



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ

Институт по оптически материали и технологии
„Акад.Йордан Малиновски”

ИОМТ

Катерина Емилова Лазарова

***Порьозни едномерни фотонни кристали от метални оксиди и
наноразмерни зеолити за сензорни приложения***

АВТОРЕФЕРАТ

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

Професионално направление: 4.2. „Химически науки”

Научна специалност: „Физикохимия”

Научен ръководител: доц.д-р Цветанка Бабева, ИОМТ-БАН

Научен консултант: проф. Светлана Минтова, LCS-France

София 2016

Дисертацията се състои от увод, актуалност на тематиката, цели и задачи, 4 глави, заключение, основни приноси и литература. Изложението съдържа 164 страници, 115 фигури, 3 таблици и 159 цитирани източника. Част от резултатите са публикувани в 9 научни статии и са представени на научни конференции.

Представеният дисертационен труд е обсъден от разширен състав на Колоквиума на Института по оптически материали и технологии „Акад. Й. Малиновски” БАН на заседание от2016г. и е допуснат до публична защита.

Публичната защита на дисертацията ще се проведе на заседание на Научното жури на2016г. от часа в Библиотеката на Института по оптически материали и технологии „Акад. Й. Малиновски” БАН, ул.”Акад.Г.Бончев”, бл.109.

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

Увод и актуалност на тематиката

Фотонните кристали са обект на силен изследователски интерес поради разнообразните възможности за приложението им. Фотонните кристали могат да бъдат дефинирани като изкуствено създадени структури, в които диелектричната константа, респективно показателя на пречупване (n), се променя периодично в една, две или всичките три ортогонални посоки.

Едномерните фотонните кристали (1D) са добре проучени и описани в литературата [1-5]. Най-широко приетата концепция за тяхната изработка е отлагане на многослойна система от редуващи се слоеве с нисък и висок показател на пречупване (т.нар стек на Браг), притежаващи точно определена оптична дебелина ($n \cdot d$, d -дебелина), равна на $\frac{1}{4}$ от работната дължина на вълната на стека, λ_c . Поради четвърт-вълновата дебелина се наблюдава конструктивна интерференция на многократно отразените от границите на всеки слой вълни и се образува ивица на високо отражение, разположена при λ_c [6]. Когато стекът е конструиран така че ивицата да се намира във видимата област на спектъра, стекът притежава ярък цвят, наречен структурен цвят, който се дължи на периодичната подредба, а не на някакво багрило, например. Тъй като позицията на ивицата на високо отражение и цветът на стека са изключително чувствителни към промените на показателя на пречупване и дебелината на изграждащите го слоеве, възможно е стековете да бъдат изолзвани за детекция на промените в заобикалящата ги среда, в случай, че са изработени от специално подбрани чувствителни материали [7-11]. Тогава фотонната структура ще превръща външния стимул в промяна на n и/или d , като по този начин ще изпълнява функцията едновременно на сензорния и трансдюсерния елемент. Детекцията може да се осъществява чрез невъоръжено око или с камера на смартфон, като се следи промяната на цвета. Това открива уникална възможност за създаване на сензори с оптична детекция, явяващи се като отлична алтернатива на електронните такива, защото работят при стайна температура, не изискват допълнително захранване и притежават елементарен принцип на детекция.

Позицията на ивицата на високо отражение, обаче, зависи и от посоката на падащата светлина, което означава, че ивицата ще се отмества при различните ъгли на падане, т.е стековете ще имат различни цветове при различни ъгли на наблюдение. Това е сериозен проблем, защото трудно може да се определи дали промяната на цвета се дължи на детектираното вещество или е следствие от промяна на ъгъла на наблюдение. Възможно решение на проблема е използване на стек на Браг с висок коефициент на отражение за всички ъгли на падане и типове поляризации, т. нар. стек с многопосочно отражение, който всъщност представлява едномерен фотонен кристал. В този случай ще се наблюдава един и същи цвят при всички ъгли на наблюдение, защото ивицата на високо отражение няма да зависи от ъгъла на падане.

Производството на такива структури, използвайки поръозни слоеве, е все още предизвикателство, тъй като е доказано, че трябва да бъдат изпълнени две условия

за постигането на многопосочно отражение: 1) оптичният контраст (разликата в показателите на пречупване на двата материала) да бъде по-висок от 0.75 [12] и 2) стойността на показателя на пречупване на материала с висок показател на пречупване да бъде по-голяма от 2.264 [12]. Удовлетворяването на тези две условия не е тривиална задача, защото се налага да се прави компромис между поръзността и високия показател на пречупване. Най-използваните материали като градивни елементи на стекове на Браг, TiO_2 и SiO_2 , не притежават необходимия за многопосочно отражение оптичен контраст, което е валидно и за почти всички останали използвани в литературата материали. Наскоро автори от ИОМТ показаха, че многопосочно отражение при порест стек може да се постигне при използване на тънки слоеве от зеолити, като активен материал с нисък показател на пречупване и GeSe_2 , като материал с висок показател на пречупване, осигуряващ необходимия оптичен контраст[13]. Основните недостатъци, обаче са ниската степен на поръзност и сложния начин на получаване, включващ редуващи се методи на центрофужно нанасяне и вакуумно отлагане. Ясно е, че много по-добре би било двата материала да се отлагат по един и същ начин, използвайки лесен, достъпен и евтин метод, например от разтвор на центрофуга (*spin-coating*). Това определи целта и задачите на настоящия дисертационен труд.

Цел и задачи на дисертационния труд

Целта на настоящата дисертация е разработване и оптимизиране на поръзни едномерни фотонни кристали, изградени от тънки слоеве от подходящо подбрани и синтезирани метални оксиди и наноразмерни зеолити, получени чрез идентични “мокри” методи, които да намерят приложение за оптична детекция на пари на летливи вещества

1) Оптимизиране на параметрите на зол-гел метода за получаване на тънки слоеве от Nb_2O_5 и V_2O_5 с контролирани дебелина и поръзност и висок показател на пречупване и възпроизводимо отлагане на тънки слоеве от наноразмерни зеолити и оксидно-зеолитни композити с висок афинитет към органични разтворители;

2) Характеризиране на оптичните, морфологичните, структурните и сензорните свойства на тънките слоеве;

3) Компютърно моделиране и практическо реализиране на поръзни едномерни фотонни кристали от избраните материали, изследване на оптичните и сензорните им свойства и прилагането им за оптична детекция на пари на летливи вещества;

4) Подобряване на сензорните свойства на получените фотонни кристали чрез силанизиране, вариране на температурата на каляване и използване на хидрофобни материали.

Глава 1. Литературен обзор

В настоящата глава са разгледани същността и видовете фотонни кристали, тяхното математическо описание и основните методи и подходи за получаване на порьозни многослойни структури (подхода отгоре-надолу или “top-down” и подхода отдолу-нагоре или “bottom-up”). Описани са сухите и мокрите методи на отлагане, както и метода на отлагане на слоеве под голям ъгъл. Разгледани са подробно описанията в литературата материали за отлагане на порьозни стекове на Браг, които са класифициране в три основни групи: стекове, изградени от наночастици, стекове, изградени от мезопорьозни слоеве и стекове със зеолити. Разгледано е използването на порьозните стекове на Браг като оптични сензори, също така зол-гел метода, използван за получаване на структурни блокове на Браг стек, по конкретно получаването и свойствата на Nb_2O_5 и на V_2O_5 и същността и синтезирането на зеолити.

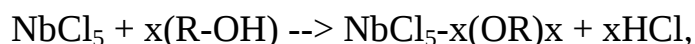
Глава 2. Получаване и характеризирание на единичните слоеве, изграждащи едномерните фотонни кристали

В глава 2 са разгледани синтеза, отлагането и характеризирането на градивните блокове на едномерните фотонни кристали, като са оптимизирани техните свойства и методите за получаването им. Като материали с висок показател на пречупване са използвани Nb_2O_5 и V_2O_5 , получени чрез зол-гел метода, а като материали с нисък показател на пречупване – наноразмерни зеолити и полимерни РММА слоеве. Разгледани са и оксо-зеолитни композити, състоящи се от оксидна матрица, дотирана с наноразмерни зеолити, които притежават гладки граници, пренастройваем показател на пречупване в широк диапазон и подобрени сензорни свойства.

2.1. Тънки слоеве от Nb_2O_5

2.1.1. Синтез на Nb зол и отлагане на тънки Nb_2O_5 слоеве

В настоящата дисертация, при синтезирането на Nb зол е използван NbCl_5 като прекурсор, тъй като другия широко използван в литературата прекурсор, Nb алкоксид, е скъп и изключително чувствителен към влага. Металният алкоксид се синтезира чрез взаимодействието на алкохол с NbCl_5 [14] както е показано в реакцията по-долу:



където R е алкална група.

Ниобиевият зол се получава чрез ултразвуков синтез, като 0.400 g NbCl_5 се разтваря в 8.3 ml етанол (98%, Sigma-Aldrich) и 0.17 ml дестилирана вода [15]. Полученият зол е прозрачен и стабилен. Допълнителните експерименти, свързани с варирането на времето на синтез показаха, че оптималното време е 30 min: при по-малко време на ултразвуково третиране отложените слоеве са с незадоволителни

характеристики и свойства, докато над 30 min не се наблюдава промяна в техните характеристики.

Тънките филми от Nb_2O_5 се отлагат чрез накапване на 0.3 ml от зола върху предварително почистена Si подложка и оптични стъкла чрез центрофужно нанасяне със скорост на въртене от 2500 rpm за 30 s. Получените филми имат дебелина 35-40 nm. За да се получи по-дебел слой процедурата на отлагане се повтаря няколко пъти. Преди следващо нанасяне, филмите се сушат при 60°C с горещ въздух за предотвратяване на отмиването на долния слой. След отлагане на филмите те са калени във въздух при различни температури в диапазона 60-650°C в продължение на 30 min със скорост на увеличение на температурата 10°C/min. При каляване на образците за по-дълго време не се наблюдава промяна на характеристиките на слоевете, поради което то е избрано за работа като оптимално.

2.1.2. Морфологично и структурно характеризиране

SEM изображенията и XRD изследванията показаха, че филмите от Nb_2O_5 калени при 320°C и 450°C имат подобна повърхностна морфология, докато тяхната структура се променя от аморфна при 320°C до поликристална при 450°C, което е в съответствие с данните в [16].

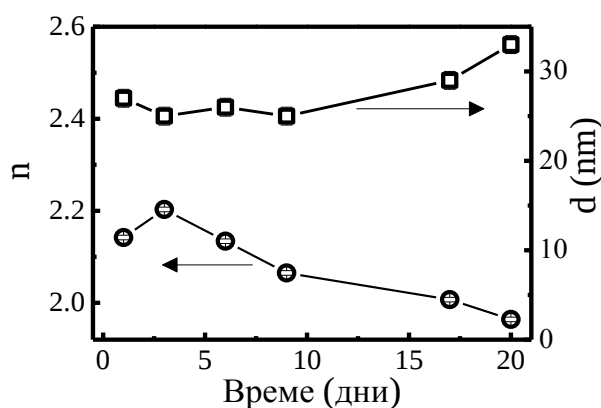
2.1.3 Оптично характеризиране

Показателите на пречупване и поглъщане (n и k) и дебелината (d) на филмите се определят едновременно чрез измерване само на спектъра на отражение R на слоя при нормално падане на светлината посредством създадена за целта програма. Проблемът при използване само на една измервана величина е, че при всяка дължина на вълната има един известен параметър (R) и три неизвестни (n , k и d). За намаляване на неизвестните използваме дисперсионни модели за описване на n и k : едноосцилаторния модел на Wemple-DiDomenico [17] за n и експоненциална функция за k . Така ограничаваме броя на неизвестните параметри до пет (E_0 , E_d , a_0 , A и d). Тези параметрите се определят чрез минимизиране на целевата функция G , състояща се от разликите между измерените R_{meas} и изчислените R_{calc} спектри на отражение [18]. Тъй като целевата функция G има редица локални минимума, правилния избор на начални стойности на неизвестните параметри е от съществено значение за точно и недвусмислено минимизиране. За определяне на началните приближения използваме вече разработените алгоритми и програми в ИОМТ (ЦЛАФОП), при които определянето на оптичните константи и дебелината се извършва чрез подходящи комбинации от три или две измервани величини, т.нар. тройни и двойни методи [19-21]. От изчислените стойности на n и k се определят параметрите (E_0 , E_d , a_0 , A) и тези параметри се използват за генериране на мрежа от начални стойности и се пристъпва към минимизиране на целевата функция. За всяко получено решение се изчислява остатъчната стойност на целевата функция E_{rr} . Стойностите на E_0 , E_d , a_0 , A и d при най-малката стойност на E_{rr} се използват като

начални стойности при следващата стъпка на минимизиране. Алгоритъмът за изчисление непрекъснато се повтаря, докато стойността на Err престане да се изменя.

2.1.3.1. Стареене на зола

Ефектът от стареенето на зола върху оптичните свойства и дебелината на филмите, получени от разтвора се изследва чрез характеризирание на слоеве, отложени при еднакви условия, но след различно време от получаването на зола. Важно е да се отбележи, че резултатите се отнасят за стареенето на зола, а не за времето след отлагането на филма. През първата седмица филмите имат сходни стойности на n в интервала 2.14-2.20 с най-висока стойност достигната 3 дни след приготвянето на зола (фиг.1). По време на първите 10 дни слоевете са с много близки по стойност дебелини - около 25-27 nm, увеличавайки се до 33 nm в следващите 10 дни, докато показателя на пречупване започва да намалява след период от 3 дни.



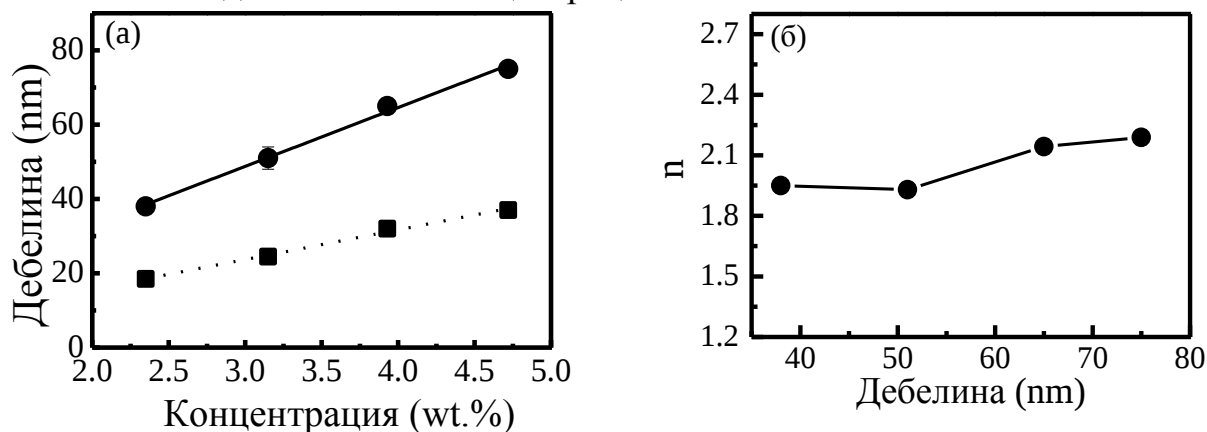
Фиг.1 Показател на пречупване (кръгчета) и дебелина (квадратчета) на филми от Nb_2O_5 със съответните грешки като функция от времето на стареене (грешките са съизмерими с големината на символите)

Най-вероятната причина за увеличението на дебелината на филмите, получени от зол старял над 10 дни, е изпаряването на разтворителя и последващото повишаване на концентрацията на зола. Относно намаляването на n , може да се спекулира, че по-високата концентрация на зола предотвратява до известна степен реакцията на поликондензация, като по този начин намалява показателя на пречупване. Друга възможна причина е агрегирането на частиците, което увеличава пространството между тях, намалява плътността и съответно и стойностите на n . Допълнителните измервания показват, че дори да има агрегация, то размера на частиците остава достатъчно малък, така че не възниква значително разсейване.

2.1.3.2. Концентрационна зависимост на n и d

При изработването на многослойни системи е много важно слоевете да са с точно определена дебелина и показател на пречупване. Тогава може да се

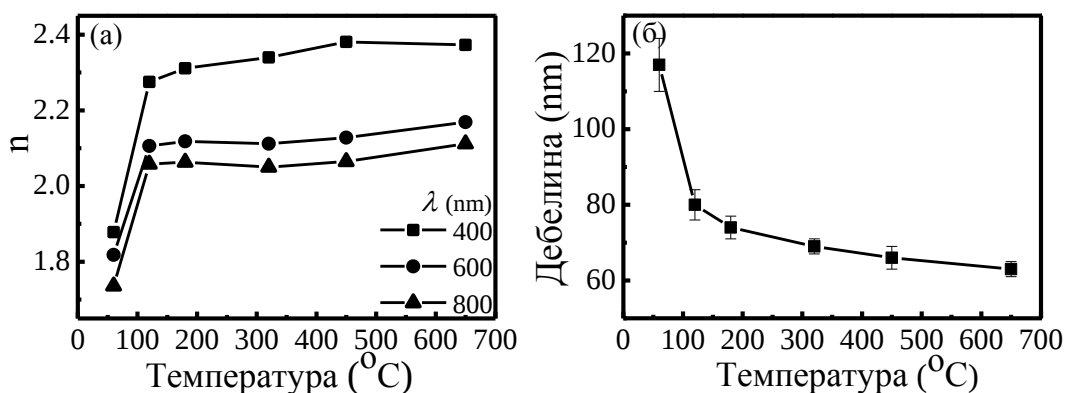
контролира получаването на ивица на отражението в желана от нас област. Варирането на дебелината е осъществено чрез използване на зол с различни концентрации и многократно отлагане с междинно сушене с цел предотвратяване на отмиването на долния слой. При ниски скорости на въртене на подложката е наблюдавано влошаване на качеството на филмите, поради което този подход не е използван в дисертацията за получаване на дебели слоеве. Чрез промяна на концентрацията от 2.35 wt% до 4.7 wt% и нанасяне на покритие два пъти, се получават филми с дебелина от 19 nm до 75 nm (фиг.2(a)) като е получена линейно увеличение на дебелината с концентрацията.



Фиг.2 Концентрационна зависимост на дебелината (а) на тънки слоеве от Nb_2O_5 , отложени върху Si-подложка с една (квадрати) и две (точки) стъпки на отлагане; Зависимост на показателя на пречупване от дебелината (б).

В диапазона от дебелини 25-50 nm показателят на пречупване има стойности от 1.93 до 1.96 (фиг.2(б)). За по-тънки филми ($d < 20$ nm) $n = 1.88$ и се увеличава от 2.14 до 2.20, когато d се промени от 65 nm до 75 nm. Възможното обяснение е уплътняването на слоевете с увеличаване на дебелината.

2.1.3.3. Температурна зависимост на оптичните характеристики



Фиг.3 Температурна зависимост на показателя на пречупване n (а) и дебелината d (б) на слоеве от Nb_2O_5 , получени по метода зол-гел.

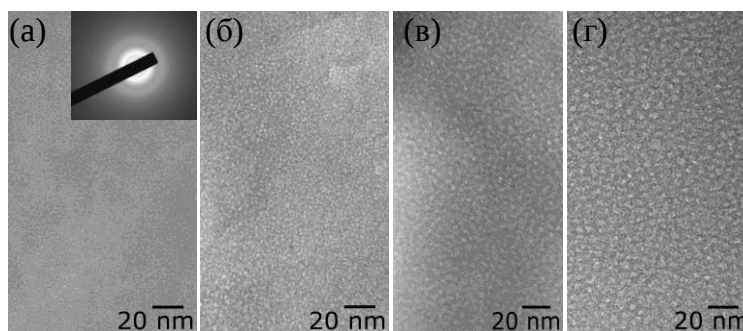
Както беше споменато, при зол-гел метода се налага последваща температурна обработка на слоевете, при която наред с промени в структурата се очакват и промени в оптичните свойства на слоевете. Както се вижда от фиг.3 при температури в диапазона 60-120°C се наблюдава бързо нарастване на стойностите на n и намаляване на d , последвано от слаби промени в изследваните параметри до 650°C. Това означава, че разработеният метод позволява отлагане на материали с висок показател на пречупване при ниски температури.

2.1.4. Увеличаване на порьозността

За целта на настоящата дисертация е необходимо тънките слоеве да са с висок показател на пречупване, но също така да са порьозни и пропускливи за молекулите на детектираните вещества. В случая са използвани два подхода за увеличаване на порьозността на тънките филми от Nb_2O_5 , а именно - използване на органична матрица и дотиране със зеолити.

2.1.4.1. Използване на органична матрица: оптични, морфологични и сензорни свойства на мезопорести Nb_2O_5 слоеве

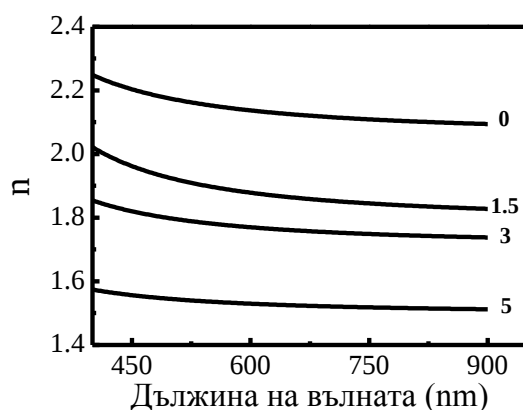
Идеята е да се използва подходящо вещество, което при смесването с ниобиевия зол да формира микро и мезо частици, поради настъпване на фазово разделяне, които след загряване да изгорят и оставят на своето място пори. За направата на тънки порьозни филми по зол-гел метода чрез центрофужно нанасяне, към Nb зол беше прибавен в обемно съотношение 5:1 триблоков съполимер Pluronic PE 6800 (BASF) разтворен в етанол с различни концентрации (1.5 wt%, 3 wt% и 5 wt%). Добавянето на PE6800 води до образуване на пори с размери около 2-5 nm, които не са подредени периодично и чийто размер нараства с концентрацията на PE (фиг. 4). SAED дифракционната картина показва (фиг.4(a) вложка), че всички образци са аморфни.



Фиг.4 ТЕМ изображения на плътен Nb_2O_5 филм (а) и порести Nb_2O_5 филми от Nb зол и разтвор на Pluronic PE6800 в етанол в обемно съотношение 5:1 и концентрация 1.5 wt% (б), 3wt% (в) и 5 wt% (г).

С увеличаване на размера на порите се наблюдава значително намаляване на показателя на пречупване от 2.14 за плътния филм до 1.53 за порестите слоеве при

концентрация на Pluronic съответно от 5 wt%.(фиг.5). В същото време няма промяна в показателя на поглъщане. Много интересно е да се отбележи, че се наблюдава значително увеличаване на дебелината - от 37 nm за плътните филм до 85 nm за най-порьозния. Това показва, първо, че използването на органична матрица води до раздуване на слоевете (т.е въвежда се свободен обем, запълнен с въздух) и второ, че условията на каляване са подходящо подбрани, така че да не се получи свиване на порите след премахване на органичната матрица.

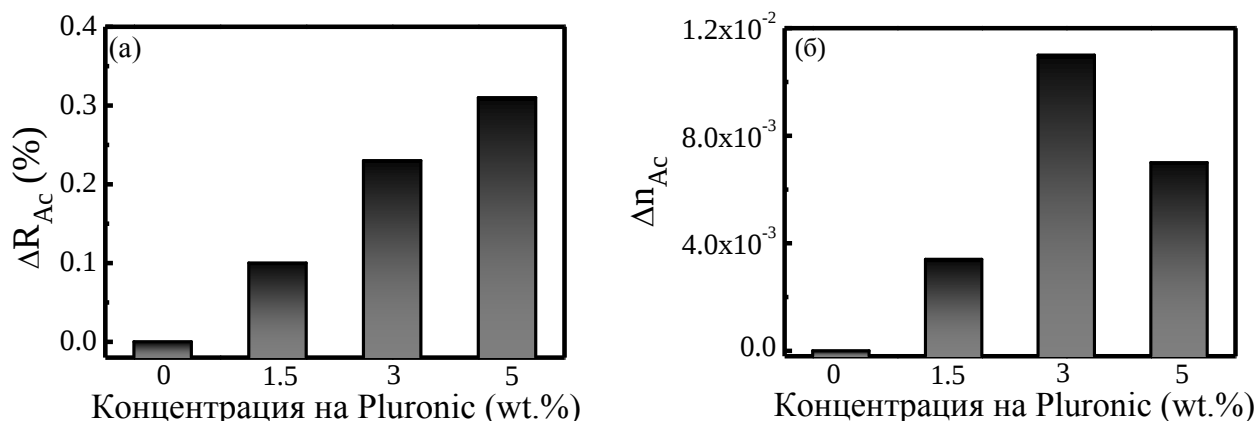


Фиг.5 Показател на пречупване на тънки слоеве от Nb_2O_5 с Pluronic с различни концентрации (обозначени с цифри на фигурите), отложени върху Si-подложка

За да се определи степента на порьозност на изследваните филми беше използвана теорията на ефективната среда на Bruggeman (BEMA) [22], като бе предположено наличието на сферични пори. Мезопорестите слоеве се разглеждат като ефективна среда, състояща се от плътен Nb_2O_5 и кухини пълни с въздух. Пресмятането показва, че увеличаването на размера на порите води до значително увеличение на свободния обем, който достига стойност 51% за филма с най-високата концентрация на Pluronic.

С цел установяване на сензорните свойства на образците бяха измерени спектрите им на отражение преди и след излагане на пари ацетон при относително налягане $p/p_0=0.15$ (p_0 е налягането на наситените пари при нула градуса), което отговаря на концентрация от 14 000 ppm. Не се наблюдава промяна на R при плътния слой от Nb_2O_5 , докато при порьозните филми с увеличаване на концентрацията на Pluronic има постепенно увеличаване на ΔR_{ac} (фиг.6(a)). Излагането на порести филми на парите на ацетон води до кондензирането на парите в порите и заместването на въздуха с ацетон, който има по-висок показател на пречупване. В резултат на това ефективния показател на пречупване на филмите се увеличава. Стойностите на Δn_{ac} се изчисляват, използвайки измерените стойности на ΔR_{ac} . Пресмятането показва, че промяната на n е най-голяма при образеца с концентрация на Pluronic от 3 wt% (фиг.6(б)). Интересно е да се отбележи, че само 5% от свободния обем е зает с кондензирани пари на ацетон. Най-вероятно, освен лошата взаимосвързаност, съществуват затворени пори, които са недостъпни за

парите. Вероятно е при едно периодично подреждане на порите да се подобри адсорбцията.

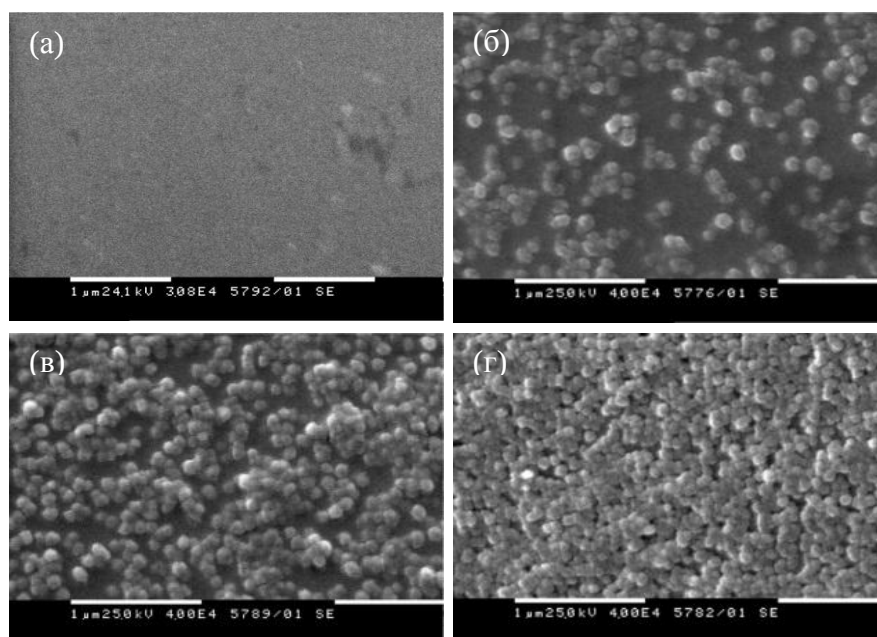


Фиг.6 Промяна на коефициента на отражение ΔR_{Ac} (а) и промяна на показателя на пречупване Δn_{Ac} (б) след излагане на ацетонери пари като функция на концентрацията на Pluronic.

Най-силна промяна се наблюдава за ацетонерите пари, а най-слаба е за хлороформ. Промяната при излагане на пари на вода, етанол и метанол са почти еднакви, от порядъка на 5 пъти по-малко от тази на ацетон.

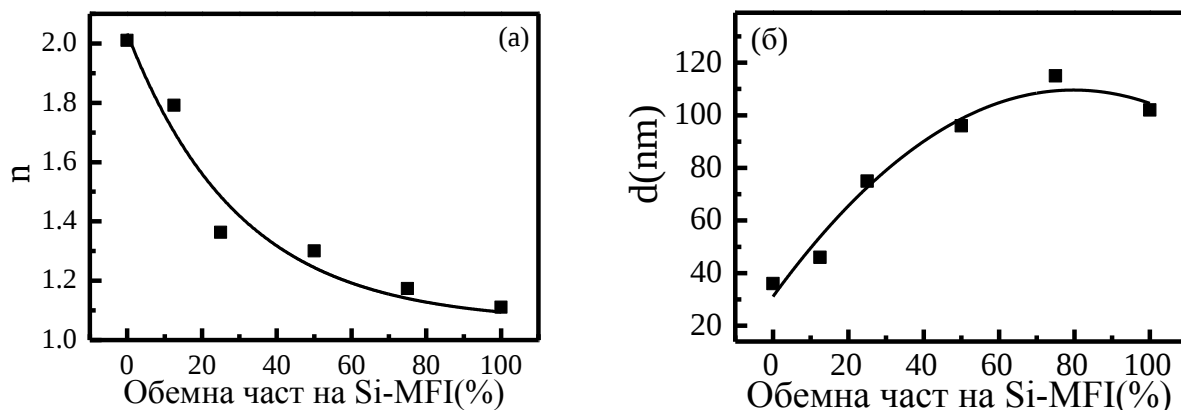
2.1.4.2. Дотиране със зеолитни нанокристали

Дотирането със зеолити се извършва в течна фаза, като към зола се добавя желаното количество колоиден разтвор на зеолити. Наблюдава се промяна на повърхностната морфология, като с увеличаване на количеството зеолити структурата става по-зърнеста (фиг.7).



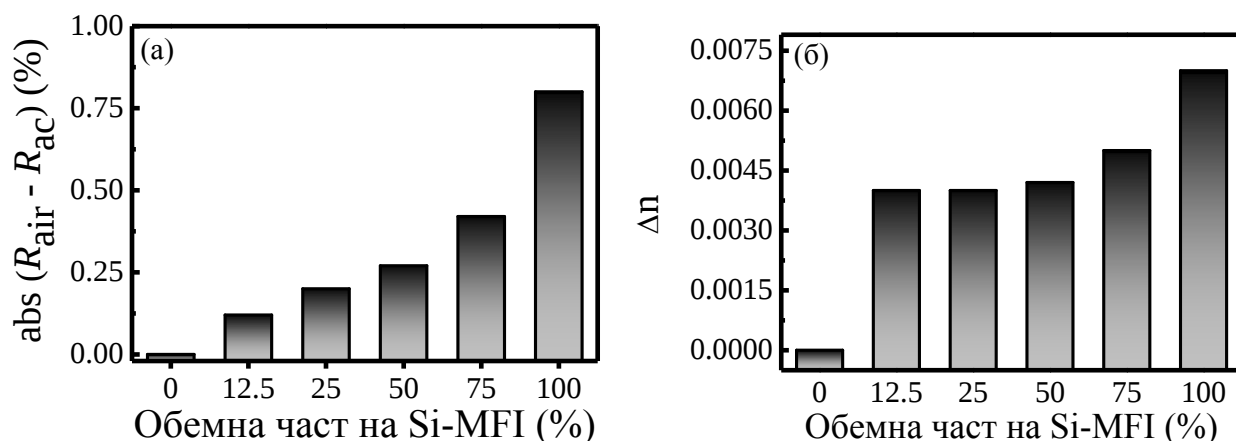
Фиг.7 SEM изображения на повърхността на слоеве от Nb_2O_5 , дотирани със зеолити с обемно съотношение 0% (а), 50% (б), 75% (в) и 100% (г) (маркерът е 1 μm)

Дотирането със зеолит води до плавно намаляване на показателя на пречупване от 2.016 за слой с обемна част на зеолитите 0% (т.е Nb_2O_5) до 1.11 за 100% (т.е Si-MFI слой) (фиг.8(а)) и съответно нарастване на дебелината от 36 до 102 nm (фиг.9(б)). Намаляването на n е очаквано, тъй като показателя на пречупване на зеолитите е нисък и с увеличаване на обемната им част ефективния показател на слоя намалява.



Фиг.8 Зависимост на показателя на пречупване (а) и на дебелината(б) от обемното съотношение на зеолита.

С увеличаване на количеството зеолити се увеличава и поръзността на слоевете, което позволява на по-голямо количество пари да проникват в тях, а това от своя страна води до промяна на показателя на пречупване и коефициента на отражение (фиг. 9).



Фиг.9 Абсолютна промяна на коефициента на отражение (а) и промяна на показателя на пречупване (б) на различно дотирани слоеве от Nb_2O_5 след излагане на пари ацетон с $p/p_0=0.15$

2.2.Тънки слоеве от V_2O_5

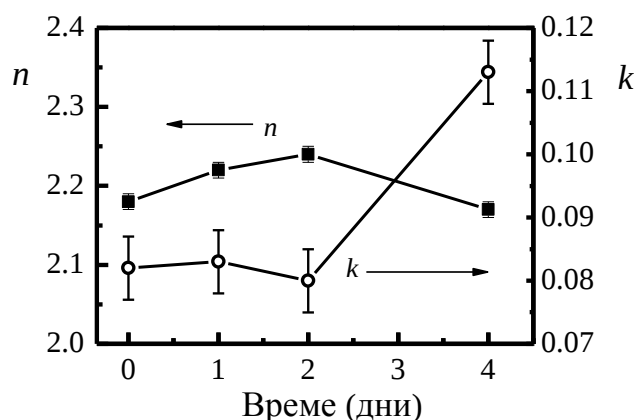
2.2.1. Оптимизиране на параметрите на зол-гел метода

С цел получаване на слоеве с висок показател на пречупване n и възможно най-нисък показател на поглъщане k бяха използвани няколко различни метода на синтез на зола. Като прекурсор използваме Vanadium(V) oxytriisopropoxide (Sigma Aldrich), изопропанол и ацетон за разтворител и добавяме три блока съполимер

Pluronic PE6100, който да улесни процеса на разтваряне и да въведе допълнителна пористост, която ни е необходима при използването на V_2O_5 в стеквете на Браг. Варирани са температурата и времето на синтеза, времето на стареене, вида на разтворителя и количеството Pluronic. След отлагането образците бяха загрявани при различна температура (320°C и 450°C) и за различно време (30 или 60 min) в зависимост от метода на синтез.

2.2.2. Морфологично, структурно и оптично характеризиране на единични V_2O_5 слоеве

Чрез изследване на SEM беше установено, че филмите, отложени от зол, старял различно време имат сходна морфология с изключение на образеца, отложен от четири дневния зол - той съдържа по-големи по размер кристали.



Фиг.10 Промяна на показателите на пречупване n и на поглъщане k

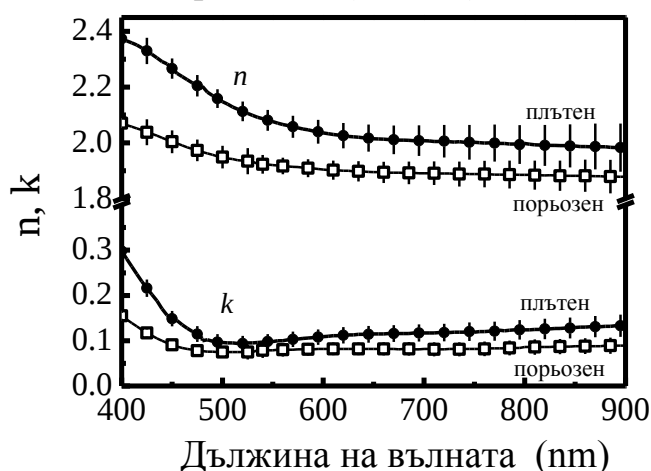
Вижда се, че стойностите на n и k са едни и същи през първите два дни, докато при четвъртия ден има лек спад в стойността на n и значително увеличение на показателя на поглъщане k (фиг.10). Възможно е наблюдаваното увеличение на показателя на поглъщане k да се дължи на по-големия размер на кристалитите, които биха могли да доведат до по-силно разсейване и оптични загуби във филма. Освен това, по-големите зърна могат да доведат до по-голям свободен обем във филмите, дължащ се на по-големите пространства между зърната и съответно до по-нисък n . Беше показано, че времето на синтез не влияе върху оптичните константи на получените слоеве, докато при синтезиране при 55°C , вместо при стайна температура се наблюдава намаляване на k на филмите за дължини на вълните, по-високи от 500 nm, но не и до увеличаване на n в този спектрален диапазон. При късите дължини на вълната - филмите синтезирани при по-високата температура имат по-нисък n и по-висок k в сравнение с филмите получени от зол, синтезиран при стайна температура.

Увеличаването на времето на каляване от 30 на 60 min не влияе на дебелината и не подобрява оптичните свойства на филмите, докато увеличаването на температурата от 320°C до 450°C доведе до влошаване на оптичното качество на слоевете, което се оказа, че се дължи на по-големият размер на кристалитите на повърхността.

Кристалното състояние и на двата образца бе потвърдено от XRD спектрите на филмите.

Прибавянето на ацетон в зола води до значителното увеличаване на n на филма в сравнение с филмите, получени от зол без ацетон, при $\lambda = 600 \text{ nm}$ $n = 2.24$ и 2.01 , съответно (фиг.14). Освен това добавянето на ацетон води и до по-ниски стойности на k ($k=0$), т.е. филмите стават по-прозрачни.

След оптимизирането на синтеза бе интересно да се провери дали е възможно получаването на слоеве с необходимите ни оптични свойства, ако загряването се осъществи при по-ниски температури. По този начин би било възможно използването на слоеве от V_2O_5 (както плътни, така и порьозни с добавен Pluronic PE6100) в хибридни стекове на Браг, в които като материал с нисък показател на пречупване да се използва полимерен слой (PMMA).



Фиг.11 Дисперсионни криви на показателите на пречупване n и поглъщане k със съответните грешки за плътни (точки) и порьозни (квадрати) филми от V_2O_5 с дебелини съответно 52 и 69 nm.

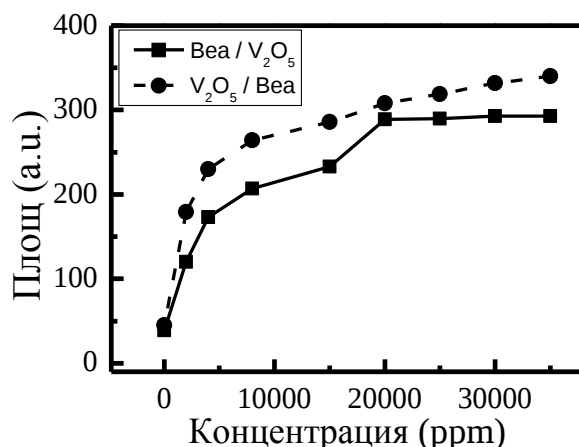
За целта бяха приготвени два зола с и без Pluronic PE6100, калени при 180°C в продължение на 30 min при скорост 5°C/min (избраната температура е максималната температура, на която може да се загрее слой от PMMA). Добавянето на Pluronic води до свободен обем от 14 % и намаляване на n и k (фиг. 11).

2.2.3. FTIR спектроскопия на двуслойни системи V_2O_5 /зеолит в присъствието на ацетонови пари с променлива концентрация

Следваща стъпка в нашето изследване беше изучаването на пропускливостта на слоевете от металния оксид и възможността за използването му при направата на многослойни системи за сензорни приложения. За целта бяха отложени две двуслойни системи от V_2O_5 и зеолити BEA върху силициева подложка – $\text{Si}/V_2O_5/\text{BEA}$ и $\text{Si}/\text{BEA}/V_2O_5$. Така бихме могли да проверим дали при излагане на пари на даден анализат те достигат до чувствителния зеолитен слой, ако той е под слоя V_2O_5 и съответно какъв е отклика на системата при обратно разположение на слоевете.

За изследване на сензорните свойства на двуслойните образци от V_2O_5 и зеолити беше използвана “operando” инфрачервена спектроскопия (FTIR), която

позволява получаване на ИЧ спектри в реално време при излагане на образците на газове с различна концентрация. Измерванията са направени в Лабораторията по Катализ и Спектрохимия (LCS), Кан, Франция по време на едномесечно обучение, в което участвах.



Фиг.12 Промяна на площта на пика при увеличаване на концентрацията на пари на ацетон от 0 ppm до 35 000 ppm за двуслойна система Si/BEA/V₂O₅ (квадрати) и двуслойна система Si/V₂O₅/BEA (точки)

Беше установено, че при увеличаването на концентрацията на подаваните пари от 0 ppm до 35 000 ppm (фиг.12), площта на пика в спектъра на адсорбция нараства и за двата образца по сходен начин, добре съответстващ на очакваното експоненциално нарастване, което е доказателство, че слойът от V₂O₅ е пропусклив за парите на ацетона и е подходящ за вграждане в чувствителни на пари едномерни фотонни кристали.

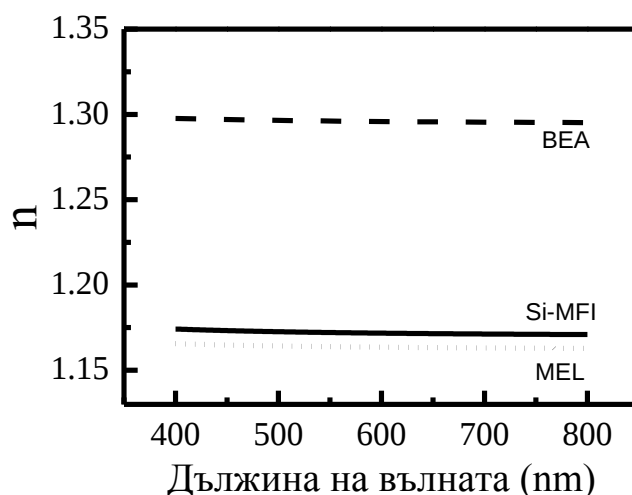
2.3.Материали с нисък показател на пречупване

В дисертацията сме се спряли на три вида зеолити (MEL (130 nm), Si-MFI (40 nm) и BEA (40nm)), композит от SiO₂:Si-MFI и полимерен слой от полиметилметакрилат (PMMA). При конкретния избор на зеолити сме се водили от съображения за хидрофобност и висок афинитет към органични разтворители. Поради това именно са избрани двата чисто силициеви зеолита (MEL и Si-MFI). За да проверим какво е влиянието на химичния състав сме избрали зеолитът BEA, при който съотношението Si/Al=14. Изборът ни на композит е обусловен от очакваната му по-гладка повърхност, която ще доведе до по-гладки интерфейси в стека на Брег, както и от възможност за вариране на показателя на пречупване. Всички зеолити са синтезирани от групата на проф. Светлана Минтова в Лабораторията по катализ и спектроскопия на Университета в Каен, Франция.

В раздели 2.3.1, 2.3.2 и 2.3.3 на дисертацията са разгледани подробно метода на синтез на трите вида зеолити, характеризирането на размера им чрез DLS и TEM, резултатите от термогравиметричен анализ на образците, направен с цел определяне на количеството вода в зеолитите. SEM изображенията на тънките слоеве показват, че те са с равномерно разпределение на зеолитните нанокристали по повърхността,

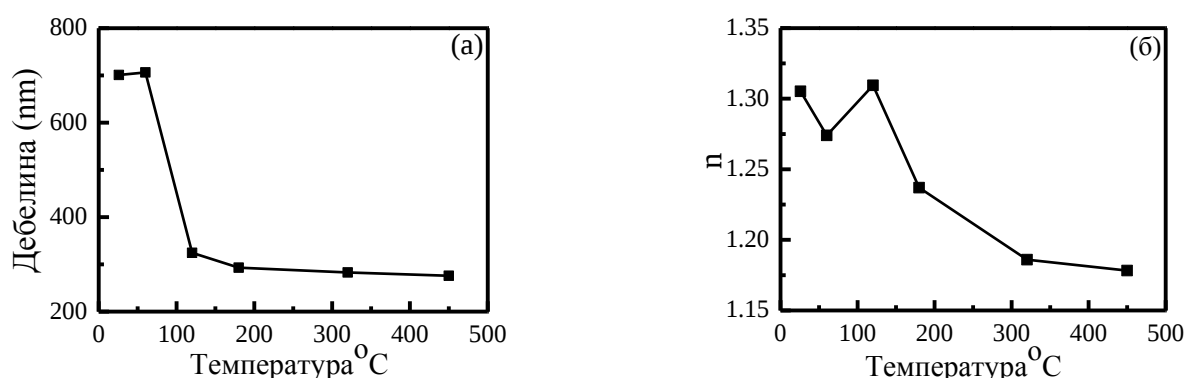
без пукнатини и други дефекти. Извършено е пълно оптично характеризиране на зеолитите, определени са стойностите на свободен обем в тях.

Сравнението между показателите на пречупване (фиг.13) на BEA зеолитите от една страна и на MEL и MFI от друга показва по-високи стойности на първите. Показано е, че една възможна причина е наличието на Al в BEA зеолитите, което води до покачване на показателя на пречупване. Друга възможна причина е наличие на вода в порите на BEA зеолитите, поради хидрофилния им характер.



Фиг.13 Дисперсионни криви на показателя на пречупване за зеолити тип BEA, Si-MFI и MEL, пресметнати от измерените спектри на отражение.

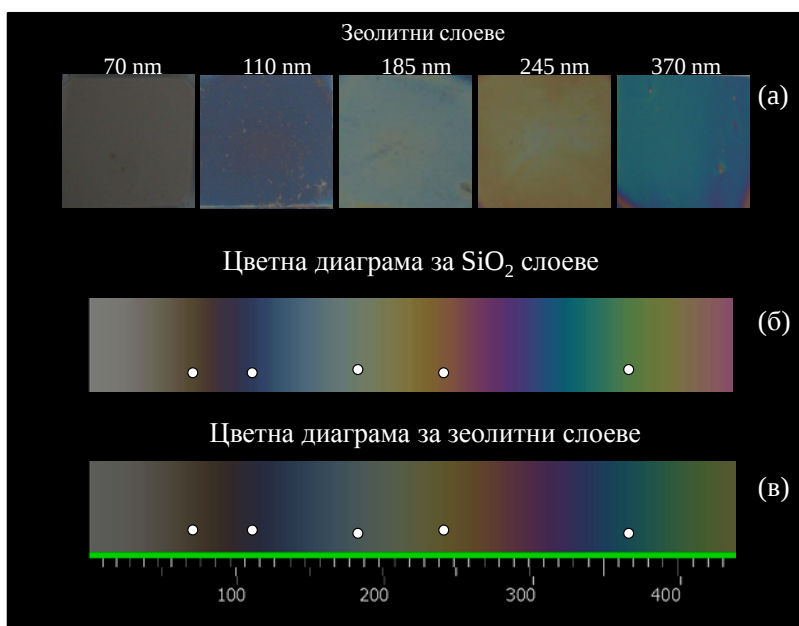
Изчисленият свободен обем на порите на филмите от Si-MFI и BEA е съответно 61% и 37%, което показва, че е много вероятно порите на BEA зеолитите частично да са запълнени с вода. Това предположение беше потвърдено чрез термогравиметричен анализ на образците, който показва, че загубите на тегло в случая на Si-MFI са само 1.8% спрямо 10.6% за BEA.



Фиг.14 Зависимост на дебелината (а) и на показателя на пречупване n при $\lambda = 600$ nm (б) от температурата на каляване за тънки слоеве от зеолит MEL

За да се избере подходяща температура на каляване бяха пресметнати дебелините и показателите на пречупване на слоеве, калени при различни температури в диапазона 60-450°C (фиг.14). Оказва се, че при загряване над 320°C не се наблюдават съществени промени в n и d , поради което избраната за работа температура на каляване е 320°C.

За отлагане на четвърт-вълнов стек е изключително важно да може да се отлагат слоеве с контролирана дебелина и оптични свойства. За вариране на дебелината на зеолитните слоеве използвахме два подхода: промяна на концентрацията на суспензията и скоростта на въртене на подложката при отлагането на филма. беше установено линейно увеличение на дебелината на слоя с увеличаване на концентрацията и нелинейно намаляване с увеличаване на оборотите. При по-ниските скорости на отлагане обаче се наблюдава влошаване на качеството на филмите, поради което за предпочитане е отлагането на по-дебели слоеве да се извършва от колоиди с по-висока концентрация. Дълготрайна стабилност на колоидите, обаче, се получава при по-ниски концентрации. В този случай различна дебелина може да се постигне чрез многократно нанасяне. След всяко отлагане образците трябва да се каляват при по-висока температура - 320°C, с цел увеличаване на механичната стабилност. Интересно е да се отбележи факта, че за разлика от случая на Nb_2O_5 слоеве, тук многократното нанасяне не води доратно увеличение на дебелината на слоевете. Вероятна причина за това е грапавата повърхност на слоя, поради наличието на кристали, и от там проникването до известна степен на всеки следващ слой в долния слой.



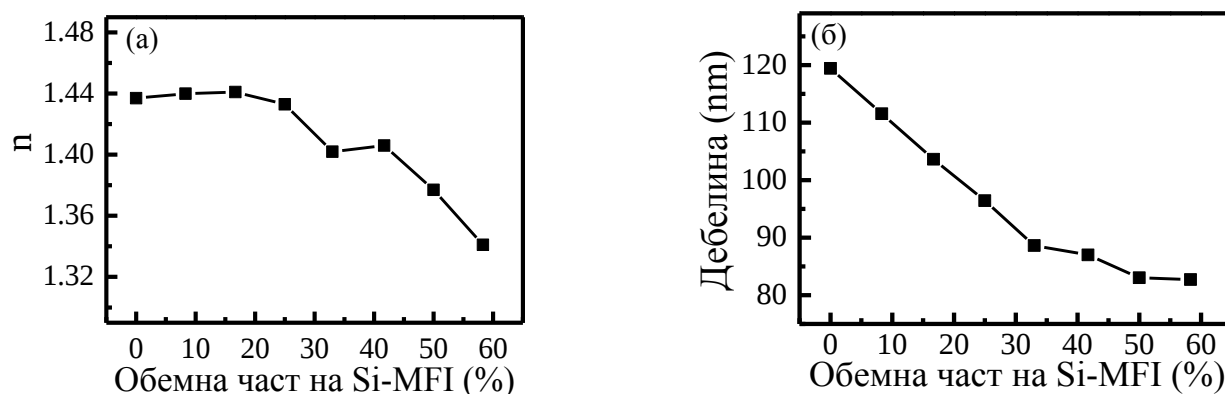
Фиг.15 Снимки на слоевете от зеолити, отложени върху Si подложка с обозначената дебелина (а); цветна диаграма на SiO_2 филми (б), и предложената цветна диаграма на зеолитни слоеве (в)

На базата на получените резултати разработихме цветна диаграма за зеолитните слоеве, която може да се използва като прост и бърз метод за определяне на дебелините на зеолитните филми, отложени върху Si подложка. Методът е аналогичен на този, използван широко за бързо определяне на физическата дебелина на слоеве от SiO_2 в микроелектрониката. Това става чрез визуална проверка на цвета на филма, който е отложен (фиг.15). Принципът на измерване се основава на факта, че при определени стойности на оптична дебелина ($4nd$), коефициента на отражение

има пик поради конструктивната интерференция между многократно отразените от двете граници на филма вълни. В резултат на това слоя има точно определен цвят.

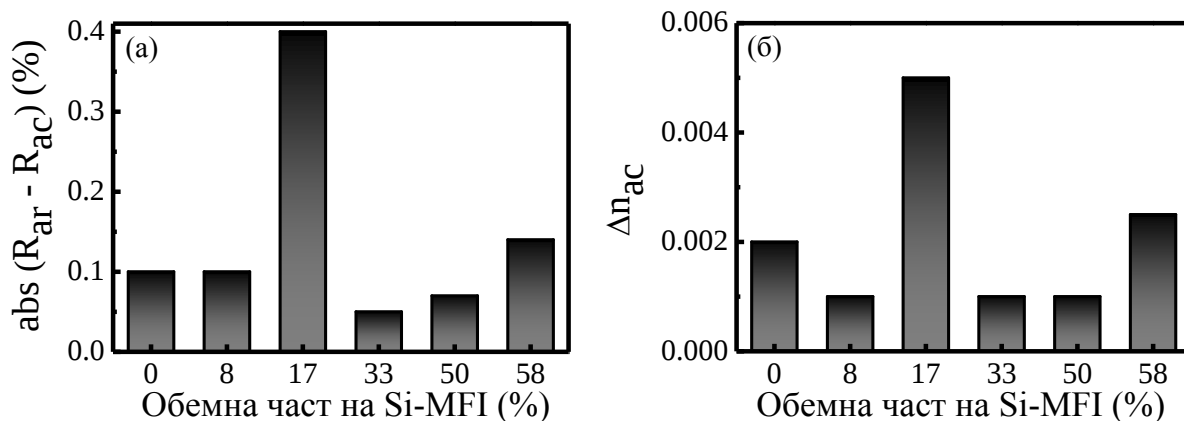
2.3.4. Оксо-зеолитни композити - $\text{SiO}_2\text{:Si-MFI}$

На базата на изучаваните оксиди и зеолити, в дисертацията разработихме, т.нар. оксо-зеолитни композити с нисък показател на пречупване, които представляват матрица от SiO_2 , дотирана с Si-MFI зеолити. С увеличаване на количеството на зеолитите от 0 до 60 % показателят на пречупване намалява от 1.44 до 1.34 (фиг.16), а дебелината от 119 nm до 83 nm.



Фиг.16 Зависимост на показателя на пречупване n (а) и на дебелината d (б) от обемната част на зеолитите Si-MFI от общия обем на слоя

Най-силна промяна при излагане на тънките слоеве на наситени пари ацетон се наблюдава при образец със съдържание на зеолити 17% (фиг.23). Може да предположим, че това се дължи на постигането на оптимална поръзност и оптични характеристики на слоя при даденото съдържание на зеолити Si-MFI в SiO_2 матрица.



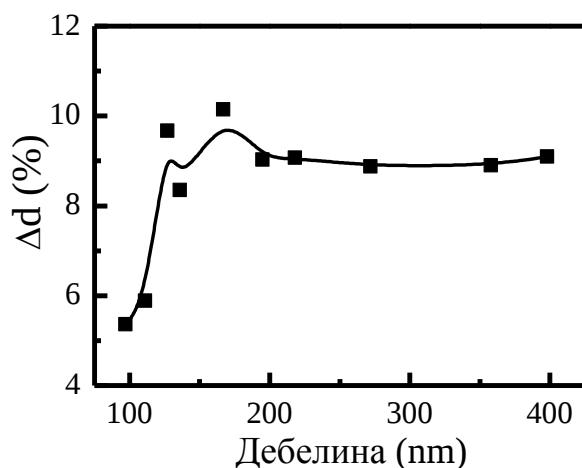
Фиг.17 Абсолютна промяна на коефициента на отражение ΔR (а) и на показателя на пречупване Δn (б) на образци с различно обемно съдържание на зеолити Si-MFI в Si зол при излагането им на наситени пари ацетон

2.4. Тънки слоеве от PMMA (поли-метил-метакрилат)

Друг материал с нисък показател на пречупване, който разглеждаме е поли-метил-метакрилат (PMMA). Той е един от най-добрите органични оптични материали, които се използват за направата на различни оптични устройства [23-25].

В случая е подходящ поради две причини: 1) поради способността си да формира еднородни, прозрачни във видимата област тънки филми и 2) от литературата е известно [26], че при излагане на летливи органични съединения (VOCs) PMMA увеличава физическата си дебелина, което може да се използва за тяхната детекция. Така освен промяна на показателя на пречупване (както е в случая със зеолитните слоеве), може да се използва и друг начин за детекция при многослойните системи, а именно чрез промяна на дебелината на стека.

За тестване на сензорните свойства на изработените от нас образци те бяха изложени на наситени пари хлороформ за 30 s. От измерените спектри на отражение и пресметнатите дебелини беше установено каква е промяната на дебелината на слоя (в %), като зависимостта Δd от d е показана на фиг.18. При увеличаване на дебелината на слоевете от 97 nm до 167 nm се наблюдава силно увеличение на Δd , като при $d=167$ nm се наблюдава максимална промяна след излагането на парите хлороформ от 10.15%. При дебелини на слоя над 167 nm се наблюдава лек спад в стойността на Δd до 9.03%, последван от линейна зависимост за слоеве с дебелини до 398 nm.



Фиг.18 Зависимост на промяната на дебелината Δd от дебелината d за слоеве PMMA при излагане на наситени пари хлороформ

Глава 3. Фотонни кристали, изградени от метални оксиди и зеолити

В глава 3 е извършено теоретично моделиране на четвъртвълнови стекове, изградени от избраните от нас материали, практическото получаване, оптичното характеризиране и изследването на сензорните свойства на едномерни фотонни кристали от Nb_2O_5 и зеолити MEL и Si-MFI, както и мезопорест Nb_2O_5 и композит $\text{SiO}_2\text{:MFI}$.

3.1. Теоретично моделиране на едномерни фотонни кристали

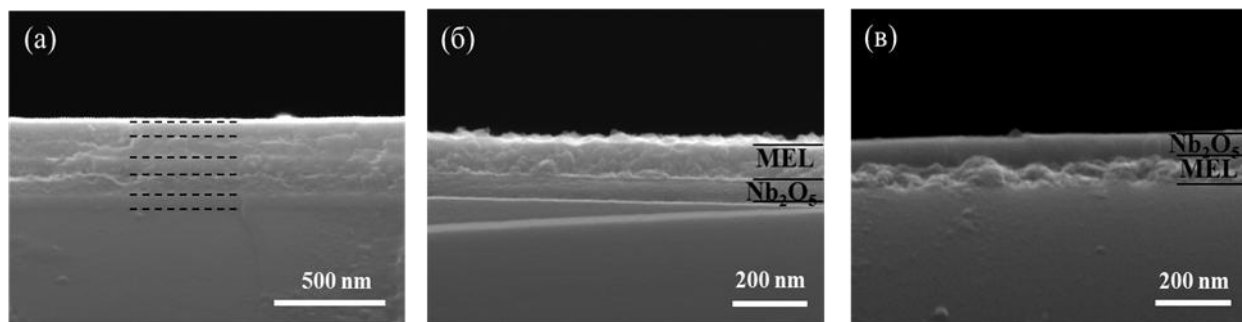
В този раздел са представени пресметнатите ивици на многопосочно отражение за четвърт-вълнови стекове, изградени от разгледаните в глава 2 материали, образуването на ивица на високо отражение при нарастването на броя на слоевете в

стека и промяната ѝ при промяна на показателите на пречупване и дебелината на изграждащите стека слоеве.

3.2.Едномерни фотонни кристали, изградени от Nb_2O_5 и MEL

Слоеве от MEL зеолити служат за детекция – те са активния слой, а тънките филми от Nb_2O_5 оксид, получен по зол-гел метода, осигуряват необходимия оптичен контраст. Избора ни на този конкретен вид зеолити е обусловен от факта, че поради размера на зеолитните кристали (130 nm), се очаква освен микропористостта, присъща на зеолитите и мезопористост, дължаща се на свободните пространства между кристалите.

На фиг.19 са показани морфологията на повърхността и напречния разрез на пет слойна и двуслойна структури от Nb_2O_5 и MEL-зеолити. Вижда се, че първите два слоя са добре изразени, докато следващите три са трудно различими. Слой от Nb_2O_5 е много гладък и без пукнатини и има ясно изразена граница между слоя от Nb_2O_5 и този от MEL зеолита, отложен върху него (фиг.25(б)).

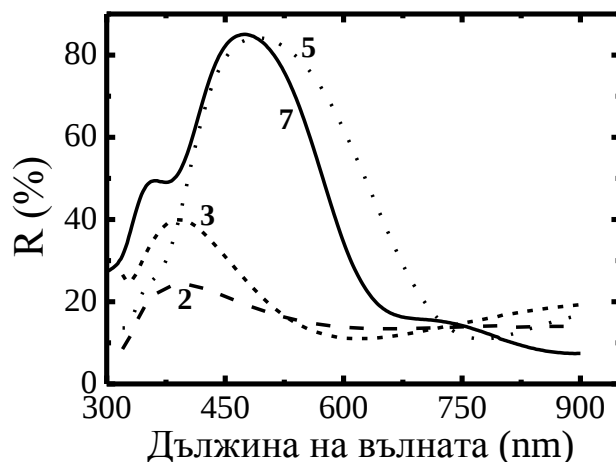


Фиг.19 SEM изображения на напречното сечение на 5-слоен фотонен кристал от редуващи се слоеве Nb_2O_5 и MEL зеолити - Nb_2O_5 е първият и последният слой върху стъклената подложка (а); MEL слой върху слой от Nb_2O_5 (б) и Nb_2O_5 слой върху MEL слой (в).

Освен това от фиг.19(б) добре се вижда, че зеолитните нанокристали формират плътен филм, който покрива цялата повърхност на субстрата. Въпреки това обаче, когато Nb_2O_5 слой се нанася върху филма от зеолит се наблюдава известно проникване на двата филма (фиг.19 (в)) и това е причината за липсата на ясна граница между тях.

От измерените спектри на отражение на 2, 3, 5 и 7 слойните стекове (фиг.20) измерени при нормално падаща неполяризирана светлина, се вижда, че увеличаването на броя на слоевете в едномерния фотонен кристал от Nb_2O_5 и MEL зеолити води до увеличаване на коефициента на отражение, достигайки стойност от 85% за 7-слойния стек. Максимум на ивицата на отражение е при дължина на вълната 474 nm, което е много близо до целевата стойност от 500 nm. Малката разлика вероятно се дължи на отклоненията в дебелина на слоевете от Nb_2O_5 филм. Отложените филми са по-тънки в сравнение с изчислените поради частичното им

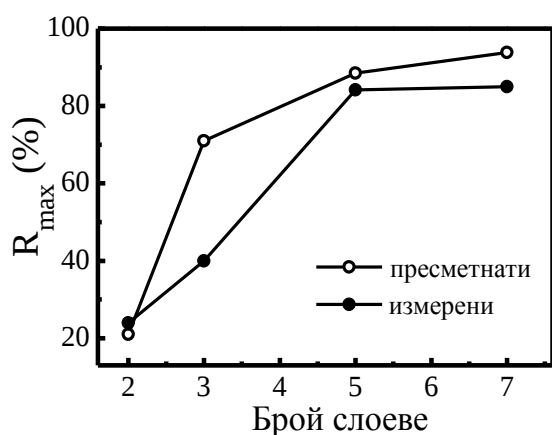
проникване в зеолитните филми фиг.19(в). От там намаляването на оптичната дебелината предизвиква отместване на ивицата на отражение към късовълновата област.



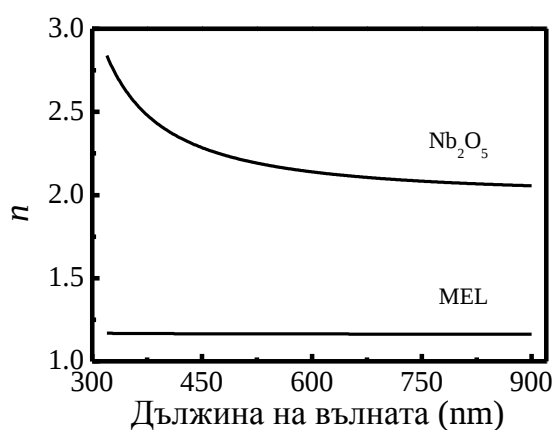
Фиг.20 Спектри на отражение при нормално падаща неполяризирана светлина на 2, 3, 5 и 7 слойни едномерни фотонни кристали от редуващи се Nb_2O_5 и MEL зеолитни филми, отложени върху стъклена подложка и калени при 320°C .

Сравнението между измерените и изчислените стойности на коефициент на отражение в максимума на ивицата (фиг.21) показва, че първите са по-ниски, което е очаквано, като се има предвид, че реалният фотонен кристал се различава от теоретичния, съдържащ слоеве с гладки граници и имащи заложена дебелина 55 nm и 105 nm

На фиг.22 са показани дисперсионните криви на показателите на пречупване на слоеве от Nb_2O_5 и MEL зеолити със съответните дебелини - 55 nm и 105 nm. За дължина на вълната 500 nm стойностите на показателя на пречупване на слоевете от Nb_2O_5 и MEL са съответно 2.22 и 1.17, т.е оптичният контраст е 1.05, т.е можем да очакваме възникването на ивица на многопосочно отражение (omnidirectional reflectance band, ODR).

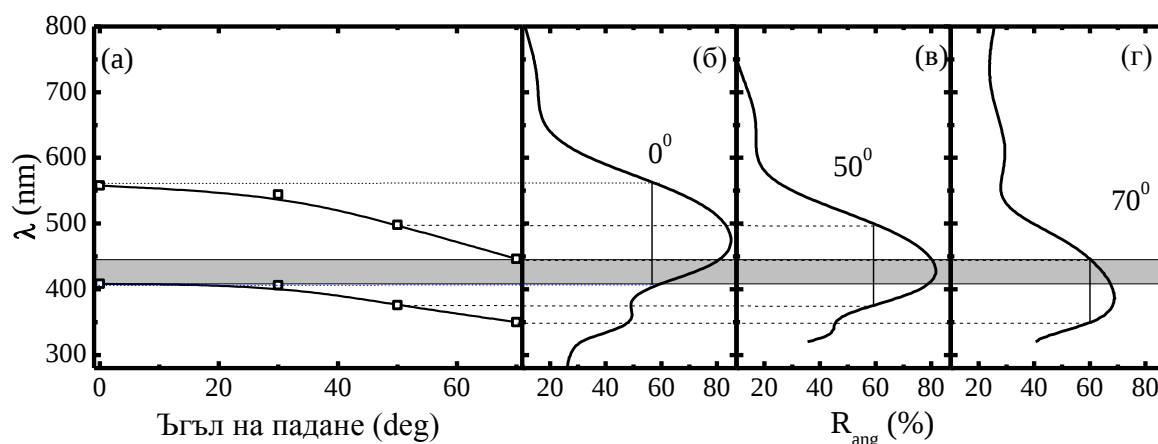


Фиг.21 Измерени и изчислени стойности на коефициента на отражение в максимума на ивицата като функция от броя на слоевете в стека



Фиг.22 Дисперсионни криви на показателя на пречупване на Nb_2O_5 и MEL зеолитни филми

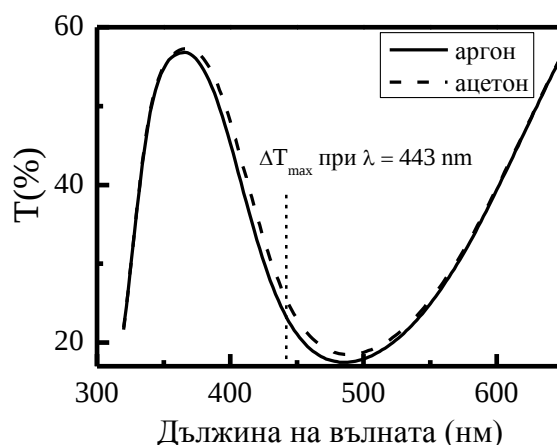
За да проверим това предположение бяха измерени спектрите на отражение на фотонните кристали при различни ъгли на падане на светлината в диапазона 0° - 70° както за p-, така и за s-поляризирана светлина. На фиг. 23 са показани измерените ръбове на ивицата на отражение за $R_{ang} (= (R_p + R_s) / 2)$ на нива от 60% като функция от ъгъла на падане (фиг.23(а)) и измерените спектри R_{ang} при ъгли на падане 0° , 50° и 70° (фиг.23(б),(в) и (г)).



Фиг.23 Измерени ръбове на ивицата на отражение $R_{ang} (= (R_p + R_s) / 2)$ на нива от 60% като функция на ъгъла на падане (а); Измерени спектри на отражение R_{ang} на фотонен кристал, съдържащ 7 слоя от Nb_2O_5 и MEL зеолити, като функция от дължината на вълната при ъгли на падане на светлината 0° (б), 50° (в) и 70° (г). Потъмнената зоната представлява ивица на квазимногопосочно отражение за ъгловия диапазон 0° - 70° .

Както се вижда от фиг.23 (а) съществува ивица на квази-многопосочно отражение, която е дефинирана между късовълновия ръб на отражението при 0° (410 nm) и дълговълновия ръб при 70° (444 nm), като е центрирана при дължина на вълната 427 nm и има ширина от 34 nm, а стойността на коефициента на отражение е над 60%.

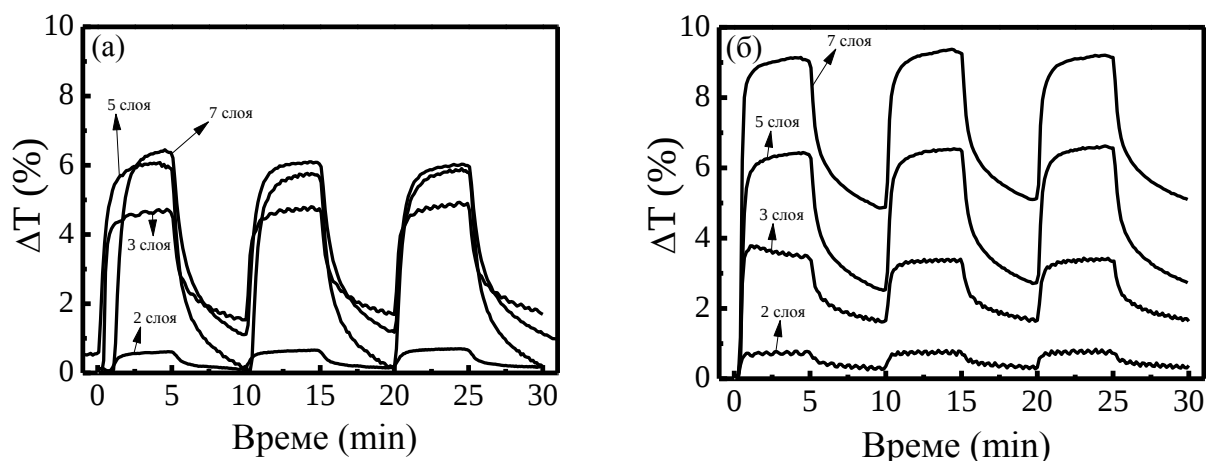
Сензорните свойства са изучени чрез измерване на коефициента на пропускане / отражение при фиксирана дължина на вълната преди и след излагане на парите на детектираното вещество (фиг.24).



Фиг.24 Отместване на спектъра на пропускане на 5 слоен стек от Nb_2O_5 и MEL зеолити при излагане на наситени пари ацетон

Изместването само на късовълновия ръб на ивицата на пропускане означава, че се променя само показателят на пречупване на зеолитния слой, което беше потвърдено и от теоретичното моделиране.

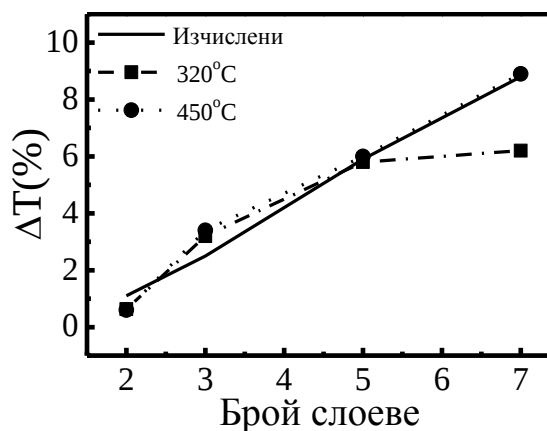
От направеното измерване на ΔT в продължение на 3 цикъла на адсорбция и десорбция на пари ацетон ясно се вижда (фиг.25), че с увеличаване на броя на слоевете в структурата на кристала се увеличава и промяната в измервания сигнал: ΔT нараства от 0.6% до 6.5% за стекове, калявани при 320°C и от 0.7% до 9% - при 450°C, когато броят на слоевете се увеличава от 2 до 7.



Фиг.25 Промяна на коефициента на пропускане ΔT на фотонни кристали, съдържащи 2, 3, 5 и 7 слоя от Nb_2O_5 и зеолит MEL, калени при 320°C (а) и 450°C (б) в рамките на 3 цикъла на адсорбция и десорбция на ацетон при стайна температура.

Сравнението на изчислените времеконстанти на процесите, протичащи при образците, третиранни при 320°C и показва, че адсорбцията е по-бърза за всички стекове, третиранни при 450°C, докато при процеса на десорбция няма съществена разлика.

За да проверим дали парите достигат и до най-вътрешните слоеве на стека сравнихме измерените и изчислени промени на ΔT . При изчисленията е взета промяна в Δn , предварително определена от измерванията на единичните зеолитни слоеве.

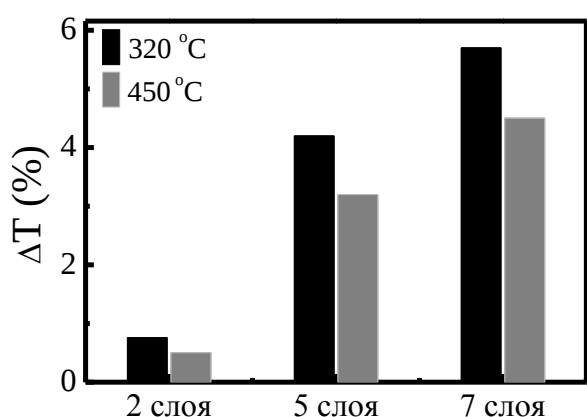


Фиг.26 Изчислени и измерени промени на T като функция от броя на слоевете във фотонните кристали от Nb_2O_5 и зеолити MEL загрявани при 320°C и 450°C.

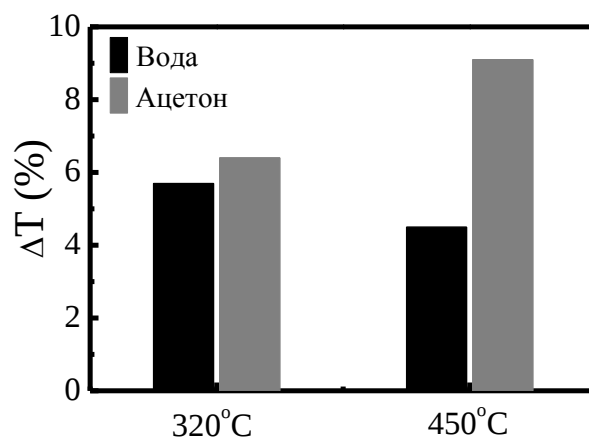
Вижда се, че за 320°C промяната на T нараства линейно до 5-тия слой, но не се наблюдава по-нататъшно увеличаване на ΔT за 7 слойния образец, докато при стековете третиранни при 450°C ΔT постепенно се увеличава с броя на слоевете и достига стойност от 8.9% за 7 слойния образец, като резултатите се доближават много до теоретично очакваните. Това показва, че при температура на каляване 450°C всички слоеве допринасят за промяна на коефициента на пропускане, докато при 320°C само 5 от слоевете са достъпни за анализа. Можем да предположим, че по-високата температура на загряване води до по-висока поръзност на слоевете от Nb_2O_5 като по този начин молекулите на ацетона преминават по-лесно през тях.

С цел изследване на селективността на изработените фотонни кристали бяха измерени промените на коефициента на пропускане при излагане на наситени пари вода, метанол, етанол и ацетон. Измерената промяна при излагане на наситени пари ацетон е най-голяма (5.8%), докато промените за вода, етанол и метанол са съответно 4.3%, 4.2% и 4.5%.

Един от начините за хидрофобизация на фотонните кристали от Nb_2O_5 и зеолити MEL е чрез загряване при по-висока температура. Оказва се, че след загряване на 450°C стековете реагират по-слабо на водни пари (фиг. 27), което води до по-добра селективност спрямо ацетона (фиг. 28).

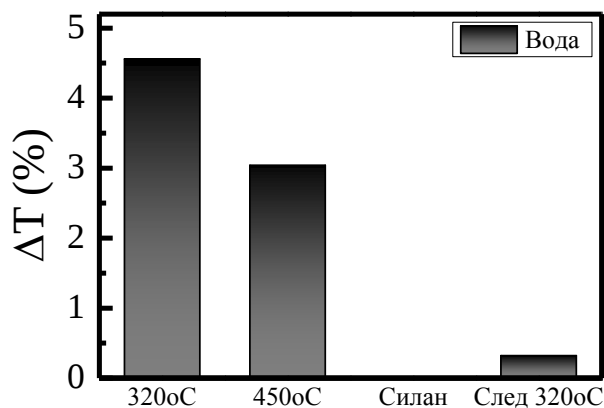


Фиг.27 Промяна на коефициента на пропускане при излагане на пари на вода за стекове от Nb_2O_5 и зеолити MEL, предварително загряти на 320°C и 450°C.

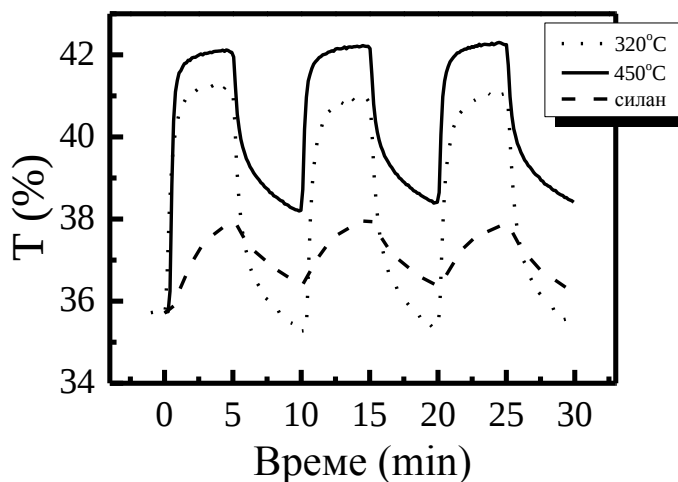


Фиг.28 Промяна на T при излагане на пари на вода и ацетон за 7-слоен стек от Nb_2O_5 и зеолити MEL, предварително загрят на 320°C и 450°C.

Следващата стъпка в посока на хидрофобизиране бяха експериментите по силанизиране на стековете. Беше избран силан Z6076 (Chloropropyltrimethoxysilane), като образеца се потапя за 30 сек в 10% разтвор, след което се изважда, измива се с етанол и се изсушава. Вижда се (фиг. 29), че след силанизирането не се наблюдава никаква промяна на коефициента на пропускане при излагане на пари на вода, т.е. постигната е пълна хидрофобизация на образеца. След загряването на силанизирания образец при 320°C ΔT е само 0.32%.



Фиг.29 Промяна на коефициента на пропускане при излагане на пари на вода за 5 слоен стек от Nb_2O_5 и зеолити MEL, предварително загрят на 320°C , 450°C , силанизиран и загрят при 320°C след силанизирането.

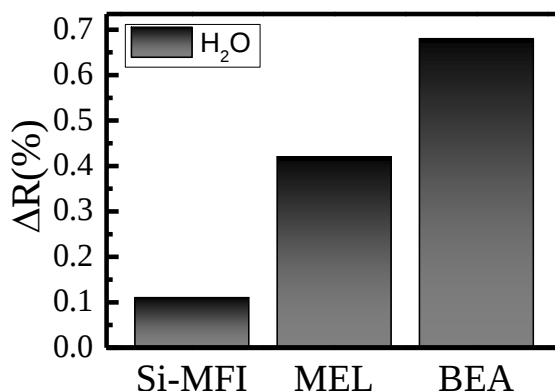


Фиг.30 Промяна на коефициента на пропускане T на 5 слоен фотонен кристал от Nb_2O_5 и зеолит MEL, кален при 320°C (точки), 450°C (непрекъсната линия) и силанизиран стек (пунктир), в рамките на 3 цикъла на адсорбция и десорбция на ацетон при стайна температура.

За съжаление, обаче след силанизирането се наблюдава по-слабо и по-бавно проникване на парите на ацетона, което вероятно се дължи на запушването на част от порите във фотонния кристал (фиг.30).

3.3. Едномерни фотонни кристали, изградени от Nb_2O_5 и Si-MFI

Както бе показано в предходния раздел загряването на по-висока температура и силанизирането дават резултат по отношение на хидрофобизацията на стековете. Но още по-добре би било самите материали, използвани за получаването на фотонните кристали да са по-слабо реагиращи на вода, т.е. като градивен блок на стека да се използват по-хидрофобни зеолити.

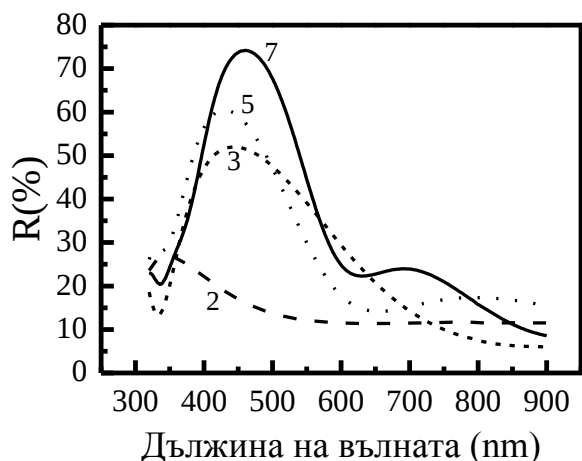


Фиг.31 Промяна на коефициента на отражение R при излагане на единични слоеве от зеолити Si-MFI, MEL и BEA на наситени водни пари.

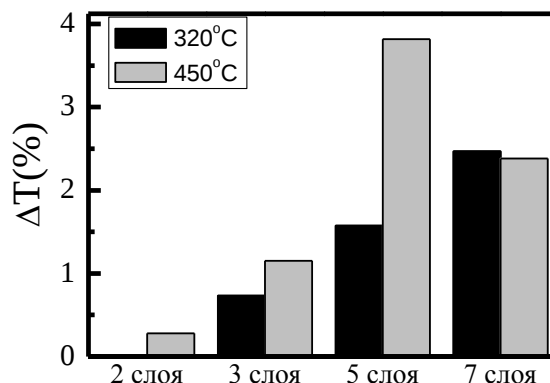
За целта следваща стъпка бе отлагане и характеризиране на фотонни кристали, изградени от слоеве от Nb_2O_5 и зеолити тип Si-MFI, които са най-хидрофобни от

избраните за работа от нас три вида зеолити. При излагане на водни пари най-слаба промяна се наблюдава при зеолитите тип Si-MFI (0.11%), в сравнение 0.41% за MEL и 0.68% за BEA (фиг.31). Освен това, те са с по-малък размер (40 nm), спрямо MEL-зеолита (120 nm), което означава, че мезопорьозността, дължаща се на свободните пространства между нанозеолитите ще бъде по-слабо изразена.

Бяха отложени 2, 3, 5 и 7 слойни структури от Nb₂O₅ и Si-MFI зеолити чрез последователно отлагане на слоеве с дебелини съответно 56 nm и 106 nm върху стъклена подложка. Както се вижда от измерените спектри на отражение (фиг.32) е получен максимум на коефициента на отражение R за 7 слойния стек от 74.2% при дължина на вълната 460 nm.



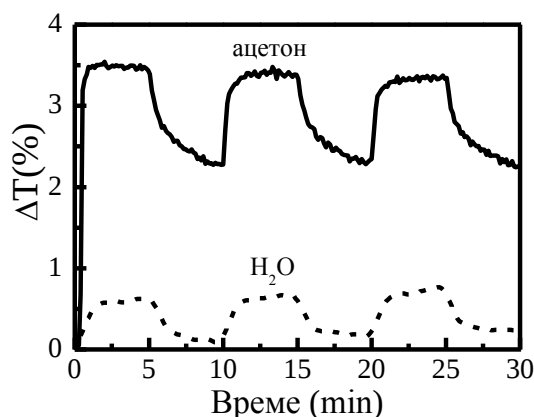
Фиг.32 Спектри на отражение при нормално падаща неполяризирана светлина на 2, 3, 5 и 7 слойни едномерни фотонни кристали от редуващи се Nb₂O₅ и Si-MFI зеолитни филми, отложени върху стъклена подложка и калени при 450°C.



Фиг.33 Промяна на коефициента на пропускане ΔT на 2, 3, 5 и 7-слойни стекове от Nb₂O₅ и зеолити Si-MFI, загрявани при 320°C и 450°C при излагане на пари на ацетон

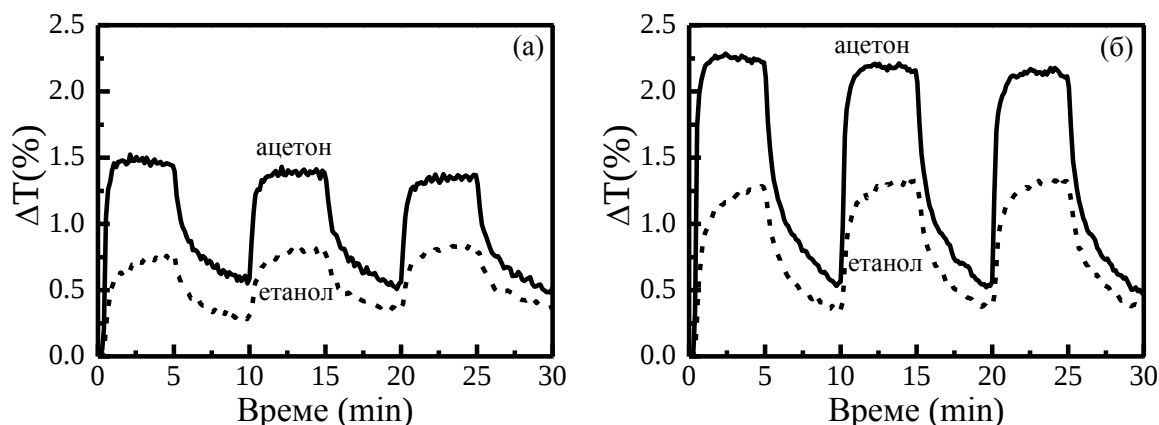
За установяване на сензорните свойства на получените фотонни кристали бяха измерени промените на коефициента на пропускане ΔT при излагане на пари ацетон. С увеличаване на броя на слоевете в структурата на кристала се увеличава и промяната в измервания сигнал, като ΔT нараства от 0% до 2.2% за стекове калявани при 320°C (фиг.33). При образците калявани при 450°C увеличаване на ΔT се наблюдава само до 5 слойния стек, при който се наблюдава и най-голямата промяна – 3.8%. При 7 слойния фотонен кристал ΔT=2.4%, което може да се дължи на непроникване на парите до най-вътрешните слоеве на кристала. Като цяло, наблюдаваната максимална промяна от 3.8% за стека от Nb₂O₅/Si-MFI е по-малка спрямо промяната от 9% за стека от Nb₂O₅/MEL.

Сравнението на циклите на адсорбция и десорбция при излагане на пари ацетон и пари вода (фиг.34) показва, че ΔT за вода (0.64%) е 5.5 пъти по-малко спрямо ΔT за ацетон (3.6%).



Фиг.34 Промяна на коефициента на пропускане ΔT на 5 слоен $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si-MFI}$ фотонен кристал, кален при 450°C в рамките на 3 цикъла на адсорбция и десорбция на ацетон и вода при стайна температура.

Аналогични измервания бяха направени при излагане на 5 и 7-слойните стекове на наситени пари етанол (фиг.35). И при двата образца реакцията на пари ацетон е два пъти по-голяма, от тази на пари на етанол.



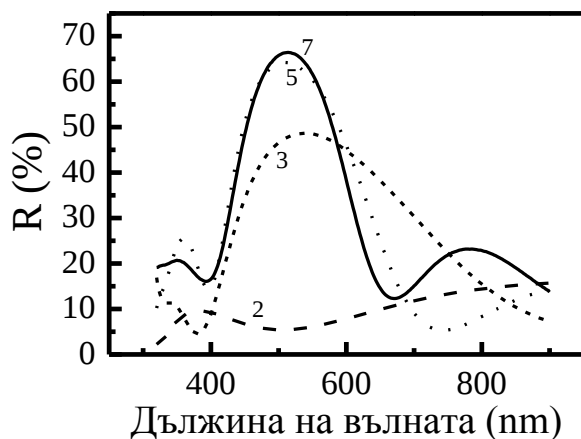
Фиг.35 Промяна на коефициента на пропускане ΔT на фотонни кристали, съдържащи 5(а) и 7(б) слоя от Nb_2O_5 и зеолит Si-MFI, калени при 320°C в рамките на 3 цикъла на адсорбция и десорбция на ацетон и етанол при стайна температура.

3.4.Едномерни фотонни кристали, изградени от мезо Nb_2O_5 и $\text{SiO}_2\text{:Si-MFI}$

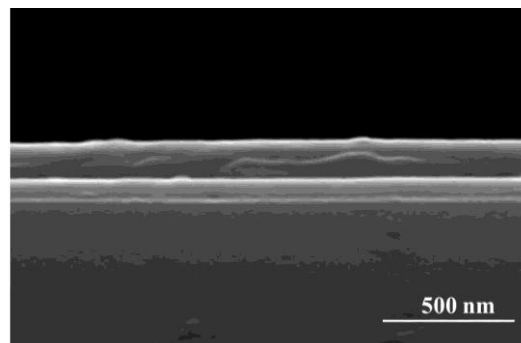
Както бе показано при отлагането на многослойни системи от метални оксиди и зеолити се наблюдава взаимното проникване на слоевете поради грапавостта на зеолитните слоеве. За правилното функциониране на стековете, добре би било границите между слоевете да са гладки, както и да се увеличи порьозността им. За постигане на тези цели избрахме следните решения:

- ✓ добавяне на SiO_2 зол към зеолитната суспензия за отлагането на по-гладки зеолитни слоеве, т.е. използване на оксо-зеолитни композити като материал с нисък показател на пречупване;
- ✓ използване на мезопорест Nb_2O_5 дотиран с Pluronic PE6800 като материал с висок показател на пречупване.

По описаните в дисертацията методи бяха отложени 2, 3, 5 и 7 слойни фотонни кристали от мезопорест Nb_2O_5 и SiO_2 : Si-MFI. От измерените спектри на отражение (фиг.36) се вижда, че е получен максимум на коефициента на отражение от 66.4% при дължина на вълната 514 nm. От SEM изображението на напречния разрез на образца (фиг.37) се вижда ясно различима гранична повърхност между двата слоя и не се наблюдава взаимното им проникване.



Фиг.36 Спектри на отражение при нормално падаща неполяризирана светлина на 2, 3, 5 и 7 слойни стекове от редуващи се мезопорести Nb_2O_5 и композитни SiO_2 :Si-MFI филми, отложени върху стъклена подложка и калени при 450°C.



Фиг.37 Напречно сечение на двуслоен образец от Si / mNb_2O_5 / SiO_2 :Si-MFI

За установяване на сензорните свойства на получените фотонни кристали бяха измерени спектрите на пропускане на всичките образци във въздух, след 5 min продухване с аргон и след 5 min излагане на наситени пари ацетон. Сравняването на спектрите показва, че отместването преди и след излагането на ацетона е пренебрежимо малко ($\sim 0.15\%$). Това вероятно се дължи на недостигане на парите до вътрешните слоеве поради непропускливост на слоя от SiO_2 :Si-MFI. По тази причина така получените фотонни кристали бяха избрани за използването им като подложки за единични сензорни слоеве от PMMA (разгледани в глава 4).

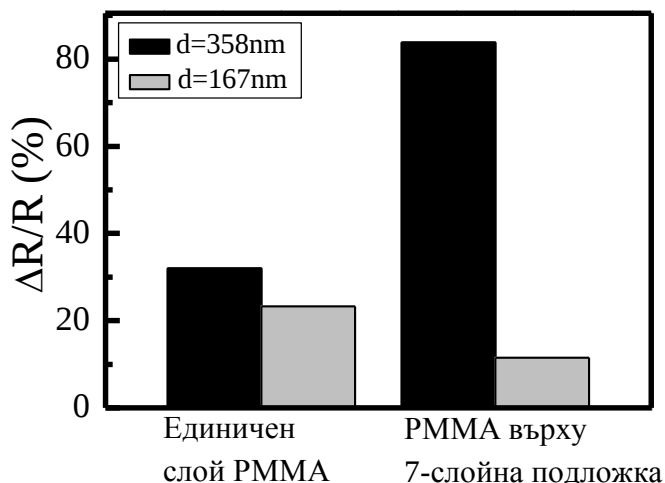
Глава 4. Хибридни фотонни кристали от PMMA и метален оксид (Nb_2O_5 и V_2O_5)

В настоящата глава са разгледани сензорните свойства на единичен PMMA сензорен слой, отложен върху подложка от фотонен кристал, описани са получаването и характеризирането на фотонни кристали от PMMA/ Nb_2O_5 , PMMA/ V_2O_5 и PMMA/мезо V_2O_5 .

4.1.Единичен PMMA сензорен слой върху подложка от фотонен кристал

Проведеното компютърно моделиране показва, че най-голямо отместване на ивицата на отражение се очаква, ако върху подложката от фотонен кристал се отложи PMMA слой с дебелина около 350 nm. От друга страна, при изследването на

единичните слоеве от PMMA (глава 2.2.4) бе показано, че най-голяма промяна на дебелината на слоя при излагане на парите на хлороформа имат слоеве с дебелина около 170 nm. Съответно тези две дебелини (350 nm и 170 nm) бяха избрани за отлагане на единични слоеве от PMMA върху фотонните кристали от $m\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2:\text{Si-MFI}$. След излагането на парите на хлороформа спектъра на отражение се променя, като на фиг.38 е показана относителната промяна $\Delta R/R(\%)$ за единичен слой върху Si-подложка и подложка от 7 слоен фотонен кристал за двете дебелини.

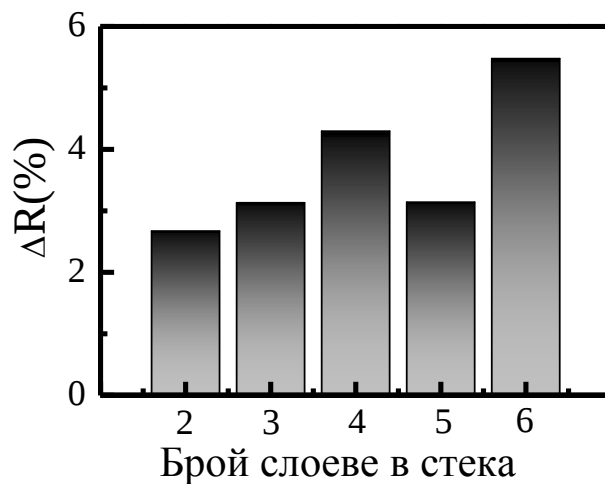


Фиг.38 Относителна промяна на коефициента на отражение $\Delta R/R(\%)$ за единичен сензорен слой от PMMA с дебелини 358 nm и 167 nm, отложен върху Si-подложка и върху подложка от 7 слоен фотонен кристал

Вижда се, че при дебелина на слоя PMMA от 358 nm използването на фотонния кристал като подложка води до увеличаване на промяната на R след излагането на парите на хлороформа от 32% за единичен слой до 84% за слой със 7 слоен стек като подложка, докато при по-тънкия слой използването на многослоен стек като подложка не е целесъобразно. Така получените обещаващи резултати дадоха потвърждение на идеята слоевете от PMMA не само да се използват като сензорни слоеве, но и да бъдат вградени като изграждащи блокове във фотонен кристал от PMMA и метален оксид (Nb_2O_5 и V_2O_5).

4.2. Многослойни системи от PMMA/ Nb_2O_5

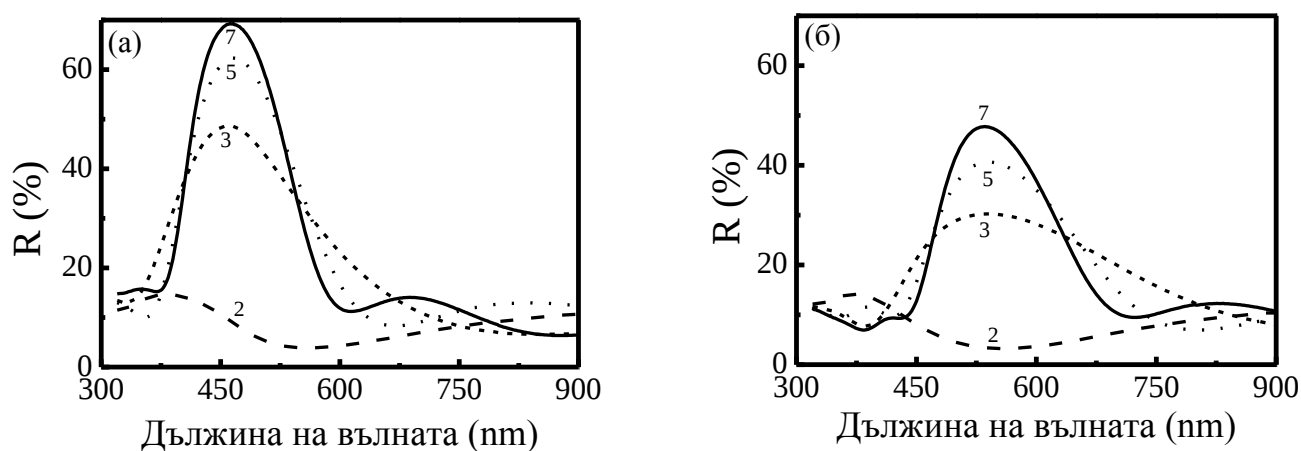
Първоначално бе избрано отлагането на 2, 3, 4, 5 и 6 слойни системи от полиметил-метакрилат и Nb_2O_5 . За изследване на сензорните свойства на образците бяха измерени спектрите на отражение преди и след излагане на наситени пари хлороформ за 30 s и 120 s. Промяната при време на експозиция 30 s е много слаба, а промяната ΔR за всички стекове за време 120 s е показана на фиг.39. Като цяло промяната нараства с броя на слоевете, като най-малка е при 2 слойния стек – 2.7%, а най-голяма при 6 слойния – 5.5%.



Фиг.39 Промяна на коефициента на отражение R при излагане на пари хлороформ за 120 s на 2, 3, 4, 5 и 6 слойни стекове от редуващи се Nb_2O_5 и РММА филми

4.3. Многослойни системи от РММА/ V_2O_5

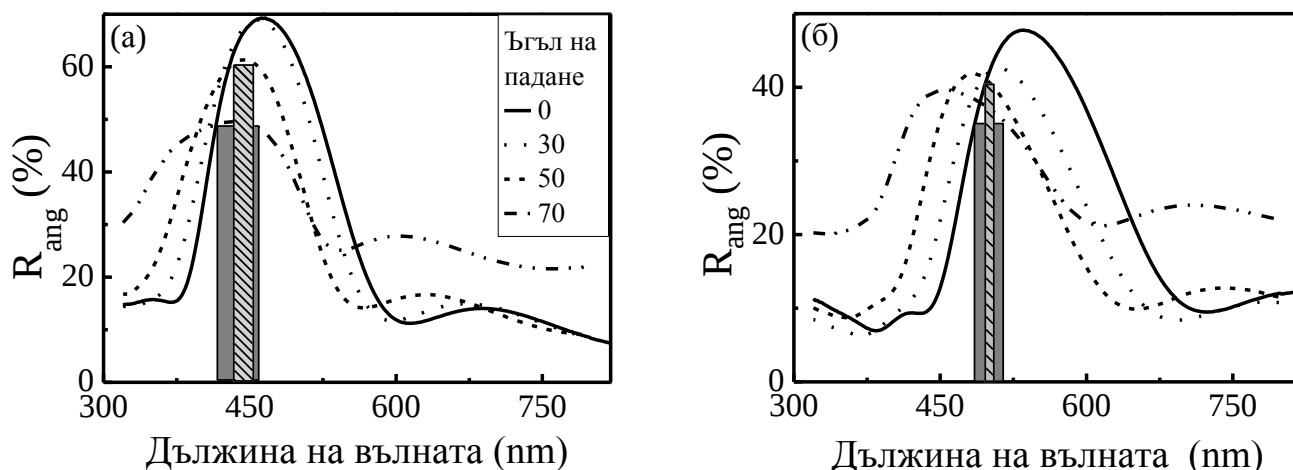
Следваща стъпка в работата ни бе отлагането на фотонни кристали от РММА и V_2O_5 , където очакваме по-голям контраст. С цел увеличаване на поръзността, освен стекове, съдържащи слоеве от V_2O_5 , бяха отложени и стекове с мезопорест V_2O_5 (с добавен Pluronic PE6100). Така бяха отложени два варианта стекове от слоеве РММА и съответно от V_2O_5 и от мезо- mV_2O_5 , съдържащи 2, 3, 5 и 7 редуващи се филми. Спектрите на отражение при нормално падане са показани на фиг.40.



Фиг.40 Спектри на отражение при нормално падаща неполяризирана светлина на 2, 3, 5 и 7 слойни стекове от редуващи се РММА/ V_2O_5 (а) и РММА/ mV_2O_5 (б) филми, отложени върху стъклена подложка и калени при 180°C .

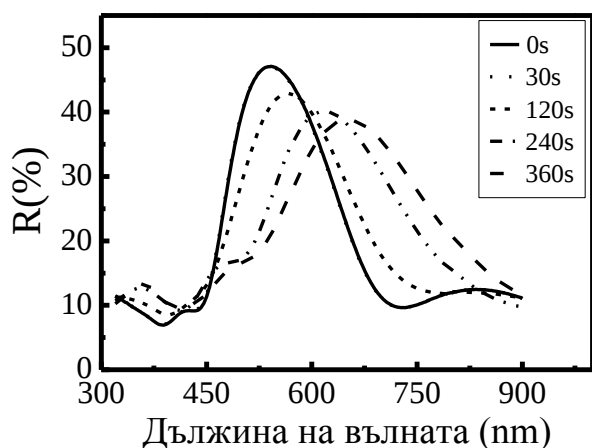
Вижда се получаването на ивица на високо отражение, както при стековете с плътни, така и при тези с поръзни филми от V_2O_5 . Стойността на коефициента на отражение R се увеличава с увеличаване на броя на слоевете в стека и достига стойности от 69.3% при $\lambda=466$ nm и 47.8% при $\lambda=536$ nm за 7 слойните стекове, състоящи се съответно от плътни и поръзни V_2O_5 филми. Причината за по-ниските стойности на R в случая на мезо-стека е по-малкият оптичен контраст между слоевете от РММА и поръзния V_2O_5 : 0.66 в случаите на плътни и 0.47 за поръзните филми. Този контраст не е достатъчно голям за образуване на ивица на

многопосочно отражение [13]. Наблюдават се ивици на квази-многопосочно отражение в диапазона от ъгли $0 - 70^\circ$ и за двата вида стекове, които са центрирани при дължини на вълните съответно 433 nm и 492 nm с максимуми от 50% за плътните и 37.8% за порьозните стекове и ширини от 43 nm и 28 nm (фиг.41).

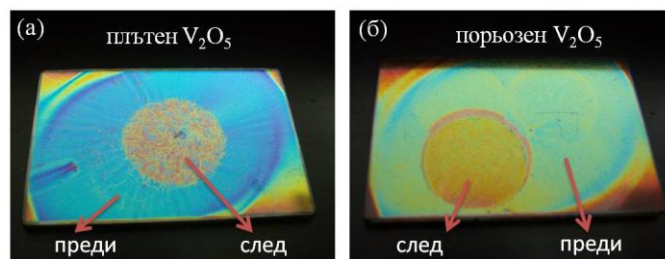


Фиг.41 Ивици на квази-многопосочно отражение за 7 слойни едномерни фотонни кристали от редуващи се PMMA/ V_2O_5 (а) и PMMA/мезо V_2O_5 (б) филми при ъгли на падане в диапазона $0 - 50^\circ$ (светло сива ивица) и $0 - 70^\circ$ (тъмно сива ивица)

За изследване на сензорните свойства на стековете бяха измерени спектрите на отражение във въздух и след излагане на наситени пари хлороформ за време 30 s, 120 s, 240 s и 360 s. На фиг.42 са показани спектрите преди и след излагането на парите за 7 слоен фотонен кристал от PMMA/мезо V_2O_5 . От графиката се вижда, че при време на експонация 30 s стека не реагира и няма отместване на спектъра, докато при увеличаване на времето на 120 s наблюдаваме отместване на ивицата на високо отражение към по-големите дължини на вълната и намаляване на R. Промяната нараства с времето на излагане на парите. Отместването на ивицата води до промяна на цвета на стека (фиг.43)



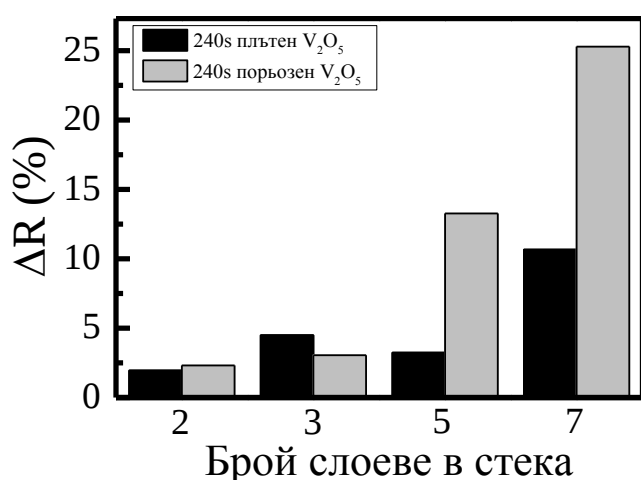
Фиг.42 Отместване на спектрите на отражение на 7 слоен фотонен кристал от PMMA/мезо V_2O_5 след излагане на наситени пари хлороформ



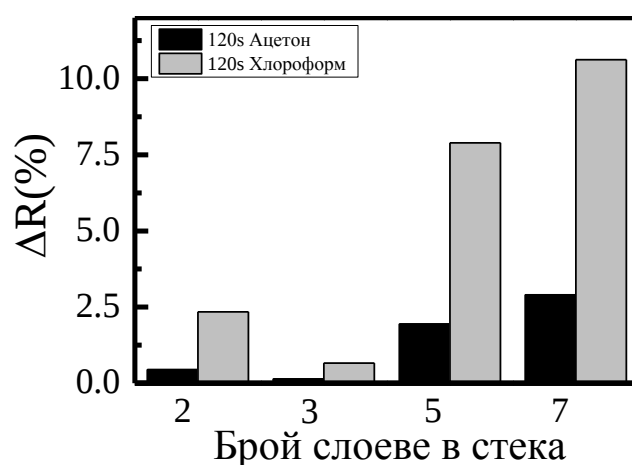
Фиг.43 Снимки на 7 слойни стекове, съдържащи слоеве от плътен (а) и порьозен (б) V_2O_5 с петно образувано след излагането на парите на хлороформа.

С цел да обясним наблюдаваното отместване на ивицата на високо отражение беше пресметнато теоретично очакваното отместване на R при излагане на парите на хлороформа в три различни случая: 1) промяна само на дебелината на слоевете от РММА; 2) промяна само на n на слоевете от РММА и 3) промяна само на показателя на пречупване n на слоевете от V_2O_5 . От сравнението на измерените и изчислените спектри може да заключим, че причината за отместване на ивицата при излагане на парите на хлороформ е промяната както на дебелината, така и на показателя на пречупване на слоевете от РММА.

Както споменахме, ΔR се увеличава с нарастване на броя на слоевете в стека (фиг.44). За порьозните стекове промяната е повече от два пъти по-голяма в сравнение с плътните стекове. По отношение на селективността може да се каже, че реакцията към парите на хлороформа е около 4 пъти по-силна спрямо тази към ацетона (фиг.45).



Фиг.44 Промяна на коефициента на отражение при фиксирана дължина на вълната за стекове, съдържащи слоеве от плътен и порьозен V_2O_5 , след излагането на парите на хлороформа за 240 s.



Фиг.45 Промяна на коефициента на отражение ΔR при фиксирана дължина на вълната за стекове, съдържащи слоеве от порьозен V_2O_5 след излагането на парите на ацетон и хлороформ за 120s

Заклучение

Настоящата дисертация представя разработването на порести едномерни фотонни кристали, чувствителни на пари на летливи вещества, състоящи се от редуващи се тънки слоеве от подходящо подбрани материали с нисък показател на пречупване (наноzeолити, оксо-zeолитни композити, РММА) и метални оксиди (Nb_2O_5 , V_2O_5), получени чрез зол-гел метода, като материали с висок показател на пречупване.

Методите зол-гел и центрофужно нанасяне са оптимизирани и приложени за отлагане на тънки слоеве от Nb_2O_5 и V_2O_5 с контролирани дебелини и висок показател на пречупване ($n > 2$), получен дори и при ниски температури на загряване, $120^\circ C$ и $180^\circ C$, съответно. Успешно са приложени два подхода за увеличаване на порьозността на тънките слоеве: използване на органична матрица и

дотиране с подходящо подобрени нанозеолитни кристали. Получените материали са с показател на пречупване, плавно променящ се в широки граници (от 2.14 до 1.53 в първия случай и до 1.11 във втория при $\lambda = 600 \text{ nm}$) и с подобрени сензорни свойства, в сравнение с чистия метален оксид. Намерени са подходящи условия за възпроизводимо отлагане на тънки слоеве от наноразмерни зеолити чрез метода на центрофужно нанасяне от колоидни разтвори. Трите типа зеолити (MEL, Si-MFI и BEA), подобрени от съображение за хидрофобност и висок афинитет към органични разтворители, са синтезирани в Лабораторията по катализ и спектрохимия, Каен, Франция в групата на проф. Минтова. Намерена е корелация между показателите им на пречупване и техният химически състав и количеството на влага в порите.

Разработени са и са характеризирани нов тип материали, наречени в дисертацията оксо-зеолитни композити, състоящи се от матрица от SiO_2 с инкорпорирани нанозеолити, притежаващи нисък показател на пречупване, вариращ в границите 1.44-1.34 и подобрени сензорни свойства. Установени са експерименталните условия за отлагане на тънки слоеве от PMMA (полиметилметакрилат) с контролирана дебелина и е изследвана промяната на дебелината им при излагане на пари на хлороформ като функция на дебелината на слоя. На базата на проведеното оптично характеризиране е представена цветна диаграма, която може да се използва за бърз и точен контрол на дебелината на зеолитни слоеве, отложени върху Si-подложки. Разработен е метод за едновременно определяне на n , k и d на тънки слоеве само от измерване на тяхното отражение.

Демонстрирано е потенциалното приложение на едномерни фотонни кристали за детектиране на пари на ацетон чрез отлагане на четвърт-вълнови стекове от редуващи се слоеве от Nb_2O_5 / MEL зеолити и Nb_2O_5 / Si-MFI зеолити. Промяната в пропускането на стековете преди и след излагането на парите нараства с броя на слоевете в стека и с температурата на загряване. Предварителното загряване на стековете на 450°C води до по-бърза адсорбция, в сравнение с тези, загряти на 320°C , докато при процеса на десорбция не се наблюдава съществена разлика. Чрез измерване на спектрите на отражение при падане на светлината под ъгъл е показано съществуването на ивица на квази-многопосочно отражение.

Демонстрирани са три начина за хидрофобизация на стековете: 1) загряване на 450°C , 2) силанизиране и 3) използване на по-силно хидрофобни зеолити (Si-MFI). След загряване на 450°C се наблюдава два пъти по-голяма реакция на пари на ацетон, в сравнение с пари на вода. След силанизирането, стека не се променя на водни пари, но намалява и реакцията му на ацетон. Използването на Si-MFI води до повече от 5 пъти по-голяма реакция на пари на ацетон, отколкото на водни пари. Като цяло стековете с MEL реагират най-силно, а при тези, изградени от Nb_2O_5 и оксо-зеолитен композит промяната при излагане на пари на ацетон е почти нулева.

Демонстрирано е успешното използването на единичен слой от PMMA, с оптимизирана чрез компютърно моделиране (360 nm) дебелина, отложен върху подложка от 7-слоен фотонен кристал за детекция на пари на хлороформ. Показано

е 2.6 пъти нарастване на измервания сигнал в сравнение с този на слой върху Si-подложка. Показано е успешното използване на PMMA и Nb_2O_5 / V_2O_5 филми като градивни блокове на едномерни фотонни кристали с широка ивица на квази-многопосочно отражение за интервала от ъгли от 0 до 70°. Наблюдавано е значително отместване на ивицата на високо отражение и промяна на цвета при излагане на структурите на пари на хлороформ. Промяната нараства с броя на слоевете в структурата и с времето на излагане на парите на хлороформа и е най-голяма при използване на порьозен V_2O_5 като материал с висок n . Чрез компютърно моделиране е показано, че промяната се дължи на увеличаване на дебелината и показателя на пречупване на слоя от PMMA. Получена е 4 пъти по-силна реакция на пари на хлороформ, отколкото на пари на ацетон.

Основни приноси на дисертационния труд:

- ✓ Демонстрирано е успешното изработване на порьозни четвърт-вълнови стекове с многопосочно отражение в широк диапазон от ъгли на падане (т.нар едномерни фотонни кристали) чрез “мокри методи” и тяхното използване като оптични индикатори за пари на летливи вещества.
- ✓ Разработени и характеризирани са нов тип материали, наречени оксо-зеолитни композити, състоящи се от матрица от SiO_2 или Nb_2O_5 с инкорпорирани нанозеолити, притежаващи показател на пречупване, вариращ в широки граници и подобрени сензорни свойства, спрямо оксидната матрица.
- ✓ Демонстрирана е възможността за контролирано отлагане на тънки слоеве от метални оксиди (Nb_2O_5 и V_2O_5) и нанозеолити с висок оптичен контраст, посредством лесни и евтини методи на получаване и при сравнително ниска температура за оксидния слой.
- ✓ Показано е успешното използване на фотонен кристал като подложка за чувствителния слой от PMMA, при което е получено почти три пъти увеличение на измервания сигнал след излагане на пари на хлороформ в сравнение с този при използване на масивна (в случая силициева подложка), което поставя основа за бъдещи разработки на такъв тип сензори.

Списък на авторските публикации, включени в дисертационния труд

Публикации с IF и SJR

1. T. Babeva, K. Lazarova, M. Vasileva, B. Gospodinov and J. Dikova, "Fabrication and characterization of high refractive index optical coatings by sol-gel method for photonic applications", *Bulgarian Chemical Communications*, Volume 45, Special Issue B, 28-32, (2013) (IF=0.349).
2. K. Lazarova, M. Vasileva, G. Marinov and T. Babeva, "Optical characterization of sol-gel derived Nb_2O_5 thin films", *Optics & Laser Technology*, 58, 114–118, (2014) (IF=1.647).

3. T. Babeva, H. Awala, M. Vasileva, J.E. Fallah, **K. Lazarova**, S. Thomas and S. Mintova, "Zeolite films as building blocks for antireflective coatings and vapor responsive Bragg stacks", *Dalton Transactions*, 43, 8868-8876, (2014) (IF=4.197).
4. **K. Lazarova**, H. Awala, S. Thomas, M. Vasileva, S. Mintova and T. Babeva, "Vapor Responsive One-Dimensional Photonic Crystals from Zeolite Nanoparticles and Metal Oxide Films for Optical Sensing", *Sensors*, 14, 12207-12218, (2014) (IF=2.245).
5. **K. Lazarova**, B. Georgieva, M. Spassova and T. Babeva, "Preparation and characterization of mesoporous Nb₂O₅ films for sensing applications", *J. Phys.: Conf. Series*, 558, 012042, (2014) (SJR=0.363).
6. **K. Lazarova**, R. Georgiev, M. Vasileva, B. Georgieva, M. Spassova, N. Malinowski and T. Babeva, "One-dimensional PMMA-V₂O₅ photonic crystals used as color indicators of chloroform vapors", (приета в *Optical and Quantum Electronics*), (2016) (IF=0.987).

Публикации от конференции в пълен текст

7. T. Babeva, **K. Lazarova**, M. Vasileva, B. Gospodinov and J. Dikova, "Temperature tuning of optical properties of high refractive index metal oxide films obtained by the sol-gel method", *Bulg. J. Phys.*, 40, 253–257, (2013).
8. **K. Lazarova**, H. Awala, M. Vasileva, J. El Fallah, S. Mintova, and T. Babeva, "Sensing properties of one-dimensional photonic crystals comprising zeolite and Nb₂O₅ multilayered structures", *Nanoscience & Nanotechnology*, 14, 79-81, (2014).
9. **K. Lazarova**, B. Georgieva, M. Spassova and T. Babeva, "Thin niobia films with tailored pore structure for sensing applications", *Nanoscience & Nanotechnology*, 15, 28-31, (2015).

Списък на участията в научни форуми

Участия с устни доклади:

1. **К. Лазарова**, М. Василева, С. Минтова и Ц. Бабева, "Тънкослойни структури от Nb₂O₅ и наноразмерен зеолит за сензорни приложения", доклад на Петият пролетен семинар на докторантите и младите учени от БАН – Интердисциплинарна химия, София – Витоша, 15 – 17 Май 2013 г

Участия с постерни доклади:

2. H. Awala, T. Babeva, M. Vasileva, J. El Fallah, **K. Lazarova** and S. Mintova, "Optical properties of zeolite films", 5th International Symposium on Advanced Micro- and Mesoporous Materials, 6-9 September 2013, Golden Sands, Varna
3. **K. Lazarova**, M. Vasileva, J. El Fallah, S. Mintova, and T. Babeva, "Porous structures from nanosized zeolites and metal oxides for optical gas sensors", 5th International Symposium on Advanced Micro- and Mesoporous Materials, 6-9 September 2013, Golden Sands, Varna
4. T. Babeva, **K. Lazarova**, M. Vasileva, B. Gospodinov and J. Dikova, "Temperature tuning of optical properties of high refractive index metal oxide films obtained by

the sol-gel method", Втори Национален Конгрес по Физически науки, 25-29 Септември 2013 г., Sofia

5. **K. Lazarova**, M. Vasileva, G. Marinov and T. Babeva, "Sol-gel derived Nb₂O₅ thin films for photonic applications", Jubilee Scientific Session devoted to 90th Anniversary of Acad. Jordan Malinowski, 17-18 October 2013, Bankya, Bulgaria
6. T. Babeva, H. Awala, M. Vasileva, J. El Fallah, **K. Lazarova** and S. Mintova, "Pure silica MFI zeolite films as antireflection coatings", Jubilee Scientific Session devoted to 90th Anniversary of Acad. Jordan Malinowski, 17-18 October 2013, Bankya, Bulgaria
7. T. Babeva, **K. Lazarova**, M. Vasileva, B. Gospodinov and J. Dikova, "Fabrication and characterization of high refractive index optical coatings by sol-gel method for photonic applications", Jubilee Scientific Session of Interdisciplinary Chemistry, devoted to 90th Anniversary of Acad. Jordan Malinowski, 17-18 October 2013, Bankya, Bulgaria
8. **K. Lazarova**, H. Awala, M. Vasileva, J. El Fallah, S. Mintova, and T. Babeva, "Sensing properties of one-dimensional photonic crystals comprising zeolite and Nb₂O₅ multilayered structures", 15th International workshop on Nanoscience and Nanotechnology, NANO 2013, 21-23 November 2013.
9. **K. Lazarova**, B. Georgieva, M. Spasova, T. Babeva, "Preparation and characterization of mesoporous Nb₂O₅ films for sensing applications", 18th International school of condensed matter physics, Varna, Bulgaria; 1-6 September 2014
10. **K. Lazarova**, H. Awala, M. Vasileva, J. El Fallah, S. Mintova, and T. Babeva, "Sensing properties of one-dimensional photonic crystals comprising zeolite and Nb₂O₅ multilayered structures", 3rd LCS Workshop "Zeolites: prospects and challenges", 19-20 May 2014, LCS-Caen, France
11. H. Awala, T. Babeva, M. Vasileva, J. El Fallah, **K. Lazarova**, and S. Mintova, "Optical properties and applications of zeolite films", 3rd LCS Workshop "Zeolites: prospects and challenges", 19-20 May 2014, LCS-Caen, France
12. **K. Lazarova**, B. Georgieva, M. Spasova and T. Babeva, "Thin niobia films with tailored pore structure for sensing applications", 16th International workshop on Nanoscience and Nanotechnology, NANO 2014, 7-8 November 2014, Sofia, Bulgaria.
13. **K. Lazarova**, R. Georgiev, M. Vasileva, B. Georgieva, M. Spasova and T. Babeva, "One-dimensional hybrid photonic crystals for sensing applications", V International School and Conference on Photonics, 24 – 28 August, 2015, Belgrade, Serbia.
14. R. Georgiev, **K. Lazarova**, B. Georgieva, M. Vasileva and T. Babeva, "The role of block copolymer template on optical and sensing behavior of mesoporous niobia films", 17th International workshop on Nanoscience and Nanotechnology (NANO 2015), 27-28 November 2015, Sofia, Bulgaria.
15. **K. Lazarova**, R. Georgiev, M. Vasileva, B. Georgieva, M. Spasova and T. Babeva, "One-dimensional hybrid photonic crystals for sensing applications", 17th International workshop on Nanoscience and Nanotechnology (NANO 2015), 27-28 November 2015, Sofia, Bulgaria.

16. R. Georgiev, **K. Lazarova**, B. Georgieva, M. Vasileva, P. Ivanov and T. Babeva, "Optical vapour sensing using porous niobium oxide films", 6th International Symposium of Advanced Micro- and Mesoporous Materials, 6-9 September, Sunset Resort, Burgas, Bulgaria.
17. T. Babeva, **K. Lazarova**, M. Vasileva, J. El Fallah, H. Awala, J. Grand, P. Ivanov and S. Mintova, "Thin metal oxides with enhanced porosity for optical sensing applications", 6th International Symposium of Advanced Micro- and Mesoporous Materials, 6-9 September, Sunset Resort, Burgas, Bulgaria.

Списък на цитатите на авторските публикации

1. Babeva T, **Lazarova K**, Vasileva M, Gospodinov B, Dikova J., „Fabrication and characterization of high refractive index optical coatings by sol-gel method for photonic applications.”, Bulgarian Chemical Communications, 45, B, 2013, 28 - 32. ISI IF:0.349.

Цитирана се в:

1. Jeeyoung Lee, Myeongkyu Lee, "Effect of TiCl_4 treatment on the refractive index of nanoporous TiO_2 films", Applied Surface Science, 357, Part A, (2015), 659–665
2. Swarnasri Mandal, Alexis D. Planells, Heather K. Hunt, "Impact of deposition and laser densification of Silicalite-1 films on their optical characteristics", Microporous and Mesoporous Materials, 223, (2016), 68–78

2. **Lazarova K.**, Awala H., Thomas S., Vasileva M., Mintova S., Babeva T., „Vapor responsive one-dimensional photonic crystals from zeolite nanoparticles and metal oxide films for optical sensing.”, Sensors, 14, 2014, 12207 - 12218. ISI IF:2.245.

Цитирана се в:

3. D. Chavelasa, P. Oikonomou, A. Botsialas, P. Argitis, N. Papanikolaou, D. Goustouridis, K. Beltsios, E. Lidorikis, I. Raptis, M. Chatzichristidia, "Lithographically tuned one dimensional polymeric photonic crystal arrays", Optics & Laser Technology, 68, 105–112, (2015)
4. Paola Lova, Giovanni Manfredi, Luca Boarino, Michele Laus, Giulia Urbinati, Tonia Losco, Franco Marabelli, Valentina Caratto, Maurizio Ferretti, Maila Castellano, Cesare Soci and Davide Comoretto, "Hybrid ZnO :polystyrene nanocomposite for all-polymer photonic crystals", Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics, 12 (1-2), pp. 158-162, (2015)
5. Delgado, M.R., De Yuso, A.M., Bulánek, R., Arean, C.O., "Infrared spectroscopic and thermodynamic assessment of extraframework cationic adsorption sites in the zeolite K-L by using CO as probe molecule", Chemical Physics Letters, 639, pp. 195-198, (2015)
6. Lova, P, Manfredi, G., Boarino, L., Comite, A., Laus, M., Patrini, M., Marabelli, F., Soci, C., Comoretto, D., "Polymer distributed bragg reflectors for vapor sensing", ACS Photonics, 2, 537-543, (2015), @2015

3. **Lazarova K.**, Vasileva M., Marinov G., Babeva T., „Optical characterization of sol-gel derived Nb_2O_5 thin films”, Optics & Laser Technology, 58, 2014, 114 - 118. ISI IF:1.647.

Цитирана се в:

7. Wu, C.-R. , Zhang, X.-Z. , Feng, J.-L., Zhou, J.-E. Zhang, J., Jiang, Y.-H., “Influence of Y₂O₃ addition on microstructure and properties of Nb₂O₅-based low expansion ceramics”, *Rengong Jingti Xuebao/Journal of Synthetic Crystals*, 43 (5), 1130-1136, (2014)
8. E. Banoth, V. Kalyan J, R. Srinivasan, S. S. Gorthi, “Single cell Transmittance Measurements on a Blood -smear for the Detection of Malaria”, *Technology Letters*, Vol.1, No.9, (2014), 29-33
9. M. Pillis, G. Geribola, G. Scheidt, E. de Araújo, M. de Oliveira, R. Antunes, “Corrosion of thin, magnetron sputtered Nb₂O₅ films”, *Corrosion Science*, (2015)
10. Banoth, E. ; Jagannadh, V.K. ; Gorthi, S.S., “Single-Cell Optical Absorbance Characterization With High-Throughput Microfluidic Microscopy”, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 22, Article#: 6800106, (2016)

Исползвана литература

- [1] M. Centini, C. Sibilis, M. Scalora, G. D'Aguanno, M. Bertolotti, M.J. Blomer, C.M. Bowden, I. Nefedov, *Phys. Rev. E* 60 (1999) 4891–4898.
- [2] E. Lidorikis, Q. Li, C.M. Soukoulis, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 10249–10252.
- [3] R. Moussa, L. Salomon, J.P. Dufour, H. Aourag, *J. Phys. Chem. Solids* 63 (2002) 725–732.
- [4] A. Kavokin, G. Malpuech, A.D. Carlo, P. Lugli, F. Rossi, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 4413–4416.
- [5] K.R. Maskaly, G.R. Maskaly, W.C. Carter, J.L. Maxwell, *Opt. Lett.* 29 (2004) 2791–2793.
- [6] J.D. Joannopoulos, R.D. Meade, and J. N. Winn, in: *Photonic crystals: Molding the Flow of Light* (Princeton, 1995).
- [7] S.Y. Choi, M. Mamak, G. Freymann, N. Chopra and G. Ozin, *Nano Letters* 6 (2006) 2456-2461.
- [8] S. Colodrero, M. Ocana, A.R. Gonzalez-Elipe, and H. Miguez, *Langmuir* 24 (2008) 9135-9139.
- [9] B. Lotch, F. Scotognella, K. Moeller, T. Bein, and G. Ozin, *Proc. SPIE*, 7713 (2010) 77130V-1.
- [10] F. M. Hinterholzinger, A. Ranft, J. M. Feckl, B. Ruhle, T. Bein, and B. V. Lotsch, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 10356- 10362.
- [11] R. Vernhes, J.E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, *Sensors and Actuators B* 185 (2013) 504-511.
- [12] S. H. Kim and C. K. Hwangbo, *Appl. Opt.* 41 (2002) 3187-3192.
- [13] Babeva, T.; Todorov, R.; Gospodinov, B.; Malinowski, N.; El Fallah, J.; Mintova, S., *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 18136–18138.
- [14] M.A. Aegerter, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 68 (2001) 401-422; DOI: 10.1016/S0927-0248(00)00372-X.
- [15] N. J. Arfsten, J. F. Gavlas, US patent 6811901B1, 2004.

- [16] G. Agarwal, G. B. Reddy, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 16, (2005), 21– 24.
- [17] S. Wemple and M. DiDomenico, Phys.Rev. B 3 (1971), 1338-1351; DOI:10.1103/PhysRevB.3.1338.
- [18] B. Gospodinov, J. Dikova, S. Mintova and T. Babeva, Journal of Physics: Conference series 398 (2012) 012026; DOI:10.1088/1742-6596/398/1/012026.
- [19] V. Panayotov and I. Konstantinov, Proc. SPIE 2253 (1994) 1070–1079; DOI:10.1117/12.19205.
- [20] I. Konstantinov, Tz. Babeva and S. Kitova, Applied Optics 37 (1998) 4260-4267, DOI: 10.1364/AO.37.004260.
- [21] Tz. Babeva, S. Kitova and I. Konstantinov, Applied Optics 40 (2001) 2682-2686; DOI: 10.1364/AO.40.002682.
- [22] Bruggeman D A G 1935 Ann. Phys. 24 636.
- [23] T. Babeva, G. Marinov, J. Tasseva, A. Lalova and R. Todorov, Journal of Physics: Conference series, 398, 012025, (2012).
- [24] A. Lalova, R. Todorov, Bulgarian Chemical Communications, Volume 45, Special Issue B (pp. 59-62) 2013.
- [25] A. Lalova,, R. Todorov, Journal of Physics: Conference Series, 514, 012014, ISSN: 1742-6588, (2014).
- [26] İ. Çapan, Ç. Tarımcı, A.K. Hassan, T. Tanrısever, Materials Science and Engineering C 29 (2009) 140–143.