

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ

КОХТИЧ ЛЮДМИЛА МИХАЙЛІВНА

УДК 544.137; 778.38

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ОБ'ЄМНИХ  
ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР ПОЛІМЕР-НАНОЧАСТИНКИ  
ГОЛОГРАФІЧНИМ МЕТОДОМ**

01.04.05 – оптика, лазерна фізика

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата  
фізико-математичних наук

Київ-2014

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Інституті фізики НАН України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
**Смірнова Тетяна Миколаївна**  
провідний науковий співробітник  
відділу когерентної і квантової оптики  
Інституту фізики НАН України,

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
**Стронський Олександр Володимирович,**  
Інститут напівпровідників НАН України

доктор фізико-математичних наук, доцент  
**Єщенко Олег Анатолійович,**  
Київський національний університет  
імені Тараса Шевченка

Захист дисертації відбудеться « » травня 2014 р. о 14<sup>30</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д26.159.01 при Інституті фізики НАН України (03680, м. Київ, проспект Науки, 46).

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту фізики НАН України.

Автореферат розіслано « » \_\_\_\_\_ 2014 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



О.О. Чумак

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Періодичні структури, утворені наночастинками (НЧ), впорядкованими в полімерній матриці, та методи їх одержання на сьогоднішній день є предметом широких наукових досліджень. Інтерес до таких систем зумовлений насамперед тим, що НЧ металів, оксидів металів, напівпровідників, які використовуються для виготовлення таких структур, характеризуються специфічними властивостями (нелінійно-оптичними, люмінесцентними, лазерними, та ін.). Поєднання фізико-хімічних властивостей НЧ з дифракційними властивостями періодичних структур відкриває перспективу створення пристроїв нового покоління, таких як керовані світлом оптичні перемикачі й фільтри, нелінійні фотонні кристали, мініатюрні лазери, сенсори та ін. Велика відмінність показника заломлення НЧ від показника заломлення полімеру, їх малий розмір і висока фотохімічна стабільність дозволяють виготовляти високоефективні дифракційні елементи з великою амплітудою модуляції показника заломлення і високою оптичною якістю.

Серед різних методів одержання об'ємних просторово періодичних структур голографічний метод є найбільш простим способом формування 1D–3D періодичних структур з високим ступенем бездефектності та керованою геометрією. Одностадійна процедура формування та відсутність хімічної обробки спрощує та здешевлює технологію виготовлення.

### Актуальність теми.

Голографічний метод створення періодичних структур полімер-НЧ почав розроблятися в 90-х роках минулого сторіччя і зараз він вивчається в багатьох світових наукових центрах, наприклад Німеччині, Японії, США, Росії.

Фотополімеризація в просторово-періодичному полі, яка лежить в основі голографічного запису в фотополімерах, використовується також для одержання періодичних структур полімер-НЧ. Полімеризаційноздатна (ПЗ) композиція для впорядкування НЧ складається з рідкої однорідної суміш мономерів, ініціатора фотополімеризації та нейтральної компоненти, в якості якої можуть виступати НЧ або прекурсор (попередник) НЧ. На сучасному етапі досліджено різні ПЗ суміші, які забезпечують формування структур з НЧ певної природи. Використання НЧ різної природи потребувало змінення ПЗ складової суміші. Вивчені та проаналізовані основні голографічні параметри запропонованих фотополімерних нанокомпозитів (ФНК). Підтверджено полімеризаційно - дифузійний механізм формування структур полімер-НЧ. Деякі автори пропонували спеціально синтезовані мономерні, недоступні для інших дослідників. Крім того, використовували фотоініціатори

забезпечували світлочутливість середовищ у вузькому спектральному діапазоні, найчастіше УФ. Додаткові труднощі виникали при отриманні періодично впорядкованих металомістких структур. Були одержані об'ємні структури з низьким вмістом НЧ металу або рельєфні структури, які, здебільшого, характеризувались низькою оптичною якістю та фотостабільністю параметрів.

Таким чином, на початок дисертаційної роботи багато питань залишалися нез'ясованими або дискусійними. Відкритим залишалося питання про можливість одержання ПЗ композиції, яка забезпечує максимальний контраст і ефективність структури для НЧ різних типів при голографічному записі у широкому діапазоні довжин хвиль. Не встановлено вплив компонент суміші та умов запису на полімеризаційно – дифузійні процеси, що є важливими для з'ясування механізмів формування структур. Не було запропоновано ефективних методів формування стабільних об'ємних періодичних структур на основі НЧ металів з високим фактором заповнення та хорошими експлуатаційними параметрами.

Вирішення цих задач є необхідною складовою подальшого розвитку голографічного методу отримання періодичних структур на основі ФНК.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась у відділі когерентної і квантової оптики Інституту фізики НАН України в рамках наступних науково-технічних тем:

10/07-Н-25с номер Держреєстрації 0107U008887 «Дослідження фізичних властивостей наноматеріалів для електроніки, фотоніки, спінтроніки та інформаційних технологій», 2006-2007; М/57-2008 номер Держреєстрації 0108U003266 «Розробка нових органо-неорганічних полімеризаційноздатних нанокомпозитів для голографії та оптоелектроніки», 2008; Ф29.1/317 номер Держреєстрації 0109U005356 «Фотофізика світлочутливих органо-неорганічних нанокомпозитів для голографії та оптоелектроніки», 2009-2010; М/268-2012 номер Держреєстрації 0112U004573 «Полімерні лазери з розподіленим зворотним зв'язком на основі органо – неорганічних нанокомпозитів», 2012; 1.1.4.13/11-Н25 номер Держреєстрації 0110U006228 «Розробка та дослідження нових механізмів керування механічним рухом атомів, молекул, наночастинок у градієнтних стаціонарних та імпульсних лазерних полях та розробка на їх основі нових технологій наноінженерії», 2010-2014.

**Мета і завдання дослідження.** Метою дисертаційної роботи є дослідження основних закономірностей кінетики формування періодичних структур в голографічних ПЗ нанокомпозитах, що містять НЧ різної природи. Визначення взаємозв'язку між

голографічними характеристиками нанокompозитів і кінетичними параметрами процесів, що зумовлюють формування періодичних структур (об'ємних ґраток). Встановлення шляхів модифікації світлочутливих нанокompозитів, спрямованої на уніфікацію складу композиту для НЧ різної природи та покращення їх голографічних та оптичних характеристик.

Для досягнення поставленої мети розв'язувалися наступні **завдання**:

1. Дослідження кінетики голографічного запису об'ємних ґраток в ПЗ композитах двох типів, що містять НЧ або прекурсор НЧ.

2. Вибір ПЗ компонент світлочутливого композиту, що забезпечують формування періодичних структур полімер – НЧ (прекурсор НЧ) для НЧ різної природи.

3. Встановлення залежностей голографічних характеристик нанокompозитів від параметрів НЧ, прекурсору НЧ, ПЗ компонент.

4. Визначення умов голографічного запису, що забезпечують формування високоєфективних ґраток.

5. Дослідження дифракційних, люмінесцентних та лазерних властивостей оптимізованих структур.

**Об'єктом дослідження** є процес формування об'ємних періодичних структур полімер – НЧ на основі органо – неорганічних середовищ при опроміненні інтерференційним полем.

**Предметом дослідження** є ПЗ суміші, які містять НЧ різної природи:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ ,  $\text{CdSe/ZnS}$ , кристалічні та аморфні НЧ  $\text{TiO}_2$  і  $\text{ZrO}_2$ , прекурсор НЧ Ag та створені на їх основі просторово періодичні структури.

**Методи дослідження.**

1. Вимірювання та аналіз дифракційної ефективності структур під час голографічного формування в побіжних пучках, в процесі термо- та фотообробки;

2. Отримання залежностей дифракційної ефективності ґраток від кута падіння реєструючого пучка;

3. Вимірювання та аналіз спектрів поглинання та люмінесценції фотополімерних композицій та структур.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Основні результати, які визначають наукову новизну дисертаційної роботи:

1. Запропоновано загальний підхід до вибору ПЗ компонент нанокompозитів, який базується на використанні суміші двох мономерів з різною функціональністю та реакційною здатністю і забезпечує ефективний просторовий перерозподіл НЧ в полімерній матриці.

2. Визначена роль фазового розділення та в'язкості нанокompозиту у формуванні періодичної структури. Встановлено, що запропонована

двокомпонентна суміш мономерів забезпечує повне фазове розділення полімеризату в процесі утворення полімерів. Визначено концентраційне співвідношення мономерів, яке забезпечує їх дифузійне перенесення на відстань порядку періоду ґратки.

3. Для нанокомпозитів з НЧ різної природи встановлено визначальний вплив концентрації НЧ на ступінь їх просторового перерозподілу. Оптимальна концентрація компонент забезпечує досягнення відносної модуляції концентрації НЧ на рівні 82-99%, при низькому рівні світлорозсіювання ( $\leq 5\%$ ).

4. Встановлено, що просторовий розподіл НЧ металів в полімерній матриці можна отримати шляхом синтезу НЧ з прекурсор металу, попередньо впорядкованого в полімерній матриці. Розроблено фотополімерний композит, що містить прекурсор НЧ срібла і забезпечує періодичний розподіл НЧ срібла з модуляцією концентрації близькою до 1.

5. Показано, що максимальне значення амплітуди модуляції показника заломлення  $n_1 = 0.02$  в ґратках з НЧ срібла досягається внаслідок термоіндукованого утворення НЧ Ag і в два рази перевищує величину, отриману при фотоіндукованому відновленні. Встановлено, що тип фотоініціатора, довжина хвилі і умови голографічної експозиції визначають розмір НЧ Ag, що утворюються.

#### **Практичне значення одержаних результатів.**

Розроблений метод уніфікації складу світлочутливих середовищ, які базуються на комерційних акрилових мономерів, може бути використаний для ефективного впорядкування голографічним методом широкого ряду НЧ різної природи. Це підтверджено на прикладі розглянутих в дисертації ефективних нанокомпозитів з НЧ  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ ,  $\text{CdSe/ZnS}$ , що забезпечують контраст структури в межах 80-99%, на довжинах хвиль 440-650нм зі стабільністю параметрів не менше 8 років.

Запропонований новий метод отримання об'ємного перерозподілу НЧ Ag в полімерній матриці може знайти подальше використання для впорядкування НЧ різних металів. Змінюючи умови голографічного запису можна змінювати розмір НЧ.

Наведено приклади використання об'ємних періодичних структур, виготовлених на основі розроблених ФНК. Представлено ряд дифракційних оптичних елементів, люмінесцентних та лазерних структур з розподіленим зворотнім зв'язком (РЗЗ), які є перспективними для розробки пристроїв нового покоління.

**Особистий внесок здобувача.** Наукові результати дисертаційної роботи отримані автором при персональному проведенні більшості експериментальних досліджень, обробки результатів, аналітичних та чисельних розрахунків, інтерпретації отриманих даних та написанні

робіт. Внески співавторів: Смірновій Т.М. належить постановка задачі дисертаційної роботи, інтерпретація експериментальних результатів, написання робіт, Сахно О.В. – голографічний запис на довжині хвилі 365 нм, обговорення результатів та участь в написанні робіт, Куценко О.С. – участь в дослідженнях механізму утворення НЧ срібла, Єжову П.В. – участь в голографічних експериментах, Штумпе Й. – участь в обговоренні результатів та Гольденбергу Л. – синтез НЧ оксидів металів.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертації доповідались на семінарах Інституту фізики НАНУ та представлені на багатьох міжнародних і вітчизняних наукових конференціях, зокрема: 3-му українсько-корейському семінарі “Nanophotonics–nanophysics–2008”, (Київ, Україна, 2008); конференції молодих учених “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології”, (Київ, Україна, 2008); 2-ій міжнародній науковій конференції “Clusters and nanostructured materials”, (Ужгород, Україна, 2009); 6-ій, 7-ій міжнародній науковій конференції “Нолоехро-2009”, (Київ, Україна, 2009, Москва, Росія, 2010); 8-ій міжнародній науковій конференції “Electronic processes in organic materials”, (Синьогора, Україна, 2010); 7-ій міжнародній науковій конференції “Фундаментальные проблемы оптики”, (С.–Петербург, Росія, 2012).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи викладені в 5-х публікаціях у провідних фахових виданнях, 1-му патенті, 10-ти збірниках матеріалів і тезисів наукових конференцій й симпозіумів.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 5-и розділів, висновків, списку використаних джерел, що містить 150 найменувань. Повний обсяг дисертації становить 136 сторінок, з них список використаних джерел займає 18 сторінок.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, визначено мету та наукові завдання роботи, новизну наукових результатів та їх практичну цінність, особистий внесок здобувача, апробацію роботи та її зв'язок з науковими темами.

У **першому розділі** представлено історичний огляд розвитку голографічного методу формування періодичних структур на ПЗ композиціях.

Для отримання періодичних структур полімер – НЧ використовуються два способи. В першому випадку синтезовані НЧ, в другому – прекурсори НЧ вводять в мономерну композицію, а потім проводять фотополімеризацію й відновлення НЧ в інтерференційному полі. Для створення ФНК запропоновано одно та двомономерні суміші. Огляд літератури показав, що використання

одномономерних композицій не дозволяє уніфікувати склад і для НЧ різної природи необхідно використовувати різні середовища. Двомомерні суміші показали велику перспективність для впорядкування НЧ. Представлені результати досліджень ФНК з різними НЧ ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{LaPO}_4$ , Au), для яких вказані їх основні голографічні параметри.

При впорядкуванні НЧ металів недоліком першого способу є те, що вихідні ФНК мають високе поглинання в видимій області спектру, що перешкоджає запису в даному діапазоні та обмежує концентрацію НЧ в преполімері. Отримання періодичного розподілу НЧ металу в другому випадку дозволяє формування об'ємних та рельєфних структур, які володіють достатньо високим фактором заповнення НЧ одночасно з великою дисперсією їх розмірів (10–110 нм) й високим ступенем дефектності ґраток. Цей спосіб не забезпечує формування стабільних об'ємних структур. Отримані структури характеризуються низькими експлуатаційними та дифракційні параметрами.

Таким чином, подальший розвиток голографічного методу створення об'ємних структур полімер – НЧ потребує розробки і детального дослідження ФНК, впливу їх складу на особливості процесів формування періодичних структур і їх параметри.

**У другому розділі** описана методика експерименту.

Періодичні структури формувались за допомогою стандартної схеми голографічного запису в побіжних пучках з довжиною хвилі 488нм. Моніторинг формування ґратки в реальному часі здійснювався випромінюванням з  $\lambda_r=633$  нм, яке не поглинається ФНК і не впливає на процес запису. Дифракційна ефективність ґраток визначалась як  $\eta = P_{dif}(t)/(P_{tr}(t)+P_{dif}(t))$ , де  $P_{tr}(t)$  та  $P_{dif}(t)$  – потужності пройшовшого і дифрагованого в -1 порядок пучків відповідно, що дозволяє виключити втрати на відбивання і світлорозсіювання в шарі. З використанням теорії зв'язаних хвиль, при зчитуванні амплітудно-фазових ґраток під кутом Брегга, для обчислення величини  $n_1$  використано співвідношення:

$$\eta = \sin^2 \left( \frac{\pi \cdot n_1 \cdot d}{\lambda_t \cdot \cos \theta_B} + \text{sh}^2 \frac{\alpha}{2 \cos \theta_B} \right) \cdot e^{-2\alpha / \cos \theta_B}, \quad (1)$$

де  $\theta_B$  – кут Брегга в середовищі,  $\alpha$  – амплітудний коефіцієнт поглинання,  $d$  – товщина зразків. Відносні похибки визначення  $\eta$  та  $n_1$  склали не більше 0.5 і 4%, відповідно.

Для вимірювань залежностей дифракційної ефективності від кута зчитування (кривих кутової селективності) ґраток використовувалась автоматизована установка на основі гоніометра.



У третьому розділі викладено результати дослідження ФНК, що забезпечують впорядкування НЧ різної природи:  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}, \text{Tb}$ ,  $\text{SiO}_2$ , аморфні та кристалічні  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  в полімерній матриці.

ПЗ складова середовищ базується на використанні двох акрилових мономерів з різною кількістю подвійних зв'язків  $(\text{CH}=\text{CH}_2)_m$  та різною реакційною здатністю. Встановлено, що оптимальною є суміш багато- ( $m \geq 2$ ) та однофункціонального ( $m=1$ ) мономерів. Перший має високу швидкість полімеризації і формує тривимірну полімерну сітку. Другий, з низькою швидкістю полімеризації, утворює лінійні полімерні ланцюги і має низьку термодинамічну спорідненість до полімерної сітки, що сприяє витісненню цього мономера і НЧ з максимумів (областей швидкої полімеризації) в мінімуми світлового поля. Низькорекційний мономер повинен бути хорошим розчинником для НЧ і мати малу в'язкість, що сприяє переносу НЧ в інтерференційному полі. Запропоновані середовища базуються на комерційних компонентах (Aldrich). Кращі суміші показані в табл. 1.

Встановлено, що найбільш універсальним варіантом є мономерна суміш, яка складається з SR444 та ІВА. Вона забезпечує ефективний перерозподіл компонент для всіх досліджуваних НЧ. Використання інших комбінацій може забезпечувати додаткові властивості ФНК з деякими НЧ, наприклад, меншу усадку або більшу стабільність середовища до запису.

Таблиця 1.

Склад мономерної суміші, результуюче  $\eta$  і оптичні втрати в ґратках для кращиків наноккомпозитів ( $C_{\text{НЧ}}=25$  ваг.%,  $d=20$  мкм,  $\Lambda=1$  мкм)

$M_L$	$M_S$	SR349		SR444		SR9035		SR399	
		$M_S : M_L$		$M_S : M_L$		$M_S : M_L$		$M_S : M_L$	
		70:30	80:20	70:30	80:20	70:30	80:20	70:30	80:20
ІВА	$\eta, \%$	45	50	<b>82</b>	<b>75</b>	35	46	67	55
	$OL, \%$	4	5	<b>3</b>	<b>3</b>	6	5	3	3
ІОА	$\eta, \%$	50	56	<b>80</b>	<b>60</b>	48	45	<b>75</b>	<b>70</b>
	$OL, \%$	3	3	<b>4</b>	<b>4</b>	5	5	<b>3</b>	<b>5</b>

Для забезпечення високого контрасту структури ФНК повинен включати не менше 10 об.% НЧ. Як видно з рис.1 а композиція без НЧ не забезпечує запису ефективних ґраток. Введення НЧ і збільшення їх концентрації приводить до збільшення  $\eta$ , що підтверджує участь НЧ в дифузійному перерозподілі компонент. З рис. 1 б слідує, що  $n_1$  зростає до максимального значення при оптимальних концентраціях НЧ, а потім, як правило, зменшується.

Досліджено особливості механізму формування ґраток в розроблених ФНК (Рис.2). В рамках уявлень про полімеризаційно-

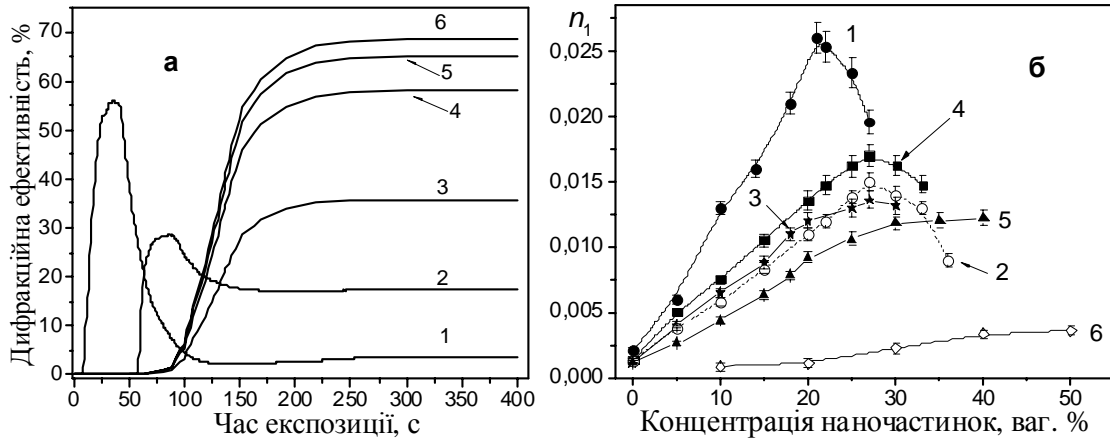


Рис. 1. *a* – кінетичні криві формування ґраток на ФНК, які містять НЧ  $\text{TiO}_2\text{-C}$  з різною  $C_{\text{НЧ}}$ : 1 – 0 ваг.%, 2 – 5 ваг.%, 3 – 10 ваг.%, 4 – 20 ваг.%, 5 – 25 ваг.%, 6 – 30 ваг.%; *б* – залежності амплітуди модуляції показника заломлення від  $C_{\text{НЧ}}$  для різних НЧ: 1 –  $\text{ZrO}_2\text{-C}$ , 2 –  $\text{ZrO}_2\text{-A}$ , 3 –  $\text{TiO}_2\text{-C}$ , 4 –  $\text{TiO}_2\text{-A}$ , 5 –  $\text{LaPO}_4\text{:Ce,Tb}$ , 6 –  $\text{SiO}_2$ ,  $\lambda_r = 488\text{нм}$ .

дифузний механізм формування ґраток, визначено вплив фазового розділення та в'язкості ПЗ середовища на формування періодичної структури. У початковому стані ФНК є рівноважною сумішшю мономерів (M1, M2) та НЧ.

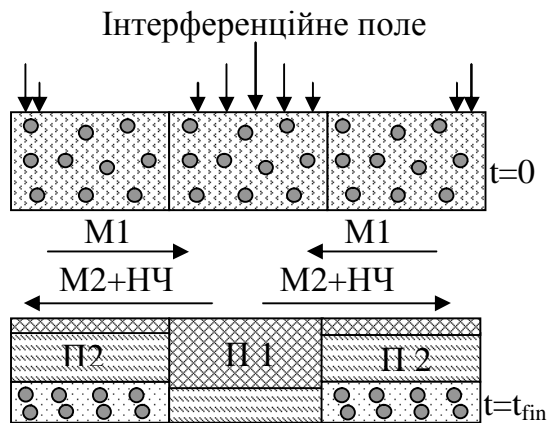


Рис. 2. Схематичне представлення формування об'ємних ґраток в ФНК: M1 – багато-, M2 – монофункціональний мономер, П1 і П2 – полімери, які з них утворюються, відповідно.

інтерференційного поля порушує рівновагу системи, створюючи градієнти хімічних потенціалів кожної компоненти і стимулюючи їх перенесення між освітленими та неосвітленими областями середовища. В результаті, концентрація кожної з компонент ФНК є просторово промодульованою. Зв'язок між  $n_1$  і просторовим розподілом компонент середовища, отриманий на підставі формули Лоренц-Лоренца у випадку локалізації НЧ в мінімумах поля визначається як:

$$n_1 = \frac{1}{2} \left[ (n_{\text{П1}} - n_{\text{П2}}) \cdot \Delta v_{\text{П1}} + (n_{\text{НЧ}} - n_{\text{П2}}) \cdot \Delta v_{\text{НЧ}} \right], \quad (2)$$

де  $n_{\text{П1,П2,НЧ}}$  – показники заломлення полімерів і НЧ, відповідно;  $v_{\text{П1,П2,НЧ}}$  – їх об'ємні частки ( $\sum v_i = 1$ ).

Дослідження формування структур на оптимальній суміші мономерів ІВА й SR344 з в'язкістю 8 сП та 520 сП, відповідно, показало наступні особливості. Користуючись формулою (2) для випадку двокомпонентного середовища, виконані оцінки величини

$n_1$ , яка може бути досягнутою в граничному випадку повного фазового розділення полімерів, що утворюються, рис.3, залежність 1. Експериментальні дослідження показали (залежність 2), що суміш

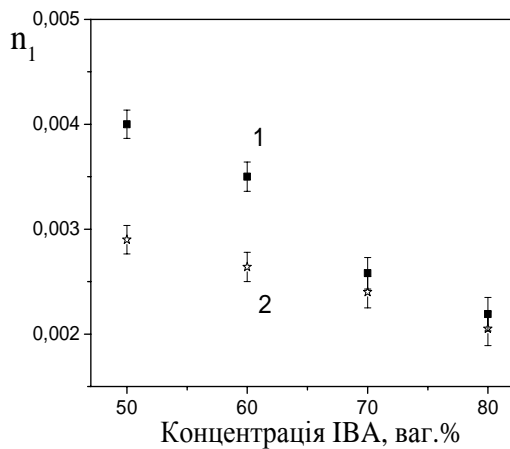


Рис.3. Залежності амплітуди модуляції показника заломлення в мономерній суміші SR444 - ІВА : 1 – при граничному перерозподілі мономерів (теорет.), 2 – експериментальні дані.

мономерів тільки з певним концентраційним вмістом, а саме 70-85 ваг.% ІВА та 30-15 ваг.% SR344, в межах похибок забезпечує їх фазове розділення та повне дифузійне перенесення на відстань порядку періоду ґратки. У вказаних співвідношеннях розраховані значення  $n_1$  у межах похибок співпадають з отриманими з експериментальних залежностей. При збільшенні концентрації SR344 спостерігається значне розходження даних величин, що очевидно пов'язано зі

збільшенням в'язкості суміші, яке перешкоджає перенесенню компонент. Вказані оптимальні концентрації мономерів використовуються для впорядкування НЧ.

Встановлено, що різниця між величинами  $n_1$  ( $\Delta n_1$ ), які досягаються при локалізації НЧ в максимумах і мінімумах поля, пропорційна різниці між показниками заломлення полімерів і ступеню їх перерозподілу. Для розглянутих ФНК  $\Delta n_1$  не перевищує 0.005.

Встановлено визначальний вплив концентрації НЧ на ступінь їх просторового перерозподілу. Оптимальна концентрація НЧ забезпечує досягнення максимальної відносної модуляції концентрації  $|\Delta v_{НЧ}|/v_{НЧ}$  і мінімального вмісту НЧ в освітлених

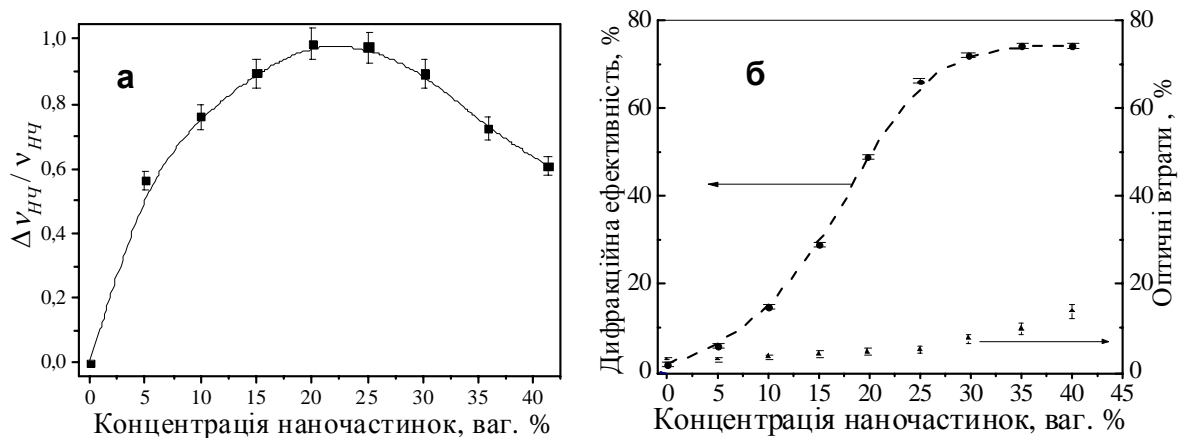


Рис. 4. Зміна відносної модуляції концентрації НЧ (а) та залежність дифракційної ефективності і оптичних втрат (б) в ґратках зі зростанням їхньої концентрації для ФНК, що включає НЧ  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}, \text{Tb}$ .

областях, при низькому рівні світлорозсіювання, рис. 4. Зменшення  $|\Delta\nu_{\text{НЧ}}|/\nu_{\text{НЧ}}$  при  $C_{\text{НЧ}} > C_{\text{НЧ}}^{\text{opt}}$  пов'язано з розвитком агрегації НЧ, яка перешкоджає їхньому дифузійному перенесенню і сприяє появі постійної складової в розподілі НЧ. Це підтверджується збільшенням світлорозсіювання в ґратках. Оптимізація ФНК з НЧ різної природи дозволила одержати високі значення  $n_1$ , які наведені в табл. 2. Показано, що для усіх досліджуваних ФНК, близько 90% НЧ локалізуються в одній з фазових площин ґратки. Висока ступінь перерозподілу НЧ підтверджується хорошим узгодженням  $n_1$  і відповідних  $\delta n$  (різниці між показниками заломлення нанокompозиту, що містить НЧ і його полімерної складової без НЧ,  $\delta n = n_{\text{р+НЧ}} - n_{\text{НЧ}}$ ).

Таблиця 2.

Голографічні характеристики нанокompозитів з НЧ різної природи.

НЧ	$n_1$		$\delta n$	$C_{\text{НЧ}}^{\text{opt}}$ (ваг. %/ об.%)	$ \Delta\nu_{\text{НЧ}} /\nu_{\text{НЧ}}$
	$\lambda_{\text{r}} = 488\text{нм}$	$\lambda_{\text{r}} = 364\text{нм}$			
LaPO <sub>4</sub> : Ce, Tb (Ren-X green)	0.0122	0.0106	0.0122	30/8.2	99
TiO <sub>2</sub> -А (аморф.)	0.017	0.0165	0.018	26/4	92
TiO <sub>2</sub> -С (кристал.)	0.0136	0.0125	0.017	30/9.6	87
ZrO <sub>2</sub> -А (аморф.)	0.015	0.013	0.015	28/3.6	98
ZrO <sub>2</sub> -С (кристал.)	0.026	0.024	0.026	22/5	99
SiO <sub>2</sub>	0.0046	0.0055	0.0087	50/31	85

Залежності ефективності запису від інтенсивності і періоду поля відображають загальні закономірності, властиві матеріалам з полімеризаційно-дифузійним механізмом формування ґраток. Максимальна величина  $n_1$  досягається у тому випадку, коли дифузійний процес випереджає полімеризацію і відбувається настільки швидко, що в кожен момент часу система знаходиться майже в рівноважному стані. Дана умова для досліджуваних ФНК забезпечується при оптимальних діапазонах  $0.8 \geq I \geq 9$  мВт/см<sup>2</sup> і  $0.8 \geq \Lambda \geq 1.2$  мкм, в межах яких  $n_1$  залежить тільки від показника заломлення і ступеня перерозподілу компонент.

Роздільна здатність ФНК не перевищує 3000 мм<sup>-1</sup>. Експозиційна світлочутливість збільшується у порівнянні з мономерною сумішшю і визначається природою НЧ, їх концентрацією та ініціюючою системою. Спектральний діапазон чутливості становить 400–520 нм і визначається ініціаторами.

У **четвертому розділі** викладено результати дослідження формування стабільних об'ємних структур полімер – НЧ металу.

Розроблено новий метод отримання періодичного розподілу НЧ металу в полімерних матрицях, який полягає в утворенні НЧ із

металевого прекурсор, попередньо просторово розподіленого в інтерференційному полі.

Для реалізації методу була розроблена двокомпонентна композиція на основі базової ФПК-488 [1]. Мономерна суміш складалась з акрилових мономерів, які сополімеризуються й нейтральної компоненти – розчину прекурсор НЧ металу (нітрат срібла  $\text{AgNO}_3$ ) в ацетонітрилі, який характеризується прозорістю в широкому спектральному діапазоні 350-800нм. Ацетонітрил має низьку термодинамічну спорідненість до полімеру, що утворюється. Це сприяє його витісненню з полімеру, який формується. На першому етапі при фотополімеризації в інтерференційному полі формується

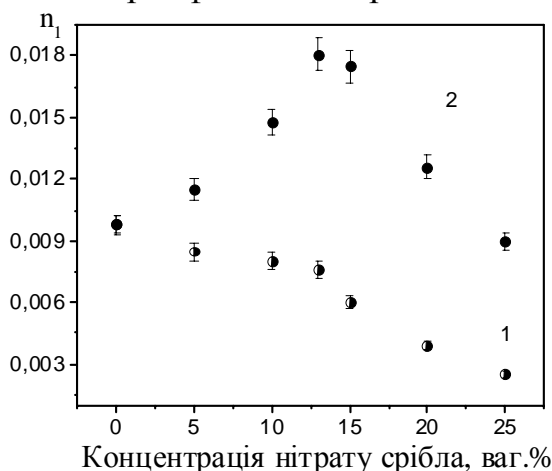


Рис.5. Залежність  $n_1$  від вагового вмісту  $\text{AgNO}_3$  в композиції: 1 – після голографічного запису, 2 – після термообробки. Період ґратки  $\Lambda=0.9\text{мкм}$ ,  $I=0.6\text{мВт/см}^2$ ,  $\lambda_r=488\text{мкм}$ .

стабільна періодична структура полімер – розчин прекурсор НЧ металу. Залежність  $n_1$  від вмісту  $\text{AgNO}_3$  характеризується максимумом при концентрації  $\text{AgNO}_3$  приблизно 5-12 ваг.% (рис. 5 залежність 1). Після синтезу НЧ для результуючої структури (рис. 5 залежність 2) спостерігається зменшення  $n_1$  зі збільшенням вмісту  $\text{AgNO}_3$ . При цьому зменшується і концентрація  $\text{Ag}$  НЧ, що утворились. Тому оптимальним вмістом  $\text{AgNO}_3$  є  $C_{\text{opt}}=13 - 15\text{ваг.}\%$ .

Утворення НЧ в полімерній матриці здійснювалось шляхом фотота термообробки зразків, в яких попередньо видалили одну з підкладок. Параметри ґратки контролювались вимірюванням кривих кутової селективності, апроксимація яких формулами Когельника [2] дозволила визначити величини  $n_1$  і  $d_{\text{еф}}$  ґраток. Для випадку термостимульованого синтезу НЧ відповідні величини наведено в табл. 3. Після видалення підкладки  $\eta$  ґратки зменшувалась

Таблиця. 3

Параметри ґраток отримані з використанням наближення Когельника.

	$\eta$ , %	$n_1$	$d_{\text{еф}}$ , мкм	$\eta$ , %	$n_1$	$d_{\text{еф}}$ , мкм
$\Lambda$ , мкм	0.4			0.9		
Після запису	47	0.0054	25	68	0,0076	25
Після видалення підкладки	4	0.0024	15	3	0.0021	16
Після термообробки	72	0.017		84	0.0181	

до декількох відсотків, однак прогрів приводив до значного зростання величини  $\eta$  внаслідок утворення НЧ. Зменшення  $d_{\text{ef}}$  пов'язане з випаровуванням ацетонітрилу, величина якого складала 30-40 об.%, та відповідним зменшенням об'ємної складової ґратки. Визначення величин  $n_1$  для ґраток, одержаних при фотостимульованому синтезі НЧ показали, що дані значення майже в два рази менші ніж при термостимулюванні.

Існування періодичного розподілу НЧ в полімерній матриці підтверджено електронно-мікроскопічними дослідженнями одержаних структур, рис. 6. Розподіл НЧ в штрихах дифракційної ґратки показує (рис. 6 а), що НЧ з діаметром  $\geq 2$  нм локалізуються в одній із фазових площин ґратки. Процес утворення НЧ в полімерній матриці (рис. 6 б крива 1) починається на етапі запису ґратки, однак це суттєво не впливає на кінетику запису.

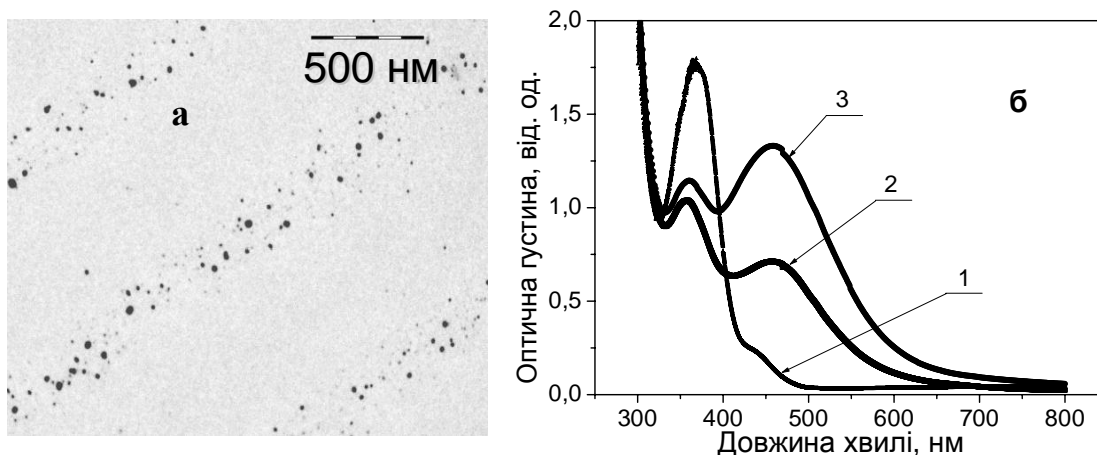


Рис. 6. а – ТЕМ-зображення ґратки, в якій локалізовані НЧ срібла,  $d=5$  нм; стандартне відхилення  $sd=1.4$  нм; б – спектри поглинання: 1 – вихідна композиція, 2 – періодична структура після голографічного запису, 3 – після термообробки,  $\lambda_r = 488$  нм.

Спостерігається зменшення смуги 358 нм, яка належить ініціатору і утворення нової смуги 460 нм, що відповідає збудженню поверхневих плазмонів (*SP*) в НЧ срібла. Термообробка приводить до значного підсилення інтенсивності смуги *SP* резонансу, що пов'язано зі збільшенням концентрації і розміру НЧ.

Використання двох типів композицій, які відрізняються тільки фотоініціюючими системами (кетон Міхлера/камфорхінон та Irgacure 1700), дозволило реалізувати голографічний запис при різних довжинах хвиль. Показано, що продукти фотолізу фотоініціаторів можуть виступати в якості відновлюючих агентів срібла. Встановлено, що в залежності від використовуваних фотоініціаторів та умов запису, розмір НЧ, що утворюються, може бути різний. Середній діаметр НЧ складає 5 нм, стандартне відхилення  $sd=1.4$  нм при записі  $\lambda_r=488$  нм і 3 нм,  $sd=0.9$  нм для  $\lambda_r=364$  нм.

Встановлено, що голографічні характеристики визначаються термодинамічними властивостями системи полімер – нейтральна компонента та кінетичними параметрами полімеризації. Стаціонарні максимальні значення  $n_1$  та  $\eta$  результуючої структури досягаються в інтервалі інтенсивностей  $0.4 \div 5 \text{ мВт/см}^2$  і періодів  $0.3 \div 2.5 \text{ мкм}$ . Роздільна здатність фотополімерної композиції складає не менше  $4000 \text{ мм}^{-1}$ , експозиційна світлочутливість становить  $S^{-1} = 300 \text{ мДж/см}^2$ .

У п'ятому розділі представлено результати досліджень властивостей періодичних структур з НЧ різних типів. Наведені приклади їх можливого використання.

На основі розроблених ФНК виготовлено голографічні оптичні елементи 1D-2D розмірності, які поєднують дифракційні властивості зі специфічними властивостями НЧ. Отримані гексагональні та квадратні 2D структури з періодами в межах від 3 до 0.3 мкм. Дифракційна ефективність одновимірних структур на довжинах хвиль 440-650 нм становить 80-99%, двовимірних – 65-70%. Область прозорості для структур, які містять НЧ напівпровідників та діелектриків становить 450-1100 нм, металів – 550-1100 нм. Стабільність параметрів зберігається не менше 8 років.

ФНК, що містить НЧ  $\text{SiO}_2$ , завдяки невеликій відмінності в показниках заломлення полімеру і НЧ та низькій усадці суміші, що забезпечується НЧ, є перспективними для запису високоселективних дифракційних елементів з товщиною  $d \geq 100 \text{ мкм}$  і низьким рівнем світлорозсіювання.

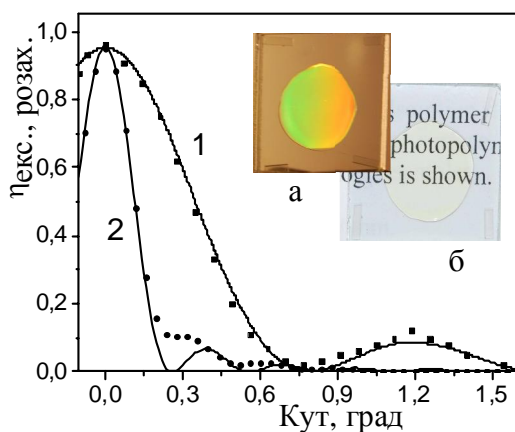


Рис.7. Залежність  $\eta$  від кута зчитування ґраток з НЧ  $\text{SiO}_2$ : 1 –  $d = 110 \text{ мкм}$ , 2 –  $d = 170 \text{ мкм}$ . Лінією позначені розрахункові криві, кружечками – експериментальні дані; вставка: а – зображення ґратки, б – її оптична якість.

На рис.7 показані криві кутової селективності дифракційних ґраток пропускаючого типу з  $\Lambda = 1.1 \text{ мкм}$ , які містять НЧ  $\text{SiO}_2$ : з  $d = 110 \text{ мкм}$ , напівширина складає  $0.70^\circ \pm 0.05^\circ$ , та з  $d = 170 \text{ мкм}$  і напівшириною  $0.24^\circ \pm 0.05^\circ$ . Величина оптичних втрат не перевищує 3%. Спостерігається хороше узгодження експериментальних даних з теоретичними кривими.

Встановлено, що структури з люмінесцентними НЧ, наприклад  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}, \text{Tb}$ , характеризуються просторовим розподілом інтенсивності фотолюмінесценції з періодом, який відповідає періоду ґратки. Це дозволяє їх використання в голографічних захисних технологіях.

Використовуючи НЧ  $\text{CdSe}/\text{ZnS}$ , виготовлено об'ємні РЗЗ -

структури, в яких НЧ можуть бути активним середовищем і утворювати РЗЗ. Отримано стимульоване випромінювання, інтенсивність якого нелінійно зростає зі зростанням інтенсивності збудження, напівширина при цьому звужується з 33 до 12 нм.

Для РЗЗ-структур з НЧ Ag, ZrO<sub>2</sub>-A, допованих лазерним барвником, введення якого майже не впливає на голографічні властивості середовищ та дифракційну ефективність ґраток, одержано лазерну генерацію з спектральною напівшириною смуги 2 та 0.6нм, відповідно.

### Висновки

1. В результаті дослідження ряду мономерів з різною функціональністю встановлено, що найбільш універсальним варіантом композиції для голографічного впорядкування НЧ в полімерній матриці являється суміш двох мономерів, один з яких є однофункціональним ( $m = 1$ ) і утворює лінійні полімерні ланцюги, а інший має  $m \geq 2$  і утворює тривимірну полімерну сітку. Мономери полімеризуються незалежно з різною швидкістю і в просторово неоднорідному полі формують періодичну структуру, контраст якої залежить від різниці між показниками заломлення полімерів та ступенем їх перерозподілу між освітленими та неосвітленими областями поля. Показано, що найбільш універсальним варіантом є мономерна суміш на основі SR444:IBA, яка забезпечує ефективний перерозподіл компонент для всіх досліджуваних НЧ.

2. Вдосконалено полімеризаційно - дифузійну модель формування об'ємних періодичних структур полімер – НЧ. Встановлено визначальний вплив в'язкості ПЗ середовища, концентрації мономерів та НЧ на ступінь їх просторового перерозподілу і, відповідно, контраст структури. Визначено оптимальні концентрації мономерів й НЧ, що забезпечують повне фазове розділення середовища, дифузійне перенесення мономерів та НЧ на відстань порядку половини періоду ґратки і, відповідно, відносну модуляцію концентрації НЧ на рівні 82–99% при низькому рівні світлорозсіювання  $\leq 5\%$ . Визначені оптимальні діапазони зміни інтенсивності  $0.8 \div 9$  мВт/см<sup>2</sup> й періоду  $0.8 \div 1.2$  мкм просторово періодичного поля, у межах яких амплітуда модуляції показника заломлення залежить тільки від показників заломлення компонент та ступеню їх перерозподілу.

3. Розроблено новий метод одержання об'ємних структур полімер – НЧ металів, який полягає в утворенні НЧ із прекурсору металу, попередньо розподіленого в періодичному полі. Фотостабільність параметрів ґратки забезпечується незворотнім дифузійним розділенням компонент в процесі запису. Показано, що в залежності



від типу фотоініціатора, умов голографічної експозиції середній розмір НЧ, що утворюються становить 5 нм, стандартне відхилення 1.4 нм для  $\lambda_r = 488$  нм та 3 нм, стандартне відхилення 0.8 нм для  $\lambda_r = 364$  нм.

4. На основі комерційних акрилових мономерів розроблено ряд голографічних середовищ, які забезпечують ефективний просторовий перерозподіл НЧ або їх прекурсорів в полімерній матриці. З використанням НЧ різної природи  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ ,  $\text{CdSe/ZnS}$  та прекурсорів НЧ  $\text{Ag}$  виготовлені об'ємні періодичні структури (ґратки) з періодом 0.3 – 3 мкм і величиною амплітуди модуляції показника заломлення 0.005 – 0.026, що перевищує (практично на порядок для аморфних НЧ  $\text{TiO}_2$ , та  $\text{ZrO}_2$ ) одержані у відомих аналогах.

5. На основі розроблених ФНК виготовлено голографічні оптичні елементи 1D-2D розмірності та РЗЗ-структури. Стабільність параметрів структур зберігається не менше 8 років. Дифракційна ефективність одновимірних структур на довжинах хвиль 440 – 650 нм становить 80–99 %, двовимірних – 65–70 %. З використанням РЗЗ-структур з НЧ  $\text{CdSe/ZnS}$  отримано стимульоване випромінювання, інтенсивність якого нелінійно зростає зі зростанням інтенсивності збудження, напівширина при цьому звужується з 33 до 12 нм. Для об'ємних РЗЗ-структур з НЧ  $\text{Ag}$  та  $\text{ZrO}_2$ , допованих лазерним барвником одержано лазерну генерацію зі спектральною напівшириною смуги 2 та 0.6 нм, відповідно.

### Список опублікованих праць за темою дисертації

#### Публікації в наукових журналах:

1. Кохтич Л.М. Утворення наночастинок срібла в полімерній матриці при формуванні періодичних структур голографічним методом / Л.М. Кохтич, Т.М. Смирнова, О.С. Куценко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009. – Т. 7, № 2. – С. 479 – 486.

2. Kokhtych L.M. Diffractive-optical elements via all-optical patterning of polymers and nanocomposites / O.V. Sakhno, J. Stumpe, L. Goldenberg, T.N. Smirnova, L.M. Kokhtych // Journal of photopolymer science and technology. – 2010. – V. 23, № 6. – P. 757 – 764.

3. Кохтич Л.М. Голографические наноконкомпозиты для записи периодических структур полимер-наночастицы: Часть I. Общий подход к выбору компонент наноконкомпозитов и их голографические свойства / Т.Н. Смирнова, Л.М. Кохтич, О.В. Сахно, И. Штумпе // Оптика и спектроскопия. – 2011. – Т. 110, № 1. – С.133 – 140.

Часть II. Механизм образования объемной периодической структуры полимер–НЧ и влияние параметров формирующего поля на эффективность структуры / Т.Н. Смирнова, Л.М. Кохтич, О. Сахно, И.

Штумпе // Оптика и спектроскопия. – 2011. – Т. 110, № 1. – С.141-148.

4. Kokhtych L. M. Fabrication of periodic polymer/silver nanoparticles structures: «*in-situ*» reduction of silver nanoparticles from precursor spatially distributed in polymer using holographic exposure / T.N. Smirnova, L.M. Kokhtych, A.S. Kutsenko, O.V. Sakhno, J. Stumpe // Nanotechnology. – 2009. – V. 20, № 40. – P. 405301 – 405312.

5. Kokhtych L.M. Amplified spontaneous emission in polymer–CdSe/ZnS-nanocrystal DFB structures produced by the holographic method / T.N. Smirnova, O.V. Sakhno, P.V. Yezhov, L.M. Kokhtych, L. Goldenberg, J. Stumpe // Nanotechnology. – 2009. – V. 20, № 24. – P. 245707 – 245718.

#### **Патент:**

Пат. 68356 Україна. МПК G03F 7/027, G03C 1/00 Спосіб виготовлення анізотропного, періодичного розподілу наночастинок в органічній матриці / О. С. Куценко, Т. М. Смірнова, Л. М. Кохтич, В. М. Грінчак; заявник і патентовласник Інститут фіз. хімії НАНУ та Інститут фізики НАНУ. – № U 2011 09906; заявл. 09.08.11; опубл. 26.03.12, Бюл. № 6.

#### **Тези доповідей на наукових конференціях:**

1. Kokhtych L.M. Holographic patterning of luminescent nanocomposite polymer- LaPO<sub>4</sub>: Ce, Tb nanoparticles / T. N. Smirnova, L.M. Kokhtych, O.V. Sakhno L. Goldenberg, J. Stumpe // Nanophotonics – nanophysics: 3-rd Ukraine-Korea seminar, 15 July 2008.: book of abstracts. – К., 2008. – P. 10

2. Kokhtych L.M. General approach to the creation of holographic nanocomposites with different types of nanoparticles / L.M. Kokhtych, T.N. Smirnova, O. Sakhno, L. Goldenberg, J. Stumpe // Clusters and nanostructured materials: internat. meeting, 27-30 Sept. 2009: book of abstracts. – U., 2009. – P. 156.

3. Кохтич Л. М. Универсальная голографическая композиция для формирования периодических структур полимер-наночастицы / Т.Н. Смирнова, Л.М. Кохтич, О.В. Сахно, И. Штумпе // Голоэкспо: 7-я междунар. конф., 28-30 сент. 2010 г.: тезисы докладов. – М., 2010. – С. 120 – 121.

4. Kokhtych L. M. The model of grating formation in a polymer-nanoparticles composite / T. N. Smirnova, L. M. Kokhtych // Electronic processes in organic and inorganic materials: 8-th internat. conf., 17-22 May 2010.: book of abstracts. – S., 2010. – P. 198 – 199.

5. Кохтич Л. М. Фотовідновлення Ag –наночастинок в полімерній матриці при формуванні періодичних структур голографічним методом / Л. М. Кохтич, Т. М. Смірнова, О. С. Куценко // Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології: Всеукр. конф. молодих учених, 12-14 лист. 2008 р.: тези допов. – К., 2008. – С. 58.

6. Кохтич Л. М. Формирование периодических структур полимер-

наночастицы металлов методом голографической фотополимеризации / Т. Н. Смирнова, Л. М. Кохтич, О. В. Сахно, И. Штумпе // Фотоника органических и гибридных наноструктур: всерос. конф., 5-9 сент. 2011 г.: тезисы докл. – Ч., 2011. – С. 143.

7. Кохтич Л. М. Механизм термо- и фотохимического получения анизотропного распределения изотропных наночастиц серебра в органической матрице / А. С. Куценко, Л. М. Кохтич, В. М. Гранчак, Т.М. Смирнова // Нанофотоника: междунар. симпозиум., 3-8 окт. 2011 г.: тезисы докл. – К., 2011. – С. У-29.

8. Kokhtych L. M. Stimulated emission of CdSe/ZnS nanocrystals in polymer DFB structure obtained by holographic ordering of polymer nanocomposite / T.N. Smirnova, P.V. Yezhov, L.M. Kokhtych, O. V. Sakhno, J. Stumpe // Nanomaterials: applications and properties: 1-th internat. conf. 27-30 Sept. 2011: proceedings. – A., 2011.– V. 1, № 1. – P. 129 – 132.

9. Кохтич Л. М. Стимульоване випромінювання в РЗЗ-структурі полімер-наночастинки CdSe/ZnS, утвореній голографічним методом / Л.М. Кохтич, Т.М. Смірнова, П.В. Єжов, О.В. Сахно // Лашкарьовські читання: Всеукр. конф. молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнар. участю, 12-14 квіт. 2011 р: тези допов. – К., 2011. – С. 99.

10. Кохтич Л. М. Эффективные голографические нанокомпозиты для изготовления периодических структур полимер – наночастицы / Т.Н. Смирнова, Л.М. Кохтич, П.В. Ежов, О.В. Сахно, И. Штумпе // Фундаментальные проблемы оптики: 7-я междунар. конф., 15-19 окт. 2012 г.: тезисы докл. – С.-П., 2012. – С. 246 – 248.

### Список цитованої літератури:

1. Смірнова Т.Н. Фотополімери для голографії: термодинамічний аспект процесу голографічного запису / Т.Н. Смірнова // Український фізичний журнал. – 1999. – Т. 44, №1–2. – С. 93–103.
2. Kogelnik H. Coupled wave theory for thick hologram gratings / H. Kogelnik // The bell syst. tech. j. – 1969. – V. 48, № 9. – P. 2909 – 2947.

### АНОТАЦІЯ

Кохтич Л. М. Закономірності формування об'ємних періодичних структур полімер-наночастинки голографічним методом. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.05 – оптика, лазерна фізика. – Інститут фізики НАН України, Київ, 2014.

У дисертації представлено результати дослідження об'ємних періодичних структур полімер - НЧ різної природи, отриманих голографічним методом. В роботі вперше показана можливість

отримання стабільних об'ємних структур з НЧ металу шляхом синтезу НЧ з прекурсорів металу, попередньо розподіленого в полімерній матриці. Розроблені та оптимізовані органо-неорганічні нанокompозити, чутливі в діапазоні 400–520 нм, основані на комерційних доступних акрилових мономерів, які забезпечують ефективний дифузний перерозподіл НЧ різної природи та прекурсорів НЧ в полімерній матриці. Досліджені голографічні властивості отриманих нанокompозитів та механізми впорядкування НЧ.

З використанням НЧ різної природи ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{CdSe/ZnS}$ , прекурсорів НЧ  $\text{Ag}$ ) отримані стабільні об'ємні структури (ґратки пропускаючого типу) з періодом 0.3 - 3 мкм і амплітудою модуляції показника заломлення 0.005 - 0.026, що в деяких випадках на порядок перевищує раніше досягнуті величини. Досліджено дифракційні, люмінесцентні та лазерні властивості періодичних структур з НЧ різних типів.

**Ключові слова:** фотополімерні нанокompозити, наночастинки, металевий прекурсор, періодичні структури, голографічний запис, полімеризація, просторовий перерозподіл.

### АННОТАЦИЯ

Кохтич Л. М. Закономерности формирования объемных периодических структур полимер-наночастицы голографическим методом. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика, лазерная физика. – Институт физики НАН Украины, Киев, 2014.

В диссертации представлены результаты исследования особенностей формирования периодических структур полимер - НЧ различной природы:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ ,  $\text{CdSe/ZnS}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Ag}$  голографическим методом.

Для достижения поставленных задач, в отличие от известных двухкомпонентных систем, включающих мономер и НЧ, была реализованная идея использования трехкомпонентной системы, базирующейся на двух акриловых мономеров с разным количеством двойных связей  $(\text{CH}=\text{CH}_2)_m$  и разной реакционной способностью. Установлено, что оптимальной мономерной составляющей является смесь поли- и однофункционального мономеров. Первый должен иметь высокую скорость полимеризации и формировать трехмерную полимерную сетку, второй, с низкой скоростью полимеризации, – образовывать линейные полимерные цепи и иметь низкое термодинамическое сродство к полимерной сетке, что способствует вытеснению низкорекреационного мономера и НЧ из максимумов светового поля в минимумы поля.

Показано, что наиболее универсальным вариантом является мономерная смесь, которая состоит с SR444 ( $m=3$ ) и ИВА ( $m=1$ ). Она обеспечивает эффективное пространственное перераспределение компонент для всех исследуемых НЧ. Использование других комбинаций может обеспечивать дополнительные свойства структур. Для получения высокого контраста структуры, нанокompозит должен включать не менее 10об.% НЧ.

Детально исследован механизм формирования периодических структур полимер - НЧ и усовершенствована его полимеризационно-диффузная модель. Определено влияние фазового разделения, вязкости среды, концентрации мономеров и НЧ на степень их пространственного перераспределения и, соответственно, эффективность структуры. Упорядочение НЧ в полимерной матрице происходит вследствие неоднородной полимеризации и диффузионного перераспределения компонент композита в пространственно периодическом поле. Относительная модуляция объемной концентрации НЧ достигается при концентрационном соотношении SR444:ИВА 30:70вес.% составляет 85-99%. В результате, формируется объемная структура, эффективность которой определяется различием показателей преломления в облученных и необлученных областях решетки и степенью пространственного перераспределения компонент. Амплитуда модуляции показателя преломления  $n_1$  определяется также соотношением характерных времен полимеризации и диффузионного массопереноса на расстояние порядка периода поля. Максимальное  $n_1$  достигается в случае, когда диффузионный массоперенос происходит быстрее, чем формирование полимерной сетки, что определяется условиями голографической экспозиции: интенсивностью и периодом поля, которые составляют  $I=0.8\div 9\text{мВт/см}^2$ ,  $\Lambda=0.8\div 1.2\text{ мкм}$ , соответственно.

С использованием НЧ различной природы получены объемные периодические структуры с периодом 0.4 – 2 мкм и величиной  $n_1$  0.005 – 0.026, что существенно превышает величины, достигнутые для тех же НЧ в композитах, включающих один мономер.

В работе впервые показана возможность получения стабильных объемных структур полимер - НЧ металла с высоким содержанием НЧ и низким уровнем дефектности. Формирование структур происходит в результате синтеза НЧ из металлического прекурсора, периодически распределенного в полимерной матрице. На первом этапе при фотополимеризации в интерференционном поле формируется стабильная периодическая структура (объемная решетка) полимер – металлический прекурсор. Образование НЧ металла происходит, главным образом, после голографической записи вследствие термической обработки. Фотостабильность

решеток обеспечивается необратимым диффузионным разделением компонент в процессе записи.

В зависимости от условий записи и используемого инициатора средний диаметр НЧ составляет 5 и 3 нм. Образование НЧ серебра подтверждено электронно-микроскопическими и спектральными исследованиями. Исследованы механизмы фото- и термостимулированного синтеза НЧ в полимерных слоях. Для структур с периодом 0.3 – 3 мкм показано, что термоиндуцированный синтез НЧ Ag обеспечивает максимальное значение  $n_1 = 0.02$ , что в два раза превышает величину, полученную при фотоиндуцированном восстановлении. Предложена наиболее вероятная схема восстановления  $Ag^+$  и образования НЧ серебра в периодических структурах.

Исследованы дифракционные, люминесцентные и лазерные свойства периодических структур с НЧ различных типов. На базе разработанных материалов изготовлены голографические оптические элементы 1D-2D размерности и РЗЗ-структуры. Стабильность параметров структур сохраняется не менее 8 лет. Дифракционная эффективность одномерных структур на длинах волн 440-650 нм составляет 80-99%, двумерных – 65-70%.

**Ключевые слова:** фотополимерные нанокомпозиты, наночастицы, металлический прекурсор, периодические структуры, голографическая запись, полимеризация, пространственное перераспределение.

## ABSTRACT

Kokhtych L.M. Regularities in formation of volume periodic structures polymer – nanoparticles by the holographic method. – Used only as a manuscript.

This thesis is for obtaining the scientific degree candidate of sciences (physics and mathematics) by the specialty 01.04.05 – optics, laser physics. – Institute for Physics, NAS of Ukraine, – Kyiv, 2014.

The results of study of volume periodic structures polymer – nanoparticles (NP) of different kinds fabricated by holographic method are introduced in this thesis. For the first time it was shown the possibility to obtain the stable volume structures polymer – metal NP by using the synthesis of NP from the metal precursor preliminary distributed in a polymer matrix. Based on commercially available acryl monomers organic-inorganic nanocomposites light-sensitive within the range 400 – 520 nm have been developed and optimized. These materials provide efficient diffusion redistribution of NP and NP precursor in polymer matrix. Holographic properties of the obtained nanocomposites as well as the mechanism of NP ordering have been investigated. Using of NP of various nature ( $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $LaPO_4$ ,  $CdSe/ZnS$ , precursor of Ag NP),

we have obtained stable volume transmission gratings with the period 0.3 - 3  $\mu\text{m}$  and the amplitude of refractive index modulation from 0.005 up to 0.026, that sometimes exceeds by one order the values reached earlier. Diffraction, luminescent and laser properties of the obtained structures were also investigated.

**Keywords:** photopolymeric nanocomposite, nanoparticles, metal precursor, periodical structures, holographic recording, polymerization, spatial redistribution.