



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ

Институт по Оптически Материали и Технологии

„Акад.Йордан Малиновски“

ИОМТ

Росен Йорданов Георгиев

Мезопорест ниобиев оксид: получаване,
характеризиране и оптимизиране за
сензорни приложения

АВТОРЕФЕРАТ

представен за присъждане на образователна и
научна степен „доктор“

Професионално направление: 4.1 „Физически науки“,

Научна специалност: „Електрични, магнитни и
оптични свойства на кондензираната материя“

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

София 2019

Дисертацията се състои от увод и актуалност на тематиката, цел и задачи на дисертационния труд, 4 глави, заключение, основни приноси, списък на публикациите, включени в дисертацията, списък на използвани съкращения и библиография. Изложението съдържа 110 номерирани страници, 45 фигури, 9 таблици и 246 цитирани източника. Част от резултатите са публикувани в 3 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 от 15.11.2019г. и е допуснат до публична защита.

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

Порестите материали предизвикват засилен научен и технологичен интерес поради способността им да взаимодействат с атоми, йони и неутрални молекули не само на повърхността, но и в обема си. Поради тази причина традиционните им приложения включват йонен обмен [1], адсорбция [2], разделяне [3], катализ [4] и др. След откриване на синтетичните зеолити през 1948г. те се превръщат в най-широко използваните порести материали. Според класификацията на IUPAC зеолитите са микропорести материали с размер на порите до 2 нм. Развитието на технологиите, обаче, поставя необходимост от разработването на порести материали, подобни на зеолитите, но с по-големи размери на порите, което насочва усилията на учените в посока на търсене на материали, при които размерът на порите е в диапазона 2-50 нм, това са т.нар. мезопорести материали. През 1992, за първи път е докладван синтеза на SiO_2 с подредени мезопори, което поставя началото на нов клас материали – мезопорестите оксиди. Мезопорестият SiO_2 е синтезиран от Mobil Corporation Laboratories с помощта на катионно повърхностно активно вещество, а шест години по-късно, през 1998 г., за първи път е синтезиран мезопорест SiO_2 с помощта на нейонен блоков съполимер. Недостатъците на SiO_2 , като ниска механична и химична устойчивост и трудностите при модифицирането и функционализирането му, както и уникалните свойства на металните оксиди и предимствата им пред SiO_2 в редица приложения, поставя ново предизвикателство пред учените – създаване на мезопорести метални оксиди. Нещо повече, отлагането им под формата на тънки слоеве ще позволи лесното им интегриране в най-различни устройства и ще доведе до нови технологични успехи.

Разработени са различни физически [5-8] и химически [9-11] методи за получаване на тънки слоеве от метални оксиди. От всички тях, зол-гел методът, в комбинация с методите на центрофужно нанасяне (spin-coating) и потапяне (dip-coating) се оказва една много привлекателна алтернатива, предлагаща работа при стайна температура, нормално налягане и използване на сравнително евтини прекурсори [12-15]. Трябва да се отбележи, обаче, че докато хидролизата и кондензацията на прекурсорите за SiO_2 могат да бъдат добре контролирани и получените материали са стабилни при загряване, то хидролизата и кондензацията при металните алкоксиди и соли, използвани за прекурсори за метални оксиди, се контролират много по-трудно [16]. Поради тази причина, се оказва, че

отлагането на метални оксиди с помощта на зол-гел метода е актуална задача и изследванията в тази насока продължават.

Освен традиционните, споменати по-горе приложения на порестите материали във фотокатализа [17-19], сепарирането и йонния обмен, в последните години, мезопорестите оксиди, под формата на тънки слоеве намират все по-широко приложение в съвременни устройства, като оптоелектронните устройства [20-21], газовите сензори, за пречистване на въздух и вода, като оптични антиотражателни покрития [22] и др. Едно много интересно приложение на мезопорестите оксиди е използването им като активна среда за оптични сензори на влага и летливи органични съединения. Оптохимичните сензори имат много предимства пред конвенционалните резистивни сензори, като селективност, имунитет към електромагнитни смущения и безопасност при работа с лесно запалими и експлозивни вещества. Те са чувствителни, евтини, работят при стайна температура и не изискват референтна клетка. Поради тези причини използването на оптохимичните сензори за детектиране и мониторинг на промени в околната среда или контролиране на важни физиологични параметри, непосредствено свързани със здравето на хората, придобива все по-голяма популярност. Един много интересен представител на оптохимичните сензори е стека на Браг, представляващ многослойна система от редуващи се слоеве с висок и нисък показател на пречупване и притежаващ ивица на високо отражение, чувствителна към промени на параметрите на стека. Лесният принцип на детекция при стековете на Браг, изработването им с методи, съвместими с тези от масовото производство, компактността, надеждността и ниската цена им дава значителни предимства пред най-разпространените до сега оптични сензори – влакнестите сензори. Най-използваните в литературата материали за изработване на стекове са SiO_2 и TiO_2 [23], като се срещат и стекове с полимери [24-26], зеолити и др. Недостатък на използването на два различни материала в стека е тяхната възможна несъвместимост, което може да доведе до напрежения и микроруптури в стека. В някои случаи слоевете в Браг стека са изградени от наночастици, което пък поставя допълнително усложнение, свързано с взаимното проникване на различните слоеве и нарушаване на интерфейса между тях.

В дисертацията е избран един различен подход, неизползван до сега в литературата, а именно изграждане на Браг стека от един и същ материал, като оптичният контраст се постига чрез създаване на мезопористост в използвания материал. Като най-подходящ материал е избран Nb_2O_5 , защото е прозрачен оксиден полупроводник с отлична химична и корозионна устойчивост, както в кисела, така и в алкална среда. Освен

това Nb_2O_5 има висок показател на пречупване, което ще позволи модулирането му в широки граници и ще осигури висок оптичен контраст, необходим за генериране на ивица на високо отражение посредством малък брой слоеве в стека.

Целта на настоящата дисертация е намиране на подходящи условия за възпроизводимо получаване на мезопорести тънки слоеве от Nb_2O_5 с добро оптично качество и успешното им прилагане като активна среда за оптично детектиране на пари на органични съединения.

За постигането на целта са поставени следните задачи:

1. Избор на подходящи блокови съполимери за използване като шаблони за мезоструктуриране и изучаване на мицелообразуването им при стайна температура
2. Отлагане на тънки мезопорести слоеве от Nb_2O_5 с контролирана пористост чрез зол-гел метода и метода на мекия шаблон.
3. Изучаване на влиянието на параметрите на мекия шаблон върху оптичните, морфологичните, структурните и сензорните свойства на слоеве от Nb_2O_5 .
4. Дизайн и отлагане на стекове на Браг, използвайки тънки слоеве от Nb_2O_5 и тяхното характеризиране и оптимизиране за детектиране на пари на летливи органични съединения.

ГЛАВА 1: ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

В литературния обзор са разгледани основните методи за отлагане на тънкослойни покрития, разделени в две групи според начина на образуването им – физически и химически. Описан е принципът на отлагане и са оценени предимствата и недостатъците на всеки метод. Разгледани са похватите за мезоструктуриране на тънките слоеве. Направен е задълбочен обзор на голям брой оксиди от преходни метали, както и на силициев и алуминиев оксиди, като за всеки от тях са изтъкнати основните приложения и проблеми, които възникват при синтезирането им. Обоснован е големия научен интерес към днешна дата към оптохимичните сензори и са разгледани постигнатите резултати и напредък в използването на стекове на Браг като активна среда за сензорни приложения. Обобщени са различните решения в дизайна на стековете на Браг, с което е защитена нуждата от изпълнението на целта заложена в дисертационния труд.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ОРГАНИЧНИЯ ТЕМПЛЕЙТ

В тази глава на дисертацията се разглеждат специално избраните 4 вида блокови съполимери от серията Pluronic на BASF, обозначени с PE6200, PE6400, PE6800 и PE9400, които са използвани като органичен темплейт за отлагане на мезопорести тънки слоеве от Nb_2O_5 . Посредством разработен в дисертацията експериментален метод са определени критичните концентрации на мицелообразуване (ККМ) на изследваните съполимери. Образуването на мицели е потвърдено чрез метода на динамичното светлинно разсейване и трансмисионната електронна микроскопия (ТЕМ).

2.1. Обосновка и хипотези при избора на триблоковите съполимери Pluronic

Основна роля при мезоструктурирането на тънките слоеве при използването на метода с мек шаблон има изборът на органичния темплейт. В процеса на работа са използвани четири органични темплейта от серията Pluronic на BASF. Всички съполимери са триблокови повърхностно-активни вещества (ПАВ), състоящи се от централен хидрофобен блок от полипропилен оксид (ППО) и два обграждащи го хидрофилни блока от полиетилен оксид (ПЕО). Причините за конкретния избор на съполимерите Pluronic са стабилността на параметрите им на синтез, големия научен интерес към тях и широкото им приложение в

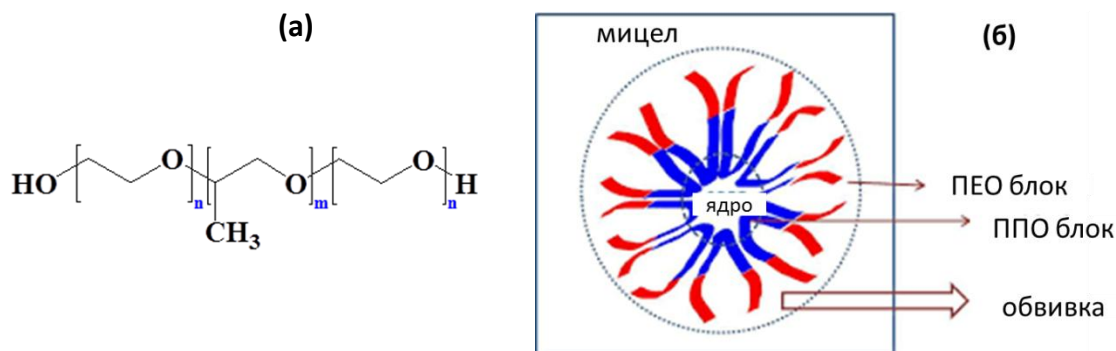
химическата промишленост. Структурата на полимерите и специфичните разлики във физическите им параметри са подробно разгледани и систематизирани по-надолу в раздел 2.2.

Разработката в дисертацията се състои в използването на полимера не в едномолекулна (мономерна) форма, както обикновено се среща в литературата [27], а под формата на агрегирани частици от съставните блокове на съполимера, т.нар. мицели. Основната хипотеза при използването на този подход е, че въвеждайки органичния темплейт в мицеларна форма ще бъде постигната равномерност на порите по повърхността и в обема на слоя, което ще осигури по-добра взаимосвързаност между тях, което да спомогне за по-лесна и по-бърза достъпност на парите на различни органични съединения в активната среда. По този начин би се постигнало по-силно развита повърхност на мезоструктурираните тънки слоеве, където да кондензират парите и така да се подобри сензорното им поведение, като едновременно с това запазим доброто оптично качество на слоя, поради малките размери на получените пори. Друга първоначална хипотеза е, че оптимизирането на органичния темплейт (структура, състав и концентрация) ще ни осигури възможността да променяме характеристиките на порите (размер, форма, разпределение и др.), което би довело до оптимизиране на сензорните свойства на покритията.

2.2. Използвани темплейти – основни характеристики

За целта на настоящото изследване са използвани четири темплейта от серията Pluronic, произведени от BASF - Pluronic PE6200, PE6400, PE6800 и PE9400. Структурна формула на използваните три-блокови съполимери и схематично представяне на формираните от тях мицели във водна среда са показани на фигура 2.1. Четирите полимера са избрани така, че два техни физически параметъра да се изменят – моларната маса на ППО блока в съполимера и процентния състав на ПЕО в общата молекула (Таблица 2.1). Различните физически параметри водят до промяна във физическите им свойства, едно от които е точката на помътняване, която също е систематизирана за всеки полимер в таблица 2.1. При избора на конкретните блокови съполимери основен фактор е различната им точка на помътняване, която за воден разтвор с концентрация от 1% варира от 32°C до над 100°C. Имайки предвид, че размерът на мицелите нараства при температури около точката на помътняване, става ясно, че при така избраните полимери, при стайна температура ще разполагаме с набор от

полимерни разтвори с една и съща концентрация, но с различен размер на мицелите.



Фиг. 2.1. Структурна формула на използваните три-блокови съполимери (а) и схематично представяне на формираните от тях мицели във водна среда (б)

Таблица 2.1. Моларна маса на ППО блока, % съотношение на ПЕО в полимерната молекула и точка на помътняване на използваните три-блокови съполимери от серията Pluronic (BASF) с обозначение PE6200, PE6400, PE6800 и PE9400

	PE6200	PE6400	PE6800	PE9400
Моларна маса на ППО (g/mol)	1750	1750	1750	2750
ПЕО в молекулата (%)	20	40	80	40
Точка на помътняване, °C (*)	32	58	>100	80

(*) Стойности за 1% воден разтвор на полимера [28]

Както бе споменато, основна идея при мезоструктурирането на тънките слоеве в настоящата дисертация е въвеждането на органичния агент във формата на мицели (фигура 2.1(б)). При тях настъпва структурно преразпределение при което по-силно хидрофобните блокове от органичните молекули (в използваните полимери това е ППО блока) се групират, образувайки ядро на мицела, докато хидрофилните (ПЕО) се разполагат около тях, като по този начин ги „предпазват“ от водния разтвор във формата на обвивка. По-долу са характеризирани поотделно използваните меки шаблони.

2.2.1. Изследване на мицелообразуването в Pluronic PE6800 – модифициран метод на разтваряне на хидрофобно багрило

Pluronic PE6800 е способен да бъде в немицеларна форма при стайна температура в широк диапазон от концентрации, което го прави изключително удобен за илюстриране на порообразуващите свойства на полимера, чрез приготвяне на тънки мезопорести слоеве с концентрация на полимера под и над критичната концентрация на мицелообразуване.

Самата ККМ е експериментално установена чрез нов подход разработен в дисертацията, базиран на модифициране на метода на разтваряне на хидрофобно багрило (dye-solubilisation method).

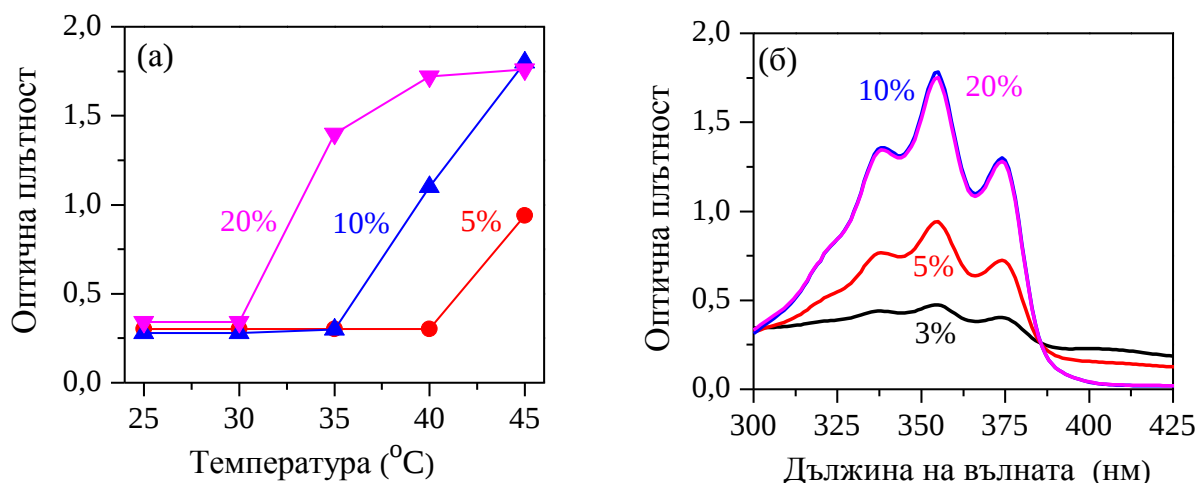
Класическият метод се състои в добавяне на хидрофобно багрило към водния разтвор на полимера и измерване на спектрите на поглъщане на багрилото. При отсъствие на мицели, багрилото не може да се разтвори във водния разтвор на полимера, защото е хидрофобно, т.е. не е водоразтворимо, и не се наблюдават характеристичните му пикове на поглъщане в УВ областта. С нарастване на полимерната концентрация (или температурата на разтвора), се превишава ККМ и полимерът формира мицели. Веднъж налични, те създават хидрофобна среда в ядрото си, която може да разтвори хидрофобното багрило, намиращо се във водния разтвор. Като резултат в абсорбционния спектър на багрилото се появяват характеристичните пикове на поглъщане. Чрез изследване на различни концентрации на полимерите във воден разтвор може да се установи концентрацията, необходима за създаването на хидрофобната среда, т.е. ККМ.

За изследването на поведението на органичните темплейти бе използвано багрило DPH (1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatriene) закупено от Sigma Aldrich. Багрилото е разтворено в метанол в концентрация от 0.4 милимола. 25 микролитра от разтвореното багрило са добавени в 2.5 мл воден разтвор на полимера с желаната концентрация.

За полимер Pluronic PE6800 класическият метод за определяне на ККМ е илюстриран с фигура 2.2. За три различни концентрации на полимера (5%, 10% и 20%) е изследвано наличието на характеристичния пик на поглъщане при 354 нм при температури на разтвора от 25°C до 45°C. Вижда се (фиг. 2.2а), че с нарастване на температурата пикът се проявява при все по-ниски концентрации. Трябва да отбележим, че под "поглъщане" се разбира величината $A = -\log(T)$, където T е коефициента на пропускане, т.е. това е т.нар оптична плътност. Моментната картина на разтворите от 3%, 5%, 10% и 20% е показана на фиг. 2.2б при температура от 45°C. Повишението на температурата води до количествено изменение на поглъщането като характеристичните ивици са вече забележими и при по-ниски концентрации на полимера. При тази температура формирането на мицели е явно и при концентрации от 3% и 5% на органичния темплейт, но процесът на разтварянето на багрилото не е напълно завършен и се е стигнало до насищане (създадената от мицели хидрофобна среда е разтворила част от багрилото, но не цялото количество, демонстрирано от по-ниския пик на поглъщане). В разтворите с по-високи концентрации на полимера (10% и 20%) процесът на разтваряне на багрилото е напълно

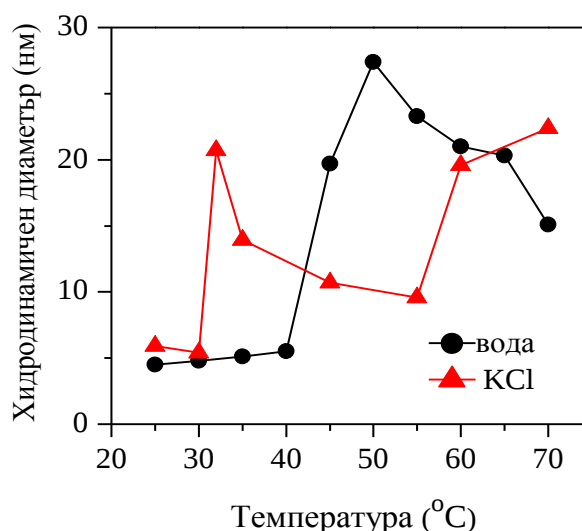
завършен и DPH и в двата разтвора е напълно абсорбиран. Работата и отлагането на тънките слоеве при температури по-високи от стайната по метода на центрофужно отлагане обаче са непрактични и трудно контролируеми.

Поради това целта е да се получат мицели при температури, близки до стайната. Опит за намаляване на температурата на мицелообразуването е показан на фигура 2.3. В 5% воден разтвор на Pluronic PE6800 са добавени соли на калиев хлорид с концентрация 1M и е измерен хидродинамичния размер на частиците като функция на температурата чрез метода на динамичното светлинно разсейване (DLS). От фигурата се вижда, че поведението на полимерните частици като функция на температурата и в двата случая (със и без соли) има повтаряща се тенденция – достига се максимална стойност на размера на частиците, след което се наблюдава намаляване и агрегирането се повтаря непосредствено преди достигането на точката на помътняване.



Фиг. 2.2. Температурна зависимост на поглъщането при дължина на вълната от 354 nm (a) и спектри на поглъщане при температура от 45°C (б) за водни разтвори на Pluronic PE6800 с означените концентрации

В случая при който са добавени соли, това става при по-ниски температури, което е видно и на фигурата. Намаляването на температурата на разтвора с близо 10°C и същевременно запазвайки мицеларната форма на органичния темплейт обаче не бе достатъчно за практическо приложение на подхода при отлагането на мезопорести покрития. Изследванията бяха повторени и със соли на KBr със същата концентрация, но без съществена промяна в резултата.



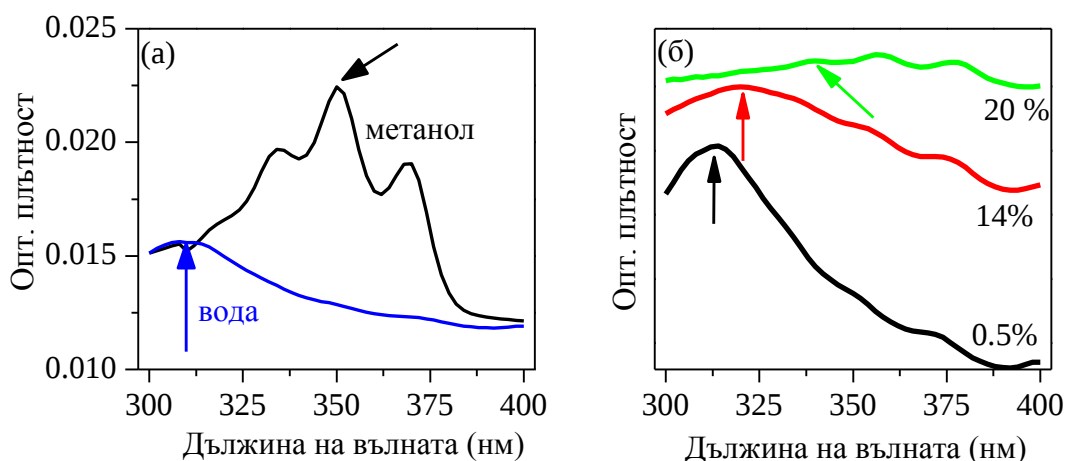
Фиг. 2.3. Хидродинамичен размер на мицелите в 5% разтвор на Pluronic PE6800 във вода и KCl с концентрация 1M като функция на температурата

От фигура 2.2а се вижда, че с увеличаване на концентрацията на полимера, мицелите се появяват при по-ниски температури. Интересно е да се провери каква е критичната концентрация на мицелообразуване при стайна температура. За съжаление, обаче, при по-ниските температури абсорбционните пикове на багрилото не са така добре изразени, както при по-високите температури и класическият метод няма необходимата чувствителност. За тази цел бе направена модификация на класическия метод за определяне на ККМ. Тя се състои в това, че вместо интензитета на характеристичните пикове на хидрофобното багрило, се проследява как се променя спектралната позиция на абсорбционните и емисионните пикове, когато багрилото е добавено във вода и когато е добавено във воден разтвор на полимер с различни концентрации.

За целта са приготвени водни разтвори на PE6800 с концентрация от 0.05%, 0.1%, 0.5%, 1%, 3%, 5%, 10%, 12%, 14%, 16%, 18% и 20%, към които е добавено багрило, разтворено в метанол в по-горе упоменатата концентрация. Пробите са еквилибрирани на стайна температура в тъмно помещение за 3 часа.

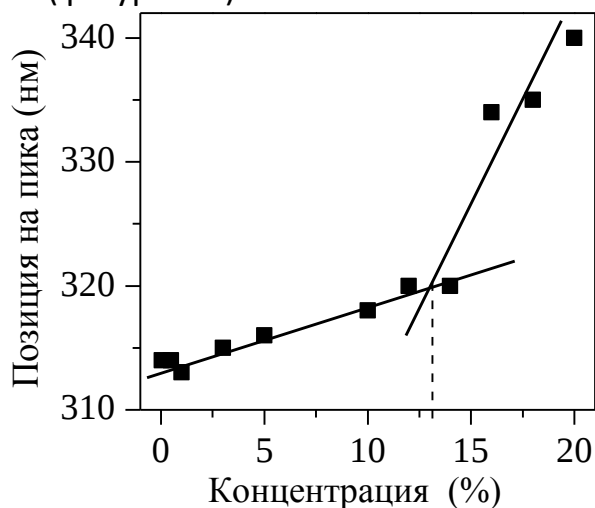
На фигура 2.4 са показани характеристичните спектри на поглъщане на багрилото във вода и метанол. На нея са показани също и спектрите на поглъщане на три от разтворите на Pluronic PE6800 с цел да се илюстрира тенденцията в промените, настъпващи в спектрите на поглъщане с увеличаване на концентрацията на полимера. С постепенното нарастване на концентрацията на полимера се наблюдава изместване на характеристичната ивица на поглъщане към по-големите дължини на вълната. За да се определи ККМ, вместо стойностите на интензитета на характеристичните абсорбционни пикове на DPH (най-често този при 354

нм), ние следим спектралното отместване на пика на DPH във вода (т.е този при 310 нм).



Фиг. 2.4. Спектри на поглъщане на (а) DPH във вода и метанол и (б) на воден разтвор на PE6800 с отбелязаните концентрации в които е добавено багрило с концентрация 0.4 mM (25 микролитра в 2.5 мл разтвор)

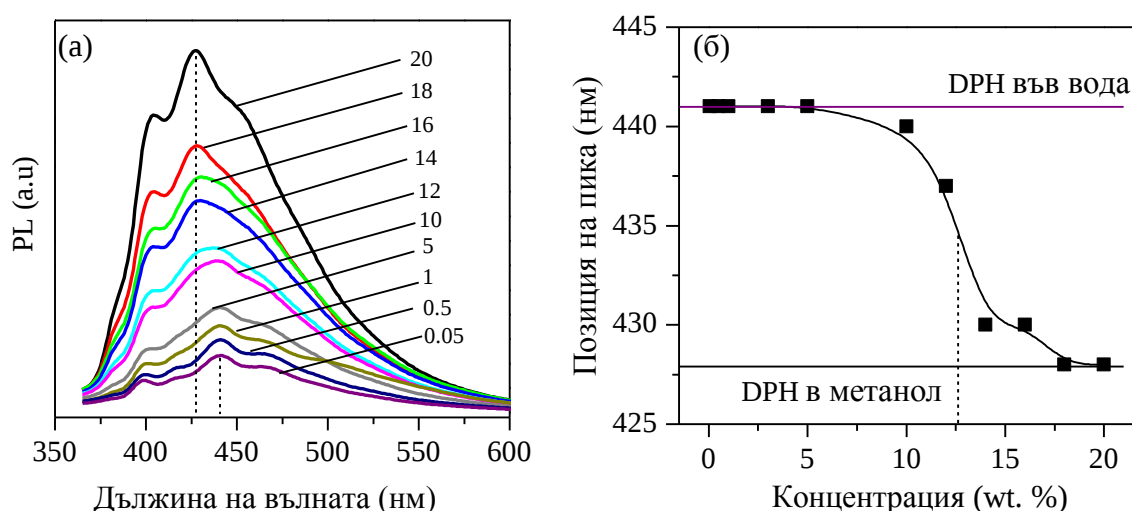
На фигура 2.5 е показана зависимостта на спектралната позиция на този пик от концентрацията на полимера. Вижда се, че в интервала от концентрации 0-13% пикът се премества слабо към по-големите дължини на вълната, но зависимостта има рязка промяна след достигане на концентрация от 13.1% (фигура 2.5).



Фиг.2.5 Спектрална позиция на характеристичния пик на поглъщане на DPH във воден разтвор на PE6800 като функция на концентрацията на полимера

Именно тази стойност (13.1%) е възприета като критична концентрация на мицелообразуване на полимера PE6800 при стайна температура. Потвърждение на направеното заключение бе получено и чрез измерване на фотолуминесцентните спектри на тези разтвори при възбуждане с лъчение с дължина на вълната 350 нм. Резултатите от фотолуминесцентната спектроскопия са представени на фигура 2.6. При

липса на среда, където багрилото може да бъде разтворено, характеристичен пик на излъчване е детектиран на дължина на вълната от 441 нм. С нарастване на концентрацията на полимера емисионният пик се измества до 428 нм, където излъчва багрилото при пълното му разтваряне в метанол без добавен полимер. На фигура 2.6а са представени също така спектрите на емисия в зависимост от концентрацията на изследвания полимер. Вижда се, че позицията на ивицата на максималното излъчване при концентрации от 18% и 20% съвпада с тази на разтвореното в метанол багрило. На фигура 2. 6б е представена спектралната позиция на най-интензивния емисионен пик като функция на концентрацията на полимера. След подходяща интерполация, се вижда, че инфлексната точка на кривата, която описва промяна в поведението на функцията и може да се интерпретира като начало на мицелоструктурирането, се намира при концентрация от 12.6%, което е много добро съвпадение с данните, получени от изследването на същите разтвори спектрофотометрично.

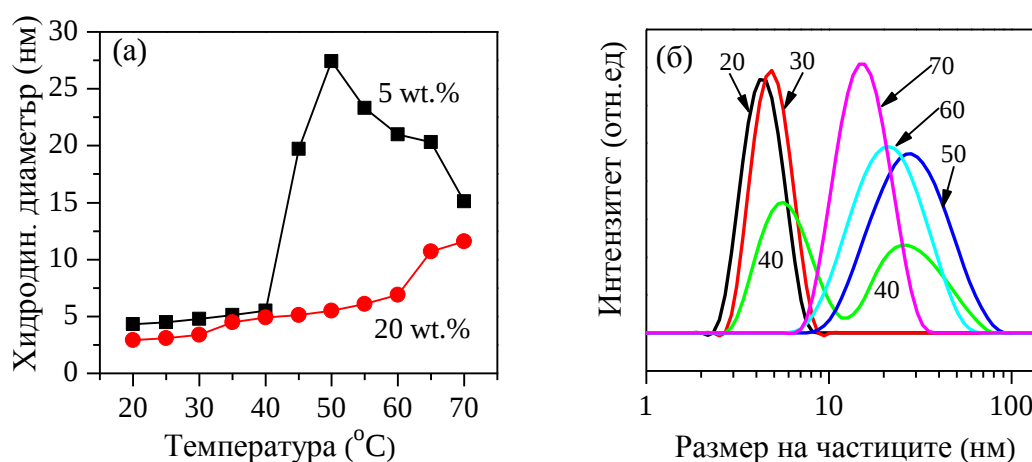


Фиг. 2.6. (а) Емисионни спектри (PL) на DPH във водни разтвори на PE6800 с означените концентрации; (б) спектрална позиция на най-интензивния емисионен пик като функция на концентрацията на PE6800

Така разработения метод за характеризирание на полимерни разтвори и за определяне на ККМ има преимущество на много по-висока чувствителност, т.к не трябва да се разтварят значителни количества от багрилото, за да се наблюдават характерните абсорбционни ивици и го прави много лесно приложим за целите на метода с мек шаблон. Важността на предложения метод за изследване на ККМ може да се демонстрира и с данните на фигура 2.2. Вижда се, че класическият метод не може да отчете абсорбционен пик (т.е наличие на мицели под 30°C), докато модифицираният успява. Това обуславя по-ниската чувствителност

на измерването при класическия метод спрямо предложения, използващ следене на спектралното изместване на характеристичните пикове.

След определяне на ККМ за Pluronic PE6800, бяха проведени измервания за установяване на големината на частиците с помощта на метода на динамично разсейване на светлината. Бяха избрани и изследвани две концентрации на полимера за мезоструктуриране в тънките слоеве – концентрация под ККМ - 5% и над нея - 20%. Основен критерий при избора на концентрациите бе те да са достатъчно отдалечени от определената ККМ, за да е сигурно, че промяна в температурата на околната среда няма да доведе до значително изместване на ККМ по време на експеримента. За целта беше направено и температурно изследване на влиянието върху ККМ. От фигура 2.7 се вижда, че при по-високата концентрация на полимера, температурата влияе сравнително слабо на размера, като с покачването и от 20°C до 70°C размерът на мицелите нараства плавно от 3 нм до 12 нм. При по-ниската концентрация до 40°C размерът плавно нараства започвайки от 4 нм. След 40°C размерът на частиците нараства рязко достигайки 27 нм при 50°C, след което с по-нататъшно нарастване на температурата размерът започва постепенно да намалява.

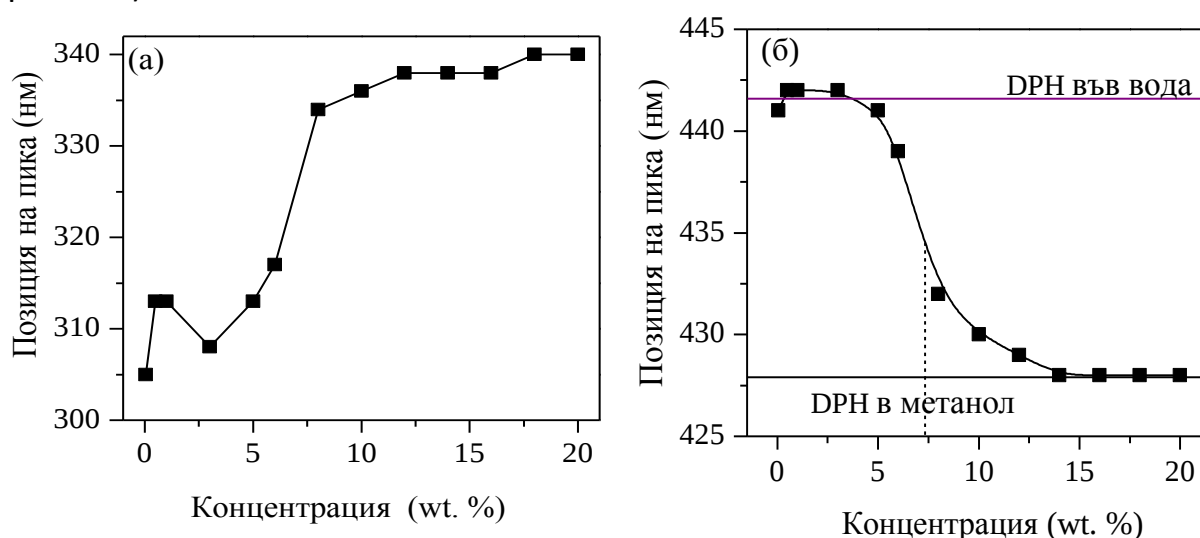


Фиг. 2.7 (а) Измерен хидродинамичен диаметър като функция на температурата за 5% и 20% водни разтвори на PE6800; (б) Криви на разпределението на частиците по размер, измерени чрез динамично разсейване на светлината (DLS) за 5% воден разтвор на PE6800 при различни температури, отбелязани с цифри на графиката;

При 5% разтвор до 30°C частиците са с мономодално разпределение на размера докато при 40°C се забелязва намаляване на броя на частиците с малък размер и поява на нови с размер около 30 нм. Процесът илюстрира появата на мицелите поради намаляване на ККМ под влияние на температурата. Резултатите се потвърждават и от вече разгледаните изследвания, свързани с метода на разтваряне на хидрофобно багрило.

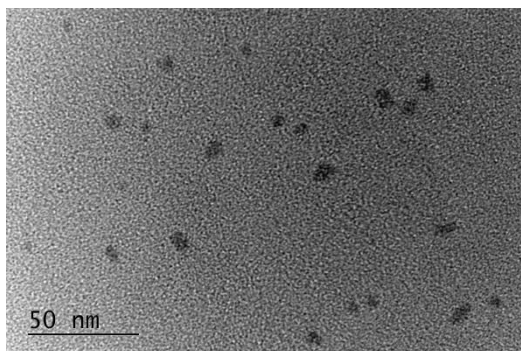
2.2.2 Изследване на мицелообразуването в Pluronic PE6400

Изследването на мицелообразуването на PE6400 бе направено по същата методика и със същото багрило. Фиг.2.8а показва спектралното изместване на характеристичния пик на поглъщане на DPH от позицията му във вода (на дължина на вълната 305-310 нм) към по-големите дължини на вълната, когато DPH е разтворено в PE6400 с концентрации в диапазона от 0.05% до 20%. След достигането на полимерна концентрация от 12%, позицията на пика се установява на 338 нм и почти не се измества повече. Математически установената ККМ е 7.5%, която съвпада с изчислената концентрация след изследване на разтворите чрез фотолуминесценция (фиг 2.8б).



Фиг. 2.8. Спектрална позиция на характеристичния пик на поглъщане на DPH във воден разтвор на PE6400 като функция на концентрацията на полимера; (б) спектрална позиция на най-интензивния емисионен пик като функция на концентрацията на PE6400

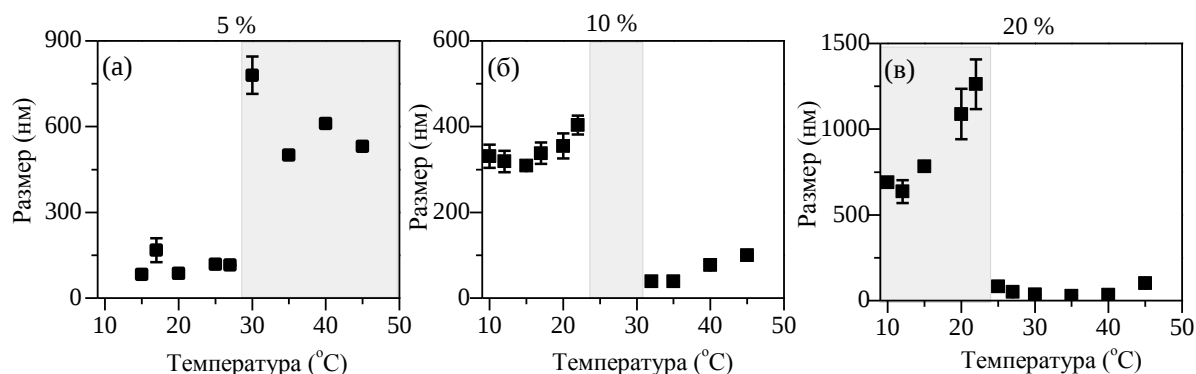
Допълнителни изследвания на размера и формата на мицелите са направени, използвайки трансмисионна електронна микроскопия. За да бъде възможно бе използван методът на декориране, при който в разтвора на съответните полимери бе прибавен амониев молибдат. С негова помощ се създава контраст на полимерната структура, която може да бъде наблюдавана и снимана на електронен микроскоп. Резултатите са представени на фиг. 2.9. Формата на мицелите е много близка до сферичната, а размерът им варира в диапазона 3-8 нм.



Фиг. 2.9. ТЕМ изображения на мицелите на 20% воден разтвор на PE6400.

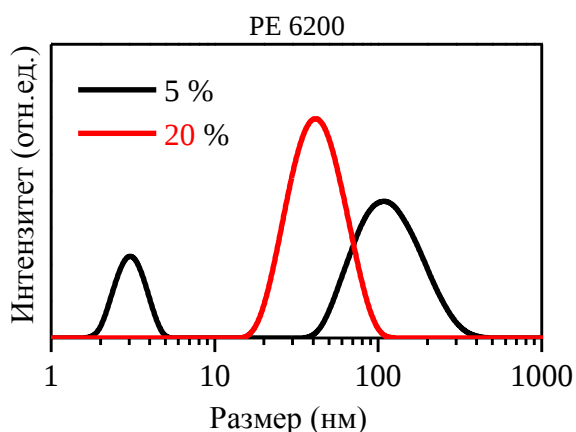
2.2.3. Изследване на мицелообразуването в Pluronic PE6200

Полимерът Pluronic PE6200 бе изследван в 3 концентрации – 5%, 10% и 20%. Той се характеризира с ниска ККМ при стайна температура и с ниска точка на помътняване – 1% воден разтвор от него има точка на помътняване от 32°C [28]. Трите концентрации са изследвани чрез метода на динамично разсейване на светлината и данните са систематизирани на фигура 2.10. Температурният диапазон на изследване беше 10-50°C, като бе избран с цел установяване на тенденциите на поведение на полимера. Големината на мицелите в 5% разтвор на PE6200 зависи слабо от температурата до достигане на 30°C, когато нарастването на температурата води до помътняване на разтвора поради фазово разделяне на полимера – достига се точката на помътняване за тази концентрация. Големината на частиците в този диапазон (500-700 нм) са неприложими за използване за направата на тънкослойни покрития по метода на центрофужно отлагане, т.к водят до микрограпавости и нехомогенност на слоевете, което би било съществен недостатък при използването им в оптически сензорни системи. При характеризирането на 10% разтвор бе измерена температура на помътняване около 23°C. С повишаване на температурата, се наблюдава намаляване на размера на мицелите, свързано с избистряне на разтвора. При по-ниски температури обаче размерът на мицелите е около 350 нм, докато непосредствено след избистрянето на разтвора (около 32°C) се наблюдава намаление на размера им до около 50 нм. Разтварянето на 20 тегловни процента полимер при температура под 22°C води до колоиден разтвор с частици от порядъка на 500-1250 нм, правейки разтвора непрозрачен. След 25°C мицелите се свиват до около 50 нм и слабо променят хидродинамичния с диаметър с нарастване на температурата. Направените изследвания на мицелите в органичния темплейт PE6200 доведоха до решение за използването му в концентрации от 5% и 20%.

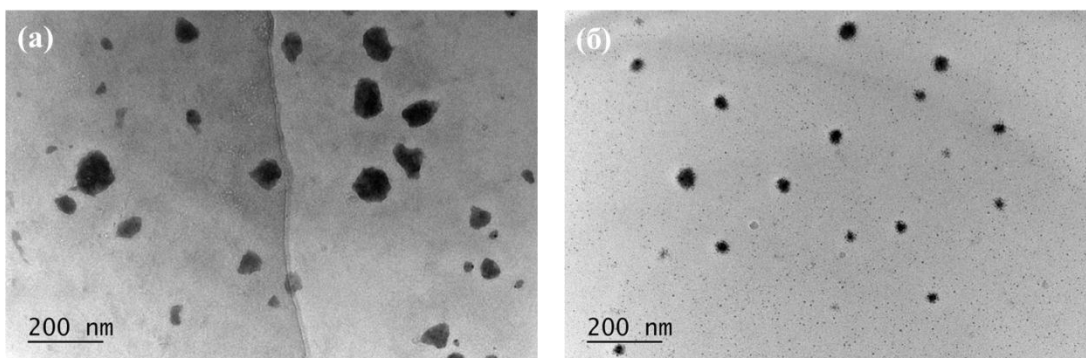


Фиг. 2.10. Размер на мицелите като функция на температурата за водни разтвори на Pluronic PE6200 с концентрации 5% (а), 10% (б) и 20% (в), измерени с помощта на динамично светлинно разсейване. Сивата област показва температурния интервал, в който разтворите са мътни.

На фигура 2.11 е показано разпределението на размера на частиците на PE6200 при 25°C за концентрации от 5% и 20%. От фигурата се вижда, че 20% разтвор има мономодално разпределение на размера на частиците с преобладаващ размер около 40 нм, докато 5% разтвор има частици ориентирани дименсионно около 100 нм и 3 нм, по-големите вземащи количествен превес. Получено е добро съвпадение между данните за размерите на мицелите на полимер PE6200, определени по метода на трансмисионната електронна микроскопия (фиг 2.12) и чрез метода на динамично разсейване на светлината.



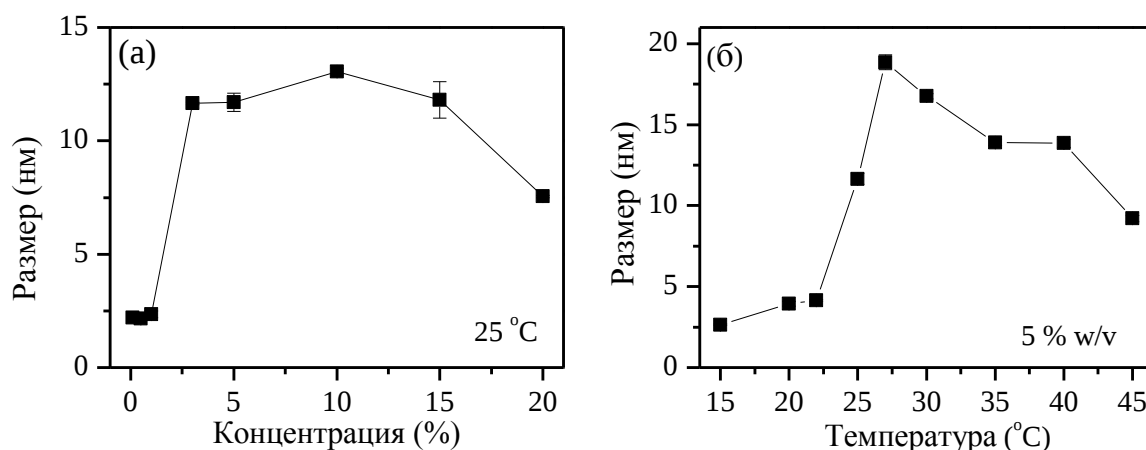
Фиг. 2.11. Криви на разпределението на частиците по размер, измерени чрез динамично разсейване на светлината (DLS) за 5% и 20% воден разтвор на PE6200 при температура от 25°C



Фиг. 2.12 ТЕМ изображения на мицелите на 5% (а) и 20% (б) воден разтвор на PE6200

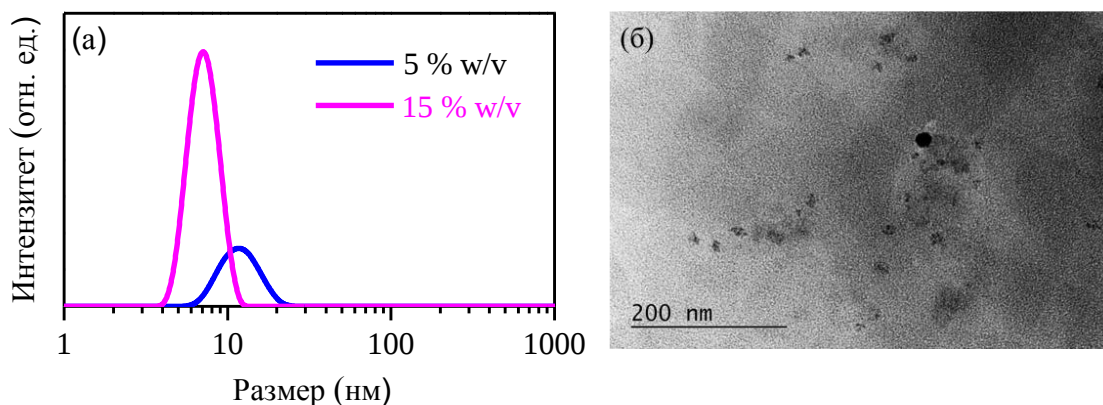
2.2.4. Изследване на мицелообразуването в Pluronic PE9400

За определяне на ККМ на полимера са изследвани разтвори с концентрация от 0.1% до 20% и данните за размера на частиците, получени чрез DLS измерване, са дадени на фигура 2.13. При ниските концентрации на полимера, съществуват частици с размер от порядъка на 2-3 нм до достигането на 3% концентрация, при което размерът на полимерната структура нараства рязко до 12 нм. Този скок може да се разгледа като свидетелство за достигане на ККМ на полимера. При 20% концентрация се наблюдава намаление на размера на мицелите до 7 нм, поради което при по-нататъшните изследвания за PE9400 е избрана концентрация от 15%.



Фиг. 2.13 Концентрационна (а) и температурна (б) зависимост на размера на мицелите на PE9400, формирани във воден разтвор съответно при 25°C и концентрация от 5%

Температурната зависимост на размера на мицелите на PE9400 е дадена на фиг. 2.13б. При температура от 25°C и двете концентрации на PE9400 имат монодисперсно разпределение на частиците, илюстрирано на фигура 2.14а. Формата на мицелите е близка до сферичната (фиг. 2.14б).



Фиг. 2.14. (а) Криви на разпределението на частиците по размер, измерени чрез динамично разсейване на светлината (DLS) за 5% и 15% воден разтвор на PE9400 при температура от 25°C; (б) TEM изображения на мицелите на 15% воден разтвор на PE9400

ГЛАВА 3. ОПТИЧНИ И СЕНЗОРНИ СВОЙСТВА НА ТЪНКИ МЕЗОПОРЕСТИ СЛОЕВЕ ОТ Nb_2O_5

В тази глава на дисертацията са разгледани методите за отлагане на тънките слоеве и са дискутирани и обобщени резултатите от оптичното, морфологично и структурно характеризиране на мезопорести тънки слоеве от Nb_2O_5 . Оптимизирани са режимите на загряване на тънките слоеве и е направено сравнение на сензорните свойства на базата на изчислените свободен обем и обемна фракция на абсорбираните пари на изследваното вещество.

3.1. Експериментална част

3.1.1. Отлагане на тънките слоеве

Тънките слоеве от ниобиев оксид са приготвени по зол-гел метода и чрез центрофужно отлагане. Золът е приготвен по рецепта от 3 стъпки [29]. В процеса на отлагане на слоевете винаги се създават два типа образци – плътни и порести. Плътните образци са наречени така поради факта, че не съдържат органичен шаблон. И двата типа слоеве са отлагани на центрофуга при еднакви условия. Плътните слоеве са отлагани чрез поставяне на 0.25 мл от зола върху силициева шайба. Порестите слоеве са приготвяни от 0.25 мл смес, съставена от зола и воден разтвор на желаната концентрация на органичния темплейт в обемно съотношение 5:1, върху силициева шайба. Слоевете се отлагат чрез двустепенна програма на центрофугата – в първата стъпка за 1.5 секунди подложката се върти с 500

оборота за мин, след което оборотите се покачват на 4000 оборота/мин и отлагането продължава 1 мин. Ускорението и в двете стъпки е фиксирано на 2500 rpm/s. След отлагането им, слоевете биват термично третиран с цел формиране на оксидната матрица и премахване (декомпозиране) на полимера. Загряването се извършва във въздушна атмосфера със скорост на покачване на температурата от 5°C в минута до достигане на 320°C (60 минути покачване на температурата) и след това поддържането ѝ за определено време. Различната продължителност на загряванията имат за цел да оптимизират оптичните свойства на слоевете.

3.1.2. Определяне на оптичните константи и дебелината на тънките слоеве

Така приготвените слоеве са изследвани чрез UV-VIS-NIR спектрофотометрия, за да се определи дебелината (d) и оптичните константи (показатели на поглъщане (k) и на пречупване (n)) на тънкослойното покритие. Използван е методът на нелинейно минимизиране на разликата между изчислен и измерен спектър на отражение [30][31]. Използваният метод определя оптичните параметри и дебелината на покритията с експериментална грешка от 0.005 за n , 0.003 за k , и 2 нм за d .

3.1.3. Изследване на морфологията и структурата на тънките слоеве

Всички отложени тънкослойни покрития бяха изследвани и чрез трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ) с цел да се изучи морфологията и структурата на образците и влиянието на различните органични темплейти върху създадената пористост в слоевете. От една страна изследването позволява да се потвърди наличието на пори, а от друга позволява да се направят предположения за сензорните свойства на образците на база на типа и вида на порите в тях. Самите образци за ТЕМ изследване са отложени от същите разтвори и по аналогичен начин върху подложка от натриев хлорид.

3.1.4. Температурно третиране на отложените слоеве

Температурният режим на загряване беше изследван от гледна точка на неговата продължителност. Всички слоеве са загрявани на 320°C във въздух, като общата продължителност е различна и зависи от използвания темплейт. Оптималната продължителност на загряване беше определена

като тази, при която не се наблюдава по-нататъшно понижаване на показателя на пречупване на порестите слоеве.

3.2 Оптично, морфологично и структурно характеризиране на мезопорести тънки слоеве от Nb_2O_5 . Определяне на свободния обем. Оптимизиране на режима на загряване

Четири темплейта, избрани и характеризирани в глава 2 бяха използвани за отлагане на тънки порести слоеве от Nb_2O_5 . В този раздел са оптимизирани параметрите на отлагане с цел получаване на максимална пористост и са разгледани оптичните, морфологичните и структурни свойства на получените слоеве.

3.2.1. Използване на Pluronic PE6800 като темплейт

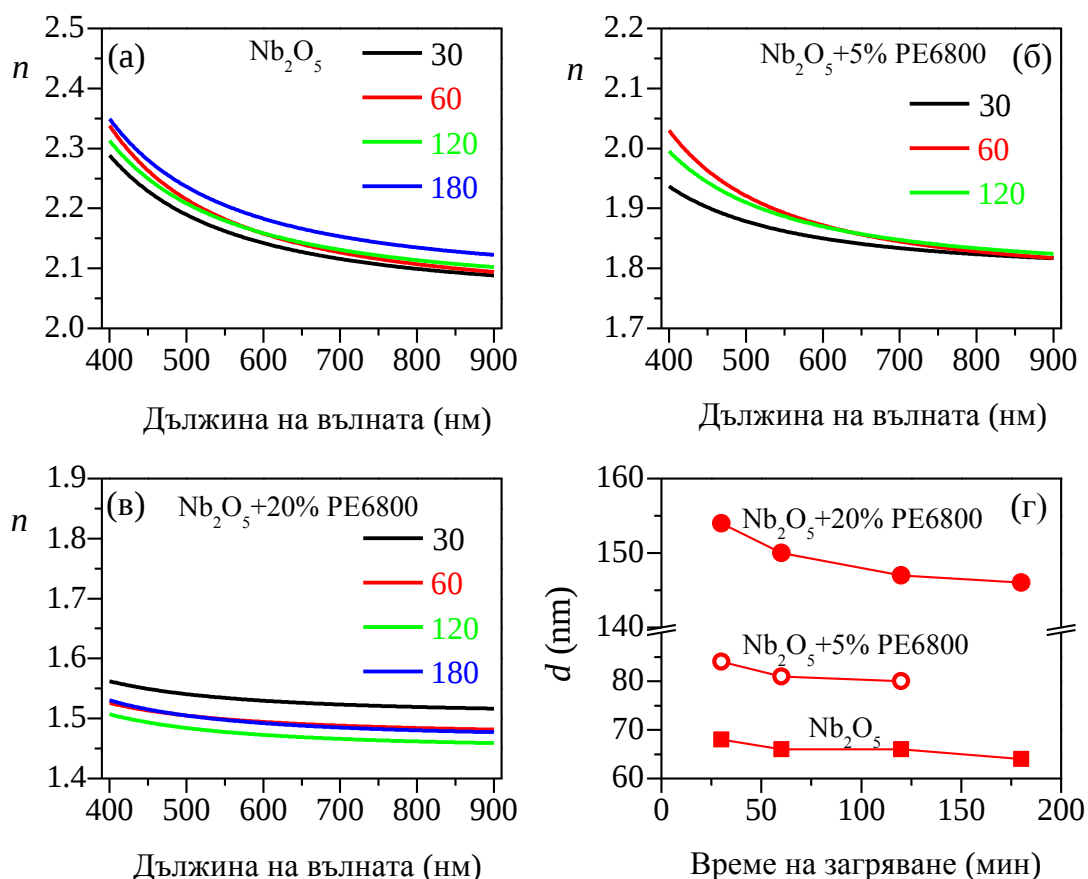
Беше решено да се приготвят порести слоеве от Nb_2O_5 с концентрация на темплейта от 5% и 20%, т.е под и над ККМ. Фигура 3.1 представя дисперсията на показателя на пречупване в спектралната област 400-900 нм както и изчислените дебелини на двата типа слоеве, порест, приготвен с PE6800 в мицеларен и немицеларен вид, и плътен ниобиев оксид, които са загрявани последователно от 30 до 180 мин. Получените резултати са систематизирани в таблица 3.1.

Всички образци от двата типа слоеве показват нормална дисперсия на показателя на пречупване, т.к всички те са прозрачни в този спектрален диапазон. Изчислените стойности на показателите на поглъщане за всички слоеве са в диапазона 0.010-0.018. От графиките се вижда, че плътният слой показва слабо нарастване на показателя на пречупване n от 2.14 до 2.18 за дължина на вълната от 600 нм. В същото време дебелината му намалява от 68 нм до 64 нм. Двете тенденции показват уплътняването на структурата на средата.

Таблица 3.1. Изчислени показатели на пречупване (n) за дължина на вълната 600 нм и дебелини (d) на плътен и порест Nb_2O_5 слой.

време на загряване (мин)	Nb_2O_5		мезо Nb_2O_5 (5% PE6800)		мезо Nb_2O_5 (20% PE6800)	
	n	d (нм)	n	d (нм)	n	d (нм)
30	2.14	68	1.85	84	1.53	154
60	2.16	66	1.87	81	1.49	150
120	2.16	66	1.87	80	1.47	147
180	2.18	64	-	-	1.49	146

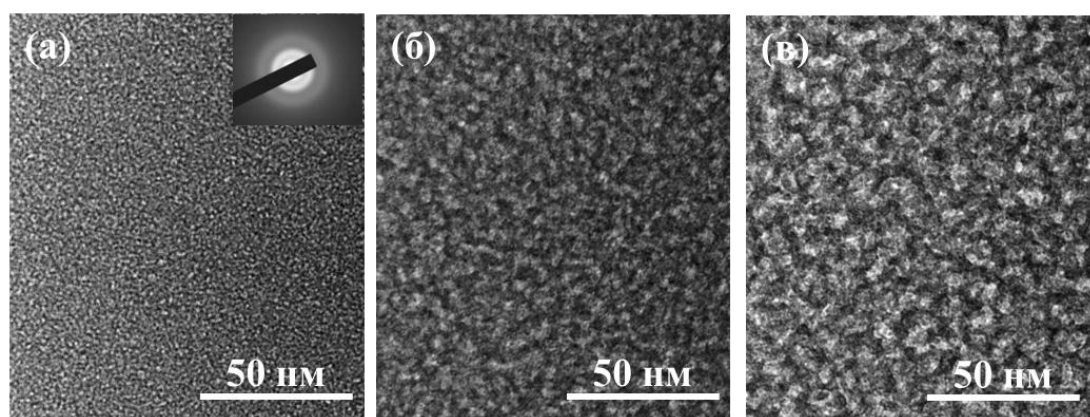
При порестите слоеве, обаче температурната зависимост на n е по-сложна. Слоеве, приготвени с 5% концентрация на PE6800 показват слабо покачване на показателя на пречупване от 1.85 до 1.87 на 600 нм, докато при слоевете отложени с мицеларен шаблон n намалява при продължителност на загряването до 120 мин, след което започва леко покачване (от 1.47 при 120 минутно загряване до 1.49 при 180 минутно загряване). Оформянето на ниобиевата матрица е резултат от покачването на температурата. По-продължителното загряване води до покачване на стойността на n , поради уплътняване на структурата му.



Фиг. 3.1. Дисперсионни криви на показателя на пречупване на плътен слой от Nb_2O_5 (а) и порести слоеве от Nb_2O_5 , получени по метода на мекия шаблон с използване на Pluronic PE6800 с концентрация от 5% (б) и 20% (в) като функция на продължителността на загряване, показана в минути с цифрите на графиките; Промяна на дебелината на тънките слоеве с времето на загряване (г).

В същото време наличният полимер се декомпозира и бива заместен от въздух в обема на покритието, което понижава ефективния показател на пречупване, т.к въздухът има по-нисък показател на пречупване от полимера. По-голямото количество полимер в обема на слоя води до нуждата от по-дълго загряване за пълното му декомпозиране. Направеното изследване показва, че загряване от 30 мин води до пълно

изгаряне на полимера, използван в ниската концентрация и до непълното му изгаряне в 20% шаблонираните слоеве, където са необходими 120 мин. Структурата и текстурата на слоевете бе изследвана чрез ТЕМ и резултатите са дадени на фигура 3.2. Там е показана и електронната дифракция от избрана област (SAED), удостоверяваща аморфната структура на слоевете. Вижда се ясно изразената пористост на слоевете след добавяне на полимер при отлагането им. Плътният образец има равна и гладка повърхност с наличието на микропористост (т.е големината на порите е под 2 нм). От друга страна Pluronic е образувал пори, като при 5% разтвор те са от порядъка на 3-4 нм, докато по-високата концентрация образува пори с размер 7-8 нм. И в двете порести среди обаче порите са неподредени, покривайки цялата повърхност на образците.



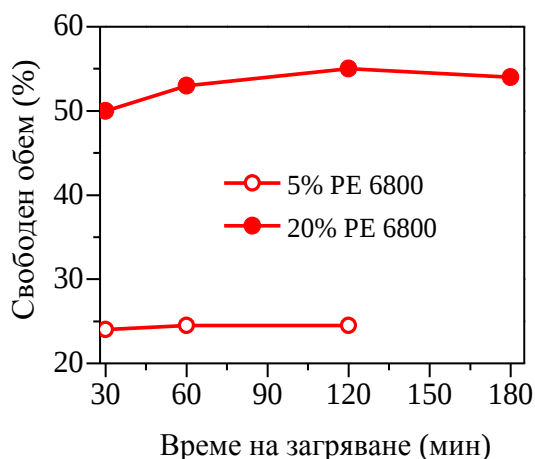
Фиг. 3.2. ТЕМ и SAED (като вмъкната графика) изображения на плътен (а) и порести слоеве от Nb_2O_5 , получени по метода на мекия шаблон при използване на воден разтвор на PE6800 с концентрация от 5% (б) и 20% (в)

Оценка на пористостта в двата слоя е направена по метода на Бругеман за ефективните среди. Според него, порестият слой се състои от две напълно независими една от друга среди – плътен ниобиев оксид и празно пространство (въздух), съставляващо обема на пористостта. Данните от направените изчисления са дадени на фигура 3.3 и систематизирани в таблица 3.2.

Таблица 3.2. Изчислени стойности на свободния обем f_{air} (%) за порести слоеве от Nb_2O_5 , получени с 5% и 20% PE6800 като темплейт

PE6800 (%)	f_{air} (%)			
	30 мин	60 мин	120 мин	180 мин
5	24	24.5	24.5	-
20	50	53	55	54

Методът приема изчисления показател на пречупване на плътната среда, въпреки наличието на микропористост дискутирана по-горе, като опорна стойност (т.е свободния обем е условно приет за 0%), спрямо която се изчисляват стойностите на свободния обем в порестите слоеве, създаден от темплейта.



Фиг. 3.3. Изчислени стойности на свободния обем в порестите слоеве от Nb_2O_5 , получени с 5% и 20% PE6800 като темплейт като функция на продължителността на загряване

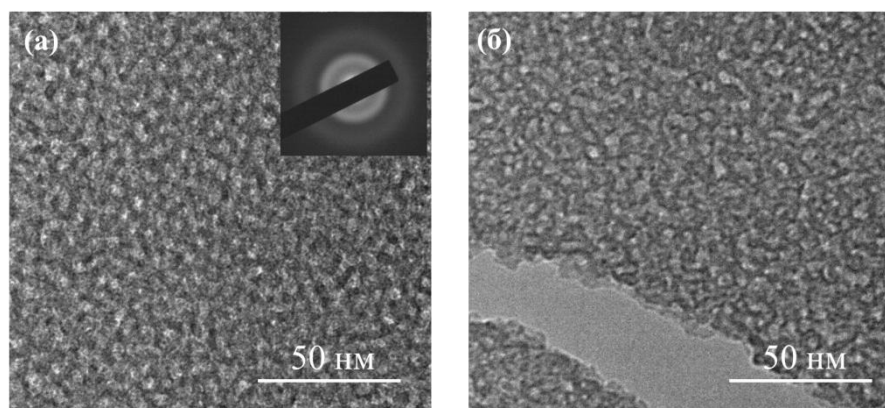
От данните на фиг. 3.3, може да се види, че ниската концентрация на полимера води до константна стойност на свободния обем в слоя като функция от продължителността на загряване, докато при високата концентрация е изчислена сравнително голяма промяна между 30 мин и 120 мин загряване – от 50% на 55%.

От всички направени експерименти бе решено да се използва като активна среда със сензорни свойства слоевете приготвени с 5% шаблон загреети за 60 мин и тези приготвени с 20% шаблон загреети за 120 мин поради максимално изчислената пористост.

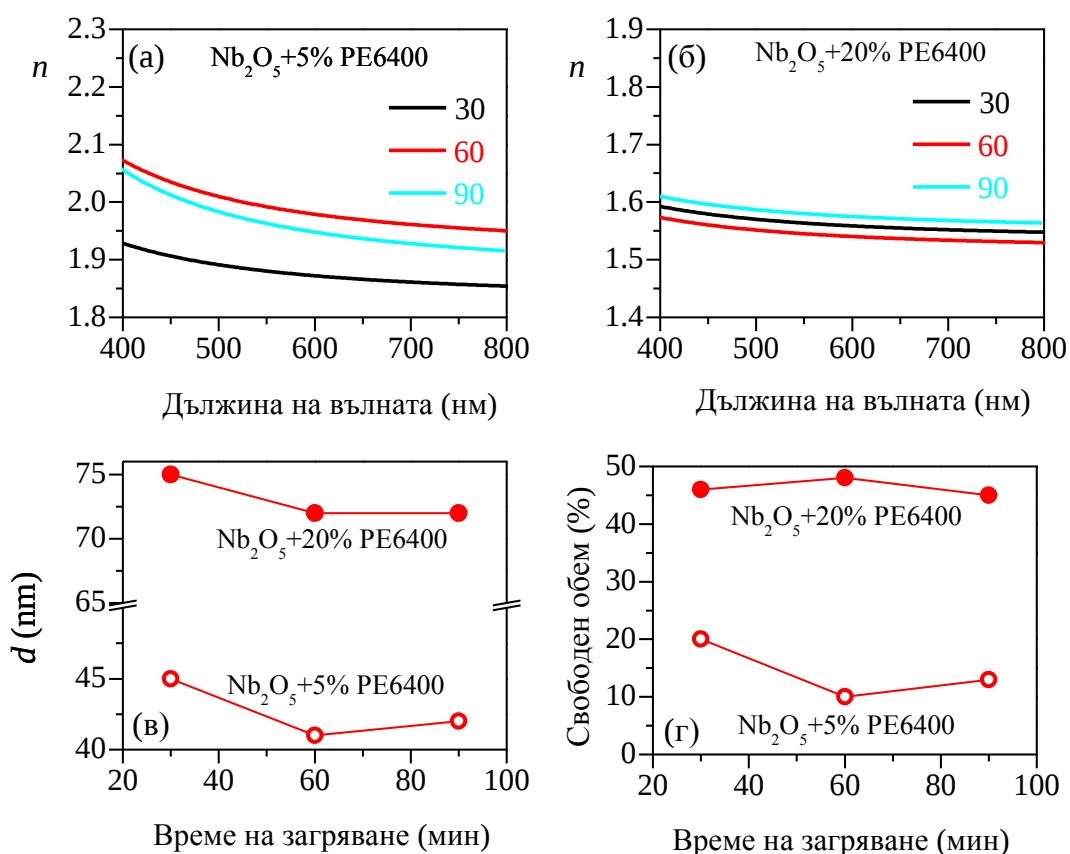
3.2.2. Използване на Pluronic PE 6400 като темплейт

При отлагането на порестите слоеве отново бяха използвани две концентрации на PE6400 – 5% и 20%, които са под и над ККМ, съответно. ТЕМ изображения на слоевете, приготвени с Pluronic PE6400 са представени на фигура 3.4. Отново слоевете са в аморфно състояние. И двата типа слоеве съдържат пори, които са разпределени равномерно по повърхността на слоя, но не са подредени. Вижда се също така, че увеличаването на концентрацията на органичния темплейт при формирането на слоевете не води до съществена разлика в размера или формата на порите. Дисперсията на показателя на пречупване и

дебелината на слоевете отново е изчислена по споменатите по-горе методи и получените резултати са показани на фигура 3.5.



Фиг. 3.4. TEM и SAED (като вмъкната графика) изображения на порести слоеве от Nb_2O_5 , получени по метода на мекия шаблон при използване на воден разтвор на PE6400 с концентрация от 5% (а) и 20% (б)



Фиг. 3.5. Дисперсионни криви на показателя на пречупване на порести слоеве от Nb_2O_5 , получени по метода на мекия шаблон с използване на Pluronic PE6400 с концентрация от 5% (а) и 20% (б) като функция на продължителността на загряване, показана в минути с цифрите на графиките; Промяна на дебелината на порестите тънки слоеве (в) и свободния им обем (г) с продължителността на загряване.

Базирано на опита при изследването на слоевете темплетирани с PE6800 беше оптимизирано загряването на слоевете, като бе намалено времетраенето на втората стъпка от температурното третиране от 60 мин на 30 мин. Дисперсията на показателя на пречупване на слоевете при различните загрявания са показани на фигура 3.5, а конкретните стойности за дължина на вълната 600 нм заедно с дебелините на слоевете и свободния обем са обобщени в таблица 3.3.

Таблица 3.3. Показател на пречупване (n), дебелина (d) в нм и свободен обем f_{air} в % за порести Nb_2O_5 слоеве, получени при използване на PE6400 като темплейт

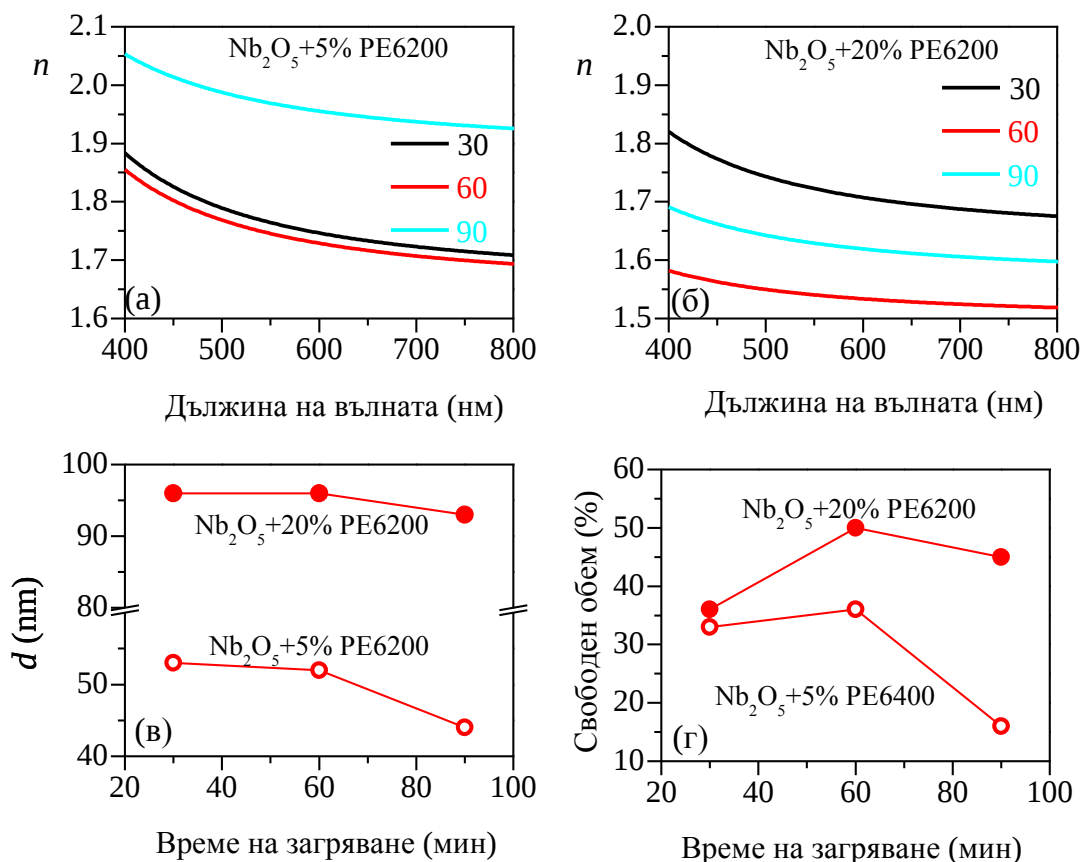
време на загряване (мин)	мезо Nb_2O_5 (5% PE6400)			мезо Nb_2O_5 (20% PE6400)		
	n	d (нм)	f_{air} (%)	n	d (нм)	f_{air} (%)
30	1.87	45	20	1.55	75	46
60	1.97	41	10	1.54	72	48
90	1.95	42	13	1.57	72	45

При слоевете приготвени с ниската концентрация на полимера минималната стойност на показателя на пречупване се наблюдава при 30 мин загряване, при което n достига до стойност от 1.87 при 45 нм дебелина на слоевете. При използване на 20% PE6400 стойността на показателя на пречупване пада до 1.55 след 30 мин загряване на 320°C. След още 30 мин показателя на пречупване почти не се променя, а дебелината се понижава до 72 нм. Това може да се обясни с равновесно положение на процеса на изгаряне на полимера и процеса на уплътняване на ниобиевата решетка. Данните от моделирането на пористостта са показани на фигура 3.5(г). Максимална пористост при тези слоеве се получава при 30 минутното загряване на слоя отложен с 5% PE6400 и при 60 минутното загряване на слоя отложен с 20% концентрация. Вижда се, че ниската концентрация на темплейта създава максимален свободен обем от почти 20%, докато голямата - 48%.

3.2.3. Използване на Pluronic PE6200 като темплейт

Полимер PE6200 бе използван в концентрации от 5% и 20% при отлагането на мезопорести слоеве като и при двете използвани концентрации са детектирани мицели. На фигура 3.6 са представени дисперсиите на показателя на пречупване на слоевете в зависимост от температурния режим на загряване. Вижда се, че при загряването от 30 мин и 60 мин следва понижение на показателя на пречупване и при двете

концентрации на полимера. При 5%-ната концентрация обаче промяната е много по-малка, докато при 20%-ната концентрация загряването от 30 мин до 60 мин води до промяна в показателя на пречупване от почти една десета.



Фиг. 3.6. Дисперсионни криви на показателя на пречупване на порести слоеве от Nb_2O_5 , получени по метода на мекия шаблон с използване на Pluronic PE6200 с концентрация от 5% (а) и 20% (б) като функция на продължителността на загряване, показана в минути с цифрите на графиките; Промяна на дебелината на тънките слоеве (в) и свободния им обем (г) с продължителността на загряване.

Причината може да се обясни с процеса на декомпозиране на полимера. Поради много по-голямото му количество 60 минутното загряване води до много по-голямо изменение на ефективната плътност на средата. При загряването от 90 мин се наблюдава процес на загуба на пористост в обема на слоевете. Това се демонстрира и от намалението на дебелината на тънките слоеве (фиг. 3.6в).

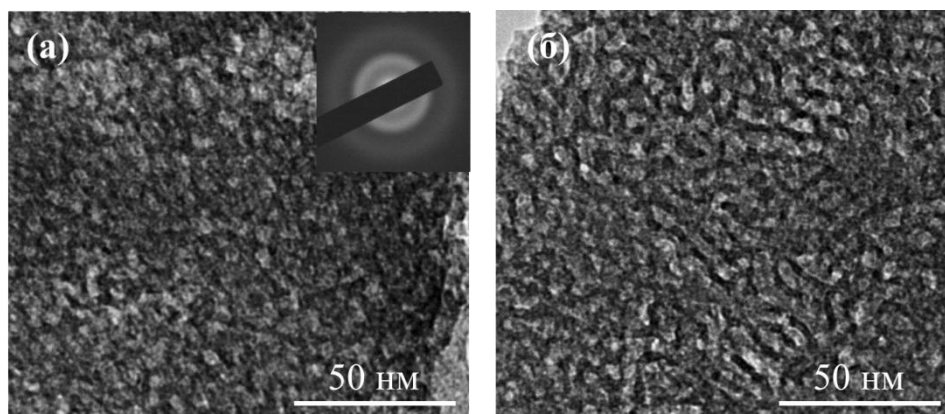
Началото на процеса на колапс на филмите е показан на фигура 3.6в, където е изобразена дебелината на слоевете в зависимост от времето на загряване. Дебелината на слоевете, приготвени с ниската концентрация на полимера намалява със 17%, от 53 нм на 44 нм, докато при тези приготвени с високата концентрация на PE6200 намаляването на дебелината е само с 3%. Плътният ниобиев оксид показва постоянна

стойност на дебелината си. В допълнение, на фиг. 3.6г е показан и свободния обем в слоевете, отново определен по метода на Бругеман като функция от времето на загряване. Вижда се, че и при двата порести слоя свободният обем нараства при първите две загрявания, след което се наблюдава намаляване, много силно изразено при този, получен с 5% PE6200, където свободния обем намалява от 36% на 16%. Тези резултати са в съответствие с резултатите, получени за слоевете, приготвени с полимери PE6800 и PE6400, където е забелязано подобно поведение. При това положение е определен максимален свободен обем от 50% заеман от въздух. Слоевете приготвени с по-ниските концентрации се променят слабо в рамките на загряване от 1 час, след което рязко покачват стойността на показателя си на пречупване и губят свободен обем с повече от 50% - пористостта спада от 36% до 16%. В таблица 3.4 са систематизирани изчислените дебелини на слоевете, стойностите на показателя на пречупване и свободния обем.

Таблица 3.4. Показател на пречупване (n), дебелина (d) в нм и свободен обем f_{air} в % за порести Nb_2O_5 слоеве, получени при използване на PE6200 като темплейт

време на загряване (мин)	Nb_2O_5		мезо Nb_2O_5 (5% PE6200)			мезо Nb_2O_5 (20% PE6200)		
	n	d (нм)	n	d (нм)	f_{air} (%)	n	d (нм)	f_{air} (%)
30	2.12	49	1.75	53	33	1.71	96	36
60	2.14	49	1.73	52	36	1.53	96	50
90	2.16	48	1.96	44	16	1.62	93	45

От огромен интерес са направените снимки на трансмисионна електронна микроскопия с цел да се изучи ефекта на темплейта върху морфологията и структурата на отложените слоеве. Направените снимки са показани на фигура 3.7. Вижда се, че ниската концентрация на използвания шаблон PE6200 формира неподредена по вид пористост в преобладаващо кръгли/овални форми. При по-високата стойност на концентрацията обаче настъпва значителна промяна във формата на образуваните пори - настъпва йерархично позициониране на порите. Върху повърхността на слоевете се формират редици от пори, имащи продълговата форма, съставени от пори много подобни на тези, образувани при ниската концентрация. Формиращите овални пори са еднотипни с размер около 5 нм. Продълговатите редици от пори на PE6200 са по-скоро хаотично разположени по повърхността на покритието. От направените изследвания за по-нататъчно изследване на сензорните свойства са избрани образците с най-голяма пористост - приготвени с 5% и 20% концентрация и загрявани за 60 минути на 320°C.



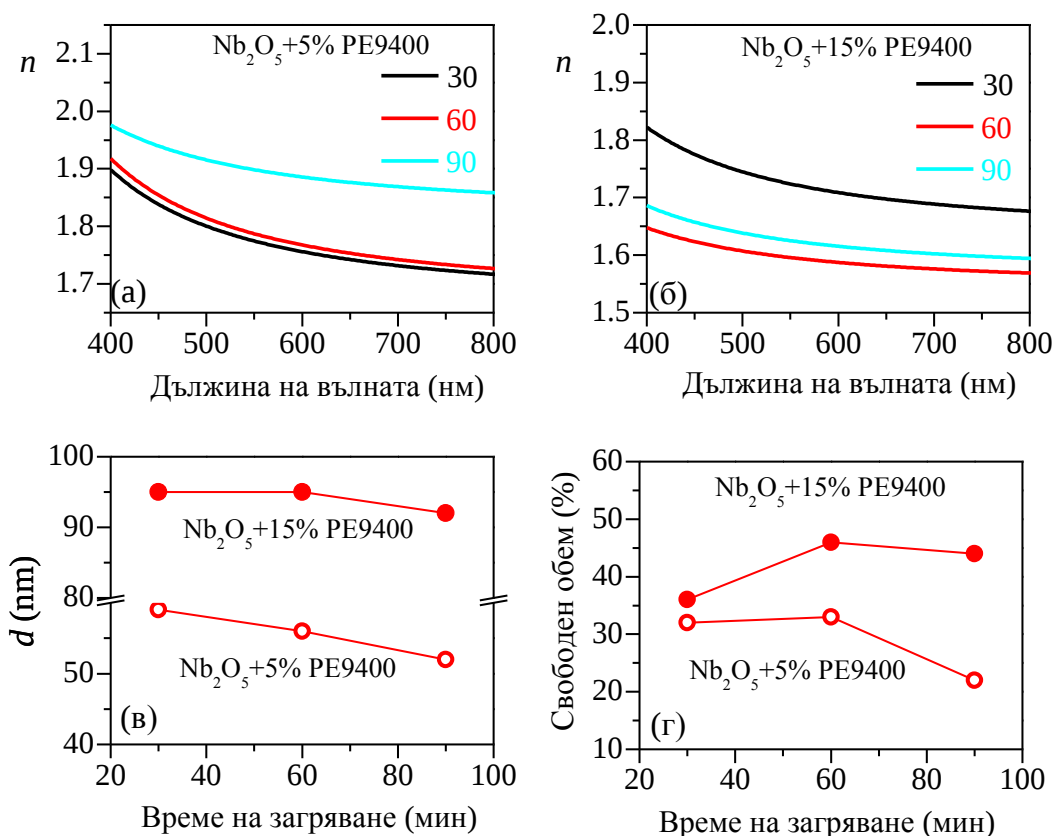
Фиг. 3.7. TEM и SAED (като вмъкната графика) изображения на порести слоеве от Nb_2O_5 , получени по метода на мекия шаблон при използване на воден разтвор на PE6200 с концентрация от 5% (а) и 20% (б)

3.2.4. Използване на Pluronic PE9400 като темплейт

Мезопорест ниобиев оксид като активна среда за детектиране на пари бе отложен и с използването на PE9400 като темплейт с концентрации от 5% и 15%, за които бе установено наличието на мицели. Дисперсията на показателя на пречупване на двата порести слоя е дадена на фигура 3.8, а конкретните данни са извадени в таблица 3.5. При тези слоеве, при 5%-ната концентрация, 30 минутно загряване води до понижаване на показателя на пречупване до 1.76 при дебелина на слоевете от 59 нм, след което започва покачването му с увеличаване на продължителността на загряване. При по-голямата концентрация, най-ниска стойност на n е определена при 60 минутното загряване – 1.59. Съответно максималната пористост е отчетена при 60 минутно загряване и за двата слоя – 33% за 5% концентрация и 46% за 15%-ната концентрация.

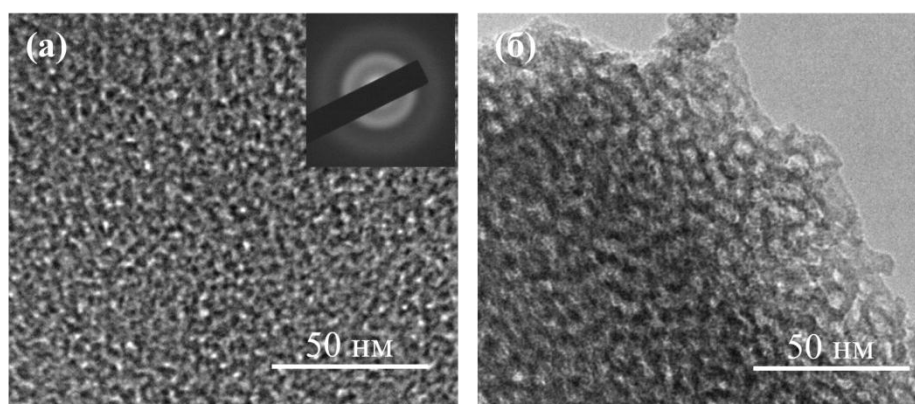
Таблица 3.5. Показател на пречупване (n), дебелина (d) в нм и свободен обем f_{air} в % за плътни и порести Nb_2O_5 слоеве, получени при използване на PE9400 като темплейт

време на загряване (мин)	Nb_2O_5		мезо Nb_2O_5 (5% PE9400)			мезо Nb_2O_5 (15% PE9400)		
	n	$d(\text{нм})$	n	$d(\text{нм})$	$f_{air} (\%)$	n	$d(\text{нм})$	$f_{air} (\%)$
30	2.12	53	1.76	59	32	1.71	95	36
60	2.14	52	1.77	56	33	1.59	95	46
90	2.16	52	1.89	52	22	1.62	92	44



Фиг. 3.8. Дисперсионни криви на показателя на пречупване на порести слоеве от Nb_2O_5 , получени по метода на мекия шаблон с използване на Pluronic PE9400 с концентрация от 5% (а) и 15% (б) като функция на продължителността на загреване, показана в минути с цифрите на графиките; Промяна на дебелината на тънките слоеве (в) и свободния им обем (г) с продължителността на загреване.

ТЕМ изображенията на двата слоя са показани на Фигура 3.9. Вижда се, че при условията на отлагане на слоевете и при този полимер не е постигната подреденост на порите. Увеличаването на полимерната концентрация



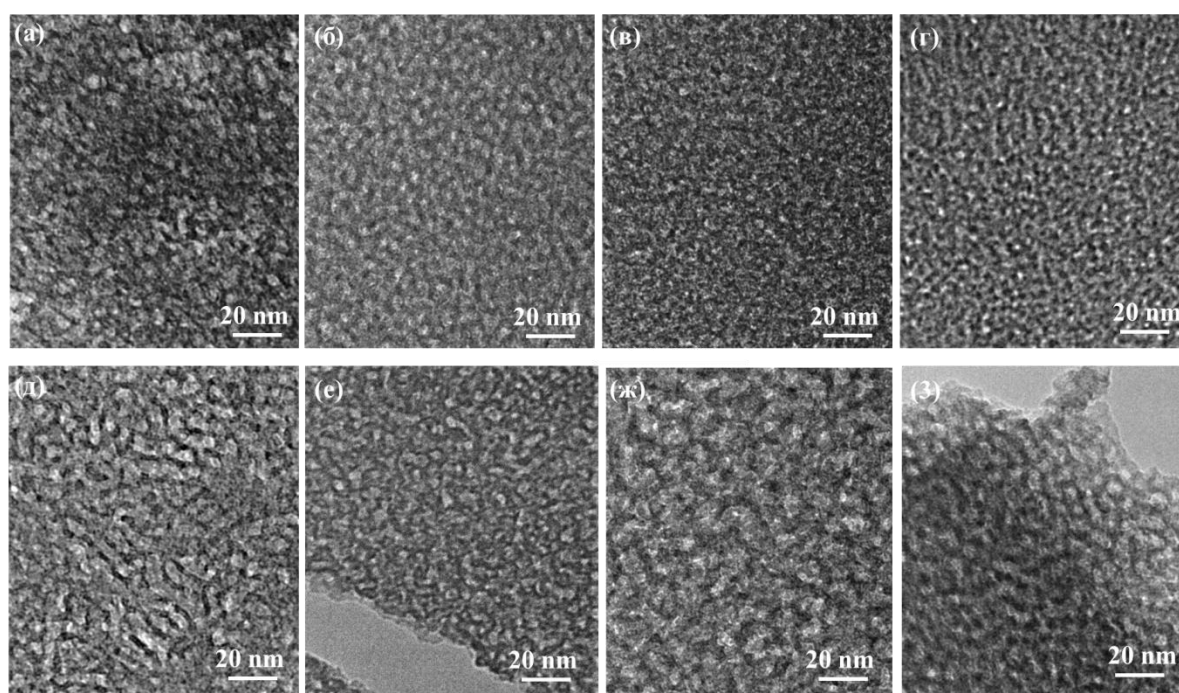
Фиг. 3.9. ТЕМ и SAED (като вмъкната графика) изображения на порести слоеве от Nb_2O_5 , получени по метода на мекия шаблон при използване на воден разтвор на PE9400 с концентрация от 5% (а) и 15% (б)

води до много по-ясно оформяне на пори с овална/кръгла форма по повърхността на средата. В същото време и размерът им нараства от 3-4 нм до 7-8 нм вследствие на по-високата полимерна концентрация.

3.3. Обобщение на получените резултати за оптичните параметри и свободния обем

Фигура 3.10 представя сравнението между TEM изображенията на порестите Nb₂O₅ слоеве, получени с четирите изследвани темплейта, използвани в две концентрации – 5% и 20% (15% за PE9400).

Сравнението показва различна морфология на слоевете, като разликата е по-силно изразена при по-голямата концентрация на темплейта. Като цяло размерът на порите нараства с концентрацията. Най-голямата разлика между слоевете, получени с ниска и висока концентрация на темплейта се наблюдава за PE6800, което потвърждава предположението ни за влиянието на темплейта в мицеларна форма върху генерирането на пористост. Припомняме, че при концентрация от 20% този полимер се намира в мицеларна форма, докато при 5% не са регистрирани такива образувания.



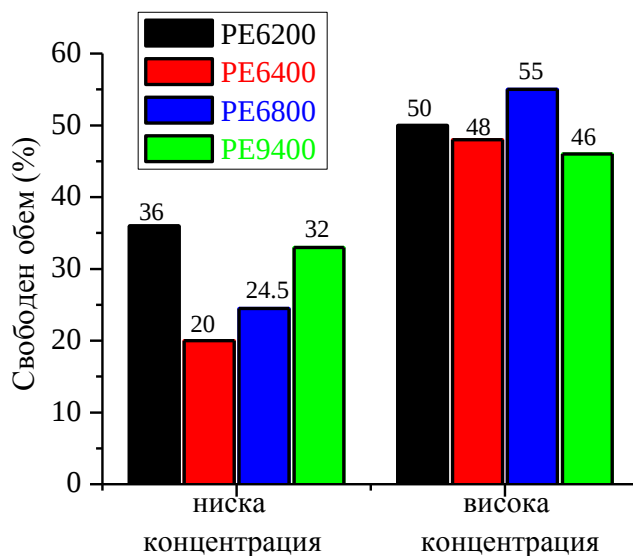
Фиг. 3.10. Сравнение между TEM изображения на порести слоеве от Nb₂O₅, получени по метода на мекия шаблон при използване на воден разтвор на PE6200 (а,д), PE6400 (б,е), PE6800 (в,ж), PE9400 (г,з), с концентрация от 5% (а-г), 20% (д-ж) и 15% (з)

Влиянието на мицеларната форма на темплейта се наблюдава и при слоевете, получени с PE6400 – при концентрация над ККМ се наблюдава леко нарастване на размера на порите. Близостта на използваната концентрация от 5% до ККМ на PE6400 (7.5%) обуславя вероятността за наличие на мицели, което отслабва положителното влияние на мицеларната форма при този темплейт.

Обобщената информация за показателя на пречупване, свободния обем и оптималното време на загряване за всички слоеве е изложена в таблица 3.6. и част от нея е представена графично на фигура 3.11.

Таблица 3.6. Обобщение на показателите на пречупване (n), свободен обем f_{air} (%) и оптималното време на загряване t_{opt} (мин) за изучаваните порести Nb₂O₅ слоеве

	5%				20%			15%
	PE6200	PE6400	PE6800	PE9400	PE6200	PE6400	PE6800	PE9400
n	1.73	1.87	1.85	1.77	1.53	1.54	1.47	1.59
f_{air} (%)	36	20	24.5	32	50	48	55	46
t_{opt} (мин)	60	30	30	60	60	60	120	60



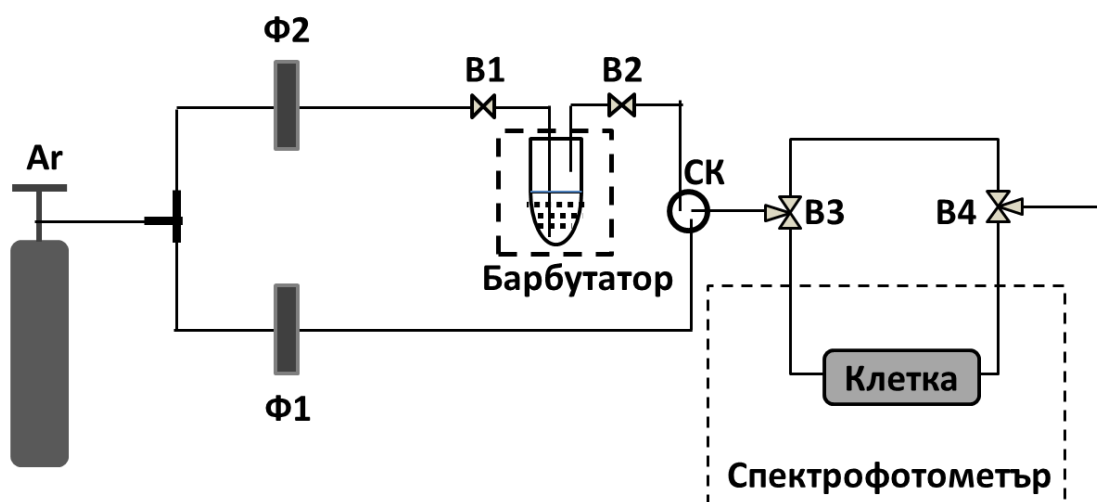
Фиг. 3.11. Обобщение на стойностите на свободния обем в изследваните слоеве

Интересно е да се отбележи, че при ниската концентрация на темплейта (5%), свободните обеми на двата порести образци, получени с полимерите, които се намират в мицеларна форма (PE6200 и PE9400) са значително по-големи от тези в слоевете, получени с темплейти в немицеларна форма. Освен това, най-голямата разлика в показателите на пречупване при увеличаване на концентрацията на темплейта се получава при използване на PE6800, което потвърждава извода, направен от ТЕМ

изследването. Най-голяма пористост (55% свободен обем) е изчислена при слоевете отложени с 20% мицеларен разтвор на PE6800.

3.4. Изследване на сензорните свойства на тънките слоеве от Nb_2O_5

Сензорните свойства на така приготвените слоеве са изследвани чрез излагането им на пари на летливи органични съединения (ЛОС) и измерване на спектрите им на отражение преди и след излагането им за 5 мин. Експерименталната постановка е показана на фигура 3.12.

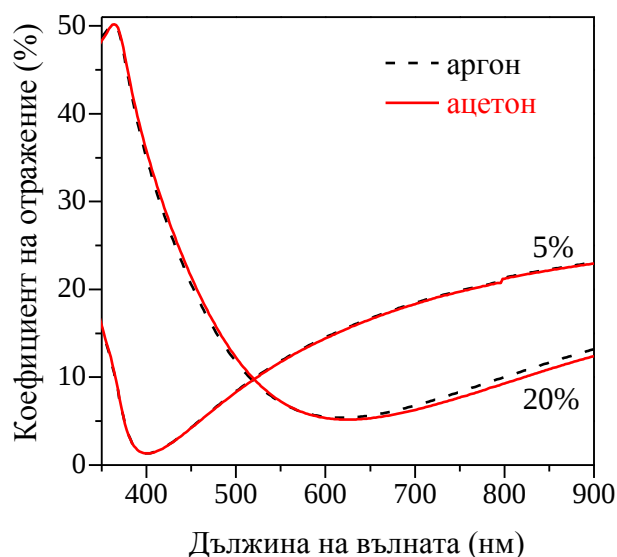


Фиг. 3.12. Барбутаторна система за генериране на пари на летливи органични съединения (ЛОС) от течност: Ф1 и Ф2 – измерители на потока (флоуметри), V1 и V2 – двупосочни вентили, V3 и V4 – трипосочни вентили, СК-смесителна камера

Показаната система позволява да бъдат измервани спектрите на отражение на слоевете без да бъде променяно местоположението на образеца, като по този начин се гарантира измерване в една и съща област на образеца по време на излагането му на пари на различни летливи съединения. Образецът се поставя в кварцова клетка, която се намира в спектрофотометъра и в която средата циклично се променя от аргон на пари на аналит. Двата спектъра на покритията, преди и след излагането им на пари, се коригират използвайки спектъра на отражение на слоевете във въздушна атмосфера (без наличие на клетка). Така описаната методика се използва за определяне на абсорбираното количество пари и промяната на показателя на пречупване поради кондензирането на парите в порите.

На фигура 3.13 е показан типичен пример за промяната на спектрите на отражение на изследваните образци преди и след излагане на пари на ацетон. Ацетонът е избран като пробна молекула във всичките сензорни експерименти. Конкретният пример на Фиг. 3.13 е за порести слоеве от Nb_2O_5 , получени при използване на PE6200 като темплейт.

При сравняването на двете двойки спектри се вижда ясно отместването на минимума на тези с 20% темплейт към по-големите дължини на вълните, характерна черта за тънкослойни покрития с по-голяма дебелина. Припомняме, че при въвеждане в оксидната матрица на по-голямо количество полимер се наблюдава “раздуване”, т.е. дебелината на слоевете нараства. Когато порестият слой се изложи на парите на ацетон, те кондензират в порите му, променят ефективния му показател на пречупване и като следствие се измерва различен спектър на отражение.



Фиг. 3.13. Спектри на отражение на порести слоеве от Nb_2O_5 , получени с 5% и 20 % PE6200 като темплейт преди и след излагане на пари на ацетон

Трябва да отбележим, обаче, че използването на величината ΔR_{Ac} (т.е. разликата в коефициента на отражение преди и след излагане на парите на ацетон) за сравнение на сензорните свойства на различните слоеве не е подходящо, защото ΔR_{Ac} освен от показателя на пречупване зависи и от дебелината на слоя. Това означава, че два слоя с различни Δn_{Ac} могат да имат едно и също ΔR_{Ac} , защото дебелините им са различни. Поради тази причина беше решено слоевете да се сравняват чрез параметъра Δn_{Ac} , т.е. промяната на показателя на пречупване, вследствие на абсорбцията на ацетон.

Изчислението на изменението на показателя на пречупване, дължащо се на абсорбцията на ацетон, се основава на промяната в спектъра на отражение на слоя преди и след излагането му на пари на анализа. Самото отражение зависи от стойностите на n , k и d . Приемайки, че k и d не се променят при абсорбцията на ацетон, изменението ΔR_{Ac} на коефициента на отражение се описва чрез:

$$\Delta R_{Ac} = \frac{\partial R_{Ac}}{\partial n} \Delta n_{Ac}, \quad (3.1)$$

където първия множител е частна производна на R_{Ac} спрямо n , а вторият е абсолютната промяна на n . За пресмятане на производната е използвана формулата:

$$\frac{\partial R_{Ac}}{\partial n} = \frac{|R_1 - R_2|}{2\delta}, \quad (3.2)$$

където R_1 и R_2 са стойностите на спектъра на отражение за две различни близки стойности на показателя на пречупване $n_a + \delta$ и $n_a - \delta$, където δ е малко отклонение от стойността n_a (стойността на показателя на пречупване на средата след излагането ѝ на ацетонови пари и тяхното кондензиране).

Освен по гореописаната изчислителна методика, за определяне на Δn_{Ac} беше използван също и методът на изо-линииите. При него, за множество двойки (n, d) се изчислява ΔR_{Ac} , при фиксирана дължина на вълната. Изчисленията се правят като се задават различни стойности на Δn_{Ac} и варирането продължава, докато изолинията с измерената стойност на ΔR_{Ac} премине през точката с координати (n, d) , където n и d са показателят на пречупване и дебелината на слоя.

Таблица 3.7. Обобщение на свободен обем f_{air} (%), промяна на показателя на пречупване вследствие на абсорбция на ацетонови пари Δn_{Ac} и количество абсорбиран ацетон за изучаваните порести Nb_2O_5 слоеве

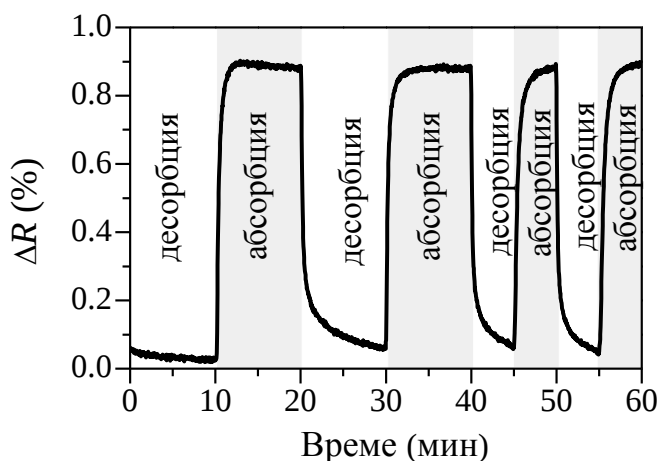
	5%				20%			15%
	PE6200	PE6400	PE6800	PE9400	PE6200	PE6400	PE6800	PE9400
f_{air} (%)	36	20	24.5	33	50	48	55	46
Δn_{Ac}	0.003	0.009	0.0015	0.003	0.048	0.013	0.028	0.029
f_{ac} (%)	0.8	2.5	0.4	0.8	11.6	3.1	6.7	7

Изчислените стойности на Δn_{Ac} за всички изучавани слоеве са представени в таблица 3.7. Най-голяма промяна в показателя на пречупване, вследствие на абсорбцията на ацетонови пари е определена за слоевете, получени с 20% PE6200 като темплейт.

Следващата стъпка от изследването беше да се определи какво е количеството на абсорбирания ацетон. Обемната фракция на абсорбирания ацетон е изчислена отново с помощта на теорията на ефективната среда, но този път изчисленията са правени на база на три налични фази в обема на средата – ниобиев оксид, въздух и ацетон. Стойностите на f_{Ac} са дадени в таблица 3.7. Вижда се, че с увеличаване на концентрацията на полимера се увеличава съществено количеството на абсорбираното количество ацетон, което е най-голямо при темплейта PE6200. Въпреки, че при тези слоеве свободният обем е съизмерим с този

на слоевете, получени с PE6800, абсорбираното количество ацетон е почти 2 пъти по-голямо. Можем да предположим, че подредбата на порите в редици от пори, имащи продълговата форма е причина за този резултат. Друга възможна причина е част от порите на слоевете, получени с PE6800 да са от затворен тип. При това положение парите на ацетона няма да могат да ги достигнат и да кондензират в тях.

За да проверим възпроизводимостта на сензорния отклик, всички слоеве бяха изследвани чрез циклично излагане на пари на ацетон. Типичен пример е даден на фигура 3.14 за тънкия слой, получен с PE6200 (20%). Вижда се, че процесите на абсорбция и десорбция са бързи и обратими. В рамките на 22 секунди се достига промяна от 50%, докато 80% от промяната в отражението се достига за 38 секунди. Огромно преимущество на този тип сензори е липсата на загряване на образца за десорбиране на усвоения аналит.



Фиг. 3.14. Цикли на абсорбция и десорбция на ацетонови пари за порест тънък слой от Nb_2O_5 , получен с помощта на 20% PE6200 като темплейт

Една от основните цели на настоящето изследване е да бъдат изследвани тънкослойните покрития от ниобиев оксид за оптична детекция на наличието на пари на летливи органични съединения. Поради тази причина промяната в спектъра на отражение/пропускане е параметъра, който трябва да се доведе до осезателна промяна, което би довело до практическо приложение. Затова вграждането на порестите слоеве в четвърт-вълнови стекове (т.нар стекове на Браг) е елегантен начин да се увеличи многократно въздействието на пари на ЛОС върху оптичния отклик на порестата структура. За стековете на Браг бяха избрани двата вида порести слоеве, получени с PE6800 и PE6200. Първият е с най-голяма пористост от всички изучавани слоеве. Освен това притежава и най-ниския показател на пречупване. Това означава, че комбинирайки го с плътния Nb_2O_5 , този слой ще осигури най-висок оптичен контраст (разлика

в показателите на пречупване на двата типа редуващи се слоеве в стековете на Браг). Това пък от своя страна, ще позволи да се постигне по-високо отражение, а от там и по-висока чувствителност. Вторият слой, този с PE6200, беше избран, защото той абсорбира най-голямо количество ацетон.

ГЛАВА 4. СТЕКОВЕ НА БРАГ, ИЗГРАДЕНИ ОТ ПЛЪТНИ И ПОРЕСТИ СЛОЕВЕ ОТ Nb₂O₅ КАТО ОПТИЧНИ СЕНЗОРИ ЗА ЛЕТЛИВИ ОРГАНИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ

В тази глава се разглеждат стекове на Браг, изградени от Nb₂O₅, като оптичната модулация на показателя на пречупване е постигната чрез въвеждане на пористост в единия изграждащ блок на стека. Показано е успешното прилагане на порестите стекове на Браг като оптични сензори за детектиране на пари на ацетон.

4.1. Същност на стековете и принцип на детекция

Оптичният отклик на единичен слой при поява на външни стимули има своите ограничения. Промяната в спектъра на отражение зависи от промяната на оптичната дебелина на слоя ($n.d$):

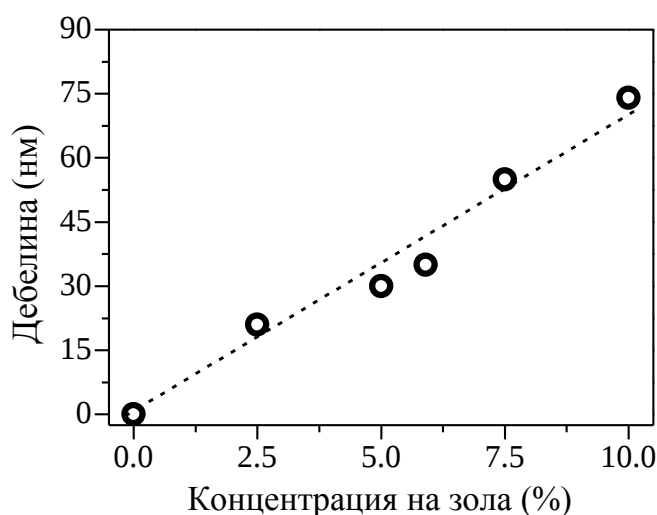
$$\Delta(n.d) = n.\Delta d + d.\Delta n, \quad (1)$$

където n и d са показателя на пречупване и дебелината на слоя, съответно. Измерванията показват, че слоевете от ниобиев оксид не променят дебелината си при излагането им на пари на органични разтворители (т.е $\Delta d=0$), а променят своя показател на пречупване поради кондензирането на парите в порите като по този начин се замества въздух с течен разтворител. Това води до сравнително малка промяна в оптичната дебелина, което пък води до сравнително малка промяна в спектъра на отражение на средата. Поради тази причина тънките слоеве от ниобиев оксид са използвани като съставна единица за отлагането на стек на Браг. Стекът на Браг представлява структура от редуващи се слоеве с четвърт-вълнова оптична дебелина от два материала с различен показател на пречупване. Поради четвърт-вълновата им дебелина, всички многократно отразени вълни от границите на слоевете в стека са във фаза, интерферират конструктивно и стекът на Браг създава ивица на високо отражение. Спектралната позиция на тази ивица зависи силно от показателите на пречупване и дебелините на слоевете в стека. Когато някой от тях (или всички) се променят, ивицата на високо отражение се

отмества, което позволява чрез измерване на отражението в подходящо подбрана дължина на вълната да се детектира това изменение.

4.2.Проектиране на стека

От всички изследвани мезопорести слоеве в предишната глава са избрани тези, приготвени с темплейти PE6800 и PE6200 в мицеларна форма и 20% концентрация. Тъй като избраните порести среди показват най-ниска стойност на показателя на пречупване във видимата област те са и най-подходящи за среда с нисък показател на пречупване в състава на стека на Браг. Желателно е ивицата на високо отражение да бъде във видимия спектрален диапазон, за да може сензорът да работи и в режим на непосредствено детектиране на цвета с невъоръжено око. В дисертацията порестият слой е избран като базов и неговата дебелина е фиксирана на 65 нм, защото варирането на дебелината му е по-трудно в сравнение със случая на плътен слой. Промяната в дебелината на слоевете става най-ефективно чрез промяна на концентрацията на ниобиевия прекурсор в зола. По-голямата концентрация на ниобиевия хлорид води до отлагането на слоеве с по-голяма дебелина и обратно. Като се вземат предвид вече изчислените стойности на показателя на пречупване на порестия слой, при дебелина от 65 нм, ивицата на високо отражение ще се намира при 400 нм. Имайки предвид вече определения показател на пречупване на плътния слой, е изчислено, че неговата дебелина трябва да бъде 42 нм, за да бъде оптичната му дебелина ($4n_H d_H$) равна на 400 нм.



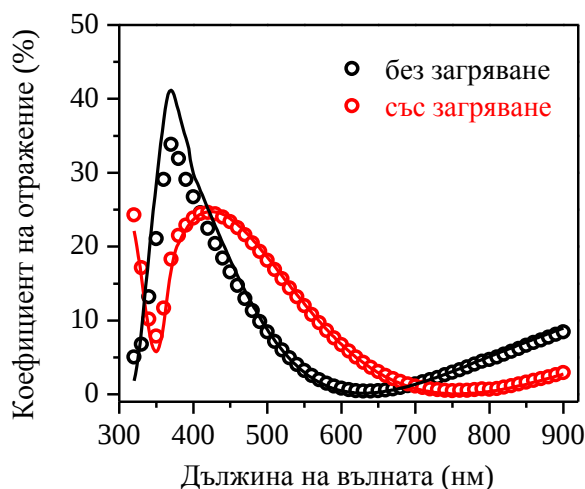
Фиг. 4.1. Зависимост на дебелината на плътни Nb_2O_5 слоеве от концентрацията на ниобиевия зол, използван за отлагането им.

Поради факта, че показателят на пречупване на плътната ниобиева среда не зависи от количеството на прекурсора, центърът на ивицата за

високо отражение може да бъде постигнат с промяна само на дебелината му. Няколко зола с концентрация на прекурсора между 2.5% и 10% бяха използвани за отлагане на плътни тънки покрития и резултатите от концентрационната зависимост са показани на фигура 4.1. От нея лесно може да се определи необходимата концентрация на ниобиевия зол за получаване на плътен слой с дебелина от 42 нм.

4.3. Изследване на взаимното проникване на слоевете

След определяне на дебелините на слоевете, бе изследвана технологията на отлагане на стека. При отлагането на слоевете един върху друг, съществува вероятност за размиване на границата между съседните слоеве, поради взаимното им проникване. За целта бяха отложени две двуслойни структури, едната с междинно загряване, другата без. Като слой граничещ с подложката е използван плътен ниобиев слой, а като горен бе отложен порест. Първият стек бе направен чрез непосредствено отлагане на двата слоя един върху друг, след което е загрят до 320°C, докато вторият бе загряван до 320°C след отлагането на всеки слой, при което плътният ниобиев оксид, отложен като първи, бе загрят два пъти. Спектрите на отражение на двете структури са показани на фигура 4.2.



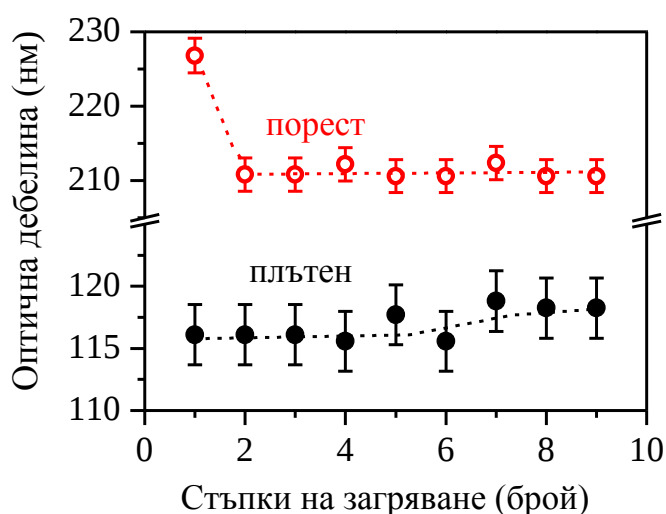
Фиг. 4.2. Измерени (точки) и изчислени (линии) стойности на коефициента на отражение на двуслойни стекове, изградени от плътен и порест Nb₂O₅ слой, отложени един върху друг, получени без и с междинно загряване

Спектърът на структурата без междинно загряване показва пик характерен за еднослойна структура, докато при другата структура пикът е отместен в посока към желаната дължина на вълната. Това изследване ясно показва нуждата да се третира температурно всеки слой, за да се запазят границите между отделните слоеве.

4.4. Влияние на многократното загряване върху оптичната дебелина на единичните слоеве

След установяване на метода на създаване на стека със загряване след всеки слой, от изключителна важност е да се определи температурното влияние върху всеки един слой от стека. Всеки слой ще претърпи различен брой загрявания, затова е важно да бъде определено влиянието на броя им върху оптичните параметри. За целта двете среди с различен показател на пречупване са последователно загряти 9 пъти, като след всяко загряване са определени дебелината и показателя на пречупване. Резултатите за оптичната дебелина като функция на броя стъпки на загряване са дадени на фигура 4.3.

Оптичната дебелина на плътния слой остава постоянна и не зависи от броя загрявания, изследвани в настоящата работа. Оптичната дебелина на порестия образец, обаче, търпи промяна с броя загрявания. Изследванията показват, че първото загряване води до незавършено уплътняване на слоевете, след което се наблюдава стабилизиране на параметрите.



Фиг. 4.3. Промяна на оптичната дебелина (произведението от показателя на пречупване и дебелината) на плътен и порест слой като функция на броя стъпки на загряване.

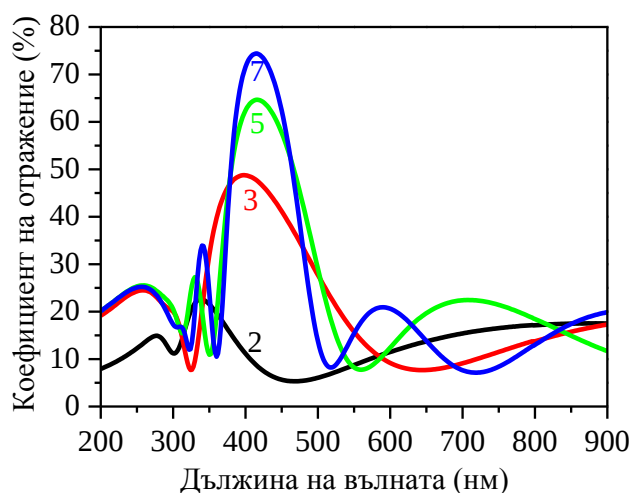
Резултатът може да бъде обяснен с непълното декомпозиране на полимера. В последващите загрявания параметърът се установява и променя в рамките на грешката от изчислението. Тъй като структурата ще започва и завършва с плътен ниобиев слой тя ще бъде загрята поне два пъти, с което ще се стабилизират параметрите на порестата среда.

4.5. Стекове на Браг: оптично характеризиране и сензорни свойства

Както беше споменато в глава 3, двата порести слоя, получени с помощта на темплейтите PE6800 и PE6200 бяха избрани за вграждането им в стекове на Браг. При първия беше получен най-голям свободен обем, а при втория - най-голямо количество абсорбиран ацетон.

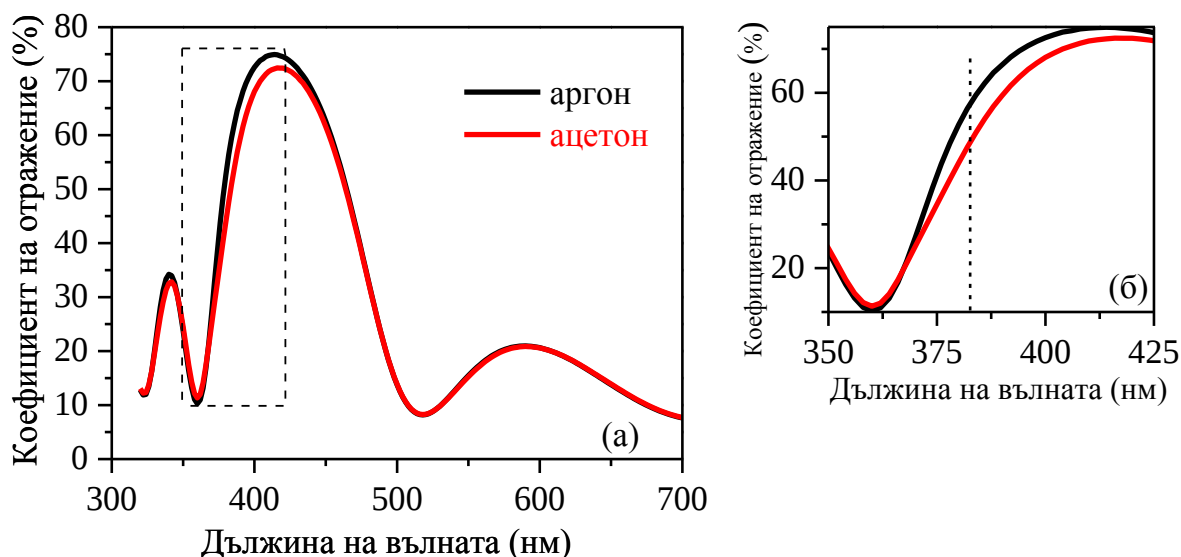
4.5.1. Детектиране в режим на отражение

Спектрите на отражение на отложените стекове, изградени от 2, 3, 5, и 7 слоя, нанесени върху стъклена подложка са показани на фигура 4.4. Порестите среди в тези стекове са получени чрез използване на PE6800 като органичен темплейт. Вижда се, че с нарастване на броя на слоевете се създава ивица на отражение, чийто интензитет нараства. Центърът на ивиците за 5- и 7- слойните стекове се намират на дължина на вълната от 416 нм и имат максимални интензитети от съответно 64,7% и 74,4%.



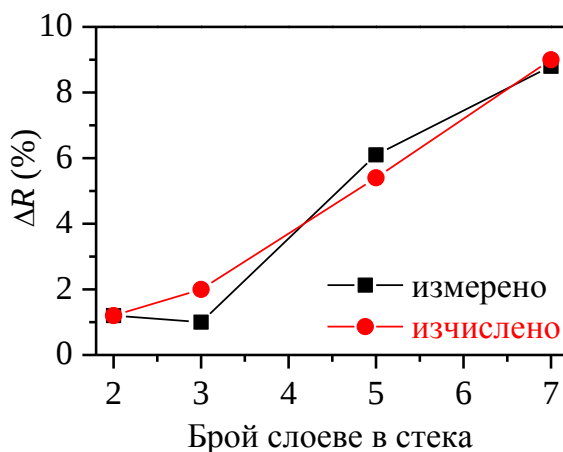
Фиг. 4.4. Спектри на отражение на стекове на Браг, изградени от 2, 3, 5 и 7 редуващи се слоя от плътен и порест Nb_2O_5 . Всеки стек започва с плътен слой.

Както при единичните слоеве, така и при стековете на Браг за характеризиране на сензорните им свойства беше използвана аналогична методика. На фигура 4.5 е показан спектър на отражение на стек на Браг в аргонова и ацетонова среда. Сензорните свойства на цялата структура се дължат единствено на сензорните свойства на средата с нисък показател на пречупване - мезопорестите тънки слоеве. Промяната в спектъра на отражение в следствие на наличието на пари на ЛОС се отчита за дължината на вълната, при която е максимална. За конкретния пример от фиг. 4.5 дължината на вълната, при която се получава максимална стойност от 8.8% е 382 нм.



Фиг. 4.5. Спектри на коефициента на отражение на 7-слоен стек, изграден от плътен и порест (PE6800) Nb_2O_5 слой, измерени в среда на аргон и ацетон (а) и увеличена избрана област от зависимостта, където разликата е най-голяма (б)

Фигура 4.6 представя зависимостта на измерената максимална разлика $\Delta R (= \text{abs}(R_{Ar} - R_{Ac}))$ в спектъра на отражение преди и след излагане на пари на ацетон като функция на броя на слоевете в стека. Вижда се, че с увеличаване на броя на слоевете в стека ΔR нараства значително: от 1% за 3-слоен стек до 8.8% за 7-слоен.



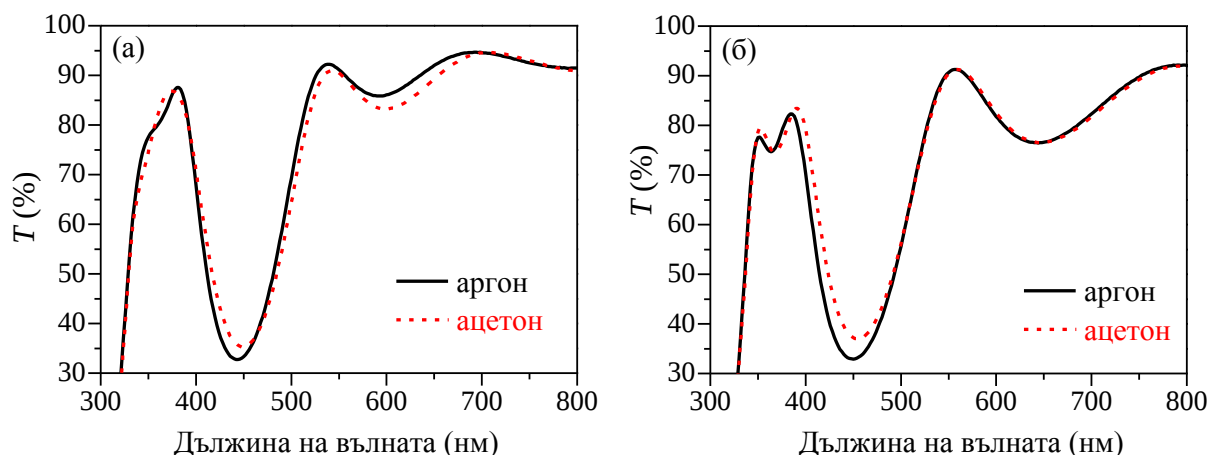
Фиг. 4.6. Измерена и изчислена разлика ΔR в спектъра на отражение преди и след излагане на пари на ацетон като функция на броя на слоевете в стека.

Въпреки факта, че 3-, 5- и 7- слойните стекове завършват с плътен слой от ниобиев оксид те реагират, което показва, че микропористостта на плътните покрития е достатъчна, за да се осигури пропускане на парите до по-долните слоеве.

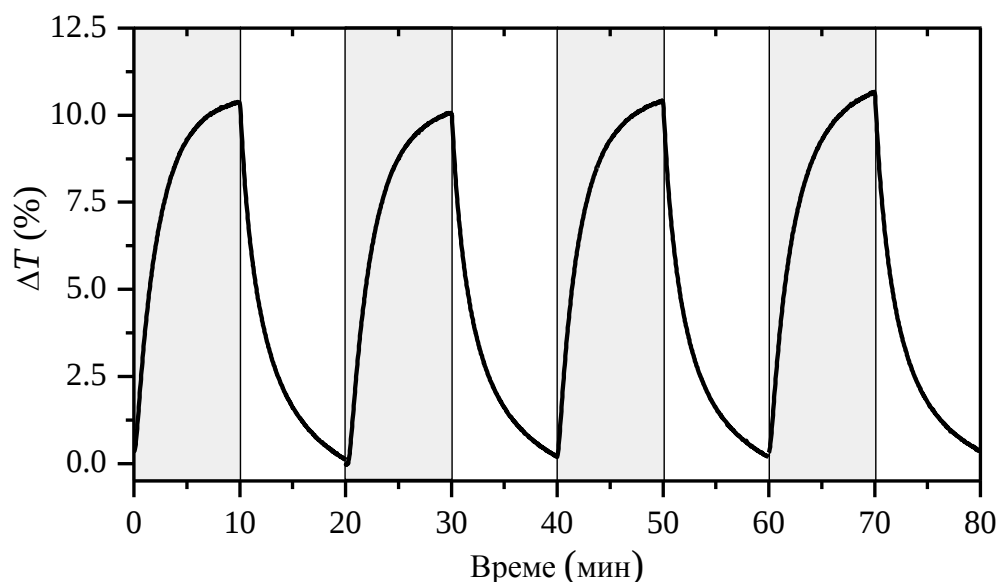
За да се провери дали предположението, че парите достигат всички слоеве в разглежданите стекове на Браг е вярно, измерените стойности на ΔR бяха сравнени с изчислените и резултатите са показани на фиг. 4.6. Вижда се много доброто съвпадение между измерените и изчислени стойности на ΔR , което означава, че всички порести слоеве в стека имат принос в измерените стойности на ΔR , т.е парите преминават през всички слоеве и достигат до подложката. Използването на стекове на Браг води до съществено повишаване на чувствителността при детектиране на пари на изследваното вещество. При детектиране на пари на ацетон, за 7-слоен стек се наблюдава почти 9 пъти увеличаване на измервания сигнал в сравнение с единичен слой.

4.5.2. Детектиране в режим на пропускане

Изследванията в дисертацията продължиха с отлагане на стек на Браг, в който порестия слой е получен чрез използване на PE6200 като темплейт. Вместо измерване на промяната на коефициента на отражение при излагане на пари на ацетон, е решено да се работи с коефициента на пропускане, T . Фигура 4.7 представя спектрите на пропускане на два 7-слойни стека на Браг, изградени от редуващи се плътни и порести слоеве от Nb_2O_5 , преди и след излагане на пари на ацетон. При единия стек порестите слоеве са получени с темплейт PE6800, а при другия с темплейт PE6200. И при двата стека се наблюдава стесняване на ивицата на ниско пропускане, което се дължи на намаляване на оптичния контраст. За стека, получен с PE6800, най-голямата промяна в ΔT , се получава при дължина на вълната от 416 нм и има стойност 6.3%. За стека, получен с PE6200, тази промяна е 10.9% и е измерена при 410 нм. По-голямата чувствителност на стека, получен при използване на PE6200 като темплейт се дължи на по-голямото количество абсорбиран ацетон в порестия слой и по-голямата промяна на ефективния му показател на пречупване, което беше показано в глава 3. С цел изследване на възпроизводимостта на сензорния отклик, стекът на Браг, състоящ се от 7 редуващи се слоя от плътен Nb_2O_5 и мезопорест, получен с PE6200 (20%) като темплейт, беше изследван чрез циклично излагане на пари на ацетон. Типичен пример е даден на фигура 4.8. Що се отнася до бързината на сензора, при стека на Браг се наблюдава забавяне в сравнение с единичен слой - 50% от максималната стойност на сигнала се достига в рамките на 88 секунди, а за 213 сек се достига 80% от максималната промяна. Трябва да се има предвид обаче, че при използване на стек на Браг чувствителността се увеличава повече от 12 пъти – откликът на сензора се увеличава от 0.9% на 10.9%.



Фиг. 4.7. Измерени спектри на отражение в среди на аргон и ацетон на 7-слойни стекове на Браг, изградени от плътен и порест Nb_2O_5 слой, получен чрез използване на PE6800 (а) и PE6200 (б) като темплейти.



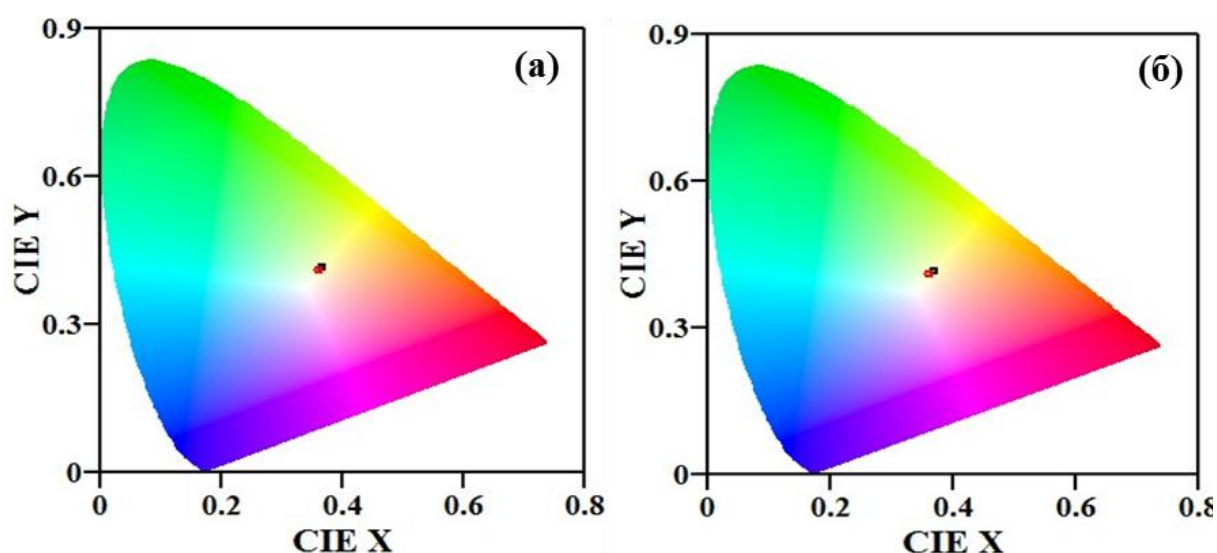
Фиг. 4.8. Цикли на абсорбция (сива област) и десорбция (светла област) на ацетонови пари за 7-слоен стек на Браг, изграден от редуващи се плътни слоеве от Nb_2O_5 и мезопорести такива, получени с помощта на 20% PE6200 като темплейт

За да се провери възможността за “цветно” детектиране на парите на ацетон, използвайки стек на Браг, са изчислени цветните координати на двата изследвани стека (CIE X и CIE Y) преди и след излагането им на пари на ацетон, като са използвани измерените спектри на пропускане [32] и данните са представени в таблица 4.1 и на фигура 4.9. От таблица 4.1 се вижда, че промяната на цветните координати на стека на Браг, получен с PE6200 като темплейт е два пъти по-голяма, в сравнение с тази, получена за стека с PE6800.

Таблица 4.1. Изчислени цветни координати CIE X и CIE Y и тяхната промяна ΔX и ΔY при излагане на стекове на Браг на пари на ацетон

	аргон		ацетон		ΔX	ΔY
	CIE X	CIE Y	CIE X	CIE Y		
стек с PE6200	0.367	0.416	0.362	0.405	0.005	0.012
стек с PE6800	0.366	0.418	0.363	0.412	0.003	0.006

На фигура 4.9 са представени цветните координати на двата стека, като двете точки в цветното пространство съответстват на цвета на стека преди и след излагане на пари на ацетон. Вижда се, че разликата в цветното пространство между двете точки е малка. Това означава, че промяната в цвета не е достатъчна, за да се детектира с просто око, но би могло да бъде детектирана с подходящ софтуер за обработка на изображения, съвместим например с приложенията на съвременните телефони.



Фиг. 4.9. Цветни координати за 7-слойни стекове на Браг, изградени от редуващи се плътни слоеве от Nb_2O_5 и мезопорести такива, получени с помощта на 20% PE6800 (а) и 20% PE6200 (б) като темплейти, преди (черна точка) и след (червена точка) излагане на пари на ацетон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резултатите от проведените в настоящия дисертационен труд изследвания показват, че чрез използване на зол-гел метода и подходящо избрани мицеларни разтвори на блокови съполимери от серията Pluronic като темплейт могат да се получат мезопорести тънки слоеве с голям свободен обем (от 48% до 55%) и ниски показатели на пречупване (от 1.59 до 1.47). По такъв начин се осигурява достатъчен оптичен контраст между порестата среда и плътната с показател на пречупване 2.16 при използването им като градивни блокове на стекове на Браг.

Първоначалната хипотеза за предимство при използването на темплейта в мицеларна форма се потвърждава от резултатите за слоевете, отложени с 5% концентрация на темплейт. Вижда се, че свободният обем при слоевете, структурирани с мицеларен разтвор е 50% по-голям в сравнение с този при слоевете, получени с темплейт, който не е в мицеларна форма.

Интересно е да се отбележи, че няма пряка корелация между генерирания свободен обем в слоя и количеството на абсорбиран анализ, пари на ацетон в разглеждания случай. Това означава, че различните темплейти генерират освен различна по форма пористост, потвърдена чрез ТЕМ изследванията, но и различна по тип пористост. Имайки предвид различното количество абсорбиран ацетон за слоевете с почти еднакви свободни обеми, може да се заключи, че при използване на PE6800, например, част от генерираната пористост е от затворен тип. Най-голямо количество абсорбиран ацетон се получава с темплейта PE6200, който има най-ниска точка на помътняване и единствен образува пори, подредени в редици от няколко пори, без да се наблюдава далечен порядък.

Слоевите, които притежават най-голям свободен обем и показват най-голямо количество абсорбиран ацетон са използвани за вграждане в стекове на Браг, изградени само от Nb_2O_5 . Чрез сравняване на измерените и изчислени стойности на отклика на стекове на Браг, състоящи се от 3, 5 и 7 слоя е потвърдено, че парите на ацетона преминават през всички слоеве на стека. Показано е успешното приложение на стековете за детектиране на пари на ацетон, както в режим на отражение, така и в режим на пропускане, като последният е за предпочитане от технологична гледна точка. Показана е и евентуалната възможност за “цветно” детектиране на парите, при което се следи промяната на цвета на сензора.

ОСНОВНИ ПРИНОСИ

- Разработен е нов метод за определяне на критичната концентрация на мицелообразуване (ККМ), чрез измерване на спектралното отместване на абсорбционния пик на хидрофобното багрило вместо на интензитета му. Това позволява да се определи ККМ при температури (например стайна), при които интензитета на абсорбционния пик е нисък и класическият метод не може да се приложи.
- Демонстрирана е възможността за отлагане на тънки слоеве от Nb_2O_5 с различни показатели на пречупване – висок (над 2.1), среден (1.7-1.9) и нисък (около 1.5) и пренебрежимо малки загуби от поглъщане и разсейване.
- За първи път е изработен стек на Браг, изграден само от един тип материал, Nb_2O_5 в разглеждания случай, като оптичният контраст е осигурен чрез въвеждане на мезопористост в четните слоеве на стека.
- Показано е успешното прилагане на стековете на Браг, изградени само от Nb_2O_5 за оптично детектиране на пари на летливи органични съединения, като е получено повече от 10 пъти увеличение на чувствителността, в сравнение с единичен слой.

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ, ВКЛЮЧЕНИ В ДИСЕРТАЦИЯТА

R. Georgiev, D. Christova, L. Todorova, B. Georgieva, M. Vasileva, T. Babeva, *“Generating porosity in metal oxides thin films through introduction of polymer micelles”*, Optical and Quantum Electronics, 50:156, (2018).

R. Georgiev, D. Christova, L. Todorova, B. Georgieva, M. Vasileva, Ch. Novakov and T. Babeva, *“Triblock copolymer micelles as templates for preparation of mesoporous niobia thin films”*, Journal of Physics: Conf. Series, 992, 012037, (2018).

R. Georgiev, D. Christova, B. Georgieva and T. Babeva, *“Organic framework engineering in mesoporous Nb₂O₅ thin films used as an active medium for organic vapors sensing”*, Proc. of SPIE, Vol. 10691, ID 1069128-6, (2018).

БИБЛИОГРАФИЯ

- [1] Zongtao Zhang, Sheng Dai, Xudong Fan, Douglas A. Blom, Stephen J. Pennycook, Yen Wei, J. Phys. Chem. B 2001, 105, 29, 6755-6758 Publication Date: July 3, 2001
- [2] X. Xu, B. Z. Tian, J. L. Kong, S. Zhang, B. H. Liu and D. Y. Zhao, Adv. Mater., 2003, 15, 1932
- [3] I. Povey, et al, Appl. Phys. Lett., 2006, 89 (10) 104103-1
- [4] Angelomé P.C., Fuertes M.C. (2016) Metal Nanoparticle–Mesoporous Oxide Nanocomposite Thin Films. In: Klein L., Aparicio M., Jitianu A. (eds) Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Springer, Cham
- [5] Schulz U, Terry SG, Levi CG.. Mater. Sci. Eng. A. (2003), 360, 319–329.
- [6] Lowndes DH, Geohegan DB, Puretzky AA, Rouleau CM. Science, (1996), 273, 898–903
- [7] Barranco A, Borrás A, Elisei ARG, Palmero A. Progress Mater. Sci. (2016), 76, 59–153.
- [8] Angus Macleod H. Oxford: Woodhead Publishing Series; 2013. p. 3-25.
- [9] P. Pramanik, S. Bhattacharya, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 3869
- [10] Y.M. Gao, P. Wu, J. Baglio, K. Dwight, A. Wold, Mater, (1989), 24, 1215
- [11] A.J. Verkey, A.F. Fort, Solar Energy Mater. Solar Cells 29 (1993) 53.
- [12] Livage J, Sanchez C, Henry M, Doeuff S., (1989), 32–33, 633–638.
- [13] L.L. Hench and J. K. West, Chem. Rev. (1990), 90, 33-72 93
- [14] S.M. Attia, J. Wang, G. Wu, J. Shen and J. Ma, J. Mater. Sci. technology, 18, (2002), 211-218
- [15] C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, G.C. Frye and C.S. Ashley, Journal of Non-Crystalline Solids 147&148 (1992) 424-436
- [16] Z. F. Li and E. Ruckenstein, Langmuir, (2002), 18, 6956.
- [17] Y. Takahara, J. N. Kondo, T. Takata, D. Lu and K. Domen, Chem. Mater., (2001), 13, 1194.
- [18] J. Tang, Y. Wu, E. W. McFarland and G. D. Stucky, Chem. Commun., 2004, 1670.
- [19] H. Wang, J. Miao, J. M. Zhu, H. M. Ma, J. J. Zhu and H. Y. Chen, Langmuir, (2004), 20, 11738.
- [20] W. Cheng, E. Baudrin, B. Dunn and J. I. Zink, J. Mater. Chem., (2001), 11, 92.
- [21] L. Raboin, M. Matheron, J. Biteau, T. Gacoin and J.-P. Boilot, J. Mater. Chem., (2008), 18, 3242.
- [22] S. G. Choi, T.-J. Ha, H.-H. Park, S. Shin, H. H. Cho, K.-H. Kwon and M. Hong, Sens. Actuators, A, (2009), 155, 131.
- [23] F. Scotognella, D. P. Puzzo, A. Monguzzi, D. S. Wiersma, D. Maschke, R. Tubino, G. A. Ozin, Small, (2009), 5, 2048
- [24] W. T. Lau, J.-T. Shen, G. Veronis, S. Fan, P. V. Braun, Appl. Phys. Lett., (2008), 92, 103106.
- [25] A. L. Álvarez, J. Tito, M. B. Vaello, P. Velásquez, R. Mallavia, M. M. Sánchez-López, S. Fernández de Ávila, Thin Solid Films, (2003), 433, 277.
- [26] P. Lova, V. Grande, G. Manfredi, M. Patrini, S. Herbst, F. Würthner, D. Comoretto, Adv. Opt. Mater., (2017), 5, 1700523
- [27] C. Sassoie, C. Laberty, H. Le Khanh, S. Cassaignon, C. Boissiere, M. Antonietti and C. Sanchez, Adv. Funct. Mater., (2009), 19, 1922.
- [28] P. Alexandridis, T. Alan Hatton, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 96, (1995), 46
- [29] Arfsten NJ, Gavlas JF. US patent 6811901 B1, 2004.
- [30] Lazarova, K., Vasileva, M., Marinov, G., & Babeva, T., Optics & Laser Technology, 58, 114–118, (2014).
- [31] Coleman T, Li Y. SIAM J Optim, (1996), 6, 418–445.
- [32] K. Lazarova, L. Todorova, D. Christova, and T. Babeva, 40th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE), Sofia, 2017, IEEE proceedings, 1-6.