат към вътрешността на халкогенидното стъкло и заемат места в обема на стъклото във вид на сребърни йони. Най-ефективно „разтваряне“ се получава при използване на светлина с енергия на фотоните равна на ширината на забранената зона на полупроводника. Аналогичен процес се наблюдава и при нагряване на слоевете (т. н. терморазтваряне), но скоростта на този процес е значително по-малка от тази на фоторазтварянето. Дълбочината на проникване на сребърните йони в обема на полупроводника също е различна за терморазтварянето и фоторазтварянето. Светлината, която е погълната от халкогенида предизвиква ускоряване на движението на сребърните йони, а също така и протичане на фотохимични реакции с продукти, като например $Ag-As-S$ (при съдържание на сребро

ро до 25 at.%) за системи, съдържащи As_2S_3 и Ag. Според *Elliot* и *Tanaka* [65, 66] образуваните Ag-As-S стъкла притежават смесена проводимост йонна и електронна (или дупчеста) и техните електрични свойства са основни за изясняване на механизмите на фоторазтварянето на сребро в полупроводника.

По-богатите на сребро халкогенидни стъкла (над 30 at.% сребро), които притежават подчертана йонна проводимост, са много подходящи за използване като твърдотелни електролити в електрически батерии. През 1975 г. *Maruno* и *Kawaguchi* [67] съобщават, че комплексите от сребро и арсен сулфид, образувани в стъкла с голямо съдържание на сребро, проявяват свойства, противоположни на фоторазтварянето. Когато такъв полупроводник се освети със светлина с енергия на фотоните равна на ширината на забранената зона, на повърхността на областите, осветени от светлината, се образуват свръхдребни частици от метално сребро. Този ефект е чисто оптически.

Прези 1993 г. *Tanaka* и съавтори [68] съобщават за явление в комплекси Ag-As-S със съдържание на сребро 25 at.%, наречено фотоиндуцирана химическа модификация. При това явление концентрацията на среброто нараства в следствие на облъчването със светлина. Увеличаването може да бъде обяснено с миграция на сребърни йони от неосветени към осветени участъци, процесите на повърхностно фоторазтваряне и фотоиндуцираната химическа модификация може би са аналогични и обратими.

Фигура 4 прави сравнение между процесите фотодифузия, повърхностно фотодепозиране (фотоотлагане) и фотохимична модификация. Тези явления се дължат на преместване на сребърни йони в следствие на осветяване, но посоката на движение на сребърните йони (оказана със стрелка) е различна.



Фигура 4. Сравнение между процесите на фоторазтваряне (а) фотохимическа модификация (б) и фотодепозиране (фотоотлагане) (в).

Повърхностното фотоотлагане много наподобява фотохимическата реакция на кристалите от сребърен халогенид в конвенционалната фотографска плака (лента), въпреки че основният процес при нея е съвсем различен. Странно, но електрическите свойства на богатите на сребро халкогенидни стъкла, притежаващи и йонна и електронна (или дупчеста) проводимост, също могат да бъдат отговорни за протеклия фото-индуциран процес, въпреки че посоката на движение на йоните е различна.

Отделянето на сребро при повърхностното фотоотлагане се дължи на придвижване на сребърни йони само когато енергията на светлината е равна на ширината на забранената зона. Йонният поток през осветената област се дължи на противодействащ (обратен) поток от фотоиндуцираните дупки, след като подвижността на електроните в този случай е пренебрежимо малка. Тази идея потвърждава обобщената концепция за трите процеса. От друга страна пък тези процеси могат да бъдат свързани с термодинамичната метастабилност на газовете. Повърхностното фотоотлагане може да се обясни с протичането на фотохимична реакция, водеща до образуването на по-стабилни термодинамични състояния в следствие на разделението на излишните сребърни йони.

Холографските решетки най-вероятно се образуват от фотоотложени сребърни наночастици в богатите на сребро филми. За холографски запис в такива филми (стъкла) обикновено се използва синя светлина за записваща и червена или ИЧ за четяща (мониторингова).

За първи път дифузия на сребро в тънки полупроводникови слоеве е забелязана от *Костышин* и съавтори [69] през 1966 г. При изследване на фотографските свойства на тънки полупроводникови слоеве от оловен йодид (PbJ_2) и арсен сулфид (As_2S_3), изпарени върху сребърни подложки, авторите установяват, че те проявяват фоточувствителност в червената област от спектъра (област в която слоевете са нечувствителни) и скритото изображение при записа става видимо без да е необходима допълнителна обработка. Авторите предполагат, че новите свойства се дължат на дифузия на метални йони в слоя и нови фотохимични реакции, водещи до образуването на нови съединения. При следващи изследвания се установява, че този ефект се проявява в различна степен и в други полупроводници нанесени върху подложки от мед, цинк, олово, кадмий, алуминий, желязо, никел и други. По-интензивни изследвания се извършват от *Yoshikawa* и колектив [70], които през 1976 г. демонстрират възможностите за използване на това явление във фотолитографията.

Изследвания, свързани с дифузията на злато и сребро в слоеве от As_2S_3 са направени от *Suptitz* и *Willert* [71]. Чрез използване на радиоактивни маркирани атоми (трей-

съри) сребро Ag^{110} и злато Au^{198} нанесени върху едната страна на прясно изпарени слоеве във формата на диск (диаметър 0.9 cm и дебелина 0.4 cm) и последващо загряване на системата до различни температури, авторите измерват радиоактивността и правят оценка на коефициента на дифузия. По този метод е определен коефициентът на дифузия на среброто и златото $D \sim 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Температурната зависимост на коефициента на дифузия авторите дават с изразите $D(\text{Ag}) = 3 \exp\left[\frac{-0.89 \text{ eV}}{kT}\right] \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ и $D(\text{Au}) = 6 \exp\left[\frac{-1.15 \text{ eV}}{kT}\right] \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

В [72] за изследване на процеса на фотоиндуцирана дифузия на сребро в тънки филми от As_2S_3 е използван методът на пряко претегляне на изследвания филм на кварц кристална микровезна при честота 3.4 MHz. На кварцовия резонатор се нанася слой As_2S_3 и слой сребро с точно определена дебелина. След въздействие със светлина количеството недифундирано сребро се отстранява химически, използвайки факта, че след взаимодействие среброто и арсен сулфида образуват устойчиви на киселини и основи комплекси. Измервайки масата на чистия слой арсен сулфид и слоя арсен сулфид с дифундирано сребро, авторите определят количеството сребро проникнало в халкогенидния филм. Установено е, че количеството сребро нараства с увеличаване на експозицията.

В [73, 74] е предложена нова техника за измерване на кинетиката на дифузия на сребро в слой от аморфен арсен сулфид чрез проследяване на промените в електрическото съпротивление на слоя. Резултатите показват зависимост на съпротивлението на слоя от експозицията, интензитета и дължината на вълната на светлината, дебелината на халкогенидния филм и дебелината на сребърния слой.

Въпреки многото проведени изследвания на фотоиндуцираните процеси в системите от $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}$ и написаните няколко обзорни статии [75, 76] и книги по темата, тези процеси все още остават не напълно обяснени. Предполага се, че под действието на светлината се осъществява химически промени на границата метал-полупроводник. Индикатор за протичането на тези химически превръщания са промяната на отражението и пропускането на системата. Основният въпрос, който остава за изясняване е този за естеството на движещата сила, действаща върху сребърните йони. Счита се, че първоначално има фотоелектронна емисия на сребро в арсен сулфида, след което сребърните йони дифундират под действие на контактното поле [77]. Твърди се, че при осветяване на сандвичева структура Ag-As-S се наблюдава фотореакционна дифузия с образуване на нови фази в повърхностни области [78].

Предложен е метод за измерване на оптичното и термично предизвиканата дифузия на сребро в тънки халкогенидни филми от различни системи, чрез проследяване на дебелината на образците [79]. Проследена е динамиката на разтварянето на сребро в тънки халкогенидни филми от системите $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$, $\text{As}_{30}\text{Se}_{70}$ и $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$ чрез компютърно контролирана отражателна техника и с използването на *Rutherford Backscattering Spectroscopy*. При тези изследвания концентрацията на среброто е от 0 at.% до 30 at.%.

Кинетиката на фоторазтварянето на сребро във филми от As_2S_3 и температурната зависимост на процеса са изследвани в [80, 81] чрез снемане на спектрите на пропускане (включително и в областите с най-силно поглъщане). Установено е, че спектрите на пропускане се състоят от две области с линеен характер, последвани от две параболични области, което говори за две различни активационни енергии. Дифузията на среброто води до инверсия на максимумите в спектрите на пропускане. Това показва, че процесът на разтваряне е неравномерен и нараства произволно, като достига до насищане (пределна дълбочина на проникване), след което среброто образува хомогенен слой. Получени са коефициентите на дифузия в границите $(2.9-3.8) \times 10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, а влиянието на температурата е отчетено като несъществено.

В [82] е използван метод за проследяване на динамиката на фотодифузията на сребро в тънки слоеве от As_2S_3 чрез изучаване на промяната на повърхностната морфология на филмите. Изследваните филми от As_2S_3 са с дебелина от 1.5 μm и подслой от сребро с дебелина около 400 nm. За осветяване са използвани два различни източника – халогенна лампа с мощност 100 W и полупроводников лазер с мощност 100 mW. Получените данни от това изследване, показват промяната на моларното отношение на среброто в халкогенидния слой. Среброто има твърде променливо поведение в матрицата от арсен сулфид, което показва че в матрицата може би има достатъчно свободен обем, който да побере голям брой сребърни йони. Експерименталните резултати позволяват да се изчисли скоростта на дифузията на сребърните йони – 0.68 nm/s.

Дълбочината на проникване на среброто в халкогенидния слой е изследвана в [70, 83] чрез фотолитографски методи като е използван фактът, че при взаимодействие със сребро халкогенидите образуват неразтворими в киселини и основи комплекси. Вакуумно изпарени тънки филми от системата Ge-Se са потапени в разтвор на сребърен нитрат AgNO_3 и експонирани със светлина от живачна лампа през маска. След въздействието на светлината слоевете са третираны (ецвани) с разтвори на киселина и основа. След ецването остават върху подложката само участъците, при които има проникване на сребро и по тяхната дебелина се съди за дълбочината на проникване.

Изследвания върху оптичните и електричните свойства на халкогенидните аморфни слоеве от системата $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_x$ са направени в [84]. Измерени са коефициентите на поглъщане и проводимостта на системи със съдържание на сребро до 4 at.%. Изследванията показват увеличаване на коефициента на поглъщане и увеличаване на проводимостта с нарастване на съдържанието на сребро, което авторите свързват с изместване на нивото на *Fermi* и промяна на ширината на оптичната забранена зона.

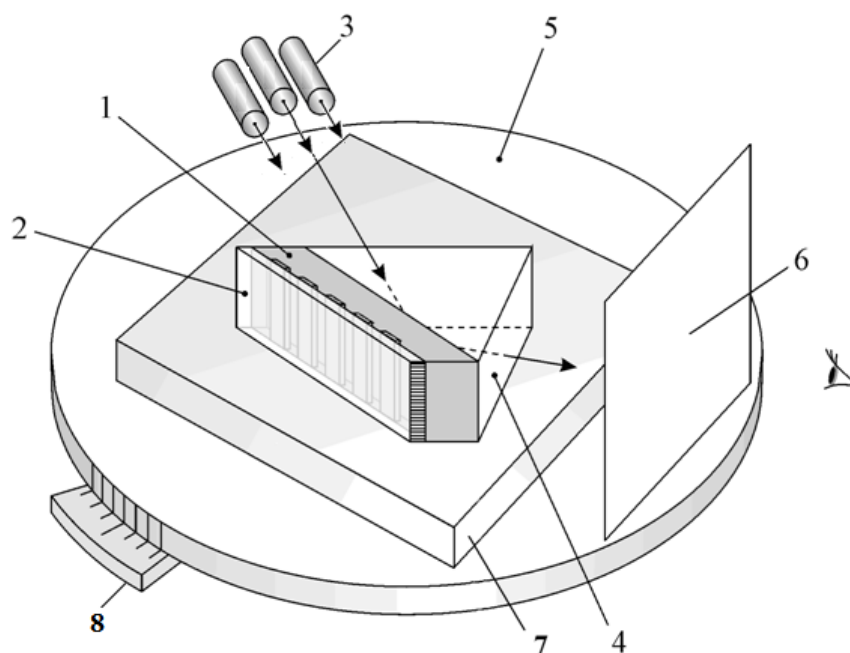
ГЛАВА II – ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ МЕТОДИ И УСТАНОВКИ

2. 1. Лазерен микрорефрактометър

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

Технологичният напредък в областта на полупроводниците осигури на пазара достатъчно евтини и надеждни полупроводникови лазери, които са идеалният монохроматичен източник на светлина във физическия експеримент. Липсата на комерсиален рефрактометър с лазерен светлинен източник стимулира изследователите в разработката на такива устройства, каквито са лазерните рефрактометри.

Лазерният микрорефрактометър работи на принципа на изчезваща 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 показател на пречупване 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 показател на пречупване 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 - показател на пречупване 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 показателя на пречупване при три дължини на вълната.

Техническите параметри на лазерите са дадени в **Таблица 2**.

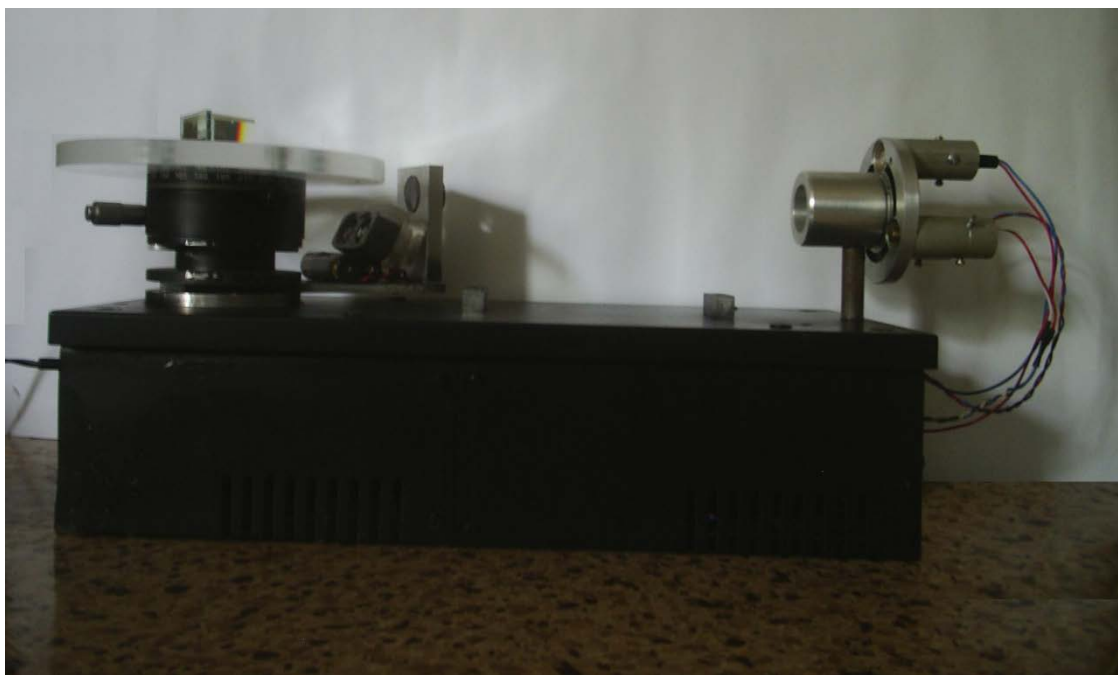
Таблица 2. Диодни лазери използвани при тривълновия лазерен микрорефрактометър.

Дължина на вълната , nm	Фирма производител	Мощност , mW
405	Sharp	10
532	Laser pointer	5
635	Sanyo	10

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

Основен елемент на опитната постановка е въртящата се масичка с нониусна скала, осигуряваща точност ± 2 дъгови минути. Използваната стъклена призма е от тежък флинт ТФ – 4 с пречупващ ъгъл $A = 64.7^\circ$ и показател на пречупване 1.7347, 1.7480 и 1.7880 съответно за 635 nm, 532 nm и 405 nm. Металната дифракционна решетка с константа (период) $d = 20 \mu\text{m}$ е изготвена от хром, нанесен върху стъклена подложка.

Общият вид на лазерния микрорефрактометър е показан на **Фигура 6**.



Фигура 6. *Общ вид на лазерния микрорефрактометър.*

Основните предимства на лазерния микрорефрактометър пред останалите рефрактометри са следните:

1. Експресност;
2. Точност – при разрешение на гониометъра от 2 дъгови минути се гарантира експериментална неопределеност ± 0.00015 ;
3. Възможност за изследване на слаборазсейващи среди;
4. Възможност за определяне на показателя на пречупване на микрообемни образци – под 4 μL ;
5. Възможност за определяне на показателя на пречупване на тънки слоеве с дебелина под 100 nm;
6. Диференциално определяне на показателя на пречупване в над 2 канала, т. е. за повече от две дължини на вълната;
7. Измерване на показателя на пречупване в широк спектрален диапазон – UV, VIS и IR.

С представения лазерен микрорефрактометър могат да се определят показателите на пречупване на голям брой образци – течни и твърди. Измерванията на тънки прозрачни филми се извършват в следния порядък:

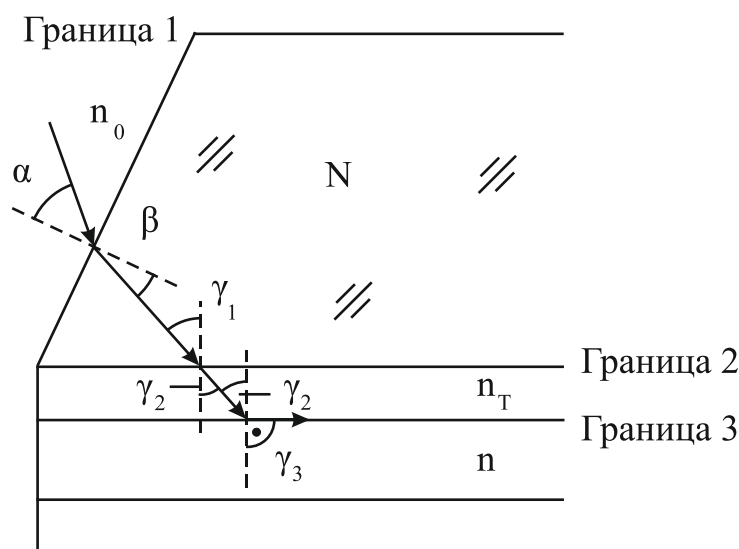
1. Лазерната система се юстира така, че лазерният лъч да се разпространява успоредно на равнината на гониометричната масичка и на около 1 cm над базовата подложка;
2. Върху измерващата страна на призмата се на капват няколко капки контактна течност с показател на пречупване по-голям от показателя на пречупване на образеца;
3. Върху течността се поставя изследвания образец;
4. Върху образеца се на капват няколко капки контактна течност;
5. Поставя се отражателната дифракционна решетка;
6. Получената система се поставя върху базовата подложка на гониометричната масичка така, че лазерният лъч да попадне на около 1 cm от върха на пречупващия ъгъл A на призмата;
7. Гониометричната масичка се завърта внимателно по посока на часовниковата стрелка и дифракционната картина се наблюдава на екрана;

8. В момента на изчезване на дифракционната картина се отчита стойността на пределния (критичен) ъгъл α_c ;

Операции 7 и 8 се повтарят минимум 5 пъти за всеки образец и се определя средната стойност на критичния ъгъл α_c . По формула (24) се изчислява стойността на показателя на пречупване. По-прецизни измервания се получават в затъмнено помещение.

2. 1. 2. Основна рефрактометрична формула и оценка на експерименталната неопределеност

Формула (24) може да бъде получена чрез използването на зависимостта за пречупване на светлинния лъч на различни граници на две среди – закона на *Snellius*.



Фигура 7. Принцип на действие на лазерния микрорефрактометър.

Необходимо условие за наблюдаване на явлението пълно вътрешно отражение на светлината на границата контактна течност – образец (Граница 3), т. е. $\gamma_3 = 90^\circ$, е:

$$N > n_T > n, \quad (25)$$

където:

N - показател на пречупване на призмата;

n_T - показател на пречупване на контактната течност;

n - показател на пречупване на изследвания образец;

Тогава за съотношението между ъглите на пречупване може да се запише следното:

$$\gamma_1 < \gamma_2 < \gamma_3 \quad (26)$$

Законът на *Snellius* за границата въздух – призма (Граница 1) е:

$$n_0 \sin \alpha = N \sin \beta, \quad (27)$$

където:

α - ъгъл на падане на лазерния лъч;

β - ъгъл на пречупване;

n_0 - показател на пречупване на въздуха.

Законът на *Snellius* за границата призма – контактна течност (Граница 2) е:

$$N \sin \gamma_1 = n_T \sin \gamma_2, \quad (28)$$

където:

γ_1 - ъгъл на падане върху граничната повърхност;

γ_2 - ъгъл на пречупване в контактната течност.

Законът на *Snellius* за границата контактна течност – образец (Граница 3) при наблюдаване на явлениято пълно вътрешно отражение на светлината е:

$$n_T \sin \gamma_2 = n \sin 90^\circ \quad (29)$$

От уравнения (28) и (29) се получава:

$$N \sin \gamma = n \quad (30)$$

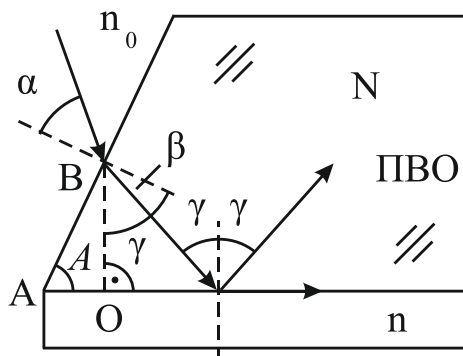
където $\gamma = \gamma_1$.

Ще разгледаме двата случая:

I. случай – ъгълът на падане α е отдясно на нормалата на стената на призмата;

II. случай – ъгълът на падане α е отляво на нормалата на стената на призмата;

I. случай



Фигура 8. *Случай на ъгъл на падане на светлинния лъч откъсно на нормалата на стената на призмата.*

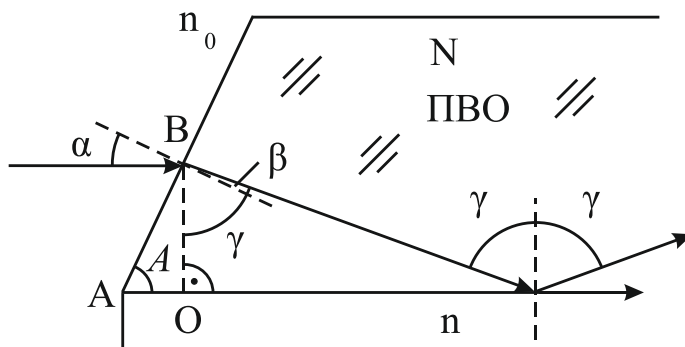
От геометрични съображения получаваме:

$$\Delta AOB \rightarrow \sphericalangle A + [90^\circ - (\beta + \gamma)] = 90^\circ \quad (31)$$

$$\angle A = \beta + \gamma \quad (32)$$

$$\boxed{\gamma = A - \beta} \quad (33)$$

II. случай



Фигура 9. *Случай на ъгъл на падане на светлинния лъч отляво на нормалата на стената на призмата*

От геометрични съображения получаваме:

$$\Delta AOB \rightarrow \angle A + [90^\circ - (\gamma - \beta)] = 90^\circ \quad (34)$$

$$\angle A = \gamma - \beta \quad (35)$$

$$\boxed{\gamma = A + \beta} \quad (36)$$

След заместване на γ в уравнение (27) се получава съответно:

За случай I:

$$n = N \sin(A - \beta) \quad (37)$$

Ъгълът β се изразява от уравнение (27), като се отчита, че $n_0 = 1$ и се замества в (37):

$$\sin \beta = \frac{\sin \alpha}{N} \Rightarrow \boxed{\beta = \arcsin\left(\frac{\sin \alpha}{N}\right)} \quad (38)$$

$$n = N \sin\left[A - \arcsin\left(\frac{\sin \alpha}{N}\right)\right] \quad (39)$$

Аналогично за случай II се получава:

$$n = N \sin(A + \beta) \quad (40)$$

$$n = N \sin\left[A + \arcsin\left(\frac{\sin \alpha}{N}\right)\right] \quad (41)$$

От уравнението $n = N \sin \alpha$ може да се определи експерименталната неопределеност на единично измерване, ако се пренебрегне грешката при определяне на пречупващия ъгъл A и показателя на пречупване N на призмата:

$$\Delta n = N \Delta \alpha \cos \alpha \quad (42)$$

Съгласно уравнение (42) при $N = 1.7347$, $\bar{\alpha} = 12^\circ$ и $\Delta \alpha = 2'$ за оценка на експерименталната неопределеност Δn при определяне на показателя на пречупване се получава $\pm 1.5 \times 10^{-4}$.

2. 1. 3. Дисперсионни отношения

Показателят на пречупване на веществото е функция на дължината на светлинната вълна. Това явление се нарича дисперсия. Съществуват няколко известни модела, описващи спектралната зависимост на показателя на пречупване в кондензираната материя. Три от най-често използваните модели, ще бъдат разгледани по-подробно. Трябва да се отбележи, че в последните години, много изследователи предпочитат дисперсионното отношение на *Sellmeier*.

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 - показател на пречупване на веществото за синята F линия на водорода
 $\lambda_F = 486.1 \text{ nm}$;

n_C - показател на пречупване на веществото за червената C линия на водорода
 $\lambda_C = 656.3 \text{ nm}$;

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 - показател на пречупване на веществото за средата на натриевия дублет D с дължина на вълната $\lambda_D = 589.3 \text{ nm}$.

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. 1. Дисперсионно отношение на *Cauchy*

За много вещества дисперсионната зависимост се описва задоволително от формулата на *Cauchy* [85].

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (46)$$

където A , B и C са специални константи, зависещи от материала.

Дисперсионното отношение на *Cauchy* се използва обикновено във видимата област за изследване на диелектрични материали и е приложима за нормална дисперсия (показателя на пречупване намалява с увеличаване на дължината на вълната). Основни затруднения се получават при измерване на показателя на пречупване на теснозонни или легирани полупроводници и различни оптични стъкла. Понякога третия член се пренебрегва за простота.

Първоначалният израз, от който след определени приближения се получава уравнение (46), е от много членове и има следния вид:

$$n = a_0 + a_2 \lambda^{-2} + a_4 \lambda^{-4} + a_6 \lambda^{-6} + \dots + \lambda > \lambda_{th} \quad (47)$$

$$n = n_0 + n_2 (\hbar\omega)^2 + n_4 (\hbar\omega)^4 + n_6 (\hbar\omega)^6 + \dots + \hbar\omega < \hbar\omega_{th} \quad (48)$$

където:

$\hbar\omega$ - енергията на фотона с дължина на вълната λ ;

$\hbar\omega_{th} = \frac{\hbar\omega}{\lambda_{th}}$ - праг на оптичното възбуждане (т. е. енергията на забранената зона).

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

Това е отношение между показателя на пречупване на веществото и дължината на вълната на светлината като серия от членове за еднородни осцилатори, всеки от които зависят 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 УВ, видима и близка ИЧ 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 като вълноводите. 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. 1. 3. 3. Дисперсионно отношение на Wemple – DiDomenico

Базирано на едноосцилаторния модел, полуемпиричното дисперсионно отношение на *Wemple – DiDomenico* [87, 88] се използва за определяне на показателя на пречупване от енергията на фотон близо до ивицата на поглъщане на много материали, основно полупроводници:

$$n^2 = 1 + \frac{E_0 E_d}{E_0 - (h\nu)^2}, \quad (52)$$

където:

ν - честота;

h - константа на *Planck*;

E_0 - енергията на единичен осцилатор;

E_d - дисперсионна енергия, която е мярка за средната интензивност на междуприеходите.

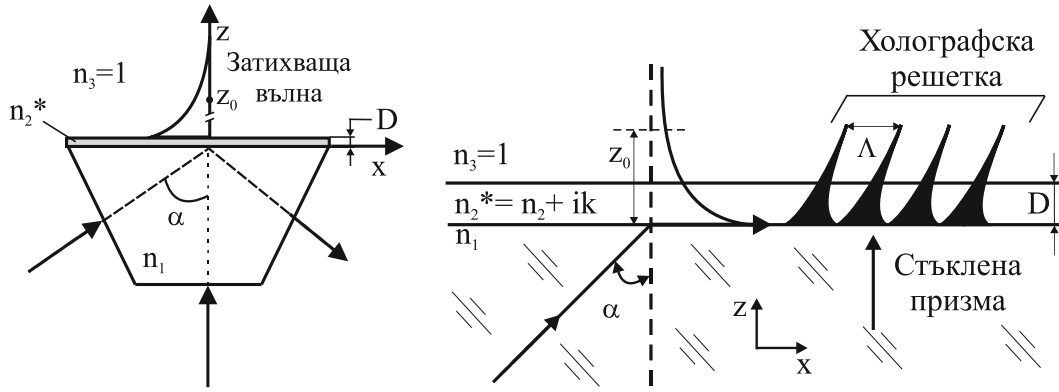
2. 2. Холографски запис

2. 2. 1. Холографски запис със затихващи вълни в наноразмерни слоеве

Оптичестката холография представлява метод за цялостна регистрация на светлинното поле. Закодираната информация за фазата и амплитудата на отразената от обекта светлинна вълна се съхранява в регистриращата фоточувствителна среда под формата на интерференчна картина, получена от суперпозицията на обектната и опорната вълна. След това холограмата се осветява с копие на опорната вълна, при което вследствие на дифракция на светлината се възстановява пълната оптична информация.

През 1968 г. *Nassenstein* [89] демонстрира схема на холографски запис със затихващи вълни, създадени при пълно вътрешно отражение на светлината (**Фигура 10**).

Интересна особеност на този тип холограма, е че интерференчната картина се съхранява в близост до повърхността на записващата среда. По тази причина дебелината на холограмата може да бъде много малка.



Фигура 10. Схема на запис на холографска решетка в тънка регистрираща среда (схема на Nassenstein)

В настоящата дисертация използваме холографски запис със затихваща вълна, създадена при пълно вътрешно отражение на плоска вълна от стъклена призма и въздух. И двете интерфериращи вълни при холографския запис са s поляризиращи – перпендикулярно на равнината на падане. Показателят на пречупване на призмата N определя критичния ъгъл на пълно вътрешно отражение съгласно формулата:

$$\alpha_{CR} = \arcsin \left[\frac{n_3}{N} \right], \quad (53)$$

Ако a_0 е амплитудата на вълната, разпространяваща се във въздуха, то амплитудата на затихващата вълна a_s се определя от формулата [48]:

$$a_0(z) = \frac{2a_0 N \cos \alpha_{CR}}{(N^2 - 1)^{\frac{1}{2}}} \exp \left(-\frac{z}{z_0} \right). \quad (54)$$

z_0 е характеристикната дължина на пълно вътрешно отразената вълна, или дълбочината, при която амплитудата на вълната е e -пъти по-малка от тази на границата $z = 0$. Понякога тя се нарича още дълбочина на проникване, но това е валидно само в случай на s поляризирана вълна близо до критичния ъгъл на пълно вътрешно отражение. Дълбочината на проникване z_0 на затихващото електромагнитно поле се получава съгласно формулата:

$$z_0 = \frac{\lambda_0}{2\pi (N^2 \sin^2 \alpha - 1)^{\frac{1}{2}}}, \quad (55)$$

където:

λ_0 - дължината на вълната, при която се осъществява холографския запис;

α - ъгъл на падане.

Фоторегистриращата среда се поставя върху отражателната страна на призмата. От съществено значение в нашия случай е, че критичната стойност на ъгъла не се променя в случай, когато дебелината на филма d е по-малка от дълбочината на проникване на затихващата вълна. *Harrick* [90] използва този ефект при спектроскопията на тънки филми с пълно вътрешно отражение на светлината. Това позволява средата за запис да има по-голям показател на пречупване от този на призмата N .

Обектната вълна с начална амплитуда a_{p_0} се описва от израза [48]:

$$u_p(z) = a_{p_0} \exp\left(\frac{2j\pi z}{\lambda_1}\right) \quad (56)$$

Интерференцията на двете вълни $I_{12}(x, z)$ може да бъде записана като:

$$I_{12}(x, z) = |u_p|^2 + |u_s|^2 + 2|u_p||u_s| \cos\left[\frac{2\pi(x \sin \alpha - z)}{\lambda_1}\right] \quad (57)$$

или

$$I_{12}(x, y) = I_p + I_s + 2\sqrt{I_p I_s} \cos\left[\frac{2\pi(x \sin \alpha - z)}{\lambda_1}\right] \quad (58)$$

Интерференчната картина се записва във фоточувствителната среда, имаща комплексен показател на пречупване $n_2^* = n_2(1 + ik_2)$, коефициент на абсорбция $k = \frac{4\pi\kappa_2}{\lambda_2}$ и дебелина d .

Съгласно *Harrick* [90] бихме могли да въведем т. нар. ефективна дебелина d_e за описание на оптичното поле $I_{12}(x, z)$, взаимодействащо с втората среда.

$$d_e = \frac{4Nn_2 \cos \alpha}{(N^2 - 1)} = qd \quad (59)$$

Условията за това са следните:

$$\alpha d \ll 1 \text{ (слабо поглъщаща среда)} \quad \text{и} \quad d \ll z_0 \text{ (много тънък филм)} \quad (60)$$

За интензитетите на двете светлини I_p и I_s имаме:

$$I_p = I_{p_0}(1 - kd) \quad \text{и} \quad I_s = I_{s_0}(1 - kd_e) \quad (61)$$

Условието за тънък филм $d \ll z_0$ в случай на ъгъл на падане $\alpha = \frac{\pi}{2}$ (съответстващо на минимална характеристична дълбочина z_0) е:

$$\frac{2\pi d}{\lambda_1} \ll \frac{N}{(N^2 - 1)^{\frac{1}{2}}}. \quad (62)$$

Пространствената честота на записаната холографска решетка f се определя от отношението:

$$f = \frac{1}{\Lambda}, \quad (63)$$

където $\Lambda = \frac{\lambda_0}{N \sin \alpha}$ е стъпката на решетката.

Минималната $f_{\min}$ и максималната $f_{\max}$ стойност на пространствената честота се определят от изразите:

$$f_{\min} = \frac{1}{\lambda_0} + N \frac{\sin \alpha_{\min}}{\lambda_0} \quad (64)$$

$$f_{\max} = \frac{1}{\lambda_0} + N \frac{\sin \alpha_{\max}}{\lambda_0} \quad (65)$$

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

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

Коронният разряд представлява самостоятелна характерна форма на газов разряд, възникващ в силно нееднородни полета. Основна особеност на този разряд е, че йонизиращите процеси възникват в тясна област около електрода с малък радиус на кривината (т. нар. корониращ електрод). Тази област (зона) се характеризира с значително по-високи стойности на интензитета на полето в сравнение със средната стойност на интензитета в цялата въздушна междина.

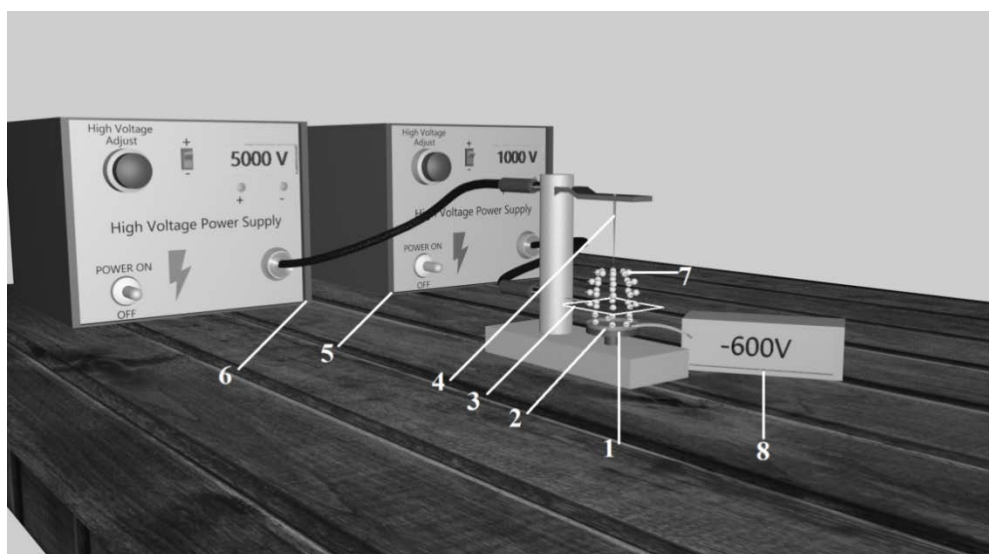
Коронният разряд възниква при сравнително високи налягания (от порядъка на атмосферното) в силно нееднородни електрически полета. Такъв тип полета се формират около електрод с малък радиус (игла или тънък проводник). Когато интензитетът на

полето достигне граничната стойност на пробив на въздуха (около 30 kV/cm), въздухът се йонизира и около електрода се появява светене (сияние), имащо формата на корона.

Коронният разряд има редица комерсиални и индустриални приложения:

- Производство на озон;
- Премахване на нежелани заряди по повърхността на летателни апарати;
- Фотокопиране;
- Йонизатори на въздуха;
- Обработка на повърхността на различни материали;

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.

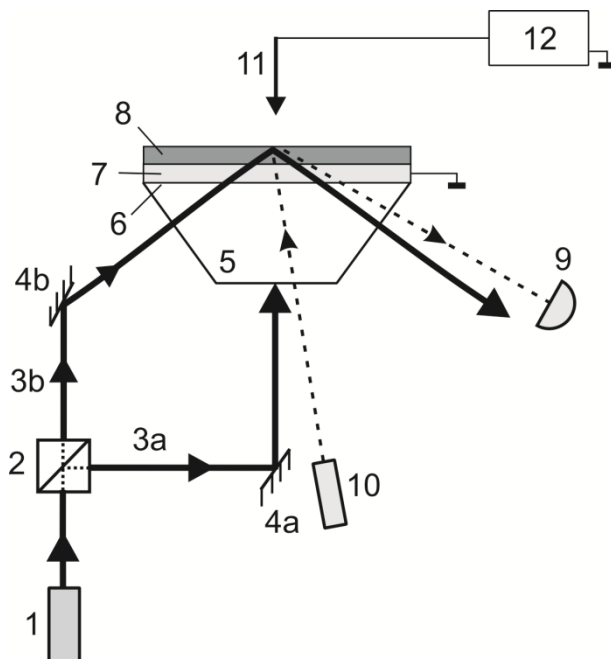
Триелектродната система се състои от плосък заземен електрод (1), корониращ електрод (игла) (4) и разположена между тях метална решетка (3), наречена управляващ електрод. Образецът (2) се разполага върху плоския електрод. На корониращия електрод се подава положително или отрицателно напрежение с големина 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 стайни 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 заземен 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 отрицателни заредени топчета. Тези йони се захващат за повърхността на образца и го зареждат отрицателно. Повърхностният потенциал на образца се измерва с отделна система (по метода на вибриращия електрод с компенсация), но тук резултатът е показан на дисплея на волтметър (8). Когато потенциалът на образца се изравни с този на решетката (1 000 V), се прекратява прехвърлянето на заряди към образца. Така подаденото напрежение ограничава повърхностния потенциал, до който може да се зареди образец.

Системата може да се използва и като двуелектродна. За целта се отстранява металната решетка и тогава повърхностният 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. Универсална установка за холографски запис в присъствието на електрично поле.

Разширеният лазерен лъч (1), посредством делителят (2), се разделя на два лъча (3a) и (3b). По продължението на двата лъча са разположени две 100 % огледала (4a) и (4b). 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 (3b) 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 показателите на пречупване на въздуха и холографската регистрираща среда.

Вторият от лъчите (3a) 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 (форсирано разсейване на Rayleigh)

Диференциалните уравнения на *Fick* са теоретичната основа, описваща процесите на пренос на вещество при процеса дифузия. Особен интерес за холографския запис в течни и твърди регистриращи среди представлява втория закон на *Fick*, който описва преразпределението на дифундиращото вещество като функция на времето и пространството. В едномерния случай на един дифундиращ елемент, когато коефициентът на дифузия D не зависи от концентрацията на веществото, вторият закон на *Fick* има следния вид:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (66)$$

при начално условие:

$$C(x,0) = C_0 \quad (67)$$

Класическият метод за решаване на частното диференциално уравнение (66) е разделяне на променливите във вид на функции - $X(x)$ зависи само от координатата x и $T(t)$ зависи само от времето t .

$$C(x,t) = X(x)T(t) \quad (68)$$

След заместване на (68) в уравнение (66) и разделяне на независимите променливи (x,t) получаваме:

$$\frac{1}{D} \frac{1}{T(t)} \frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} \quad (69)$$

Лявата и дясната част на двете уравнения в (69) са напълно независими, което може да има място само в случай, когато уравненията в (69) са равни на обща константа ψ , която от най-общи физически съображения трябва да е отрицателна, тъй като в противен случай решението на зависещата от времето част на решението - $T(t)$ би нараствало експоненциално с времето, което е лишено от физически смисъл. Така уравнението (69) се разпада на две независими диференциални уравнения:

$$\frac{dT(t)}{T(t)} = -\psi^2 D dt \quad (70)$$

$$\frac{d^2 X(x)}{dx^2} = -\psi^2 X(x) \quad (71)$$

Решенията на уравненията (70) и (71) са съответно:

$$T(t) = m \exp(-\psi^2 D t) \quad (72)$$

$$X(x) = p \cos(\psi x) + q \sin(\psi x) \quad (73)$$

Константите m , p и q могат да зависят от ψ , т. е. $m = m(\psi)$, $p = p(\psi)$ и $q = q(\psi)$.

Общото решение на уравнение (66), представляващо втория закон на *Fick* е сума от частните решения (72) и (73):

$$\begin{aligned} C(x, t) &= m \exp(-\psi^2 D t) [p \cos(\psi x) + q \sin(\psi x)] = \\ &= \exp(-\psi^2 D t) [a(\psi) \cos(\psi x) + b(\psi) \sin(\psi x)] \end{aligned} \quad (74)$$

където:

$$a(\psi) = m(\psi) p(\psi) \quad (75)$$

$$b(\psi) = m(\psi) q(\psi) \quad (76)$$

Тъй като (66) е линейно уравнение, общото решение може да се представи като линейна комбинация от линейно независимите частни решения (74):

$$C(x, t) = \sum_{i=0}^{\infty} \exp(-\psi_i^2 D t) [a(\psi_i) \cos(\psi_i x) + b(\psi_i) \sin(\psi_i x)] \quad (77)$$

В случай на неограничено тяло параметъра ψ е произволен, естествено е да заменим сумата от отделните стойности на ψ с интеграл, взет по параметъра ψ в граници от $-\infty$ до $+\infty$.

$$C(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\psi^2 D t) [a(\psi) \cos(\psi x) + b(\psi) \sin(\psi x)] d\psi \quad (78)$$

За да определим функциите $a(\psi)$ и $b(\psi)$ използваме началното условие (67) т. е. при $t = 0$

$$C(x, 0) = f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} [a(\psi) \cos(\psi x) + b(\psi) \sin(\psi x)] d\psi \quad (79)$$

а също и интегралната теорема на *Fourier* за функцията $f(x) = C(x, 0)$

$$\begin{aligned}
C(x, 0) \equiv C_0 &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} C(\xi, 0) \cos(\psi(\xi - x)) d\xi \right] d\psi = \\
&= \int_{\psi=-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{1}{2\pi} \int_{\xi=-\infty}^{+\infty} C(\xi, 0) \cos(\psi\xi) d\xi \right\} \cos(\psi\xi) d\psi + \\
&+ \int_{\psi=-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{1}{2\pi} \int_{\xi=-\infty}^{+\infty} C(\xi, 0) \sin(\psi\xi) d\xi \right\} \sin(\psi\xi) d\psi
\end{aligned} \tag{80}$$

Сравнявайки (80) и (79) имаме:

$$a(\psi) = \frac{1}{2\pi} \int_{\xi=-\infty}^{+\infty} C(\xi, 0) \cos(\psi\xi) d\xi \tag{81}$$

$$b(\psi) = \frac{1}{2\pi} \int_{\xi=-\infty}^{+\infty} C(\xi, 0) \sin(\psi\xi) d\xi \tag{82}$$

Замествайки (81) и (82) в уравнение (78) и получаваме:

$$\begin{aligned}
C(x, t) &= \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{\psi=-\infty}^{+\infty} \exp(-\psi^2 Dt) \left\{ \int_{\xi=-\infty}^{+\infty} C(\xi, 0) [\cos(\psi\xi) \cos(\psi x) + \sin(\psi\xi) \sin(\psi x)] d\xi \right\} d\psi
\end{aligned} \tag{83}$$

Разменяме реда на интегриране в (83):

$$C(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{\xi=-\infty}^{+\infty} C(\xi, 0) \left[\int_{\psi=-\infty}^{+\infty} \exp(-\psi^2 Dt) \cos(\psi(\xi - x)) d\psi \right] d\xi \tag{84}$$

Интегралът в скобите на уравнение (84) е:

$$\int_{\psi=-\infty}^{+\infty} \exp(-\psi^2 Dt) \cos(\psi(\xi - x)) d\psi = \sqrt{\frac{\pi}{Dt}} \exp\left[-\frac{(\xi - x)^2}{4Dt}\right] \tag{85}$$

Така окончателно имаме:

$$C(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} C(\xi, 0) \exp\left[-\frac{(\xi - x)^2}{4Dt}\right] d\xi \tag{86}$$

Формула (86) представлява общото решение на уравнението за дифузия за неограничено изотропно тяло. Използвайки началното условие (67) за тяло с ограничена дебелина в област $(-h, +h)$, където концентрацията е $C(x, t) = C_0 = \text{const}$ имаме:

$$\begin{aligned}
C(x,t) &= \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} C_0 \exp\left[-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}\right] d\xi = \\
&= \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-h}^{+h} \exp\left[-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}\right] d\xi
\end{aligned} \tag{87}$$

Разглеждаме интегралът:

$$I = \int_{-h}^{+h} \exp\left[-\frac{(\xi-x)^2}{4Dt}\right] d\xi \tag{88}$$

Полагаме:

$$\frac{(\xi-x)}{2\sqrt{Dt}} = z \tag{89}$$

От тук границите на интегралът (88) стават съответно:

$$\xi = -h \Rightarrow -\frac{(h+x)}{2\sqrt{Dt}} \tag{90}$$

$$\xi = +h \Rightarrow \frac{(h-x)}{2\sqrt{Dt}} \tag{91}$$

$$\frac{1}{2\sqrt{Dt}} d\xi = dz \Rightarrow d\xi = 2\sqrt{Dt} dz \tag{92}$$

Интегралът I (88) приема вида:

$$I = 2\sqrt{Dt} \int_{-\frac{(h-x)}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{(h-x)}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-z^2) dz \tag{93}$$

Използваме, че:

$$\operatorname{erf}(z) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-z^2) dz \Rightarrow \int_0^y \exp(-z^2) dz = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(y) \tag{94}$$

Така:

$$\begin{aligned}
I &= 2\sqrt{Dt} \left[\int_0^{\frac{(h-x)}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-z^2) dz - \int_0^{\frac{(h+x)}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-z^2) dz \right] = \\
&= \sqrt{Dt}\pi \left[\operatorname{erf}\left(\frac{(h-x)}{2\sqrt{Dt}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{(h+x)}{2\sqrt{Dt}}\right) \right]
\end{aligned} \tag{95}$$

Заместваме (95) в (94) и получаваме:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{(h-x)}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{(h+x)}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (96)$$

И в двата случая решенията имат идентичен израз:

$$C(x, t) = C(x, 0) \exp \left(-\frac{\pi^2}{h^2} Dt \right) \sin \frac{\pi}{h} x, \quad (97)$$

които със своята тригонометрична част кореспондират както с решението на вълновото уравнение, така и с уравнението за свързаните вълни, дифракционната ефективност на тънки и дебели холографски решетки. При постановка $h = \frac{1}{2} \Lambda$, където Λ е стъпката на холографската решетка определена от:

$$\Lambda = \frac{\lambda_0}{2 \sin \varphi} \quad (98)$$

и вълнов вектор на решетката:

$$|\vec{K}| = \frac{2\pi}{\Lambda} = K \quad (99)$$

където:

λ_0 - дължина на вълната при записа;

φ - половината от ъгъла, сключван между двата интерфериращи лъча.

Тогава:

$$C(x, t) = C(x, 0) \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \sin Kx \quad \left(-\frac{l}{2} < x < \frac{l}{2} \right) \quad (100)$$

Времевата константа τ е свързана с дифузионната константа D и вектора на дифракционната решетка K чрез изрази:

$$\tau = \frac{1}{DK^2} \quad (101)$$

Този израз е използван през 1978 г. в първите изследвания за използването на холографската техника при пренос на маса в различни среди [91]. Тя е позната с няколко наименования: холографска релаксационна спектроскопия, холографска решетъчна техника и форсирано разсейване на *Rayleigh*. Основа на метода е създаване на пространствено периодично моделиране на показателя на пречупване (за фазов холографски запис). При комплексен показател на пречупване (в общия случай):

$$n^* = n(1 + i\kappa). \quad (102)$$

Модулацията се записва във вида:

$$n^*(x) = n_0 + n_1 \cos Kx \quad (103)$$

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1 \cos Kx. \quad (104)$$

Съгласно [92], в най-общия случай на холографски запис от смесен – фазово-амплитуден вид, дифракционната ефективност се описва с уравнението:

$$\eta = \left[\sin^2 \frac{\pi n_1 d}{\lambda \cos \theta_0} + \sinh^2 \frac{2\pi \kappa_1 d}{2\lambda \cos \theta_0} \right] \exp \left(-\frac{4\pi \kappa_0 d}{\lambda \sin \theta} \right), \quad (105)$$

където:

θ_0 - ъгъл на *Bragg* съответстващ на максималната ефективност при възстановяване на холографския запис;

λ - дължина на вълната.

В случай на малки стойности на дифракционната ефективност ($\eta \propto 10\% - 20\%$) и $\kappa \ll 1$ имаме следния вид на дифракционната ефективност [92]:

$$\eta = \left(\frac{\pi d}{\lambda \cos \theta_0} \right) \left[n_1^2 + (2\kappa_1^2) \right] \quad (106)$$

По-нататък ще разгледаме по-подробно случай на фазов холографски запис, без да ограничаваме общността на физическата природа на холографски запис на дифракционна решетка. Независимо от физическата или химическата природа на фотоиндуцираните промени в регистриращата среда. Връзката между макроскопичната характеристика на регистриращата среда, каквато се явява показателят на пречупване n и електронните свойства на молекулярно ниво се описва с формулата на *Lorentz-Lorenz*.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum_i c_i R_i = \frac{4\pi}{3} \sum_i c_i \alpha_i = \sum_i \frac{R_i N_i}{m} \rho \quad (107)$$

където:

c_i - концентрацията на фотоиндуцираните молекули, които променят поляризуемостта си;

R_i - молекулярната рефракция;

α_i - поляризуемост на участващите във фотопроцеса молекули;

ρ - плътност;

N_i - брой на участващите фоточувствителни центрове;

m - маса на регистриращата среда.

Общо за двата случая на холографски запис (тънка и дебела решетка) е, че дифракционната ефективност зависи от квадрата на модулацията на показателя на пречупване Δn

След диференциране на уравнение (107) получаваме:

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n^2} \left[\left(\frac{\Delta \alpha}{\alpha} \right) + \left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right) - \left(\frac{\Delta M}{M} \right) \right] \quad (108)$$

Следователно, 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. Това, от най-общи физически съображения е свързано с дифузия на незаредени (свързани с ρ) и заредени (свързани с α) части на регистриращата среда и тяхното пространствено подреждане в периодична структура със стъпка Λ .

В този случай, промяната (модулацията) на показателя на пречупване Δn е функция на промяната на плътността ($\Delta \rho$) и молекулярната поляризуемост ($\Delta \alpha$). Ако се възползваме от проведения анализ за два взаимно свързани фотоиндуцирани процеса за временната зависимост на дифракционната ефективност, пропорционална на интензитетите на интерфиращите лъчи, 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 :

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

От знака и величината на коефициентите A и B експериментално обикновено се реализиран следните два случая:

1. Равномерно експоненциално намаляване на дифракционната ефективност, когато коефициентите A и B са с еднакъв (положителен) знак, аналогичен случай се реализира в случай $A \gg B$ и $B \gg A$. Дифракционните ефективности се описват със следната зависимост:

$$\eta \propto A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + B + \gamma, \quad (111)$$

където B е кохерентен фон, а γ е некохерентен фон.

2. Случай на бърз запис $\rightarrow$ експоненциален спад $\rightarrow$ нарастване $\rightarrow$ експоненциален спад.

Втория случай е често наблюдаван при наличие на два взаимно конкуриращи се фотоиндуцирани процеса, характеризиращи се с два отделни дифузионни коефициента.

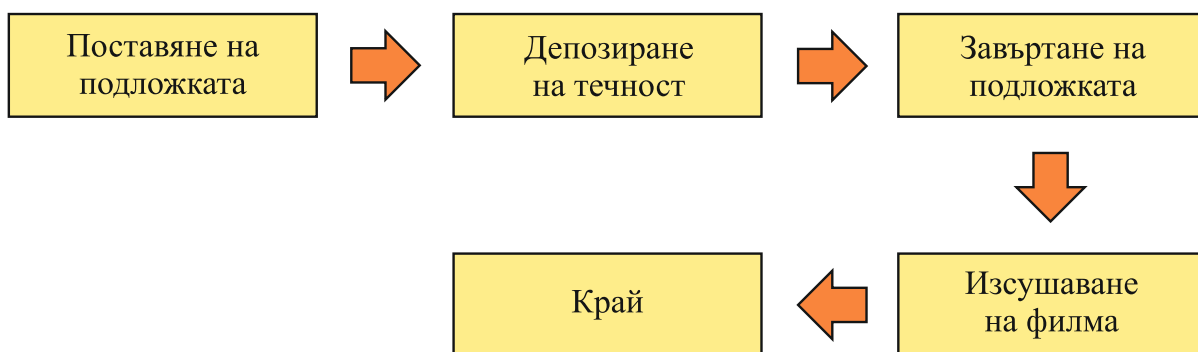
2. 3. Описание на “*spin coating*” процеса

Методът “*spin coating*” се използва от няколко десетилетия за получаване на тънки филми. Обикновено процесът започва с депозиране на малко количество разтвор (течност) в центъра на подложка, след това подложката се завърта с висока скорост (обикновено около $3\,000\text{ min}^{-1}$). Центробежното ускорение разстила течността по повърхността на подложката като оставя тънък филм, а излишъкът от течност бива изхвърлян встрани. Крайната дебелина на получения филм ще зависи от свойствата на използвания разтвор (вискозитет, скорост на изсъхване, количество разтворено твърдо вещество, повърхностно напрежение в други), както и от избраните параметри на “*spin coating*” процеса. Факторите, като подходяща скорост на въртене, време на въртене, скорост на изпарение на разтворителя, оказват влияние върху свойствата на отложения филм.

Един от най-важните фактори при “*spin coating*” процеса е повторемостта на получените покрития. Едва доловими промени в параметрите могат да доведат до драстични промени в получените филми. По-долу са описани някои от ефектите водещи до промени в параметрите на процеса.

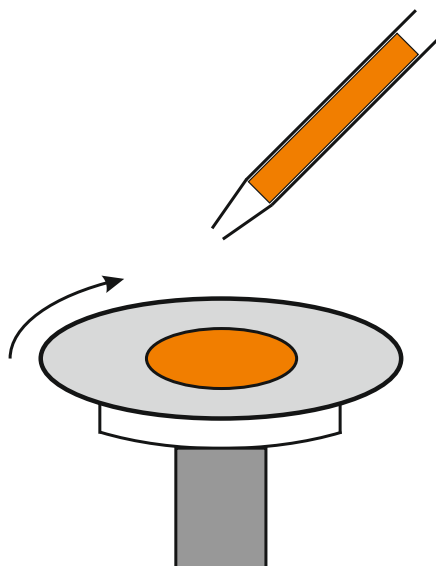
Типичният “*spin coating*” процес обикновено се състои от няколко отделни етапа (**Фигура 13**), които включват поставяне на подложката, депозиране на течност върху нея, завъртане на центрофугата с висока скорост, изтъняване на флуида и изсушаване

на получения филм. Съществуват два основни метода за получаване на тънки филми чрез “*spin coating*” – **статично отлагане** и **динамично отлагане**.



Фигура 13. Етапи при “*spin coating*” процеса

Статичното отлагане представлява просто депозиране на малко количество течност (капка) приблизително в средата на подложката (**Фигура 14**), преди тя да се завърти. Количеството течност обикновено е в границите от 1 cm^3 до 10 cm^3 в зависимост от вискозитета на използвания разтвор и големината на подложката, която трябва да бъде покрита. Използването на течности с по-големи вискозитети и подложки с големи размери изисква депозирането на по-голямо количество течност, за да осигури пълното покриване на повърхността на подложката.



Фигура 14. Депозиране на течност при “*spin coating*” със статично отлагане.

Динамичното отлагане представлява пулвализиране на разтвор върху подложката, докато тя се върти с ниска скорост. Обикновено се използва скорост около 500 оборота в минута по време на този етап от процеса. Този метод на нанасяне се използва, за да се намалят загубите от изхвърлена течност за материали, при които не е необходимо нанасяне на голямо количество за омокряне на цялата повърхност на образеца. Методът също така е подходящ и при използването на течности и подложки с лоши омокрящи възможности. След нанасянето на достатъчно количество течност е възможно използването на по-високи скорости на въртене в зависимост от желаната дебелина на филма обикновено между 1 500 и 6 000 оборота в минута в зависимост от свойствата на използваните течност и подложка. Времетраенето на този етап е от няколко секунди до няколко минути. Комбинацията от скоростта на въртене и времето са основните фактори, определящи дебелината на получените филми. Като цяло при по-високите скорости и по-продължителното време на въртене се получават най-тънките филми.

Последният етап от *“spin coating”* процеса е изсушаването на получените филми, което в повечето случаи води до допълнително изтъняване на филмите. Тази стъпка е важна, както за тънки, така и за дебели филми, тъй като по този начин допълнително се повишава физическата стабилност на филмите преди употребата им. Пренебрегването на този етап може значително да влоши качествата на филма, като например получаване на неравности по него и дори разрушаване. За подпомагане на процеса на сушене е възможно увеличаване на оборотите на въртене с около 25 % без това да доведе до съществена промяна на дебелината на получените филми. При по-сложните видове покрития е възможно етапите на *“spin coating”* процеса да достигнат до 10, но в повечето случаи основните три етапа (депозирание на разтвор, въртене на подложката и изсушаване) са напълно достатъчни за получаване на равномерни покрития.

Обикновено процесът *“spin coating”* се усложнява от много големия брой променливи, които определят качеството на филма – скоростта на въртене на подложката, скоростта на изсушаване на получения филм, ускорение на подложката, обем на накапаната течност, влажност, температура, движение на околния въздух и т. н., част от тези параметри могат да се пренебрегнат, а влиянието на други да се компенсира.

Създадени са теоретични модели, които представят дебелината на получените филми по метода *“spin coating”* като функция на няколко физически параметъра: вискозитет на разтвора, плътност, скорост и време на въртене на подложката:

$$d = \frac{d_0}{\left[1 + 4 \frac{\rho \omega^2}{3\eta} d_0^2 t\right]^{\frac{1}{2}}}, \quad (112)$$

където:

d_0 е началната дебелина на депозираната течност;

ρ - плътност на разтвора;

ω - ъглова скорост;

η - вискозитет на разтвора;

t - време на въртене.

В [93, 94] е предложена емпирична формула, която представя дебелината полученя филм, като степенна функция на ъгловата скорост и тегловната концентрация на разтвора:

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

където:

A е константа зависеща от свойствата на материала;

ω - ъглова скорост;

c - тегловна концентрация;

α и β - степенни показатели

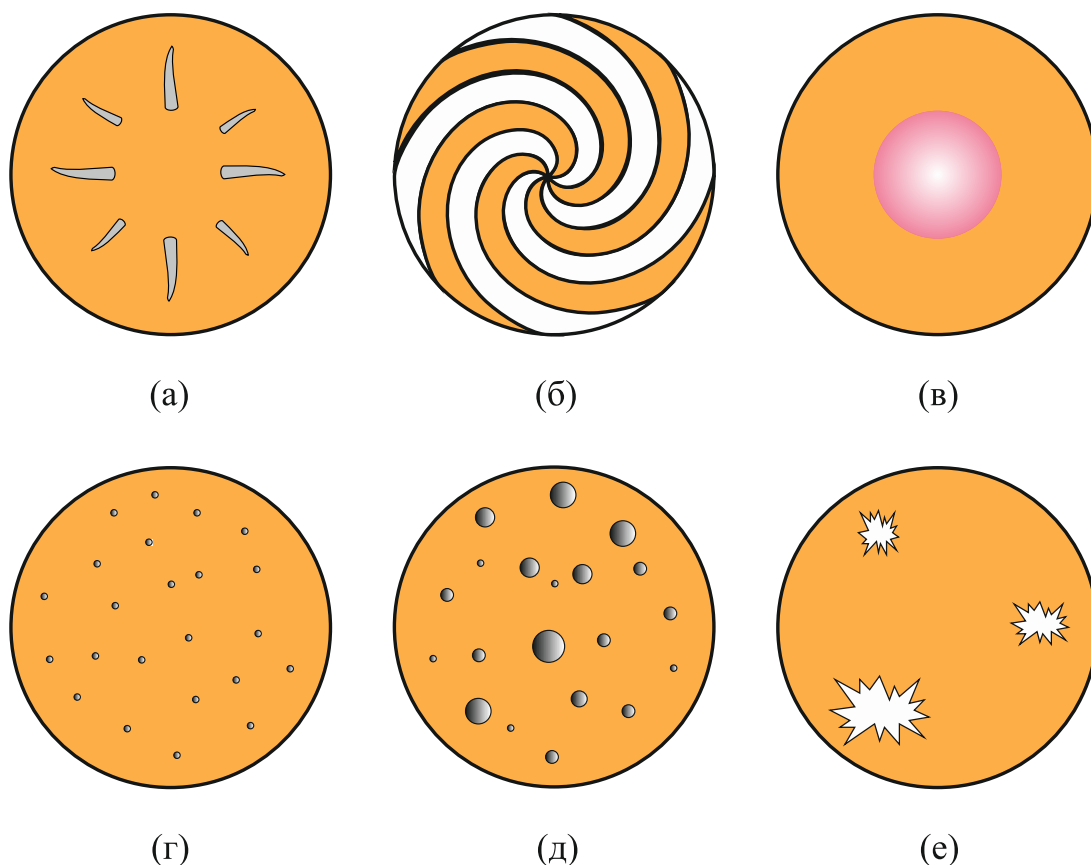
Тази формула не отчита времето на въртене на подложката и вискозитета на разтвора, но може да се счита че те участват в неявен вид, като указват влияние в степенните показатели на скоростта и концентрацията.

Скоростта на въртене на подложката (обороти за минута) определя големината на радиалната (центробежна) сила, която причинява разстилането на течността, а също така и скоростта и характеристикната турбуленция на въздуха над подложката. Трябва да се отбележи, че скоростта на въртене определя и крайната дебелина на получените филми. Относително незначителни промени в скоростта на въртене с около ± 50 грт водят до промяна в дебелината на филма с около 10%. Дебелината на слоя до голяма степен е баланс между двата процеса – разстилане на течността от центъра до периферията на подложката под действие на приложената центробежна сила по време на въртенето и скоростта на сушене на филма. Трябва да се има предвид, че и двата процеса се влияят от вискозитета на използваната течност. По време на разстилането на течността, част от нея се изпарява, а това води до увеличаване на вискозитета, което пък

затруднява разстилането ѝ в крайните участъци на подложката. В този случай дебелината на филма не намалява значително с увеличаване на времето на въртене. Прецизните апарати позволяват регулирането на оборотите с точност ± 5 rpm, а най-прецизните с точност ± 1 rpm.

Скоростта на изсушаването на получения филм се определя от свойствата на използваната течност (или на вида на използвания разтворител), а също така и от въздуха около подложката. Известно е, че влажността и температурата на околния въздух оказват влияние върху свойствата на получените покрития. Необходимо е турболентността на околния въздух да се сведе до минимум или поне да се поддържа постоянна по време на процеса. В краищата на подложката флуида изсъхва по-бързо, което може да доведе до радиални нееднородности в дебелината на слоя. По-бавната скорост на сушене осигурява по-високо качество на получения филм върху подложката.

Трябва да се отбележи, че при неправилно подбрани комбинации от параметри се получават различни дефекти по филмите (**Фигура 15**).



Фигура 15. Често срещани дефекти по получените слоеве по метода “spin coating”:

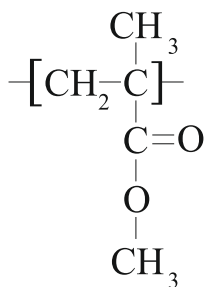
а) кометообразни следи; б) спирални завихряния; в) централен непокрит участък; г) точкови дефекти; д) въздушни мехурчета; е) разкъсвания по филма.

ГЛАВА III – АНАЛИЗ НА ДЕБЕЛИНАТА НА ФИЛМИ ОТ ПММА И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ЗАВИСИМОСТТА НА ПОКАЗАТЕЛЯ НА ПРЕЧУПВАНЕ 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 $M_w = 120\,000$. Структурната формула на полимера е показана на **Фигура 16**.



Фигура 16. Структурна формула на ПММА.

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 из-

сушени 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 Т 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 1 000 rpm до 10 000 rpm в продължение на 15 секунди. За осигуряване на пълното изпарение на използвания разтворител, получените филми са изсушени в продължение на 24 часа при стайни условия. Дебелините на получените филми са измерени с профилограф “*Talystep*” на фирмата “*Taylor Hobson*” UK с точност $\pm 0.005 \mu\text{m}$. Първоначално слой се отстранява частично, за да се осигури необходимата стъпка за измерването на дебелината.

3. 1. 3. Експериментални резултати

Представени са експерименталните резултати от проведените експериментални изследвания на дебелината на нанесените слоеве, при използването на различни концентрации на разтворите и на различни скорости на въртене на подложката.

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-дихлороетан, 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

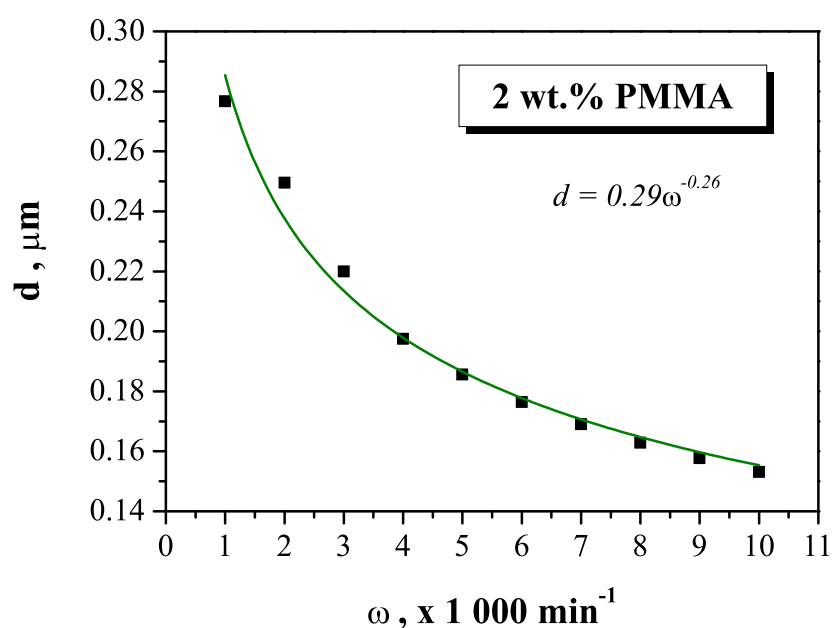
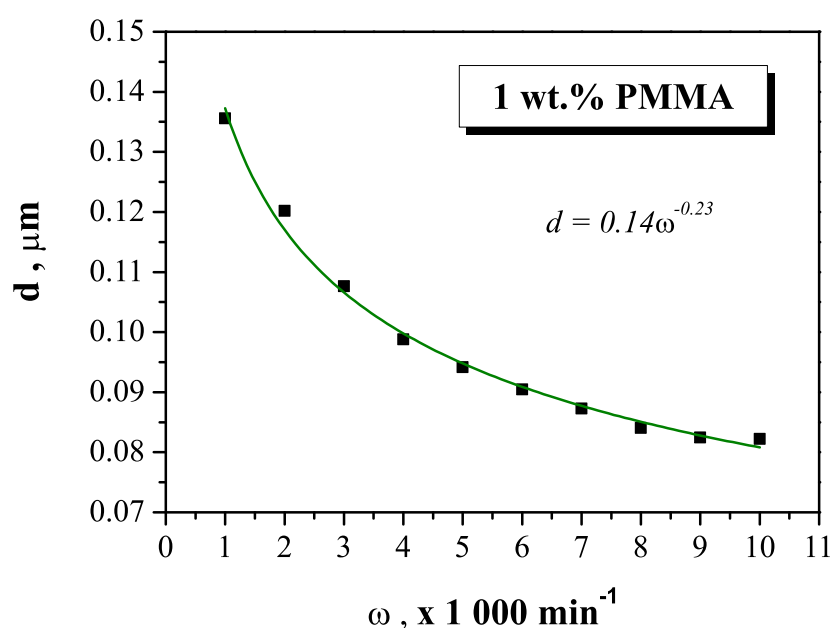
На **Фигура 17** са показани експерименталните резултати и апроксимираните криви. Очевидно е, че вида на апроксимираните криви е различен за по-малките и за по-големите концентрации на разтворите. Получени са коефициентите на детерминация, за съответните фитирания и те са по-големи от 0.98.

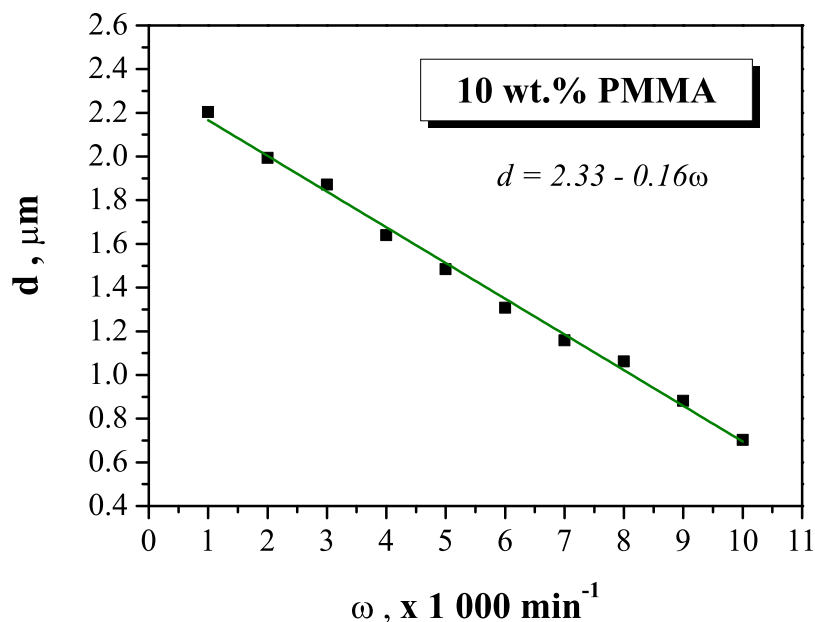
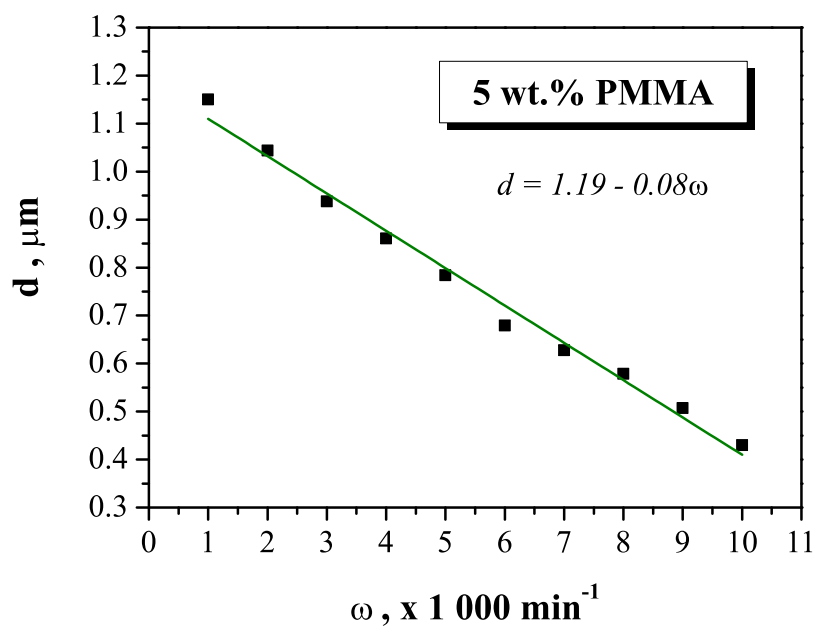
При по-малките концентрации 1 wt.% и 2 wt.% , експерименталните данни много добре се апроксимират с уравнение (113) $d = A\omega^\alpha$. Константите, получени при фитиране с тази функция, са показани на фигурите. Константата A се различава за двете концентрации, но параметърът α , определящ основно 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.

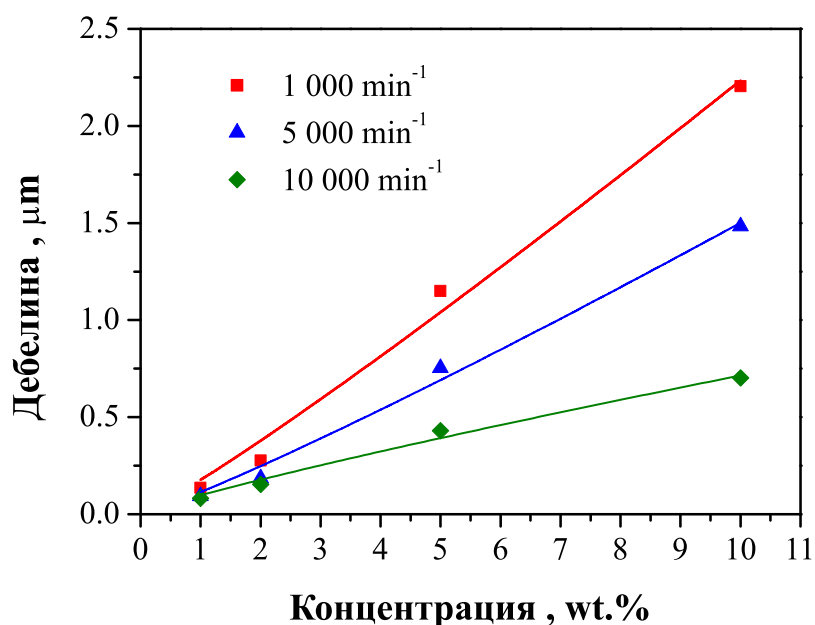
3. 1. 3. 2. Влияние на концентрацията на разтвора

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.% в 1,2-дихлороетан, които са нанасяни при различни обороти 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) $d = Bc^\beta$, което показва връзката между дебелината на получените филми и концентрацията на полимерния разтвор. В Таблица 5 са обобщени стойностите на коефициента β при фитирането на експери-

менталните 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:

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

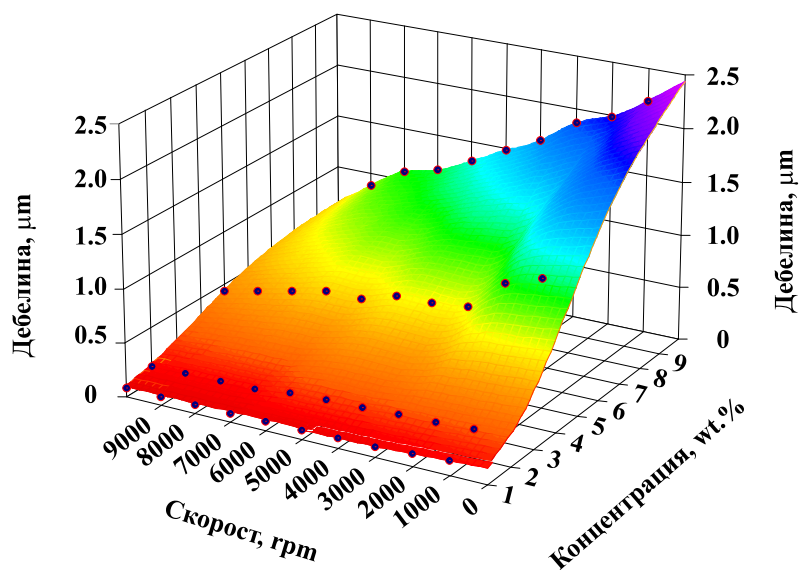
Константата C зависи от вида на използвания полимерен материал и от разтворителя. В нашия случай C е 0.92.

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 раз-

твора. 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 (M_w) 101 300 и 996 000, които са различни от нашата $M_w = 120\,000$, 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 нарастването 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 показателя на пречупване 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 Т 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 “*Mitotoyo America Corporation*” с точност $\pm 1 \mu\text{m}$.

3. 3. Изследване на показателя на пречупване

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

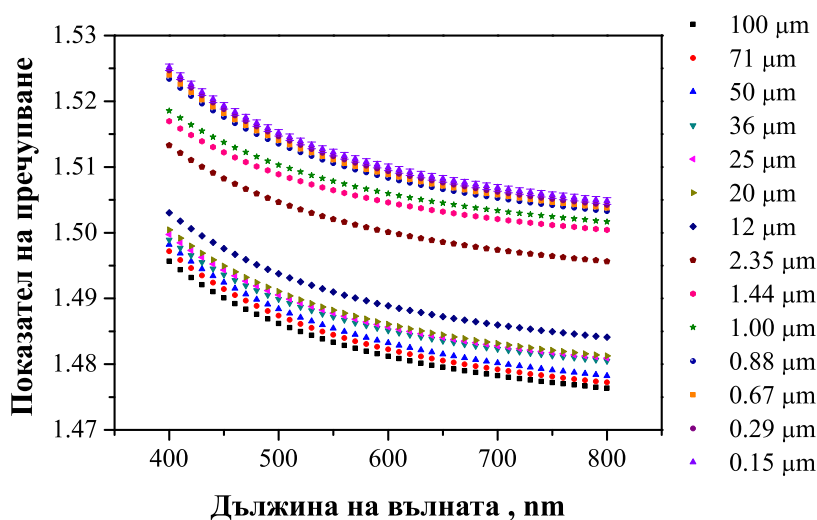
Експерименталната неопределеност при измерване на показателя на пречупване е по-малка от 5×10^{-4} . Построени са дисперсионните зависимости, които са получени чрез използване на едноосцилаторния модел на *Sellmeier* (подробно описан в Глава II). Изследвани са филми с 15 различни дебелини в границите от 100 μm до 150 nm.

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

Таблица 6. Показатели на пречупване на филми от ПММА с различни дебелини.

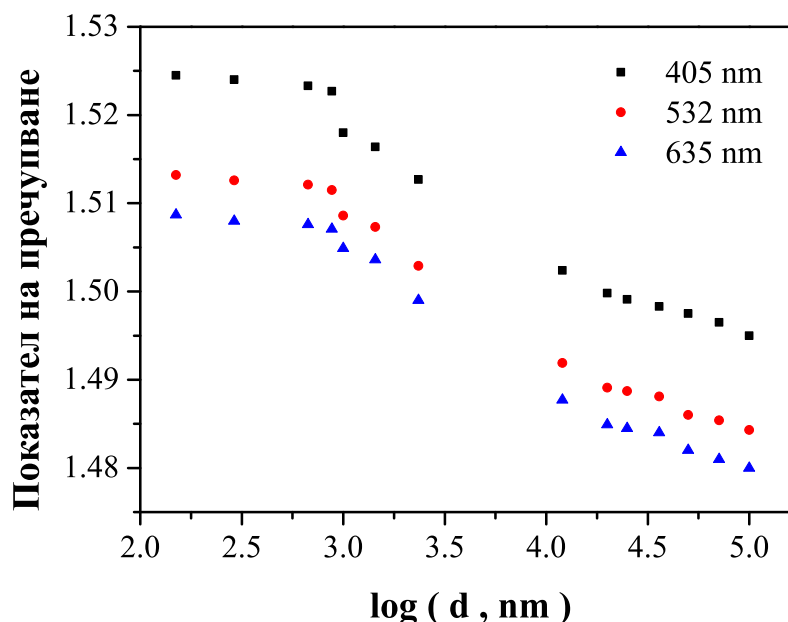
d , μm	Показател на пречупване		
	405 nm	532 nm	635 nm
100	1.4950	1.4843	1.4800
71	1.4965	1.4854	1.4810
50	1.4975	1.4860	1.4820
36	1.4983	1.4881	1.4840
25	1.4991	1.4887	1.4845
20	1.4998	1.4891	1.4849
12	1.5024	1.4919	1.4877
2.35	1.5127	1.5029	1.4990
1.44	1.5164	1.5073	1.5036
1.00	1.5180	1.5086	1.5049
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 дисперсионните зависимости на показателя на пречупване на филмите от ПММА с различна дебелина.



Фигура 20. Дисперсионни зависимости на показателя на пречупване на филми от ПММА с различни дебелини.

Представените експериментални резултати на **Фигура 20** показват, че дисперсионните зависимости имат един и същ характер, като се отместват към по-високите стойности на показателя на пречупване 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 показателя на пречупване от дебелината при трите дължини на лазерния микрорефрактометър, при които е измерен показателя на пречупване.

Резултатите показват, че показателят на пречупване 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 показателя на пречупване е значително, докато за тънките образци с дебелини под 1 μm показателят на пречупване намалява много слабо с увеличаване на дебелината. Така, чрез вариране на дебелината на филма, може да се получи образец с подходящ показател на пречупване за конкретното практическо приложение. Например показателят на пречупване 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 показателя на пречупване с нарастване на дебелината на филма подробно е подробно представено 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 поливинил алкохол (ПВА) с молекулна маса $M_w = 22\,000$ от фирмата “Fluka” са внедрени наночастици от титанов диоксид (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 (indium-tin-oxide) на фирмата “Merck”. Стъклените подложки са предварително старателно почистени и подслоени с 1 wt.% спиртен разтвор на поливинилпиролон. 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

Показателите на пречупване на наноккомпозитни филми от ПВА с включени наночастици TiO_2 са измерени чрез използване на двувълнов лазерен микрорефрактометър (представен в Глава II) при дължини на вълните 532 nm и 632.8 nm.

Построени са дисперсионните зависимости, които са получени чрез използване на едноосцилаторния модел на *Sellmeier* (описан подробно в Глава II). Изследвани са наноккомпозитни 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

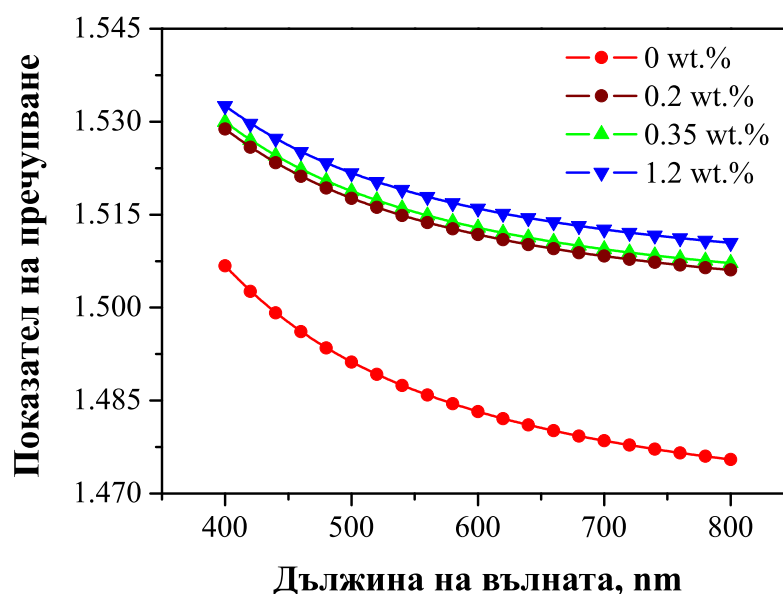
е средната стойност на показателите на пречупване и е определена средноквадратичната грешка на средния резултат при доверително ниво на сигурност 90%. Тя е по-малка от 5×10^{-4} .

Експерименталните резултати от средните стойности на показателите на пречупване за различните концентрации на наночастици TiO_2 при двете дължини на вълните са обобщени в **Таблица 7**.

Таблица 7. Средни стойности на показателите на пречупване на филми от ПВА с различна концентрация на наночастици TiO_2 ($\Delta n = \pm 5 \times 10^{-4}$).

Образци	$\lambda = 532 \text{ nm}$	$\lambda = 632.8 \text{ nm}$
0 wt.% TiO_2	1.4881	1.4814
0.2 wt.% TiO_2	1.5154	1.5105
0.35 wt.% TiO_2	1.5165	1.5116
0.5 wt.% TiO_2	1.5172	1.5123
0.75 wt.% TiO_2	1.5181	1.5132
1 wt.% TiO_2	1.5189	1.5140
1.2 wt.% TiO_2	1.5195	1.5147

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



Фигура 22. Дисперсионни зависимости 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 показателя на пречупване на получения нанокомпозит. В целия видим диапазон типът на дисперсионните криви остава непроменен, но с нарастване на концентрацията на наночастиците кривите се отместват към по-високите стойности на показателя на пречупване. Това поведение на дисперсионните криви показва хомогенно разпределение на наночастиците в обема на полимерната матрица. За малки концентрации на TiO_2 до 0.2 wt.% се наблюдава рязко увеличаване на показателя на пречупване в сравнение в този на полимерната матрица. Увеличаването на показателя на пречупване с добавянето на наночастици от TiO_2 е очаквано и се обяснява с по-високия показател на пречупване 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 нанокомпозитни 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 $M_w = 22\,000$, 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.%.

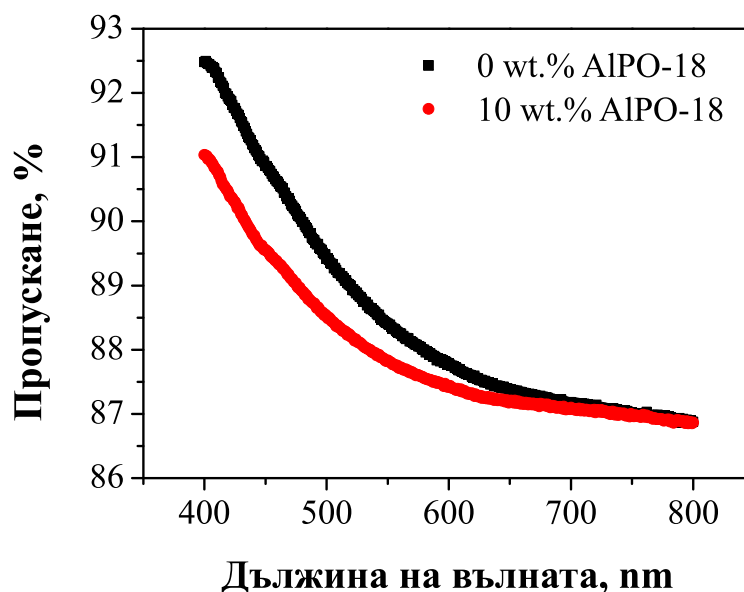
1.5 ml от добре диспергиран разтвор се накапва върху стъклена подложка с проводящо ITO покритие с размери 25 mm x 50 mm. По метода “*spin coating*” при ъглова скорост на въртене на подложката 3 000 оборота в минута се получава тънък нанокомпозитен филм върху подложката.

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

Спектърът на пропускане 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 нанокомпозитите 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. Спектър на пропускане на ПВА с включени нанокристали AlPO-18.

Експерименталните данни показват, че спектрите на пропускане 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

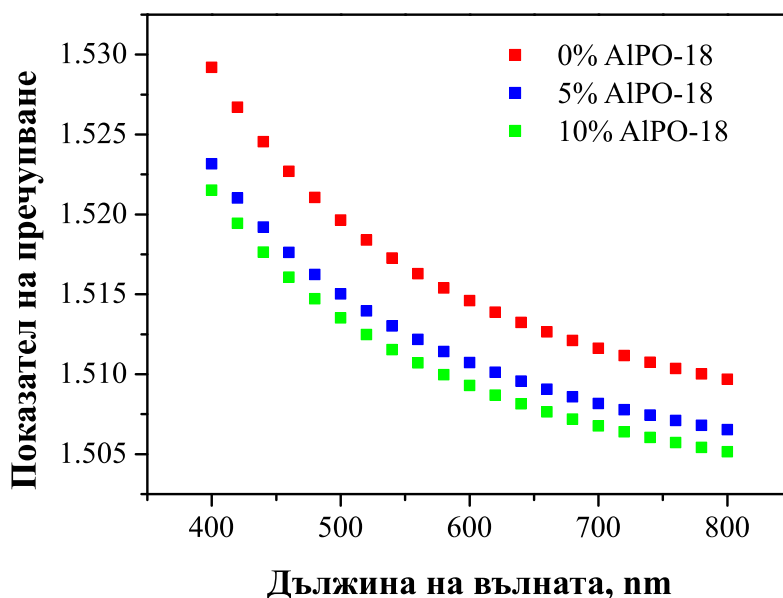
Показателите на пречупване на образци от ПВА с включени поръозни нанокристали от AlPO-18 са определи с тривълнов лазерен микрорефрактометър, при дължини на вълните 470 nm, 532 nm и 632.8 nm (подробно обяснен в Глава II). Изследвани са нанокомпозитни филми с четири различни концентрации на AlPO-18, съответно 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 показателите на пречупване и е определена средноквадратичната грешка на средния резултат при доверително ниво на сигурност 90%. Тя е по-малка от 5×10^{-4} .

Експерименталните данни от средните стойности на показателя на пречупване за различните концентрации на нанокристали AlPO-18 при трите дължини на вълните са обобщени в **Таблица 8**.

Таблица 8. Средни стойности на показателите на пречупване на филми от ПВА с различна концентрация на нанокристали AlPO-18 ($\Delta n = \pm 5 \times 10^{-4}$).

Образци	$\lambda = 470 \text{ nm}$	$\lambda = 532 \text{ nm}$	$\lambda = 632.8 \text{ nm}$
0 wt.% AlPO-18	1.5218	1.5177	1.5134
2.5 wt.% AlPO-18	1.5163	1.5128	1.5092
5 wt.% AlPO-18	1.5169	1.5134	1.5098
10 wt.% AlPO-18	1.5154	1.5119	1.5083

Средните стойности на показателите на пречупване са използвани за построяване на дисперсионните зависимости на образците, по едноосцилаторния модел на *Sellmeier* (описано подробно в Глава II). Дисперсионните криви на показателя на пречупване на нанокomпозитни филми от ПВА с различно съдържание на нанокристали AlPO-18 са показани на **Фигура 24**.



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

Представените експериментални данни **Фигура 24** и **Таблица 8** показват, че добавянето на нанокристали AlPO-18 към полимерна матрица от ПВА води до значително намаляване на ефективния показател на пречупване на нанокомпозитните филми с повече от 5×10^{-3} . При това в рамките на експерименталната неопределеност дисперсионните зависимости на показателите на пречупване за концентрации 2.5 wt.% и 5 wt.% съвпадат. Забележима промяна на показателя на пречупване 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 показателят на пречупване на нанокристалите AlPO-18, внедрени във фотополимерна матрица, и неговата стойност е 1.44 [96]. Тъй като показателят на пречупване на нанокристалите AlPO-18, е по-малък в сравнение с този на полимерната матрица от ПВА $n_D = 1.486$, намаляването на ефективния показател на пречупване на получените нанокомпозити е очаквано.

4. 2. 4. Влияние на електричното поле върху показателя на пречупване

Стойността на показателя на пречупване може да се променя и при прилагане на външно електрично поле, в следствие на получената допълнителна поляризация. Прилагането на различни по големина и полярност електрични полета може да доведе до контролирано изменение на показателя на пречупване, което е много полезно за различни практически приложения, поради което представлява интерес за експерименталното изследване.

За да се изучи влиянието на електричното поле върху показателя на пречупване 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 (подробно описан в Глава II). 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 показатели на пречупване на образците са измерени с тривълнов лазерен микрорефрактометър (описан в Глава II) при дължини на вълните 470 nm, 532 nm и 632.8 nm. За да се избегне разреждането на образците по време на измерването на показателя на пречупване, като течност, осигуряваща оптичен

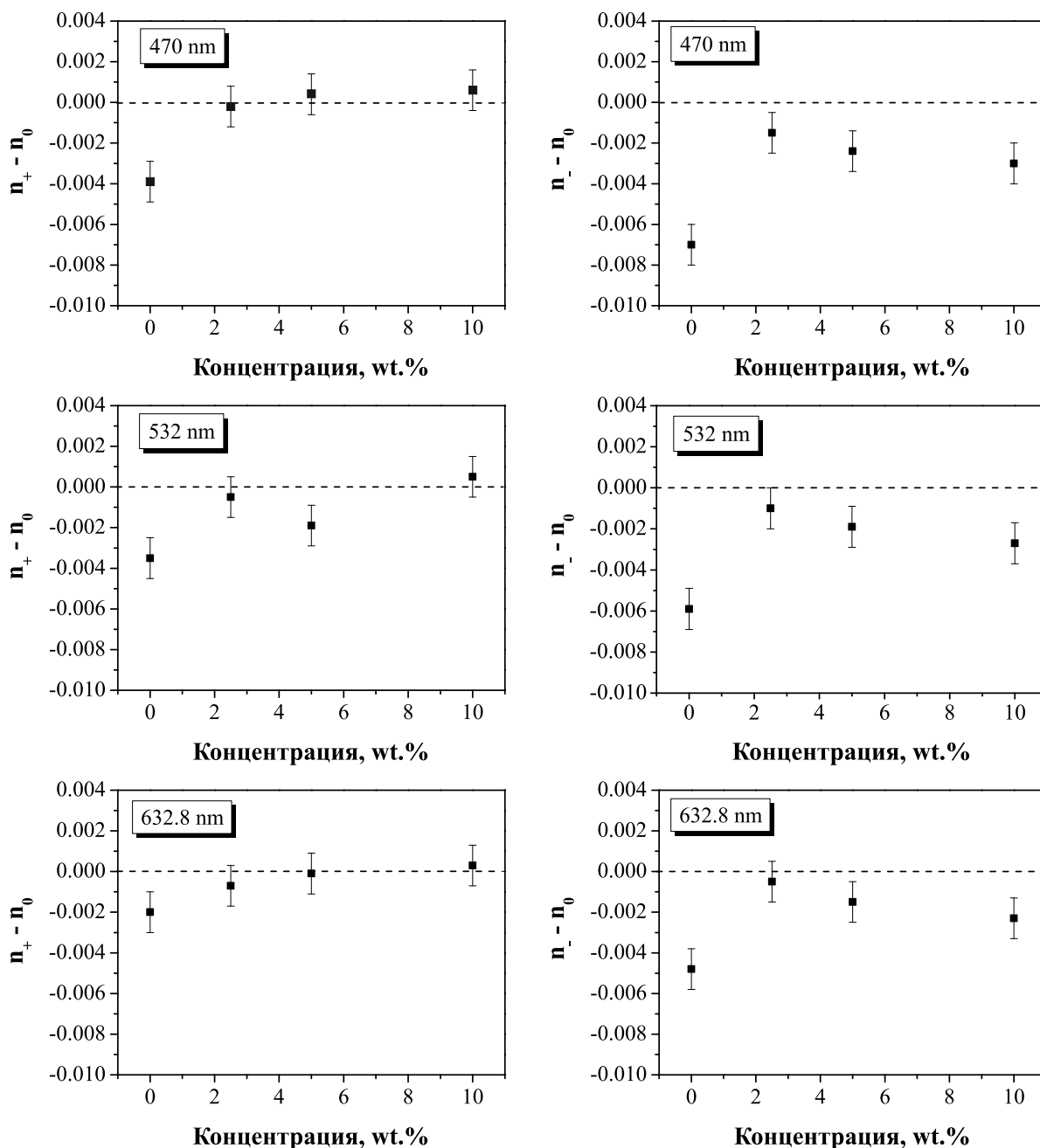
контакт, е използвано непроводящо имерсионно масло с подходящ показател на пречупване $n_D = 1.515$.

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 е средната стойност на показателя на пречупване и е определена средноквадратичната грешка на средния резултат при доверително ниво на сигурност 90%. Тя е по-малка от 5×10^{-4} . Експерименталните данни от средните стойности на показателя на пречупване за различните концентрации на нанокристали AlPO-18 при трите дължини на вълната за двете полярности на короната са представени в **Таблица 9**.

Таблица 9. Средни стойности на показателите на пречупване на нанокомпозитни филми от ПВА с нанокристали AlPO-18 след зареждане в коронен разряд ($\Delta n = \pm 5 \times 10^{-4}$).

Образци	Положително заредени	Отрицателно заредени
	$\lambda = 470 \text{ nm}$	
0 wt.% AlPO-18	1.5179	1.5148
2.5 wt.% AlPO-18	1.5161	1.5148
5 wt.% AlPO-18	1.5173	1.5145
10 wt.% AlPO-18	1.5160	1.5124
	$\lambda = 532 \text{ nm}$	
0 wt.% AlPO-18	1.5142	1.5118
2.5 wt.% AlPO-18	1.5123	1.5118
5 wt.% AlPO-18	1.5135	1.5115
10 wt.% AlPO-18	1.5124	1.5092
	$\lambda = 632.8 \text{ nm}$	
0 wt.% AlPO-18	1.5104	1.5086
2.5 wt.% AlPO-18	1.5085	1.5087
5 wt.% AlPO-18	1.5097	1.5083
10 wt.% AlPO-18	1.5086	1.5060

Пресметнато е изменението на показателя на пречупване след зареждане в коронен разряд $n_+ - n_0$ или $n_- - n_0$, където n_0 е показателят на пречупване на незареден образец, а n_+ и n_- са показателите на пречупване 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 показателите на пречупване на нанокomпозитни 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 повърхностния показател на пречупване. Трябва да се отбележи, че промяната на показателя на пречупване 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 показателя на пречупване. Този резултат може да бъде обяснен с увеличаване на поляризуемостта на образците в следствие на инжектирани заряди 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 показателя на пречупване. За разлика от обработката с електронен сноп във вакуум, енергията на йоните при коронният 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 образеца, 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 показателя на пречупване. Друго възможно обяснение за намаляването на показателя на пречупване 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 показателя на пречупване. 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 показателя на пречупване, а инжектирането на йони води до увеличаване на показателя на пречупване. Резултантния показател на пречупване е баланс между тези два процеса.

От **Фигура 25** може да се види, че промените в показателите на пречупване 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 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 показателя на пречупване в сравнение с този на незаредените образци. За най-силно дотираните образци вторият процес има по-силно влияние и се наблюдава увеличаване на показателя на пречупване.

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 показателя на пречупване 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 повърхностния показател на пречупване с увеличаване на концентрацията на наночастици е очакван и се обяснява с по-ниския показател на пречупване на кристалите в сравнение с този на полимерната матрица. От друга страна е наблюдавано неочаквано намаляване на показателя на пречупване на нанокомпозите 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 нанокomпозитни филми от полиметилметакрилат съдържащи наночастици цинков оксид (ZnO)

4. 3. 1. Изготвяне на образците

В матрица от полиметилметакрилат (ПММА) с молекулна маса $M_w = 120\,000$, продукт на фирмата “Sigma Aldrich”, са внедрени наночастици цинков оксид (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 ($C_2H_4Cl_2$). 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 ИТО с размери 25 mm x 50 mm по метода “*spin coating*” при скорост на въртене на подложката $1\,000\text{ min}^{-1}$.

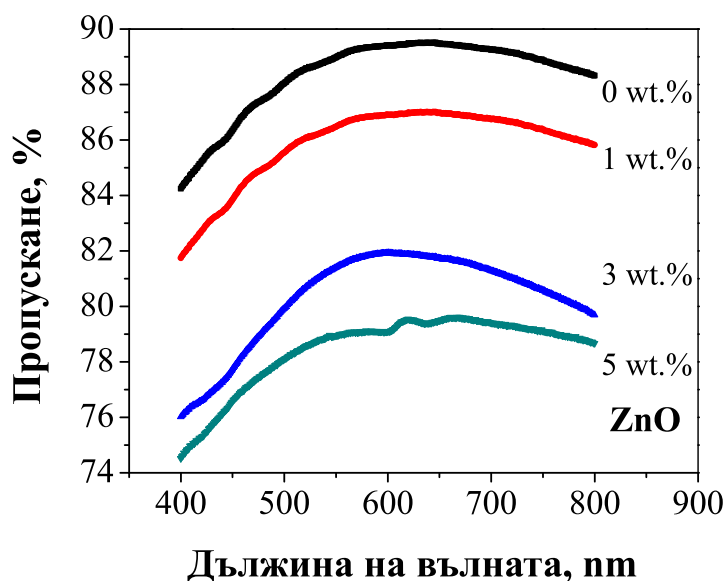
Така получените филми са изпечени в пещ за 60 min при температура 60°C за осигуряване на пълното изпарение на разтворителя.

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

4. 3. 2. Спектри на пропускане

Спектрите на пропускане на филмите са измерени 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 нанокomпозитите от ПММА с различна концентрация на наночастиците ZnO.

Данните от измерването на спектрите на пропускане 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 светлина. 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

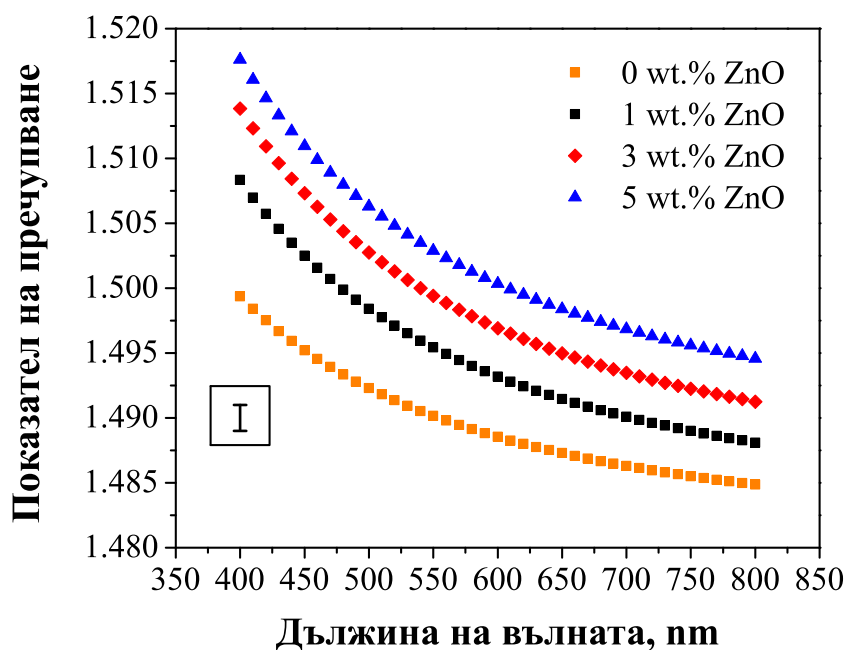
Показателите на пречупване на нанокomпозитните филми от ПММА с различно съдържание на наночастици ZnO са измерени чрез използване на тривълнов лазерен микрорефрактометър (подробно обяснен в Глава II) при дължини на вълните 470 nm, 532 nm и 632.8 nm.

Изследвани са показателите на пречупване 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 показателите на пречупване и е определена средноквадратичната грешка на средния резултат при доверително ниво на сигурност 90 %. Тя е по-малка от 5×10^{-4} . Експерименталните резултати за средните стойности на показателите на пречупване за различните концентрации при трите дължини на вълната са обобщени в **Таблица 10**.

Таблица 10. Средни стойности на показателите на пречупване на филми от ПММА с различно съдържание на наночастици ZnO ($\Delta n = \pm 5 \times 10^{-4}$).

Образци	$\lambda = 470 \text{ nm}$	$\lambda = 532 \text{ nm}$	$\lambda = 632.8 \text{ nm}$
0 wt.% ZnO	1.4934	1.4908	1.4877
1 wt.% ZnO	1.5007	1.4964	1.4920
3 wt.% ZnO	1.5053	1.5005	1.4956
5 wt.% ZnO	1.5089	1.5040	1.4990

Средните стойности на показателите на пречупване бяха използвани за построяване на дисперсионните зависимости чрез използване на едноосцилаторния модел на *Sellmeier* (подробно описан в Глава II). Дисперсионните зависимости на показателя на пречупване на филми от ПММА с различно съдържание на наночастици ZnO са показани на **Фигура 27**.



Фигура 27. Дисперсионни зависимости на показателя на пречупване на филми от ПММА със съдържание на наночастици ZnO.

От показаните на фигурата дисперсионни зависимости се вижда, че с увеличаване на процентното съдържание на наночастиците ZnO за изследваните концентрации, повърхностния показател на пречупване нараства. Известно е, че при 532 nm показате-

лят на пречупване на ПММА е 1.4947 [103], а показателят на пречупване на ZnO е 2.099 [104], което обяснява нарастването на показателя на пречупване при вкарването на наночастици в полимерната матрица. Трябва да се отбележи, че дисперсионните зависимости имат един и същ характер в цялата видима област на спектъра и дисперсионните криви се отместват към по-високите стойности на показателя на пречупване, като разликите между показателите на пречупване между съседните концентрации са приблизително 5×10^{-3} . Това дава възможност чрез добавянето на малки количества наночастици ZnO много прецизно да се контролира стойността на показателя на пречупване на нанокомпозитите до стойности, подходящи за конкретното им приложение.

4. 3. 4. Влияние на електричното поле върху показателя на пречупване

За да се изучи влиянието на електричното поле върху показателя на пречупване 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 двуелектродна система (описана в Глава II). Използвани са две полярности – положителна и отрицателна, като на игления (корониращ) електрод е подавано напрежение от ± 5 kV. Времето за зареждане на образците е 5 минути.

След зареждане, повърхностните показатели на пречупване на образците са измерени с тривълнов лазерен микрорефрактометър (подробно описан в Глава II) при дължини на вълните 470 nm, 532 nm и 632.8 nm. За да се избегне разреждането на образците по време на измерването на показателя на пречупване, като течност осигуряваща оптичен контакт, е използвано непроводящо имерсионно масло с подходящ показател на пречупване.

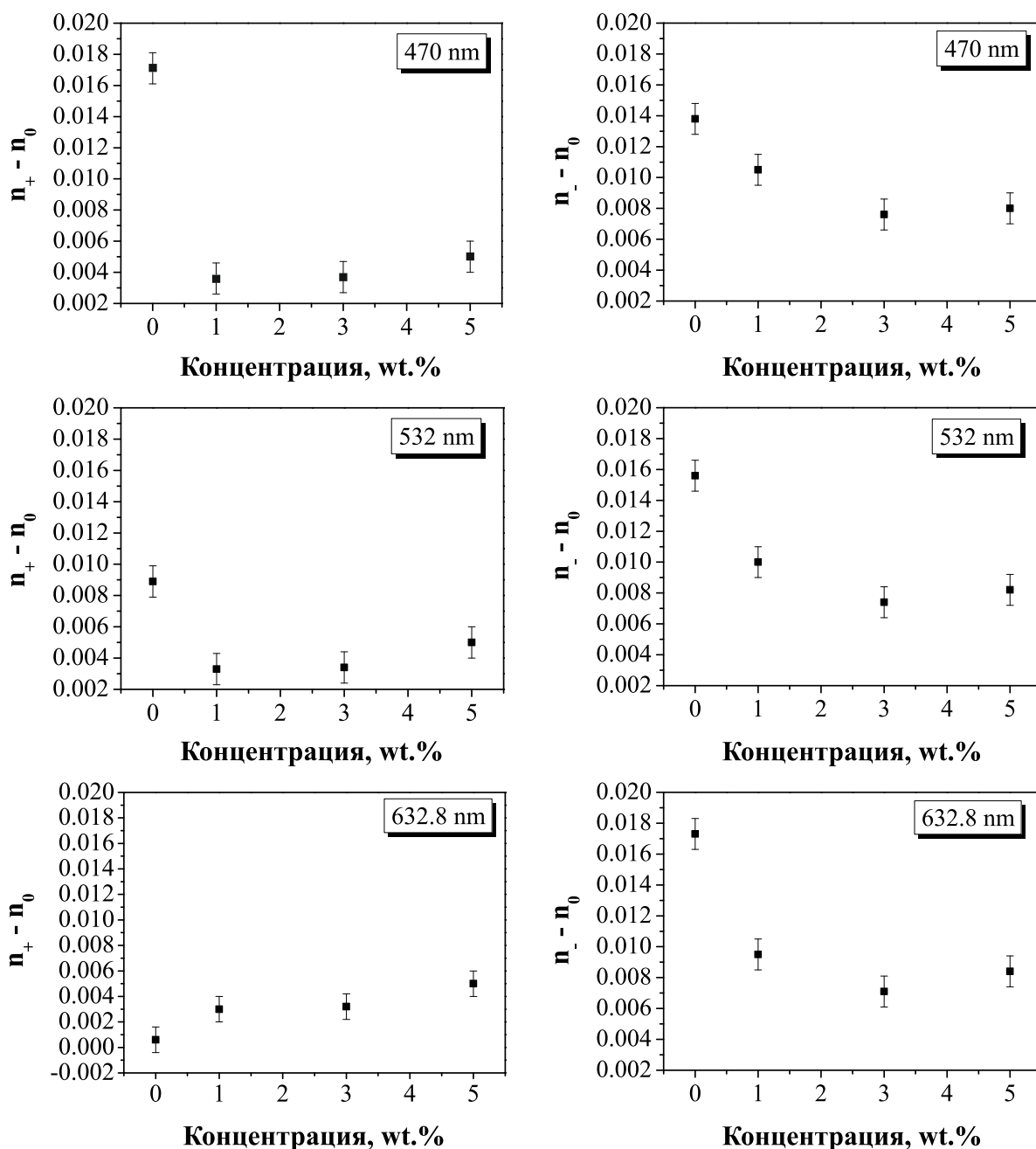
Образците са разделени в две групи според полярността на зареждане – положителна и отрицателна. За всяка полярност и за всяка концентрация на наночастиците ZnO са измерени по 5 образца, пресметната е средната стойност на показателите на пречупване и е определена средноквадратичната грешка на средния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

В **Таблица 11** са представени средните стойности на показателите на пречупване на нанокомпозитни филми от ПММА със съдържание на наночастици ZnO след зареждане в положителна и отрицателна корона при трите дължини на вълните.

Таблица 11. Средни стойности на показателите на пречупване на нанокomпозитни филми от ПММА с различно съдържание на наночастици ZnO след зареждане в коронен разряд ($\Delta n = \pm 5 \times 10^{-4}$).

Образци	Положително заредени	Отрицателно заредени
$\lambda = 470 \text{ nm}$		
0 wt.% ZnO	1.5110	1.5077
1 wt.% ZnO	1.5043	1.5112
3 wt.% ZnO	1.5090	1.5129
5 wt.% ZnO	1.5139	1.5169
$\lambda = 532 \text{ nm}$		
0 wt.% ZnO	1.4997	1.5064
1 wt.% ZnO	1.4997	1.5064
3 wt.% ZnO	1.5039	1.5079
5 wt.% ZnO	1.5090	1.5122
$\lambda = 632.8 \text{ nm}$		
0 wt.% ZnO	1.4883	1.5050
1 wt.% ZnO	1.4950	1.5015
3 wt.% ZnO	1.4988	1.5027
5 wt.% ZnO	1.5040	1.5074

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



Фигура 28. Относително изменение на показателите на пречупване на нанокмпозитни 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 показателя на пречупване, независимо от полярността на короната. Промяната на показателя на пречупване е по-силно изразена за образци, третирани 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 нанокompозита, а това от своя страна до промяна на показателя на пречупване. Резултатите ясно показват влиянието на различната концентрация на наночастици ZnO и на зареждането в коронен разряд върху оптичните свойства на нанокompозитните филми от ПММА/ZnO. Обработката в коронен разряд допълнително променя показателя на пречупване. По този начин могат да се получат филми с предварително зададени стойности на показателя на пречупване, подходящи за използване в различни оптични устройства.

4. 4. Изследване на показателя на пречупване на нанокompозитни филми от полиметилметакрилат, съдържащи наночастици титанов диоксид (TiO₂)

4. 4. 1. Изготвяне на образците

В матрица от полиметилметакрилат (ПММА) с молекулна маса $M_w = 120\,000$ продукт на фирмата “Sigma Aldrich” са внедрени наночастици титанов диоксид TiO₂ с диаметър около 23 nm във фаза Degussa P-25, приготвени в Химически факултет на Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“. Размерът и структурата на частиците са охарактеризирани чрез сканиращ електронен микроскоп и рентгеново-структурен анализ. Подробни характеристики на наночастиците са представени в Таблица 12.

Таблица 12. Характеристики на наночастици TiO₂ във фаза Degussa P-25.

	Рутил	Анатаз
Количество частици	14.4 wt. %	85.6 wt. %
Размер на частиците	23 nm	33 nm
Параметри на кристалната решетка	a = 4.5877	a = 3.7783
	c = 2.9544	c = 9.4941

Базовият полимерен разтвор е получен при разтварянето на 2.5 g ПММА в 1,2-дихлороетан. Към базовият разтвор са прибавяни различно количество наночастици TiO₂. Получени са суспензии с тегловни концентрации на наночастици съответно –

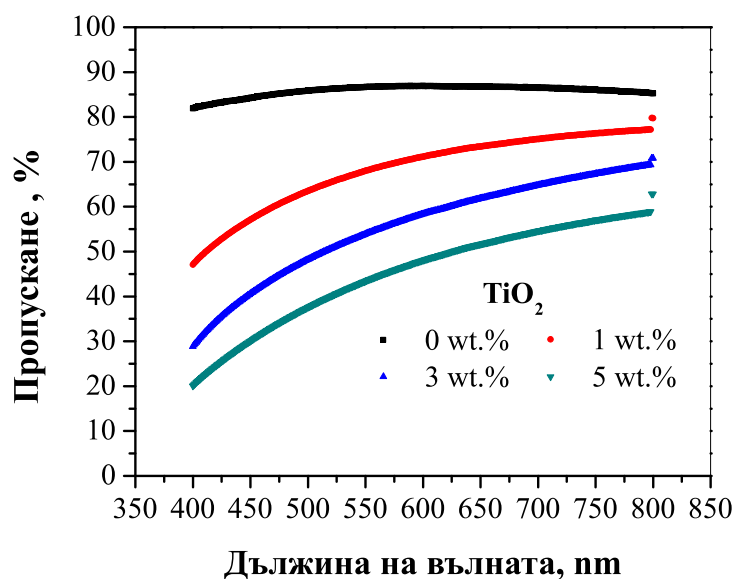
0 wt.%, 1 wt.%, 3 wt.% и 5 wt.%. След добавяне на наночастиците суспензиите са обработени с ултразвуков хомогенизатор *Hielscher UP50H* за да се предотврати евентуално слепване между частиците.

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 1 000 оборота в минута 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 ± 5 nm.

4. 4. 2. Спектър на пропускане

Спектърът на пропускане 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 нанокомпозити с различно съдържание на наночастици TiO_2 . Експерименталните данни от изследване на пропускането са представени на **Фигура 29**. Експерименталната неопределеност на измерването е ± 0.1 %. На фигурата не са дадени границите на експерименталната неопределеност, тъй като тяхната големина съвпада със символите.



Фигура 29. Спектър на пропускане на нанокомпозитни 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

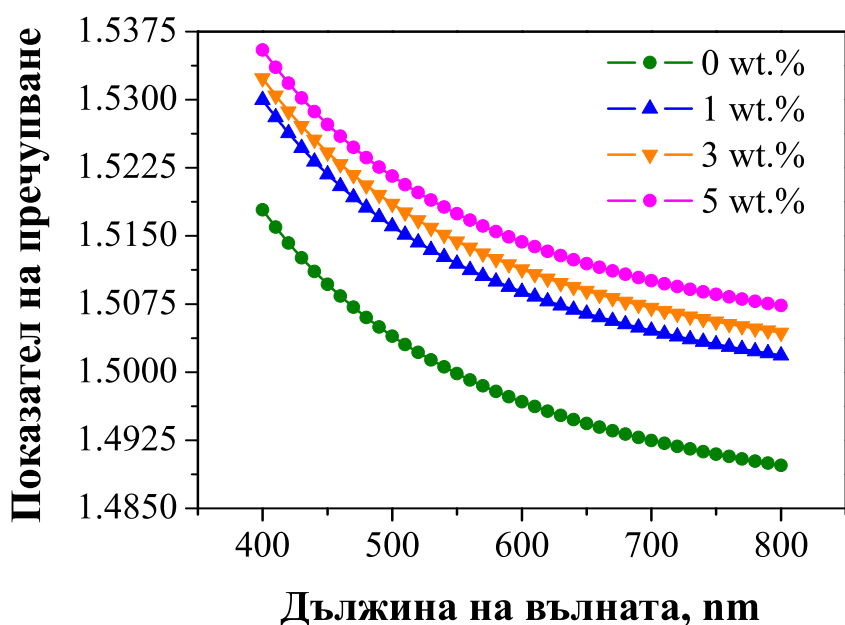
Показателите на пречупване на нанокompозитните филми от ПММА с различно съдържание на наночастици TiO_2 са определени чрез използване на тривълнов лазерен микрорефрактометър (подробно представен в Глава II) при дължини на вълните 405 nm, 532 nm и 635 nm. Изследвани са нанокompозитни филми с четири различни 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 показателите на пречупване и е изчислена средноквадратичната грешка на средния резултат на показателя на пречупване при 90% ниво на сигурност. Тя е по-малка от 5×10^{-4} . Експерименталните данни за стойностите на показателите на пречупване при трите дължини на вълните са обобщени в **Таблица 13**.

Таблица 13. Средни стойности на показателите на пречупване на нанокompозитни филми от ПММА с различно съдържание на наночастици TiO_2 ($\Delta n = \pm 5 \times 10^{-4}$).

Образци	$\lambda = 405 \text{ nm}$	$\lambda = 532 \text{ nm}$	$\lambda = 635 \text{ nm}$
0 wt.% TiO_2	1.5169	1.5012	1.4950
1 wt.% TiO_2	1.5290	1.5133	1.5071
3 wt.% TiO_2	1.5314	1.5157	1.5095
5 wt.% TiO_2	1.5345	1.5188	1.5126

Средните стойности на показателите на пречупване бяха използвани за построяване на дисперсионните зависимости на образците по едноосцилаторния модел на *Sellmeier* (описано в Глава II). Дисперсионните зависимости на показателя на пречупва-

не на нанокомпозитните филми от ПММА с различно съдържание на наночастици TiO_2 са представени на **Фигура 30**.



Фигура 30. Дисперсионни зависимости на показателя на пречупване на нанокомпозитни 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 показател на пречупване на нанокомпозитните 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 показател на пречупване, 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 показател на пречупване съответно $n_D = 2.55$ [106]. Така увеличаването на ефективния показател на пречупване представлява баланс между показателите на пречупване на двете кристални структури. Трябва да се отбележи, че дисперсионните криви в цялата видима област имат един и същ характер и увеличаването на концентрацията на наночастици TiO_2 води само до отместането им към по-високите стойности на показателите на пречупване. Това дава възможност с добавянето на малки количества наночастици много прецизно да се контролира показателя на пречупване на полимерните филми в зависимост от изискванията за тяхното приложение.

4. 4. 4. Влияние на електричното поле върху показателя на пречупване

За да се изучи влиянието на електричното поле върху показателя на пречупване на нанокomпозитни филми от ПММА със съдържание на наночастици TiO_2 , образците са зареждани по метода на коронния разряд (описан в Глава II) при стайна температура и атмосферно налягане. Използвани са две полярности – положителна и отрицателна, като на корониращия електрод е подавано напрежение от $\pm 5 \text{ kV}$. Времето за зареждане на образците е 1 минута.

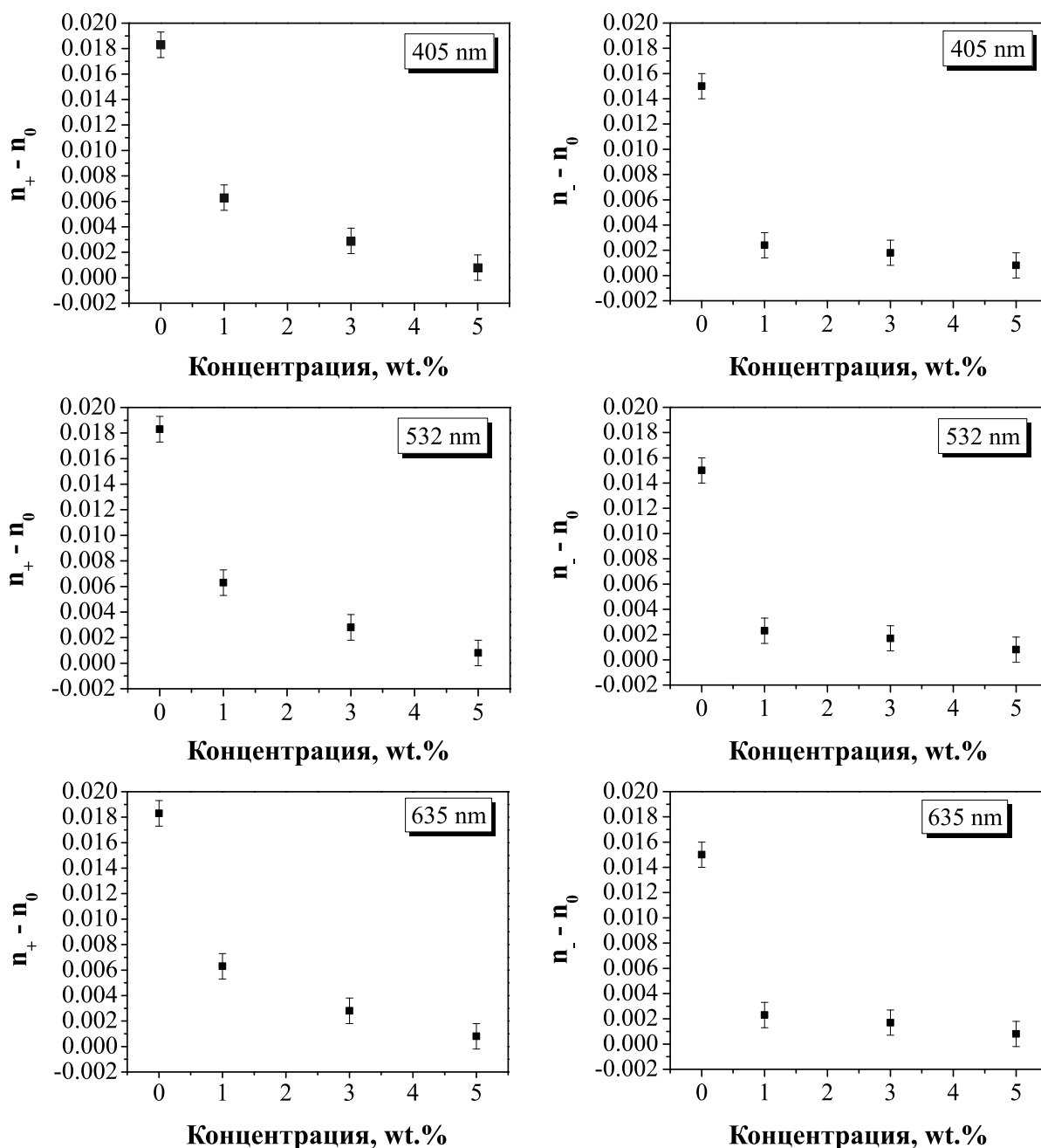
След зареждане на образците, повърхностните показатели на пречупване са измерени с тривълнов лазерен микрорефрактометър (описан в Глава II) при дължини на вълните 405 nm, 532 nm и 635 nm. За да се избегне разреждането на образците по време на измерването на показателя на пречупване, като течност осигуряваща оптичен контакт е използвано непроводящо имерсионно масло с подходящ показател на пречупване ($n_D = 1.515$).

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 показателя на пречупване при всяка от дължините на вълните, получена е средната стойност на показателя на пречупване и стандартното отклонение при 90 % ниво на сигурност. Стойността на средноквадратичната грешка на показателя на пречупване не е по-голяма от 5×10^{-4} . Експерименталните данни за средните стойности на показателя на пречупване за различните концентрации на наночастици TiO_2 при трите дължини на вълната за двете полярности на короната са представени в **Таблица 14**.

Таблица 14. Средни стойности на показателите на пречупване на нанокмозитни филми от ПММА след зареждане в коронен разряд ($\Delta n = \pm 5 \times 10^{-4}$).

Образци	Положително заредени	Отрицателно заредени
	$\lambda = 405 \text{ nm}$	
0 wt.% TiO ₂	1.5352	1.5319
1 wt.% TiO ₂	1.5355	1.5314
3 wt.% TiO ₂	1.5343	1.5332
5 wt.% TiO ₂	1.5253	1.5353
	$\lambda = 532 \text{ nm}$	
0 wt.% TiO ₂	1.5195	1.5162
1 wt.% TiO ₂	1.5196	1.5157
3 wt.% TiO ₂	1.5186	1.5175
5 wt.% TiO ₂	1.5196	1.5196
	$\lambda = 635 \text{ nm}$	
0 wt.% TiO ₂	1.5133	1.5100
1 wt.% TiO ₂	1.5134	1.5094
3 wt.% TiO ₂	1.5124	1.5113
5 wt.% TiO ₂	1.5134	1.5134

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



Фигура 31. Изменение на показателя на пречупване 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 показателя на пречупване на нанокompозитните филми от ПММА с различно съдържание на наночастици TiO_2 , независимо от полярността на короната. Промяната на показателя на пречупване 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 наночас-

тици TiO_2 . Обработката в коронен разряд допълнително променя показателя на пречупване. По този начин могат да се получат филми с предварително зададени стойности на показателя на пречупване, подходящи за използване в различни оптични устройства.

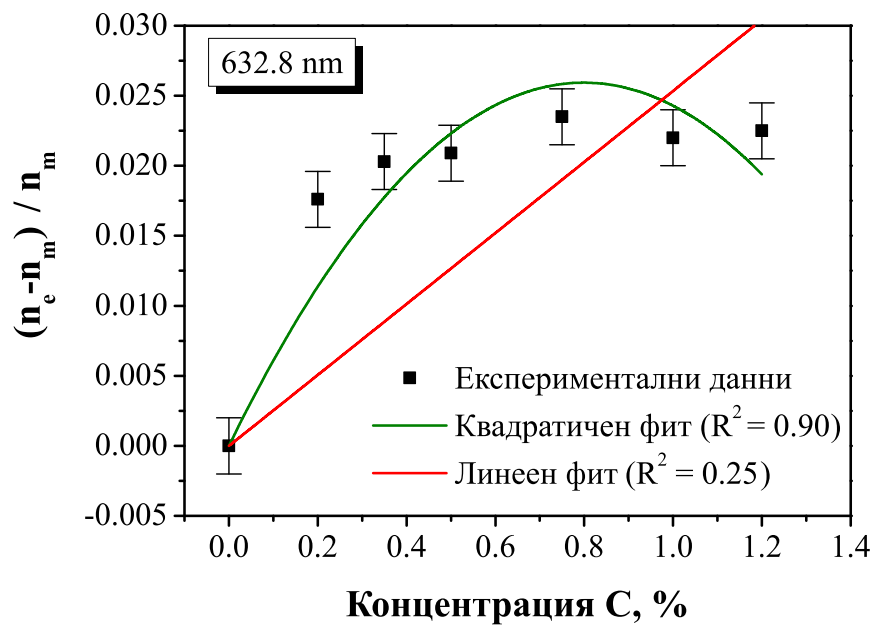
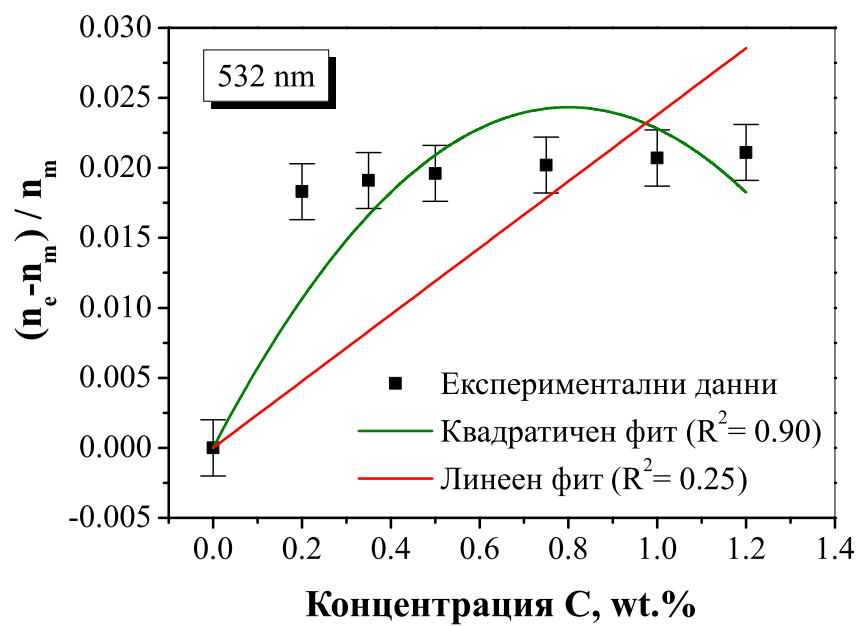
3. 5. Експериментална проверка на влиянието на наночастици в полимерна матрица при малък фактор на запълване

За да се провери теоретично полученото в Глава I уравнение (15), са фитирани експерименталните данни за показателя на пречупване 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 показателя на пречупване) за образци от ПВА със съдържание на наночастици TiO_2 и AlPO-18 и за ПММА със съдържание на наночастици ZnO и TiO_2 .

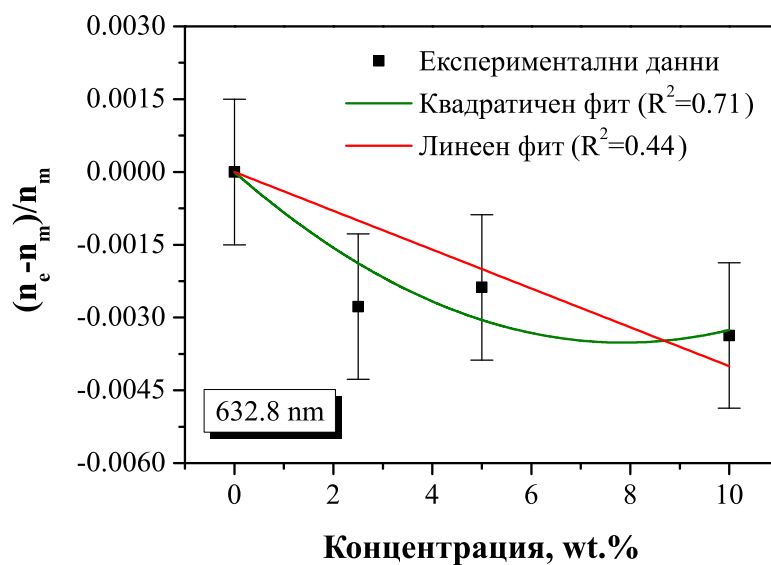
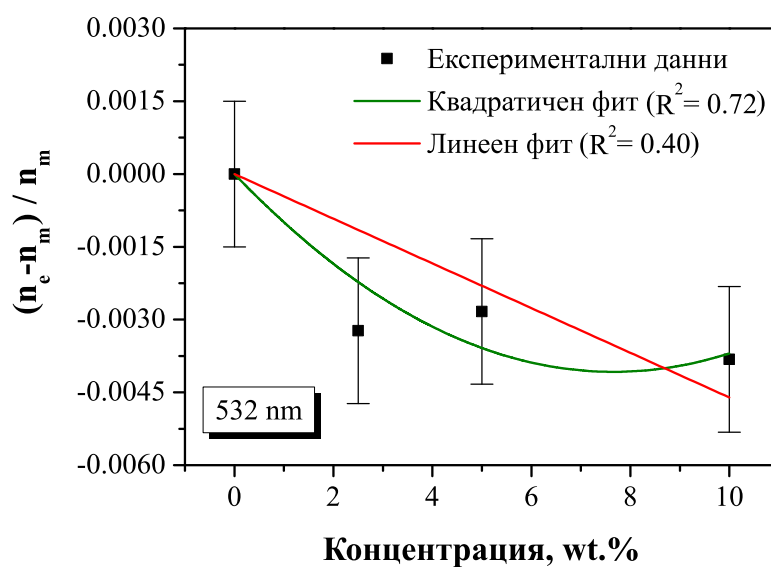
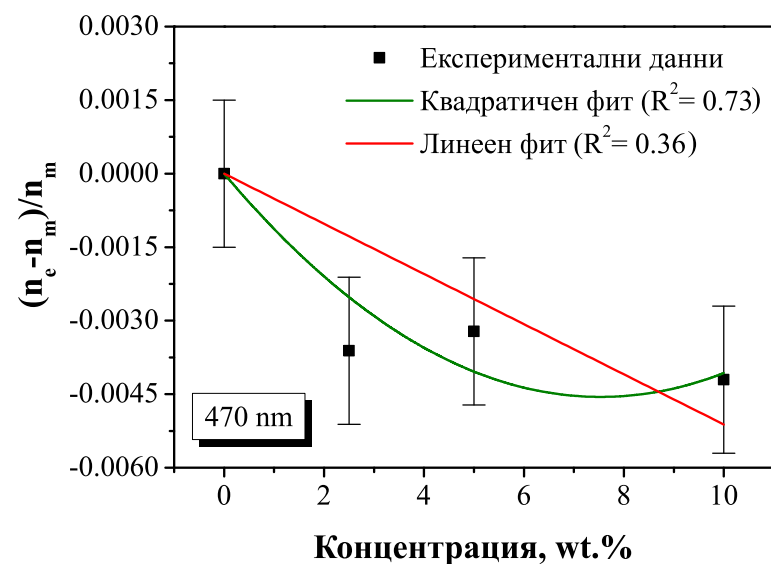
Получените зависимости за образци от ПВА с наночастици от TiO_2 и нанокристали AlPO-18 са представени на **Фигура 32** и **Фигура 33**. На **Фигура 34** и **Фигура 35** са представени зависимостите за образци от ПММА с наночастици ZnO и TiO_2 .

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

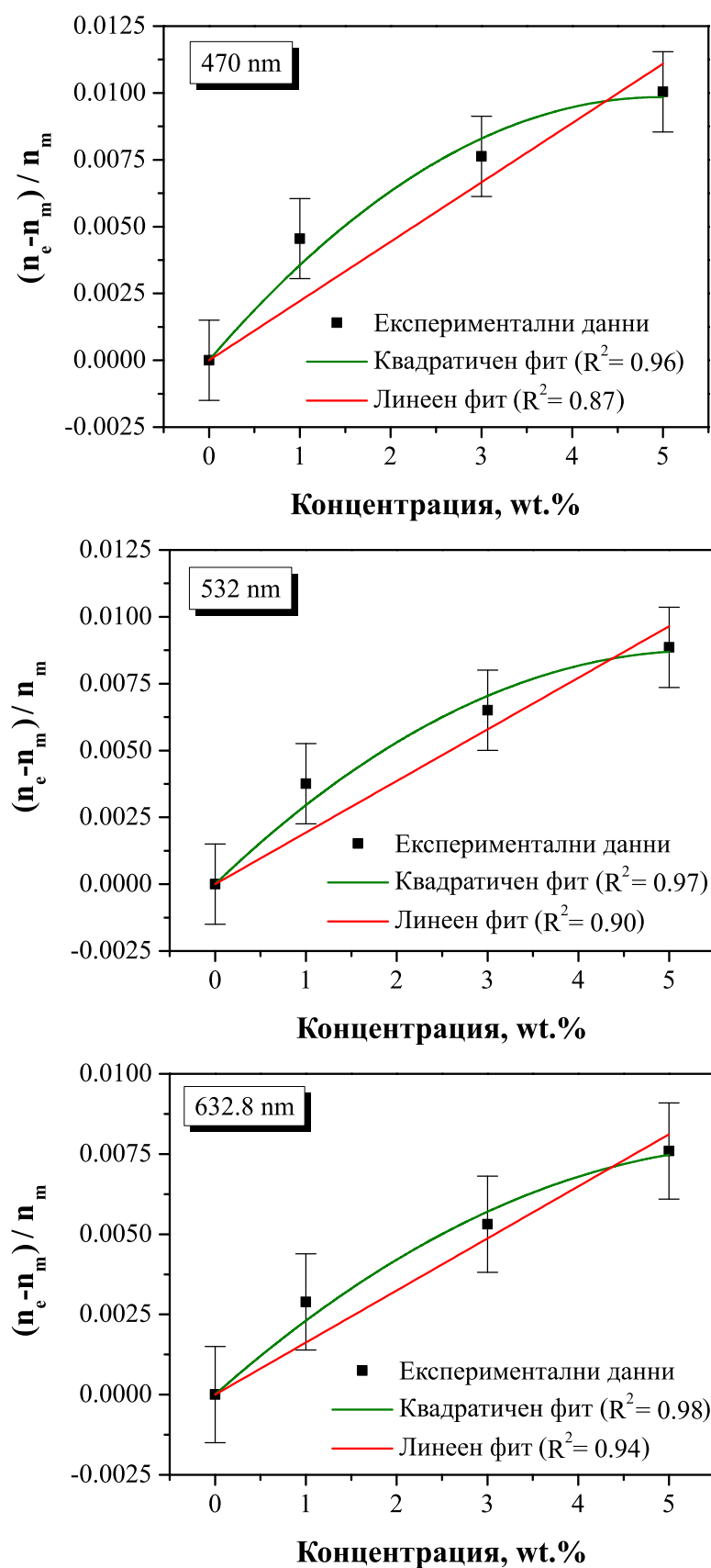
Експерименталните данни са обработени при две фитирания: квадратичен фит от уравнение (15), съответстващо на използвания модел и линеен фит. Получените криви са представени на фигурите, на които са означени съответните дължини на вълните, за които е направено измерването. На фигурите са означени и коефициентите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



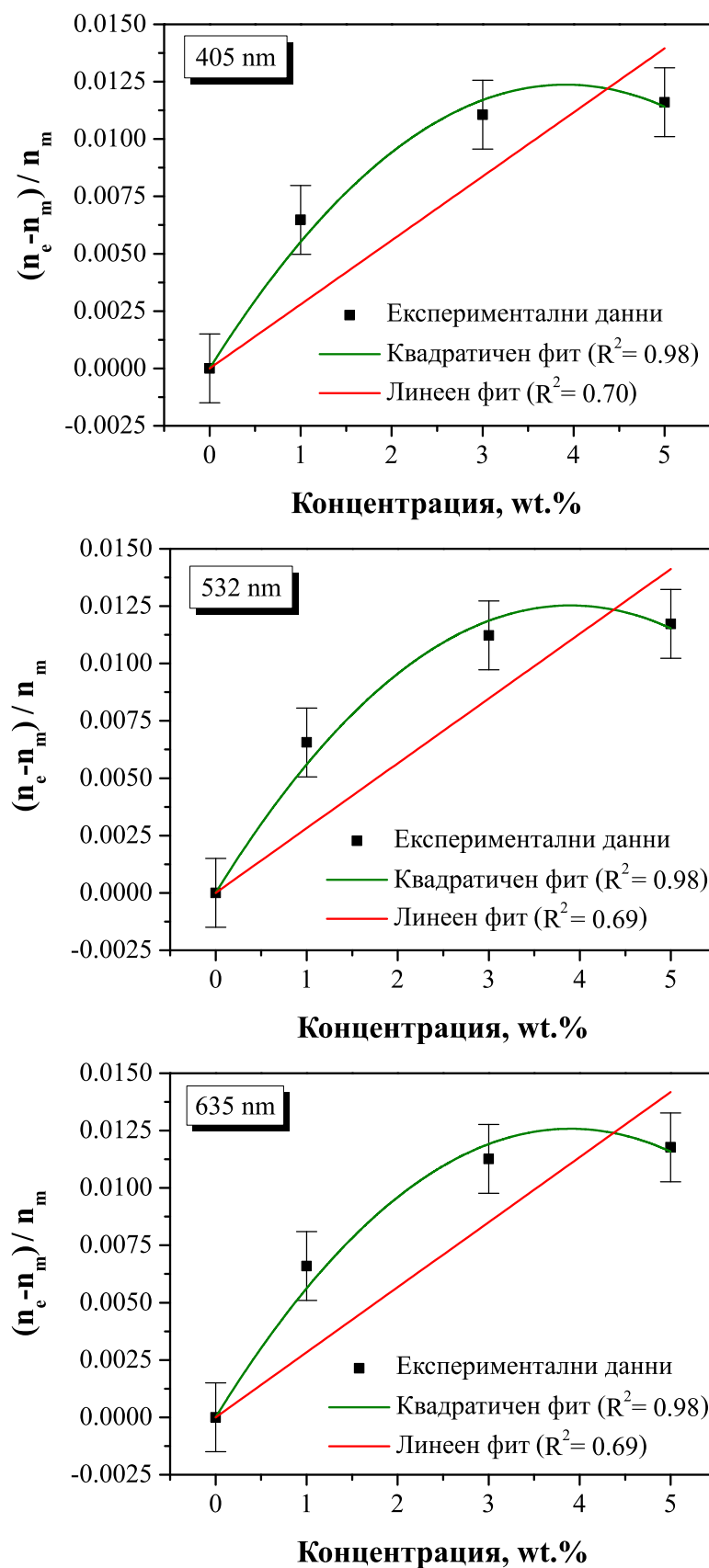
Фигура 32. Концентрационна зависимост на относителната разлика на показателя на пречупване за образци от ПВА с наночастици от TiO_2 .



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



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



Фигура 35. Концентрационна зависимост на относителната разлика на показателя на пречупване 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 нанокомпозитен материал трябва да остава постоянно. За да проверим това, стойностите на параметрите a и b и отноше-

нието $\frac{b}{a}$ 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 $\pm 1 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^{-3}$. Така теоретично предложената полиномиална зависимост при малък фактор на запълване на относителното изменение на показателя на пречупване 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 дифракционната ефективност при холографски запис в наноразмерни халкогенидни филми

5. 1. 1. Изготвяне на образците

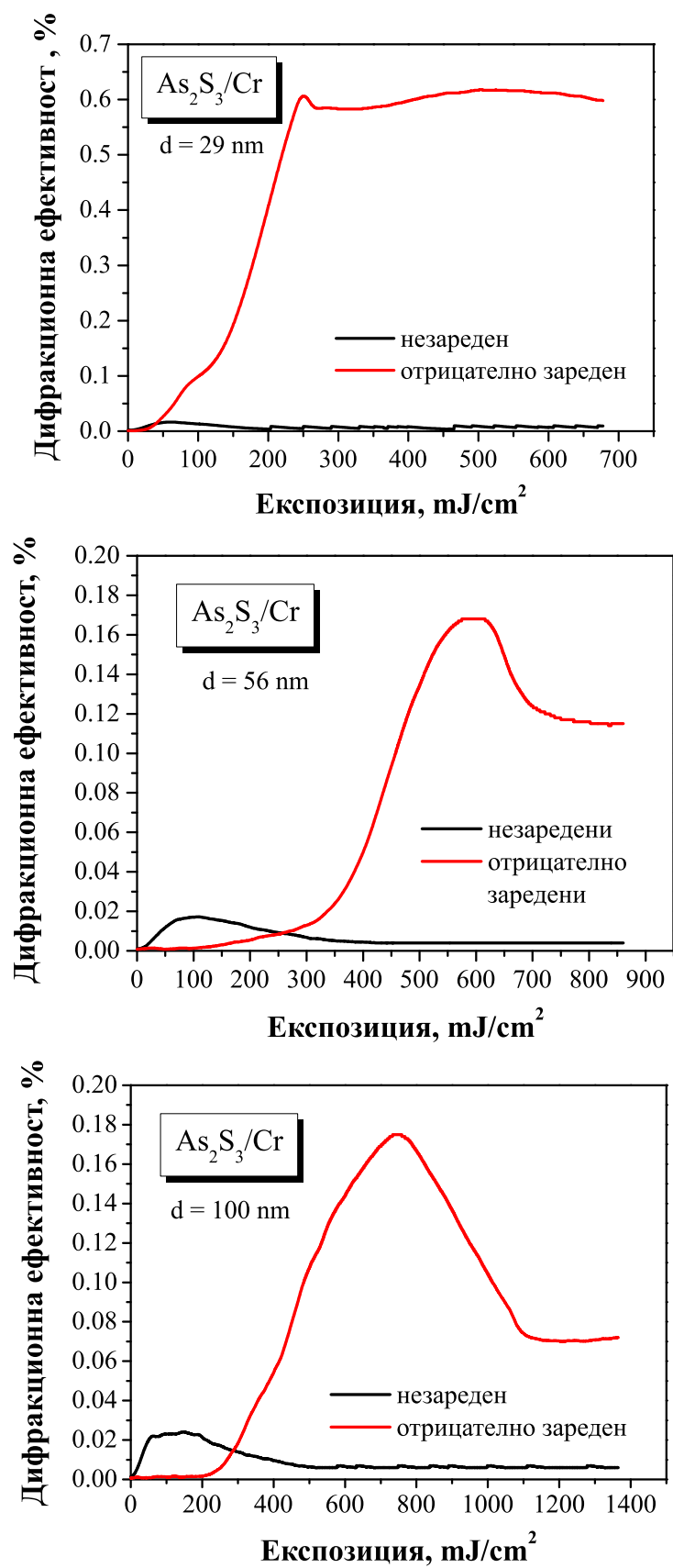
Тънки филми от системата As_2S_3 са получени чрез термично изпарение във вакуум при налягане $P \sim 10^{-3}$ Pa на система *Leybold Haraeus A 702 Q*. Първоначално върху старателно почистени и полирани стъклени подложки е изпарен тънък прозрачен електрод от хром (Cr) с дебелина 10 nm, чрез електронен 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.

Спектърът на пропускане и отражение на така получените слоеве е изследван със спектрофотометър “Cary 05E” на фирмата “Varian” (Australia) 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 халкогенидни филми от системата As_2S_3 в реално време и влиянието на приложеното външно електрично поле върху стойностите на дифракционната ефективност. 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 дифракционната ефективност от експозицията за тънки халкогенидни филми с дебелина 29 nm, 56 nm и 100 nm с и без прилагане на електрично поле.



Фигура 36. Дифракционна ефективност на незаредени и отрицателно зарядени образци от As_2S_3 в зависимост от експозицията.

Установено е, че положителната корона не води до промяна на дифракционната ефективност 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 дифракционната ефективност 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 дифракционната ефективност 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 ефективност, 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 дифракционната ефективност 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 показателя на пречупване, d е дебелината на слоя, а θ е ъгълът на Bragg.

За пресмятане на модулацията на показателя на пречупване е необходимо да се оцени изменението на показателя на пречупване при прилагане на електрично поле с интензитет E . За тази цел е използвана връзката между показателя на пречупване 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 показателят на пречупване 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 показателя на пречупване 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 дифракционните ефективности при прилагане на електрично поле могат да бъдат следните:

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

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

Първата вероятна причина за наблюдаваното нарастване на дифракционната ефективност е свързана с генерация на неравновесни токовиносители 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, показателят на пречупване 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 $2 \times 10^{-2} \%$. Такова изменение на токовите носители е твърде слабо и ние предполагаме, че този ефект не оказва влияние при нарастването на дифракционната ефективност.

За проверка на втората хипотеза за наблюдаваното нарастване на дифракционната ефективност е пресметната модулацията на показателя на пречупване 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 показателя на пречупване след холографски запис е 0.003.

Направена е оценка на допълнителната модулация на показателя на пречупване от прилагането на електрично поле в следствие на ефекта на *Franz-Keldysh* чрез използване на теоретичния модел от формула (17):

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

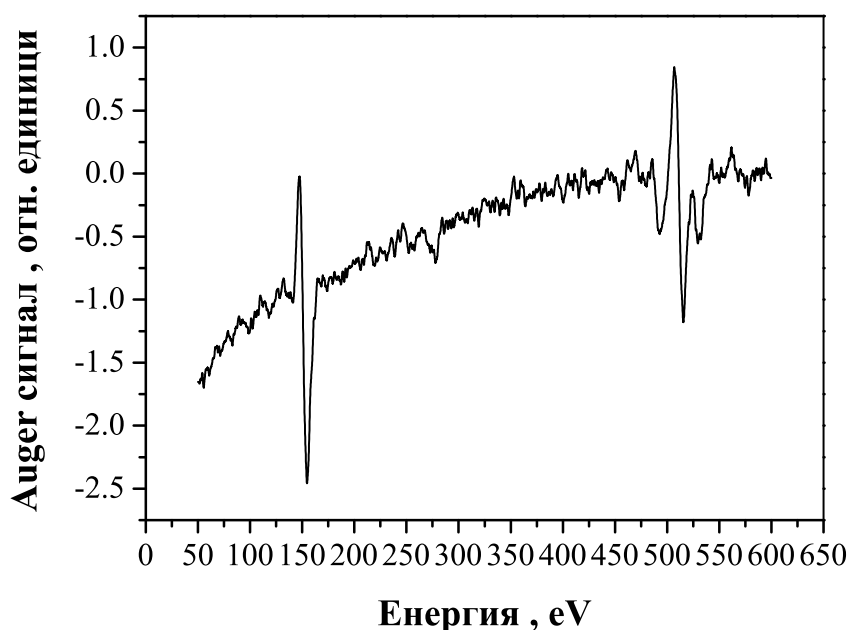
При нашите измервания показателят на пречупване на филмите е $n = 2.5$, забранената зона е $E_g = 2.32$ eV, интензитетът на електричното поле във филма е $E = 1.3 \times 10^9$ V.m⁻¹. Ефективната маса на електрона е определена съгласно [111] $m^* = 7.5m_0$, където m_0 е масата на свободния електрон. Получените стойности са използвани за определяне на промяната на дифракционната ефективност 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 дифракционната ефективност е 11, което е в много добро съвпадение с експериментално получената стойност 9. За най-тънките филми с дебелина 29 nm теоретичното изменение на дифракционната ефективност е 12, докато експериментално полученото е 30. Получените резултати показват, че допълнителната модулация на показателя на пречупване в следствие на ефекта на *Franz-Keldysh* може да обясни много добре наблюдаваното увеличение на дифракционната ефективност 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 халкогенидният 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.

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

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

Получената стойност е в много добро съответствие с експериментално установената дифракционна ефективност. 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 аморфни халкогенидни полупроводници.

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 аргонова 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.

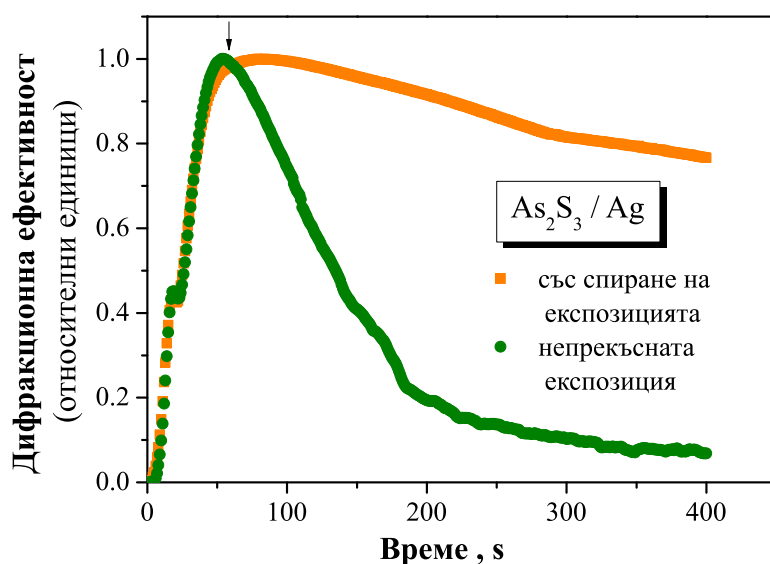
Спектърът на пропускане и отражение на така получените слоеве е изследван със спектрофотометър “Cary 05E” на фирмата “Varian” (Australia) в спектрална област от 400 nm до 1500 nm. Експерименталните данни показват коефициент на пропускане между 70 % и 80 %.

5. 2. 2. Изследване на дифузията на сребро (Ag) в аморфни халкогенидни 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 2. 2. 2. 2.

В установката е използвана стъклена призма изработена от стъкло тип крон К8 с показател на пречупване 1.528 при 442 nm дължина на вълната. Ъгълът на пълно вътрешно отражение на границата стъкло-въздух (среда за запис) е изчислен. За холографски запис е използван He-Cd лазер, генериращ лъчение с дължина на вълната 442 nm с общ интензитет на лъчите $10 \mu W/cm^2$. За проследяване на динамиката на холографския запис в реално време е използван He-Ne лазер с интензитет на лъча $23 \mu W/cm^2$, 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 показател на пречупване 1.53 при 442 nm дължина на вълната.

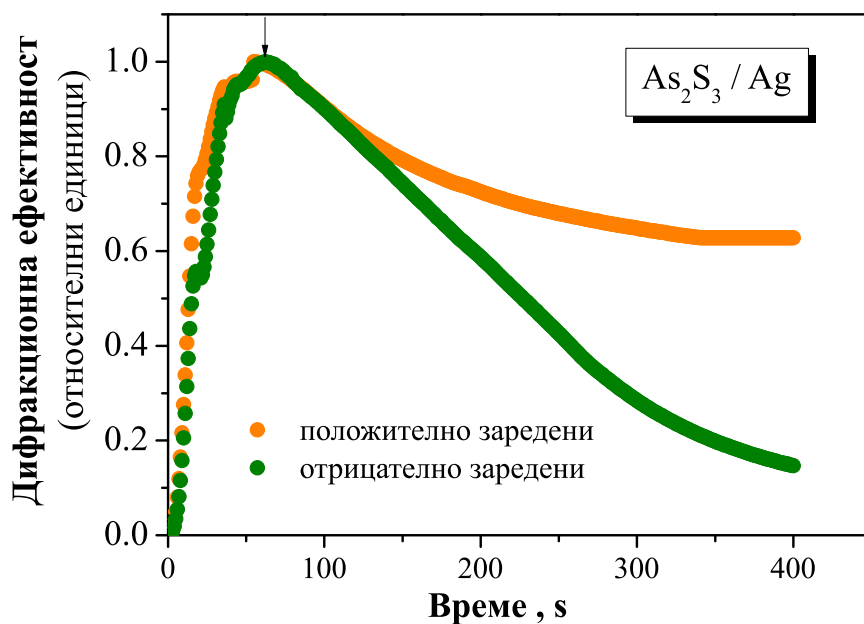
На **Фигура 38** е показана зависимостта на дифракционната ефективност от експозицията по време на холографски запис без прилагане на електрично поле. Разглеждани са два случая: непрекъсната експозиция за време 400 секунди от началото на записа и спиране на експозицията след достигане на максимум на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



Фигура 38. Времеви зависимости на дифракционната ефективност 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 дифракционна ефективност по време на холографски запис с прилагане на коронен разряд са представени на **Фигура 39**. При достигане на максимум на дифракционната ефективност експозицията е спирена 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 дифракционната ефективност в случая на прилагане на отрицателна корона, което предполагаме, че се дължи на дифузия на сребро в обема на образца.



Фигура 39. Зависимост на дифракционната ефективност 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 дифракционната ефективност са анализирани чрез използване на холографската релаксационна спектроскопия (описана в Глава II) и чрез прилагане на формула (109). Получените стойности на времеконстантата и коефициента на дифузия са обобщени в **Таблица 17**.

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 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 дифракционната ефективност 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 халкогенидния 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.

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 халкогенидни 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 аморфни халкогенидни полупроводници.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Ако се предположи, че α и M не се променят при изменение на дебелината на филма, което е много вероятен случай, то от уравнение (107) се получава:

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n^2} \frac{\Delta \rho}{\rho} \quad (\text{П } 1)$$

По дефиниция плътността на филма е

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{Sd} \quad (\text{П } 2)$$

където:

m - маса на филма;

S - площ на филма, която не се изменя;

d - дебелина на филма, която се изменя.

Тогава за относителното изменение на плътността на филма след диференциране се получава:

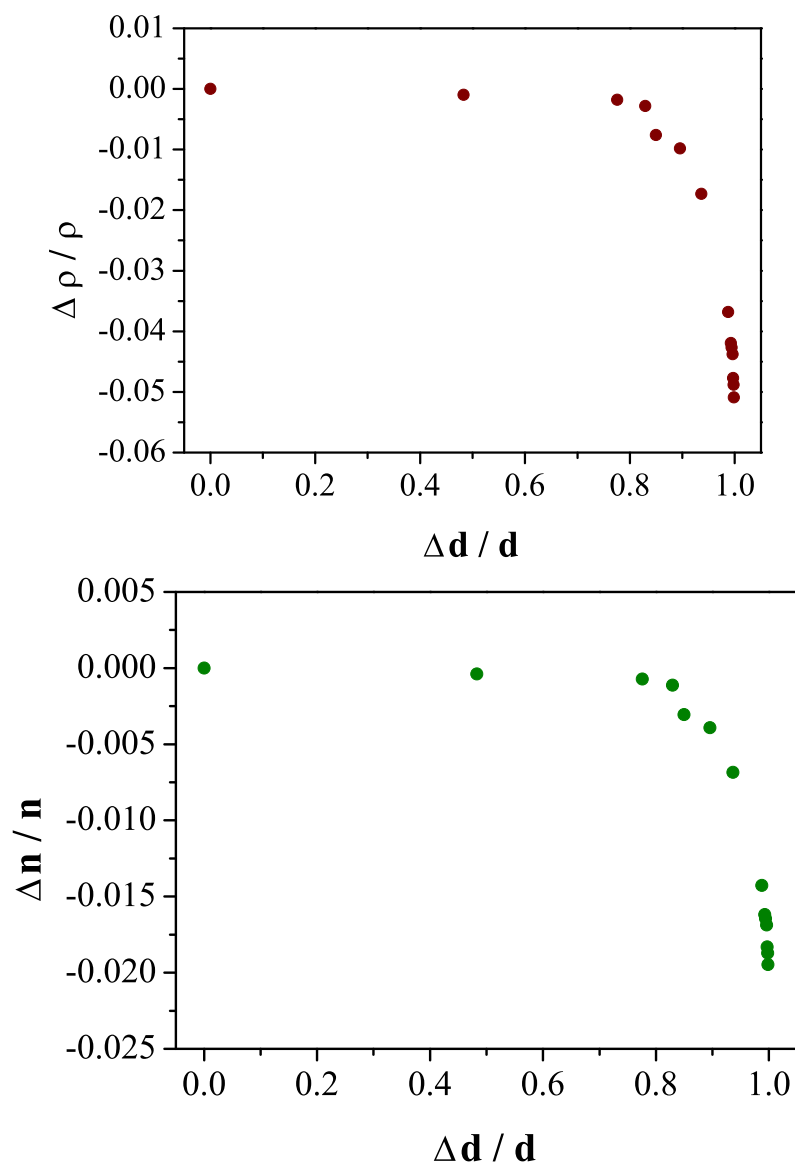
$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\Delta m}{m} - \frac{\Delta d}{d} \quad (\text{П } 3)$$

Замества се в (П 1) и се получава:

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n^2} \left[\frac{\Delta m}{m} - \frac{\Delta d}{d} \right] \quad (\text{П } 4)$$

От израза (П 4) се пресмята $\frac{\Delta m}{m}$ при известни $\frac{\Delta d}{d}$ и $\frac{\Delta n}{n}$, които се изчисляват от стойностите в **Таблица 6**. Замества се в (П 3) и се получава $\frac{\Delta \rho}{\rho}$. На **Фигура П1** са

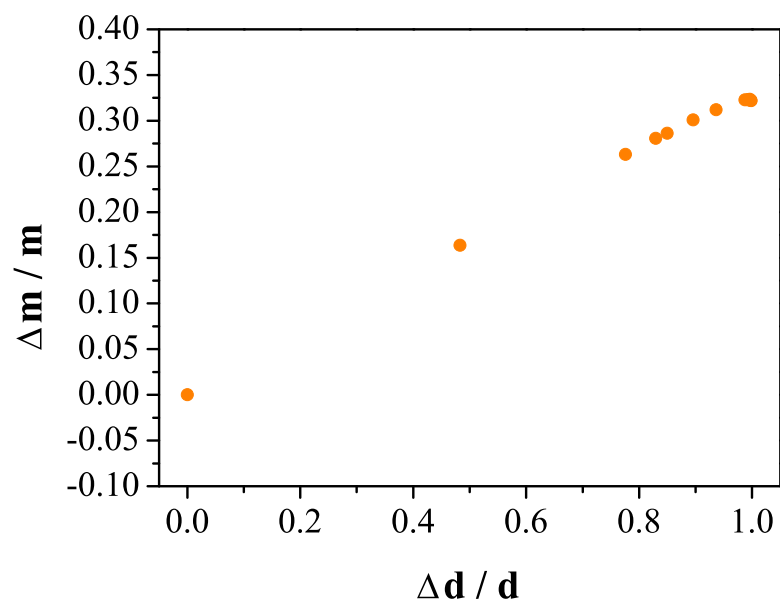
представени зависимостите $\frac{\Delta \rho}{\rho} = f\left(\frac{\Delta d}{d}\right)$ и $\frac{\Delta n}{n} = f\left(\frac{\Delta d}{d}\right)$.



Фигура П1. *Относително намаляване на плътността и показателя на пречупване с дебелината на филма.*

От фигурите се вижда, че кривата, показваща относителното намаляване на показателя на пречупване с дебелината на филма, има същия вид както кривата, показваща относителното намаляване на плътността на филма с дебелината.

На **Фигура П2** е представена зависимостта $\frac{\Delta m}{m} = f\left(\frac{\Delta d}{d}\right)$, от която се вижда, че масата много слабо нараства с увеличаване на дебелината на филма.

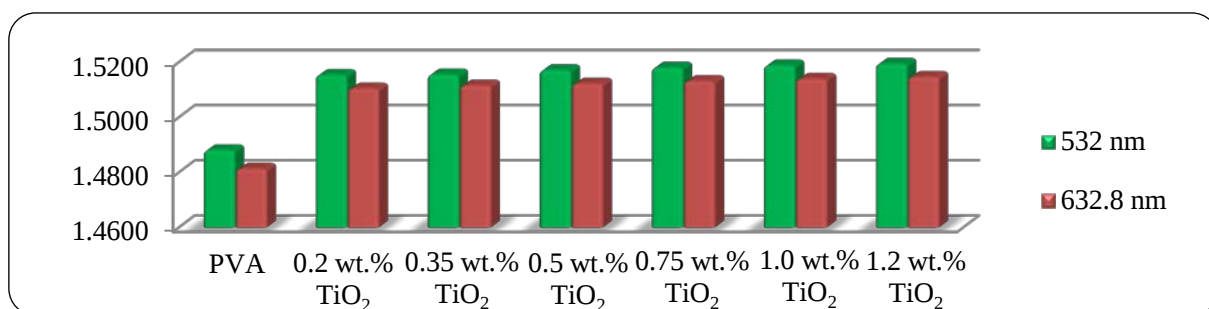


Фигура П2. *Относително изменение на масата с дебелината на филма.*

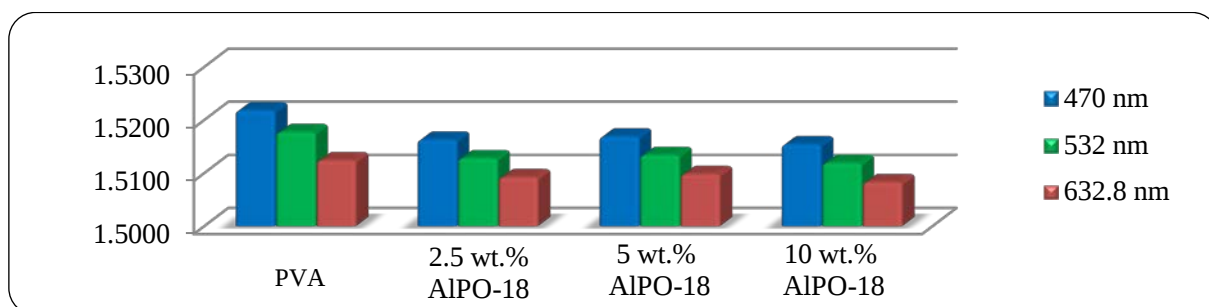
Представените резултати показват, че наблюдаваното намаляване на показателя на пречупване с нарастване на дебелината на филма най-вероятно се дължи на намаляване на плътността на филма.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

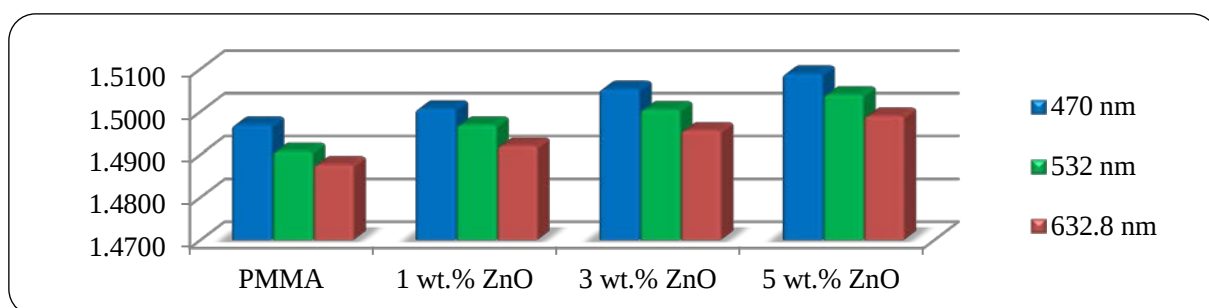
1. Експерименталните изследвания показват, че внасянето на наночастици TiO_2 в матрица от ПВА води до повишаване на показателя на пречупване, което се дължи на по-големия показател на пречупване на наночастиците. Следователно големината на показателя на пречупване на нанокомпозита може да бъде фино контролирана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



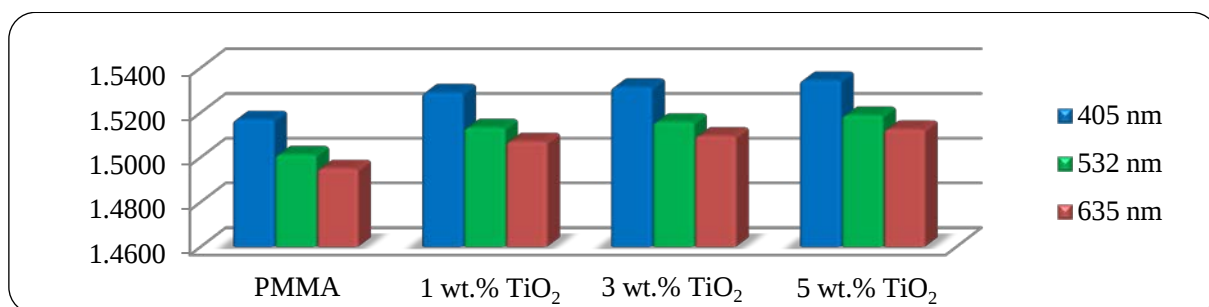
2. Експерименталните изследвания показват, че внасянето на порьозни наночастици AlPO-18 в матрица от ПВА води до намаляване на показателя на пречупване. Това се дължи на по-малкия показател на пречупване на наночастиците в сравнение с този на матрицата. Следователно големината на показателя на пречупване може да бъде фино контролирана с внасянето на наночастици AlPO-18 до 10 wt.%, както е показано на фигурата по-долу. Например за дължина на вълната 532 nm показателят на пречупване 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 показателя на пречупване, което се дължи на по-големия показател на пречупване на наночастиците спрямо този на матрицата. Следователно големината на показателя на пречупване може да бъде фино контролирана с внасянето на наночастици ZnO с различна концентрация до 5 wt.%, както е показано на фигурата по-долу. За дължина на вълната 532 nm например показателят на пречупване се изменя от 1.4908 до 1.5040.



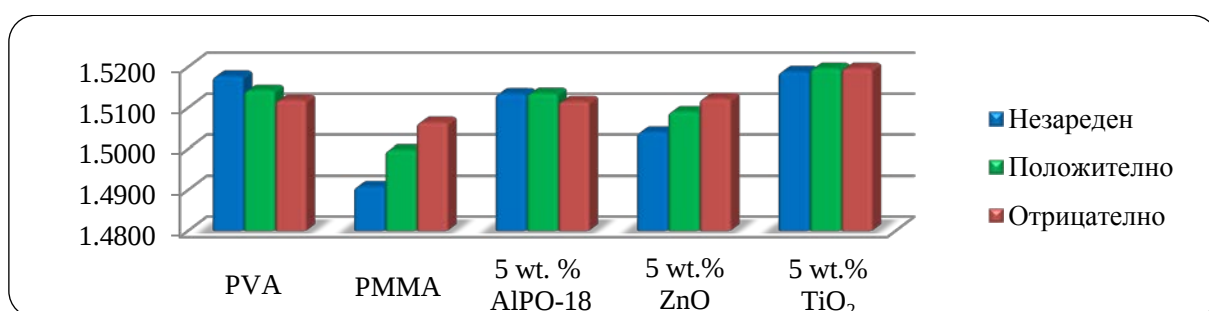
4. Експерименталните изследвания показват, че внасянето на наночастици TiO₂ в матрица от ПММА води до повишаване на показателя на пречупване, което се дължи на по-големия показател на пречупване на наночастиците. Следователно големината на показателя на пречупване може да бъде фино контролирана с внасянето на различна концентрация наночастици TiO₂ до 5 wt.% както е показано на фигурата по-долу. Така например за дължина на вълната 532 nm показателят на пречупване се изменя от 1.5012 до 1.5188.



5. Внасянето на неголямо количество наночастици – до 10 wt.%, води до намаляване на оптичното пропускане на нанокомпозитните материали поради увеличаване на загубите от разсейване, причинено от вкараните наночастици. Въпреки това обаче, пропускането за всички изследвани образци е достатъчно добро (минимално пропуска-

не 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 показателя на пречупване 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 полярността на короната. Изменението на показателя на пречупване след третиране в коронен разряд за образци с 5 wt.% съдържание на различните наночастици, е показано графично по-долу.



7. Квадратичната зависимост на ефективния показател на пречупване на нанокompозитни материали в приближение на малък фактор на запълване е потвърдена експериментално при изследване на показателя на пречупване 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 1 000 rpm до 10 000 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 показателя на пречупване на филми от ПММА с различна дебелина, показаха намаляване на показателя на пречупване с уве-

личаване на дебелината. За филми с дебелини от 150 nm до 100 μ m показателят на пречупване за дължина на вълната 532 nm се променя от 1.5132 до 1.4843. Намаляването на показателя на пречупване се свързва с получаване на нееднородности в обема на полимерния филм, както и с намаляване на плътността на филма с увеличаване на дебелината.

10. Експерименталните изследвания на холографски запис в наноразмерни слоеве от As_2S_3 при прилагането на електрично поле на коронен разряд показаха увеличение на дифракционната ефективност до 30 пъти при отрицателна полярност на короната. Увеличаването на дифракционната ефективност се свързва с допълнителна модулация на показателя на пречупване, дължаща се на промяната на ширината на забранената зона и тунелиране на електрони в следствие на ефекта на *Franz-Keldysh*, както и на 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 непрекъснатата експозиция и със спиране на експозицията при достигане на максимум на дифракционната ефективност 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.

ОСНОВНИ ПРИНОСНИ РЕЗУЛТАТИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

- ✓ Получени са нови експериментални резултати за промяната на показателя на пречупване 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 показателя на пречупване 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 показател на пречупване от концентрацията на наночастиците в приближение на малък фактор на запълване при изследването на показателя на пречупване 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 показателя на пречупване 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 показателя на пречупване с увеличаване на дебелината на филма.
- ✓ Получено е увеличение на дифракционната ефективност 10 пъти – при холографски запис с прилагане на електрично поле в халкогенидни филми с дебелина 100 nm и увеличение на дифракционната ефективност 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 стой-

ности 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 Съинов – Оптични свойства на нанокмпозитни филми РММА/ ZnO заредени в корона, Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“ – България, Научни трудове том. 36, книжка 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 Физическия факултет посветена на 50 годишнината на Пловдивски университет „Паисий Хилендарски“, 21-23 октомври 2011, Пловдив, България
- ❖ 13th International Conference (Workshop) “Nanoscience and Nanotechnology”, “From fundamental research to device design”, 25-26 November 2011, Sofia, Bulgaria
- ❖ 17th International School on Condensed Matter Physics “Open problems in Condensed Matter Physics, Biomedical Physics and their Applications (17ISCMP), 2-7 September 2012, Varna, Bulgaria
- ❖ 14th International Conference “Nanoscience and Nanotechnology” (NANO 2012), “Flexible education adaptable to the dynamic market of high technology products”, 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, *Electrochemistry Communications* **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.
11. R. Nussbaumer, W. R. Caseri, P. Smith and T. Tervoort, *Macromol. Mater. Eng.* **288** (2003) 44-49.
12. F. Mammeri, E. Le Bourhis, L. Rozes and C. Sanchez, *J. Mat. Chem.* **15** (2005) 3787-3811.
13. J. Jordan, K. Jakobs, R. Tannenbaum, M. Sharaf and I. Jasuik, *Mater. Sci. Eng. A* **393** (2005) 1-11.
14. W. Caseri, *Chemical Engineering Communications* **196** (2009) 549-579.
15. W. Caseri, *Macromol. Rapid Commun.* **21** (2000) 705-722.
16. F. W. Lüdersdorff – Verh. Verein. Beförderung Gewerbeßleis. Preussen **12** (1833) 224.
17. M. Faraday, *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, (1857) 145-181.
18. A. Okada and A. Osuki, *Macromol. Mater. Eng.* **291** (2006) 1449-1476.

19. M. Yoshida, M. Lal, N. Deepak-Kumar and P. N. Prasad, *J. Mat. Sci.* **32** (1997) 4047-4051.
20. P. C. Chiang and W. T. Whang, *Polymer* **43** (2003) 2249-2254.
21. W. C. Chen, S. J. Lee and J. L. Liu, *Journal of Materials Chemistry* **9** (1999) 2999-3003.
22. Akhmad Herman Yuwono, Junmin Xue, John Wang, Hendry Izaac Elim, Wei Ji, Ying Lic and Thimothy John Whitec, *Journal of Materials Chemistry* **13** (2003) 1475-1479.
23. M. Wong, R. Tsuji, S. Nutt and H.-J. Sue, *Soft Matter* **6** (2010) 4482-4490.
24. G. Nenna, A. De-Girolamo Del Mauro, E. Massera, A. Bruno, T. Fasolino and C. Minarini, *Journal of Nanomaterials* (2012) 1-7.
25. I. Naydenova, E. Leite, Tz. Babeva, N. Panday, T. Baron, T. Yovcheva, S. Sainov, S. Martin, S. Mintova and V. Toal, *Journal of Optics* **13** (2011)
26. I. Naydenova, E. Leite, Tz. Babeva, N. Pandey, T. Yovcheva, S. Mintova and V. Toal, *Proceeding of Optical Data Storage Topical Meeting (OSD – 2009)* (2009) 84-86.
27. R. R. Tummala, *Journal of the American Ceramic Society* **74** (1991) 895-908.
28. D. S. McLachlan, *J. Phys. C: Solid State Physics* **20** (1987) 865.
29. Rodolfo E. Diaz, William M. Merrill and Nicolaos G. Alexopoulos, *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 6815-6827.
30. Christian Brosseau, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 3197-3204.
31. T. K. H. Starke, C. Johnston, S. Hill, P. Dobson and P. S. Grant, *J. Phys. D: Applied Physics* **39** (2006) 1305.
32. J. C. Maxwell Garnett, *Philosophical Transactions of the Royal Society A* **203** (1904) 385-420.
33. D. A. G. Bruggeman, *Annalen der Physik* **416** (1935) 636-664.
34. D. Polder and J. H. van Santeen, *Physica* **12** (1946) 257-271.
35. W. E. Kohler and G. C. Papanicolaou – *Multiple Scattering and Waves in Random Media*, ed. P. L. Chow, New York: North-Holland (1981).
36. P. N. Sen, C. Scala and M. H. Cohen, *Geophysics* **46** (1981) 781.
37. H. Looyenda, *Physica* **31** (1965) 401-406.
38. K. Lichtenecker, *Phys. Z* **27** (1926) 115.
39. V. I. Odelevskii, *J. Tech. Phys.* **21** (1953) 667-685.
40. R. Ruppin, *Phys. Stat. Sol. B* **87** (1978) 619-624.
41. C. G. Granqvist and O. Hunderi, *Phys. Rev. B* **16** (1977) 3513-3534.
42. J. Jackson – *Classical electrodynamics*, Willey (1962).

43. L. Lylha and A. Sihvola, *J. Phys. D* **40** (2007) 4966-4973.
44. S. Sainov and R. Stoycheva-Topalova, *Vacuum* **69** (2003) 365-369.
45. S. Sainov, J. Dikova and K. Beev, *Opt. Commun.* **263** (2006) 163-265.
46. S. Sainov, V. Sainov and J. Dikova, *JOAM* **3** (2001) 399-402.
47. S. Sainov, J. Dikova and R. Stoycheva-Topalova, *JOAM* **3** (2001) 395-398.
48. S. Sainov and R. Stoycheva-Topalova, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **2** (2000) 117.
49. S. Sainov, V. Sainov, J. Dikova and K. Beev, *JOAM* **9** (2007) 3115-3118.
50. B. Spektor, J. Shamir, V. Lyubin and M. Klebanov, *Opt. Eng.* **42** (2003) 3279-3284.
51. D. Arsova, K. Beeva, E. Vateva, V. Pamukchieva, K. Beev and S. Sainov, *JOAM* **9** (2007) 3115-3118.
52. A. Gerbreder and J. Teteris, *JOAM* **9** (2007) 3164-3166.
53. V. Vlasov, *JOAM* **3** (2001) 389-394.
54. K. Tanaka and Y. Ohtsuka, *Thin Solid Films* **33** (1976) 309-313.
55. K. Tanaka, S. Kyohya and A. Odajima, *Thin Solid Films* **111** (1984) 195-199.
56. K. Tanaka and Y. Ohtsuka, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 6132-6135.
57. J. Dikova, I. Vlaeva, Tz. Babeva, T. Yovcheva and S. Sainov, *Optics and Lasers in Engineering* **50** (2012) 838-843.
58. J. Pankove – *Optical processes in Semiconductors*, Prentice-Hall (1971)
59. J. Frenkel, *Phys. Rev.* **58** (1938) 647-648.
60. A. Einstein, *Annalen der Physik* **322** (1905) 549-560.
61. K. Shimakawa, A. Kolobov and S. R. Elliott, *Adv. Phys.* **44** (1995) 475.
62. K. Tanaka, *Curr. Opin. Solid State Sci.* **1** (1996) 567.
63. K. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids* **164/166** (1993) 1179.
64. Y. Kawamoto and M. Nishida, *J. Non-Cryst. Solids* **20** (1976) 393.
65. S. R. Elliot, *J. Non-Cryst. Solids* **130** (1991) 85.
66. K. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids* **137/138** (1991) 1021.
67. S. Maruno and T. Kawaguchi, *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 5312.
68. K. Tanaka, N. Yoshida and Y. Yamaoka, *Philos. Mag. Lett.* **68** (1993) 81.
69. М. Т. Костышин, Е. В. Михайловская, П. Ф. Романенко, *ФТТ* **8** (1966) 571-572.
70. A. Yoshikawa, O. Ochi, H. Nagai and Y. Mazyshima, *Appl. Phys. Lett.* **29** (1976) 677.
71. P. Suptitz and I. Willert, *Phys. Stat. Sol. A* **28** (1975) 223-226.
72. В. В. Петров и А. А. Крючин, *Доклады Академии наук СССР* **230** (1976) 326-328.
73. D. Goldschmidt and P. S. Rudman, *J. Non-Cryst. Solids* **22** (1976) 229-243.
74. D. Goldschmidt, T. Bernstein and P. S. Rudman, *Phys. Stat. Sol. A* **41** (1977) 283-286.

75. A. E. Owen, A. P. Firth and P. J. S. Ewen, *Philos. Mag B* **52** (1985) 347.
76. A. V. Kolobov and S. R. Elliot, *Adv. Phys.* **40** (1991) 625.
77. А. Андриеш – *Сульфиды мышака и его сплавый*, изд. ШТИНИЦА, Кишинев (1981).
78. Атанас Буров, Дисертация, ЦЛАФДП, ЕЦХ – БАН, (1982).
79. T. Wagner, *JOAM* **4** (2003) 717-727.
80. D. Tsiulynu and I. Straton, *J. Non-Cryst. Solids* **356** (2010) 147-152.
81. S. A. Lis and J. M. Lavine, *Appl. Phys. Lett.* **42** (1983) 675-677.
82. A. Lörinczki, M. Popescu, F. Sava, A. Velea and I. D. Simandan, *Phys. Stat. Sol. C* **8** (2011) 2617-2620.
83. W. Leung, N. W. Cheung and A. R. Neureuther, *Appl. Phys. Lett.* **46** (1985) 481-483.
84. T. Ishikawa, M. Kitao, H. Akao and S. Yamada, *Phys. Stat. Sol. A* **57** (1980) 373-379.
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.
87. S. H. Wemple and M. DiDomenico, *Phys. Rev. B* **3** (1971) 1338.
88. S. H. Wemple, *Phys. Rev. B* **7** (1973) 3767.
89. H. Nassenstein, *Phys. Lett. A* **28** (1968) 249.
90. N. J. Harrick – *Internal Reflection Spectroscopy*, Wiley: New York (1967).
91. H. Hervet, W. Urbach and F. Rondelez, *J. Chem. Phys.* **68** (1978) 2725.
92. H. M. Smith – *Principles of holography*, Second Edition, Willey Pub. (1975).
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 – *Диэлектрики*, 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.