

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

Факультет радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем
Кафедра квантової радіофізики та наноелектроніки

До захисту допущено:

«На правах рукопису»

Завідувач кафедри _____ Ганна КАРЛАШ

« 20 » травня 2023 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

на тему:

**«Дослідження оптичних властивостей нових
кремнійорганічних полімерних матеріалів»**

Виконав:

студент 2-го курсу магістратури
денної форми навчання
спеціальності 105 Прикладна фізика
ОНП «Прикладна фізика та наноматеріали»
Пхакадзе Михайло Шотович

Науковий керівник:

д.ф.-м. н., зав. каф. ННІ ВТ
проф. Григорук Валерій Іванович

Рецензент:

к. фіз.-м. н., доцент, ННІ ВТ
Шкавро Анатолій Григорович

Засвідчую, що у цій магістерській роботі
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань,
студент _____

Робота допущена до захисту в ЕК рішенням кафедри квантової радіофізики та
наноелектроніки від «19» травня 2023 р., протокол № 19.

Завідувач кафедри _____,

канд. фіз.мат. наук, доцент

Карлаш Ганна Юріївна

Київ 2023

Реферат

Дипломна робота вміщує: 10 рисунків, 10 джерел інформації, 20 сторінок.

Показана можливість регулювання зміни показника заломлення полідеметилсиліконного еластомеру шляхом додавання в нього наночастинок кремнезему з хімічно модифікованою поверхнею без зміни оптичних показників. Вивчені залежності показника заломлення від температури та концентрації наповнювача.

Ключові слова: оптичне волокно, кремнійорганічний полімер, домішки, полімер, нанокompозитні матеріали, кварц-полімерне волокно, нанокompозити, залежність від температури, показник заломлення.

Зміст

1. <u>Вступ</u>	4
2. <u>Теорія</u>	5
2.1. <u>Залежність показника заломлення від температури</u>	5
2.2. <u>Залежність показника заломлення від розчину</u>	7
3. <u>Виготовлення зразків</u>	9
3.1 <u>Вибір матеріалів</u>	9
3.2 <u>Експериментальна частина</u>	10
4. <u>Результати</u>	11
5. <u>Висновки</u>	18
6. <u>Перелік використаних джерел</u>	19
7. <u>Додаток</u>	21

Вступ

Внаслідок розвитку як волоконної оптики, так і матеріалознавства, все більше нових матеріалів та методик використовується для виготовлення нових типів волоконних світловодів (ВС). На сьогоднішній день, для виготовлення ВС та спеціальних волоконних світловодів (СПВС) активно використовуються полімери та полімерні нанокомпозитні матеріали [1].

Для реалізації необхідних СПВС або узгодження показників заломлення типових ВС з напівпровідниковими приладами (випромінювачі, підсилювачі тощо) використовуються полімерні нанокомпозити. Додаючи в полімери, що виготовляються промислово, різні органічні та неорганічні нанорозмірні домішки у відповідній концентрації досягають потрібного значення показника заломлення.

На сьогоднішній день не існує створених нанокомпозитних кремнійорганічних полімерних матеріалів з можливістю плавної зміни показника заломлення (при виготовленні) на основі полідемітилсиліконного еластомеру (силікон), який широко використовується в волоконній оптиці.

Теорія

Залежність показника заломлення від температури

Вплив температури та тиску на показник заломлення визначається двома факторами: зміною числа частинок в одиниці об'єму при нагріванні або стисканні та залежністю поляризованості молекул від температури та тиску. Другий з цих факторів зазвичай стає суттєвим лише при дуже великих показниках тиску та широких діапазонах температур [2].

Загальний вираз для температурних коефіцієнтів показника заломлення:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \left(\frac{\partial f(n)}{\partial n} \right)^{-1} \left(r - \frac{\partial d}{\partial t} + d \frac{\partial r}{\partial t} \right), \quad (1)$$

де $f(n)$ - функція показника заломлення, d - густина, r - питома рефракція.

спрощується до:

$$\frac{\partial n}{\partial t} \approx \frac{n-1}{d} \frac{\partial d}{\partial t} \quad (2)$$

Температурний коефіцієнт показника заломлення пропорційний температурному коефіцієнту щільності. Всі гази та рідини розширюються при нагріванні ($\partial d / \partial t < 0$), тому їх показники заломлення зменшуються при

підвищенні температури. У вузьких температурних інтервалах температурний коефіцієнт $\partial n/\partial t$ може вважатися постійним.

Лінійна екстраполяція показників заломлення допустима на малій різниці температур (порядку 10-20 °С). В інтервалі 40-60 °С, для органічних рідин, знаходиться виражена залежність $\partial n/\partial t$ від температури.

Точні вираховування показника заломлення n в широких температурних інтервалах відбувається за емпіричними формулами типу:

$$n_t = n_0 + at + bt^2 + ct^3 \dots, \quad (3)$$

де n_0 - константа, a, b, c - константи алгебраїчні величини ($a \gg b$), t - температура °С.

Залежність показника заломлення від складу розчину

Діаграми залежностей показника заломлення від складу речовини для подвійних систем можуть мати найрізноманітніші форми. Вони бувають кривими, з невеликою кривизною, або практично прямими. Форма кривих залежить від двох факторів: від природи компонентів і їх взаємодії при утворенні розчину та від способу вираження складу розчину.

Другий фактор, спосіб вираження концентрації, досить сильно впливає на величину кривизни, а іноді і визначає її знак. У зв'язку з цим, наявність на кривій N точок перегину залежить від способу вираження концентрації [2].

В ідеальній системі залежність показника заломлення від складу близька до прямолінійної, якщо склад виражений у відсотках:

$$n = n_1 V_1 + n_2 V_2 \quad (4)$$

або

$$n = n_2 + (n_1 - n_2) V_1, \quad (5)$$

де n, n_1, n_2 - показники заломлення суміші і компонентів, V_1, V_2 - об'ємні доли компонентів (відсотки): $V_1 + V_2 = 1$.

Для сумішей газу адитивність показників заломлення (4) дотримується з дуже високою точністю (до $2 \cdot 10^{-8}$) і служить надійною основою рефрактометричних методів газового аналізу. В рідких системах лінійна залежність $n(V)$ на всьому інтервалі від 0 до 100 % рідко дотримується і правило адитивності (4) зазвичай використовується тільки для не точного

визначення складу нормальних сумішей і сумішей однотипних з'єднань. В обмежених межах концентрацій (до 10 — 20%) лінійні рівняння добре апроксимують залежність показника заломлення від складу. Для рефрактометричного аналізу змішаних розчинів використовують рівняння:

$$n = n_0 + kc, \quad (6)$$

де n - показник заломлення розчину, n_0 - показник заломлення чистого розчину, c — концентрація розчину, k - інкремент показника заломлення.

Для точних розрахунків на всьому інтервалі концентрацій, коли лінійні рівняння недостатні — використовують емпіричні рівняння вищих порядків:

$$n = n_0 + ac + bc^2 + \dots \quad (7)$$

або

$$c = A + Bn + Cn^2 + Dn^3 + \dots, \quad (8)$$

де A, B, C - числові константи.

Виготовлення зразків

Вибір матеріалів

За початковий матеріал було обрано кремнійорганічний компаунд СІЕЛ 159-254 (Silicon-organic compound, Si-organic Element) — полімер на основі силоксанів (Siloxane), який відрізняється високою термічною стійкістю (діапазон робочих температур оцінюється від -60°C до 300°C для різних марок компаунда), високою хімічною чистотою (сумарний склад домішок менше $10^{-3}\%$) та високою оптичною прозорістю на довжинах хвилі 0.85, 1.3 та 1.55 мкм. Полімери СІЕЛ широко використовуються у виготовленні світловодів, захисних оптичних оболонок, оптичних датчиків багат шарових структур та плівок. Для зміни показника заломлення (ПЗ) використані нанонаповнювачі (НН) з хімічно модифікованою поверхнею на основі аеросилу [3]. Аеросил, який виробляється шляхом високотемпературного гідролізу тетрахлориду кремнію в полум'ї водню: А1 (аеросил з питомою поверхнею $180\text{ м}^2/\text{г}$ з прищепленими $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ радикалами (гідрофобна поверхня), характерний середній розмір частинок 5 нм); А2 (аеросил з питомою поверхнею $380\text{ м}^2/\text{г}$ з хемосорбованими $-\text{OH}$ радикалами (гідрофільна поверхня), характерний середній розмір частинок 2 нм). Вибір саме цих НН обумовлений необхідністю отримання оптично прозорої результуючої суміші з фізичними властивостями аналогічними чистому полімеру – розміри частинок НН набагато менші за довжину хвилі світла.

За рахунок адсорбційних сил між частинками НН завжди будуть молекули полімеру і забезпечуватимуть оптичний контакт для проходження світла. Енергія супрамолекулярного взаємодії частинок з полімером більша

за енергію дисперсійної взаємодії між частинками, тому кластеризації наповнювача немає. Поверхня НН спеціально хімічно модифікована для мінімізації взаємодії між частинками і забезпечення максимальної взаємодії між частинками і функціональними групами використовуваного полімеру (фобна взаємодія). Така ситуація зберігається після полімеризації нанокompозитного полімерного матеріалу.

Експериментальна частина

Полімер СІЕЛ разом з НН ретельно перемішується скляною паличкою в скляній посудині. Через те, що простір між частинками НН на основі аеросилу заповнений повітрям, суміш потребує суттєвого ущільнення, при якому відбувається укрупнення частинок і суміш комкується. Кількість повітря в суміші зменшується на порядок, внаслідок чого зникає голубий відтінок НН. Процедуру позбавлення суміші від повітря також можна виконувати і в вакуумних насосах для порошків, таких як дифузійний насос, масляний насос, турбомолекулярний чи клапанний насос.

Побудова інфрачервоного спектру поглинання пресованої суміші відбувалася за допомогою модифікованого інфрачервоного Фур'є-спектрометра ФСМ 1201 з спектральним робочим діапазоном $2500-12000 \text{ см}^{-1}$ та роздільною здатністю 2 см^{-1} .

Показники заломлення суміші встановлені за допомогою рефрактометра Аббе.

Результати

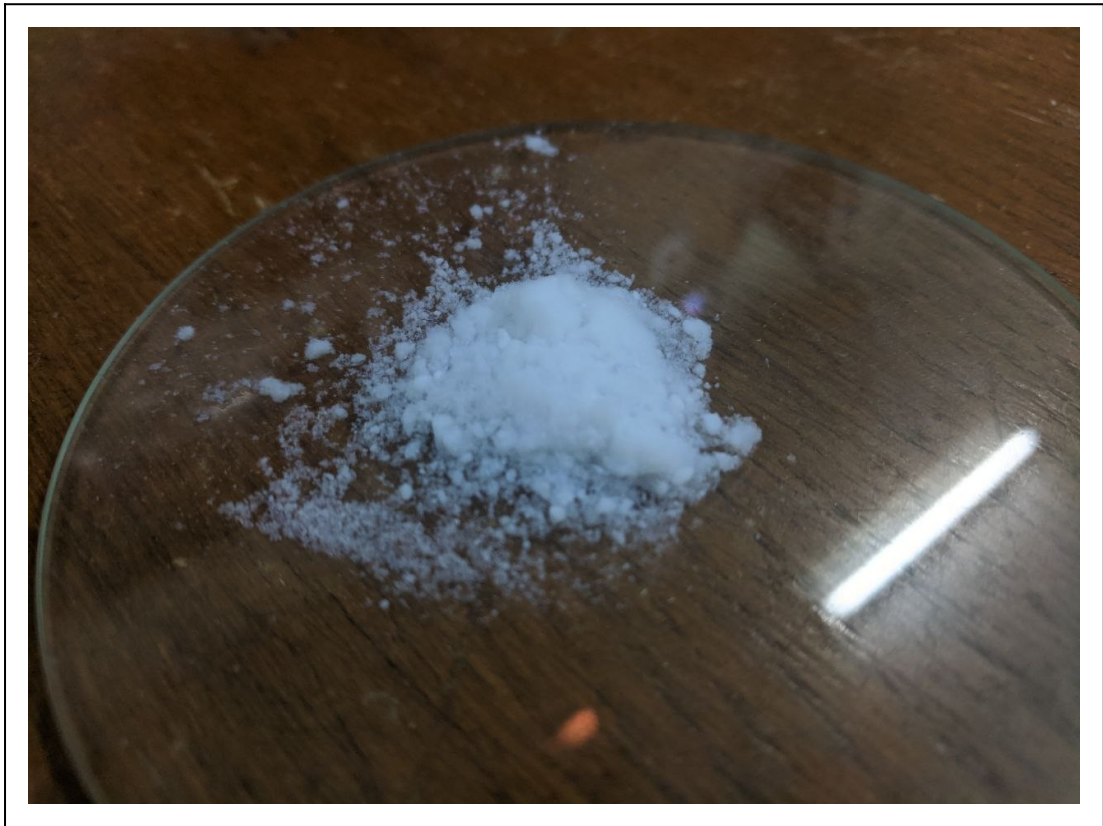


Рис. 1. Фотографія суміші полімеру СІЕЛ з НН. Більше фото в Додатку 1.

Досліджено спектри пропускання полімеру СІЕЛ, пресованих домішок А1 та А2 та їх сумішей.

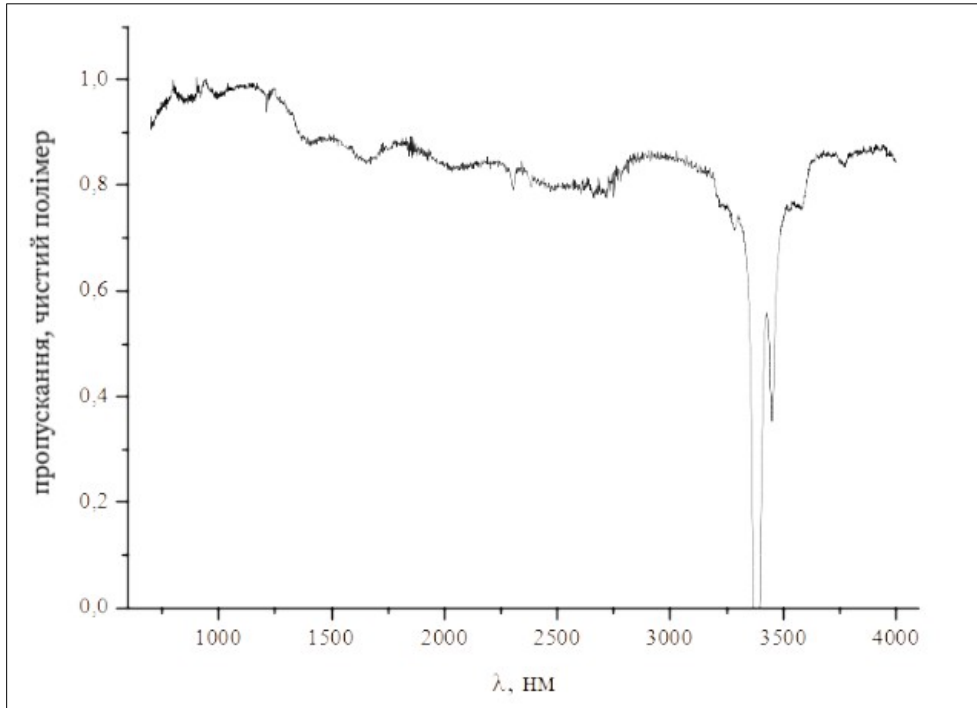


Рис. 2. Інфрачервоний спектр пропускання початкового полімеру СІЕЛ.

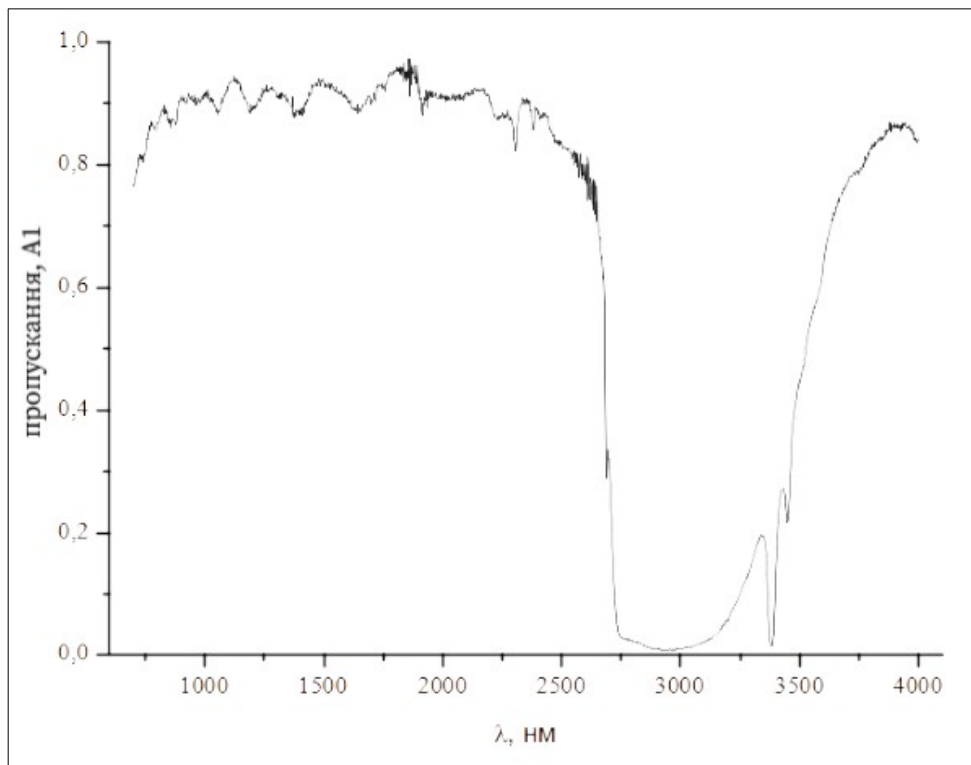


Рис. 3. Інфрачервоний спектр пропускання пресованого наповнювача А1.

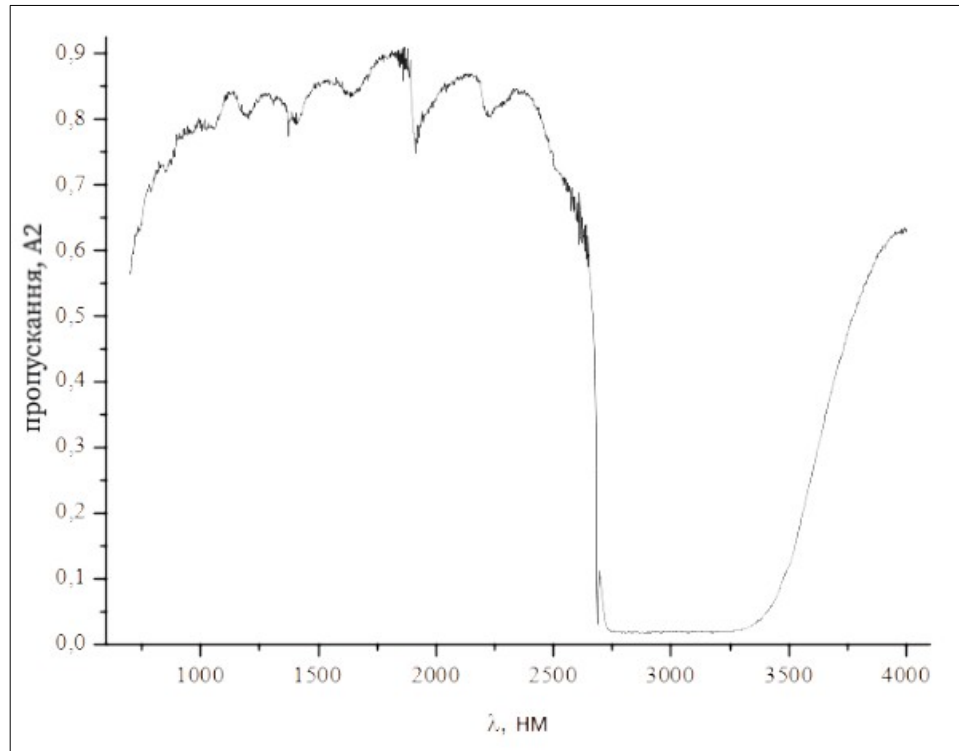


Рис. 4. Інфрачервоний спектр пропускання пресованого наповнювача А2.

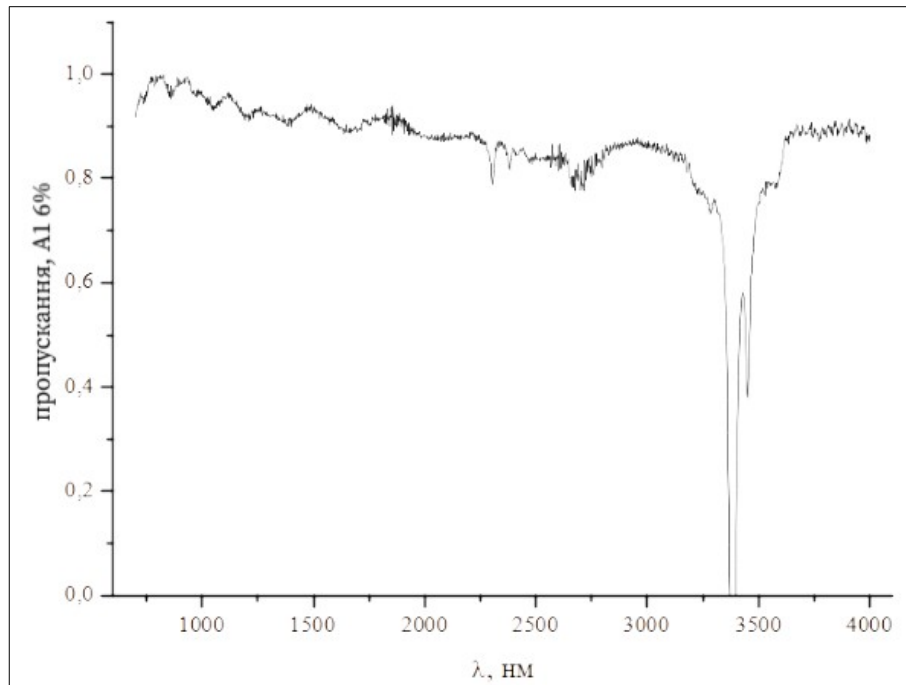


Рис. 5. Інфрачервоний спектр пропускання суміші полімеру СІЕЛ та наповнювача А1 (6% концентрації наповнювача в масовому співвідношенні).

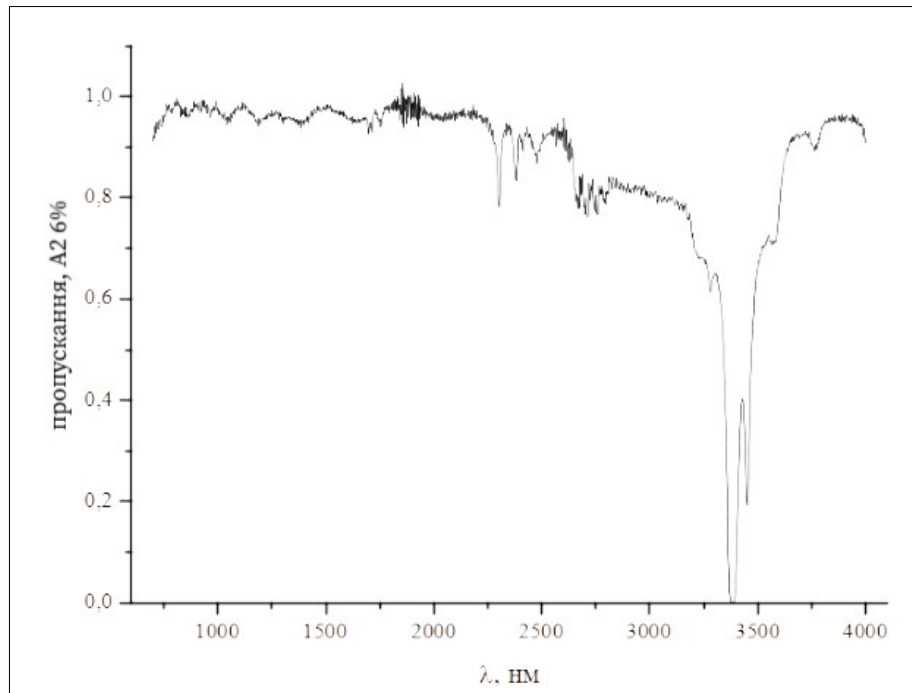


Рис. 6. Інфрачервоний спектр пропускання суміші полімеру СІЕЛ та наповнювача А2 (6% концентрації наповнювача в масовому співвідношенні).

На рисунках 2-6 зображені інфрачервоні спектри поглинання полімеру СІЕЛ, наповнювачів А1 та А2, та їх суміші відповідно. На графіках видно, що наявність наповнювачів практично не впливають на спектр пропускання в ближньому інфрачервоному діапазоні (800 нм — 3000 нм), а отже модифікація полімеру СІЕЛ нанонаповнювачем аеросил з хімічно модифікованою поверхнею не впливає на оптичні властивості полімеру (в певних межах концентрації наповнювача).

Висока термічна стійкість полімеру СІЕЛ дозволяє використовувати його в волоконно-оптичних датчиках температури. Такі датчики мають багато переваг, такі як: стійкість до електромагнітних перешкод, довготривала стабільність, малі габарити та вага.

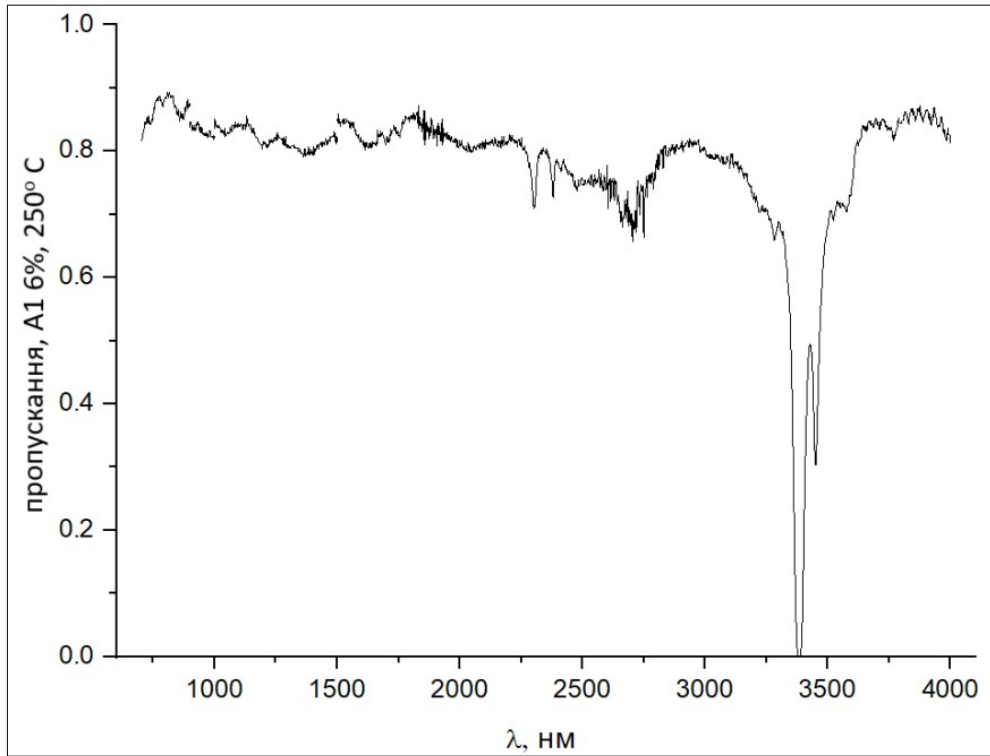


Рис. 7. Інфрачервоний спектр пропускання суміші полімеру СІЕЛ та наповнювача А1 при температурі 250° С.

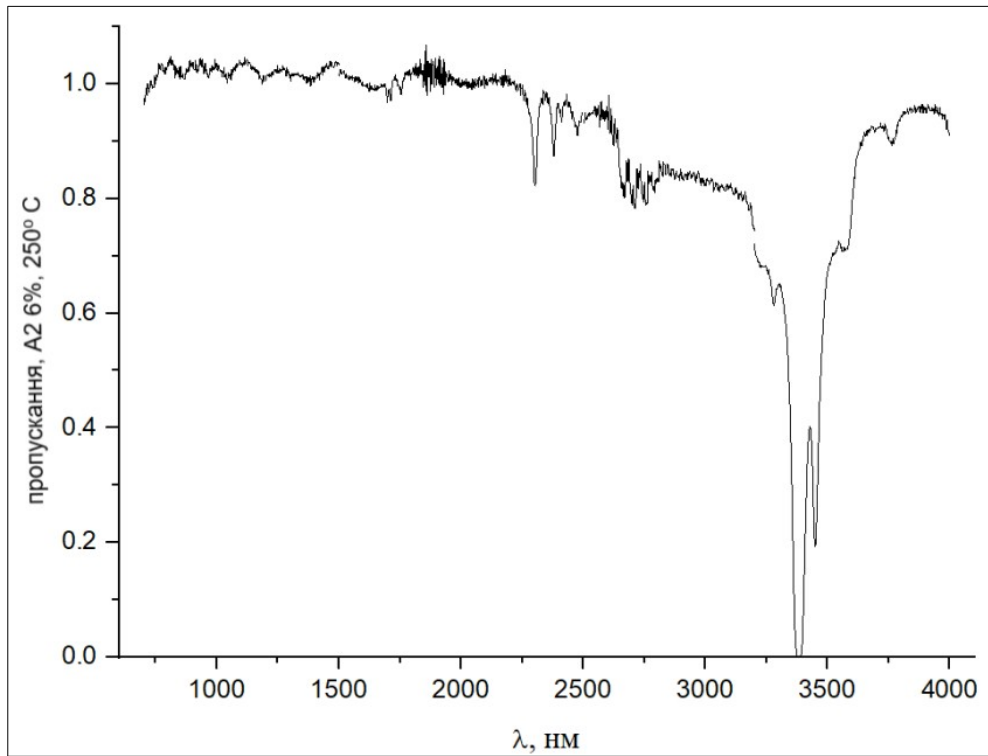


Рис. 8. Інфрачервоний спектр пропускання суміші полімеру СІЕЛ та наповнювача А1 при температурі 250° С.

На рисунках 7 та 8 зображені інфрачервоні спектри пропускання суміші СІЕЛ та наповнювачів А1 та А2 при температурі 250° С відповідно. Можна побачити, що при температурі 250° С спектр зберігає свою форму. Це дає можливість використовувати суміш полімеру СІЕЛ та наповнювача аеросил в волоконно-оптичних датчиках температури, які повинні працювати при температурі 200° С.

За допомогою рефрактометра Аббе були встановлені показники заломлення сумішей при різних концентраціях (у %) та температурах.

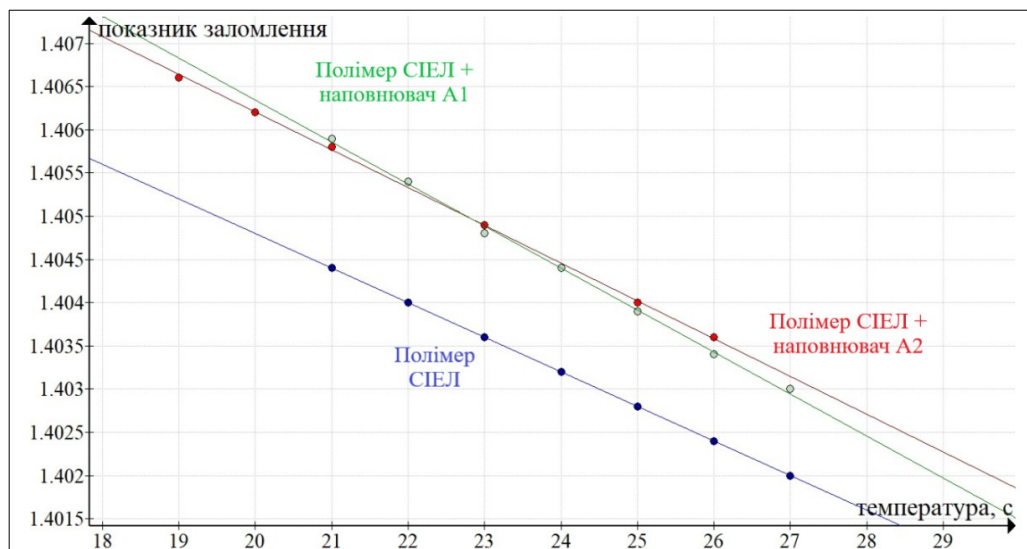


Рис. 9. Залежність показника заломлення полімеру та сумішей від температури. Синім кольором позначена температурна залежність полімеру СІЕЛ без домішок. Зелений та червоний колір вказують температурну залежність для суміші полімеру СІЕЛ та наповнювачів А1 та А2 відповідно.

Виміри показників заломлення сумішей від концентрації наповнювачів відбувалися при температурі 18° С. Графік залежності показника заломлення від концентрації наведений на рисунку 10.

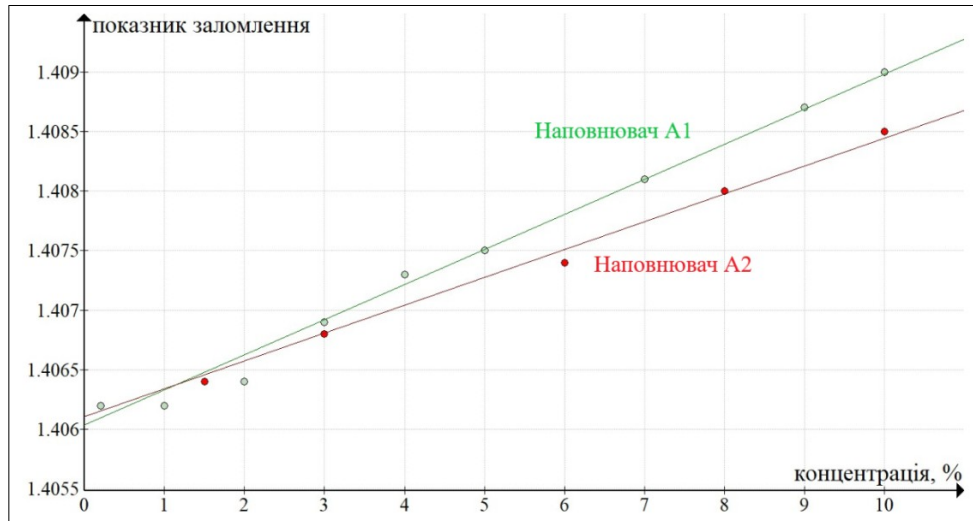


Рис. 10. Залежність показника заломлення суміші від концентрації НН:
зелений — А1, червоний — А2.

З рисунку 10 можна зробити висновок, що при подальшому збільшенні концентрації наповнювачів, показник заломлення буде наближатися до показника заломлення кварцу. Варто очікувати, що і для більших концентрацій буде спостерігатися практично лінійна залежність показника заломлення від концентрації НН. У роботі використовувалися концентрації НН трохи менше за 10 %. Вибиралася саме така гранична концентрація НН, щоб не виникло суттєвої зміни пропускання самого полімеру. При концентраціях НН близько 20 % і вище суттєвим стає розсіювання світла, оскільки частинки НН будуть на близькій відстані один від одного (порядку довжини хвилі світла). З точки зору технологічної доцільності, для оптимізації співвідношення між показником заломлення і в'язкістю суміші концентрація НН не перевищувала 10%. У граничному випадку, при подальшому збільшенні концентрації НН, показник заломлення суміші буде наближатися до показника заломлення кварцу.

Висновки

В результаті виконання дипломної роботи магістра були вивчені особливості залежностей показника заломлення від температури та концентрації домішок.

Досліджені нові нанокompозитні матеріали на основі кремнійорганічного полімеру СІЕЛ з додаванням нанонаповнювача аеросил з хімічно модифікованими поверхнями.

Показана можливість плавної зміни показника заломлення цих матеріалів в певних межах.

Встановили, що інфрачервоні спектри полімеру з домішками та без мають рівномірне пропускання, що дає змогу використовувати суміші в нанооптиці. Інфрачервоні спектри пропускання при температурі 250° С показують можливість використання сумішей в волоконно-оптичних датчиках температури.

Проаналізовано залежності показника заломлення від температури та концентрації домішок.

Отримані суміші можуть бути використані в низці оптичних приладах, такі як: спеціальні оптичні волоконні світловоди, оптичні зонди, оптичні датчики температури тощо.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Mendez A. Specialty optical fibers handbook. Burlington: Elsevier Academic Press, 2007. 841 p.
2. Огенько В. М., Розенбаум В. М., Чуйко А. А. Теория колебаний и переориентаций поверхностных групп атомов. К.: Наук. думка, 1991. 352 с.
4. Unger, Hans-Georg, Planar Optical Waveguides and Fibres (Engineering Science), Clarendon Press, 1978
5. Allan W. Snyder , John D. Love, Optical Waveguide Theory, Springer New York, NY, 1983. – 353 pp.
6. Чадюк В. О. Оптоелектроніка: від макро до нано. Генерація оптичного випромінювання. Книга друга [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/30527>
7. Гожик І.А., Григоруk В.І., Огенько В.М., Онисько Ю.Т., Слінченко Ю.А. Про застосування температурної залежності показника заломлення кремнійорганічного полімеру. Вісник Київського університету. Фізико-математичні науки. Київ, 2007. №1.
8. Weng Cho CHEW, Lectures on Theory of Microwave and Optical Waveguides, Fall 2015. – 372 pp.,
<http://wcchew.ece.illinois.edu/chew/course/tgwAll20160215.pdf>
9. Чадюк В. О. Оптоелектроніка: від макро до нано. Передавання, перетворення та приймання оптичного випромінювання : навч. посіб. У 2-х кн. / В. О. Чадюк. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2018. – Кн. 1. – 376 с.
10. Tkachenko, N. V. (2006). Optical spectroscopy : methods and instrumentations. Amsterdam: Elsevier.
11. Tolchinskaya R.E., Alexeeva E.I., Gorbatkina Yu.A., Nanush'yan S.R. and Kestelman V.N. Study of Adhesive Properties of Organosilicon Coating for Fiber Optics. // Inter. J. polymeric Mater., 1995, v.28, p.211-226.

Додаток



Рис. 11. Фотографії сумішей полімеру СІЕЛ та НН.