

СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ
„ СВЕТИ КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ”
ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ

Гергана Емилова Алексиева

АКУСТИЧНИ СВОЙСТВА И ПРИЛОЖЕНИЯ НА ПОЛИМЕРНИ
МАТЕРИАЛИ

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за получаване на
образователна и научна степен „доктор”

Научна област: 4. Природни науки, математика и информатика

Професионално направление: 4.1. Физически науки

София, 2012г.

Авторката е редовен докторант в катедра „Физика на твърдото тяло и микроелектроника” при Физически факултет на СУ за периода 31.03.1998-01.08.2002 г. От 2003 г. е зачислена като асистент към катедрата по ФТТ и МЕ и работи в лабораторията по „Акустични вълни”, ръководена от проф. дфн В. Страшилов.

За постигането на целите на дисертацията трябваше да се решат поредица експериментални, инженерни и технологични задачи, които изискваха съвместните усилия на няколко изследователски и фирмени екипа у нас и в чужбина. Тук, освен планирането на изследванията и анализа на получените резултати, се включва синтезирането на полимерите, изработка на техни образци и нанасяне на слоеве от тях, осигуряване на газовите агенти, изработване и осигуряване на резонаторните образци, както и разработка на експерименталните възли и установки за акустооптичните и резонансните експерименти. Тъй като тази многостранна дейност е реализирана с участието на немалко колеги, сме длъжни да дефинираме ясно нашето участие и нашия принос – те се изразяват във всичко, свързано с осъществяването на акустооптичните изследвания, както и в нанасянето на повечето слоеве и извършването на основните експериментални и оценъчни дейности върху сензорните акустични елементи. Навсякъде в изложението сме се стремили да посочваме приноса на другите, когато той е лишен от нашето участие.

Дисертацията е изложена на 144 страници и включва 12 таблици и 104 фигури. Цитирани са 126 литературни източника.

Защитата на дисертационния труд ще се проведе на
в аудитория във Физическия факултет на Софийския университет
"Свети Климент Охридски ", пред научно жури в състав:

Доц. д-р Стоян Русев, председател	СУ "Свети Климент Охридски", Физически факултет
Акад. проф. дфн Александър Петров	Българска академия на науките, ИФТТ
Член-кор. проф. дфн Лозан Спасов	Българска академия на науките, ИФТТ
Проф. дфн Андрей Апостолов	СУ "Свети Климент Охридски", Физически факултет (до 2002г.)
Доц. д-р Цветан Велинов	СУ "Свети Климент Охридски", Физически факултет

Съдържание

I. Цели и структура на дисертационния труд	2
II. Увод	3
III. Експериментални резултати и дискусии	5
III.1. Определяне на акустичните скорости и затихване в полиметиметакрилат, полистирол, поликарбонат. Сравнителни измервания върху топен кварц, оловно-силикатно стъкло, стъкло К8 и нанокomпозитни стъкла. Влияние на степента на оптично полиране на повърхността на образците. Сравнителни измервания със селективна техника.....	5
III.2. Акустооптични изследвания на пиезоелектричната активност на ориентирани фолия от поливинилфлуорид-трифлуоретилен. Влияние на степента на кристалност върху надлъжните и напречни пиезоелектрични свойства.....	13
III.3. Изследвания на приложимостта на акустични резонатори с полимерни покрития за газови сензори.....	18
III.4. Кварцови резонатори с напречни повърхнинни вълни с нанокomпозитни полимерни филми със златни сферични включвания за газови сензори. Изследвания на чувствителността към газове на летливи течности по метода на насищането....	25
III.5. Изследване на обема на порите и кинетиката на газова абсорбция в зеолитни материали с кварцови резонатори с обемни акустични вълни по метода на поточната газова клетка.....	28
III.6. Кварцови резонатори с повърхнинни акустични вълни със слоеве от цинковооксидни наночастици.....	32
III.7. Кварцови резонатори с пластинчати модове (FPAР). Оценка на масовата чувствителност. Изследвания на чувствителността към газове на летливи течности по метода на насищането.....	34
IV. Приноси	37
VA. Научни статии, върху които е изградена настоящата дисертация	38
VB. Публикувани научни доклади, върху които е изградена настоящата дисертация	39
VB. Цитати на научните статии и доклади по дисертацията към 03.09.2012г	39
VI. Използвана литература	40

I. Цели и структура на дисертационния труд.

В настоящата дисертация са поставени две основни цели:

- Разработка на акустооптичен метод за експресна оценка на акустичната скорост и затихването в прозрачни полимерни материали;
- Провеждане на серия експериментални изследвания върху възможностите на различни типове резонатори с обемни и повърхнинни акустични вълни с нанесени различни видове полимерни слоеве за извършване на селективна газова абсорбция и детекция.

Дисертацията съдържа съдържание, увод, обща част, специална част, заключение, приноси, публикации на авторката във връзка с дисертацията и използвана литература.

Обща част:

В тази глава е описана физичната база на извършените изследвания – основните свойства на акустичните вълни в кондензирани среди, включително такива с пиезоелектрични свойства, параметрите на видовете акустични преобразуватели и резонатори, използвани в експериментите, структурата и физичните свойства на полимерните материали, както и елементи от акустооптиката. Въпреки че тази дисертация е посветена основно на експериментални дейности, поднасянето на редица от тези общи въпроси в адекватен за разбирането на материята и на получените резултати вид изисква изясняването на съответната теоретична постановка с позоваване на базовите уравнения и тяхното решаване, както и на следващите от тях съотношения. В този смисъл не считаме представените теоретични разглеждания за излишно подробни и утежняващи изложението. По същия начин е поставен и въпросът със сравнително подробното експозе върху полимерните свойства.

Специална част:

Тук са описани основните резултати, получени в дисертационния труд. Разделена е на четири основни части:

- Цели и задачи
- Акустооптичен метод за изследване на прозрачни материали с високи акустични загуби:

Изследвани са образци са от седем вида материали: три полимера – полистирол, полиметилметакрилат и поликарбонат; топен кварц и три вида стъкла (K8, $75\%LiNbO_3/25\%SiO_2$ и силикатно стъкло). С помощта на разработената от нас експериментална установка оценихме скоростта и затихването на надлъжната акустична вълна в тези образци.

- Акустооптични изследвания на пиезоелектричната активност на ориентирани фолиа от поливинилфлуорид-трифлуоретилен:

Използвани са фолиа от поливинилфлуорид-трифлуоретилен с две степени на кристалност и в три електродни конфигурации. Направена е оценка на влиянието

на степента на кристалност върху надлъжните и напречни пиезоелектрични свойства.

- Изследвания на приложимостта на акустични резонатори с полимерни покрития за газови сензори:

Използвани са кварцови резонатори с обемни акустични вълни с различни видове полимерни филми, кварцови резонатори с напречни повърхнинни вълни с нанокмозитни полимерни филми със златни сферични включвания, кварцови резонатори с повърхнинни акустични със слоеве от наножици от цинков оксид, кварцови резонатори с плоскостни модове (FPAР) със слоеве от хексаметидисилоксан. Извършени са прецизни измервания с оглед на използването на тези акустични резонансни елементи като чувствителни сензори за присъствието на газове в атмосферата. Разделителната способност на някои от сензорните единици за определени газове е в *ppb*-областта. Доказана е добра абсорбционна способност на полихексанлактам и поливинилпиридон към определени типове газове на летливи течности. Разкрита е и неочаквано интензивна абсорбция на специфични газови молекули от функционализирани слоеве от златни наночастици и нанотръбички от цинков оксид. Резултатите откриват поле за анализ на физичната и химична сорбция, съпътстваща газовото облъчване при направените експерименти. С помощта на кварцови резонатори с обемни акустични вълни по метода на поточната газова клетка са изследвани обемът на порите и кинетиката на газова абсорбция в зеолитни материали. Потвърдени са възможностите на кварцовата микровезна за анализ на дифузията на газови молекули в зеолитни канали.

II. Увод

Полимерите са модерен клас материали, навлизащи все по-мощно в микроелектрониката, техниката и бита. Те имат уникални механични качества – еластичност, жилавост, гъвкавост, адхезивност, якост. Отличават се с голямо разнообразие и висока податливост на обработка. Гъвкавата им молекулна структура поражда непостижима при класическите материали висока степен на контролируемост на свойствата и параметрите им, която маркира широка гама от съвременни приложения.

В частност акустичните свойства на полимерите предоставят широко поле за изследвания, тъй като са в основата си недостатъчно проучени в много направления. Методите за измерване на акустични скорости и затихване са необходими за изучаване на свойствата на твърдите тела и течности, в частност и на полимерите. Чрез измерването на акустичните скорости могат да бъдат определени еластичните константи на средата, както и пиезоелектричните и диелектричните константи, ако тя е пиезоелектрична. Настоящата работа илюстрира потенциала на акустооптичния дифракционен метод при изследвания на прозрачни полимерни материали. Предимство на акустооптичното взаимодействие е, че то е безконтактно и не натоварва образеца с допълнителен акустичен

импеданс. Освен това акустооптичните методи са безразрушителни като не увреждат и не променят свойствата на изследваните материали.

Като нови, недостатъчно изследвани и същевременно достатъчно сложни по структурата и свойствата си материали полимерите събуждат все по-засилващ се изследователски интерес в областта на физиката, химията и биологията, както и съответните интердисциплинарни области. Незаменима е ролята на полимерите като селективни покрития при изработването на различни видове сензори. От години приложенията на сензорите непрекъснато се разширяват и обхващат все повече области от медицината, екологията, технологиите (включително нанотехнологии), сигурността и други, и причината трябва да се търси в тяхната универсалност, висока чувствителност, надеждност и достъпност.

В последно време по редица причини се засили рязко интересът към контролираното измерване на ниски концентрации на вредни газове в атмосферата. Присъствието на такива субстанции би могло най-общо да бъде отнесено към проблемите на дефектите и средствата за тяхното отчитане и отстраняване. Газовите сензори са предназначени за измерване наличието или концентрацията на опасни вещества в атмосферата. Те използват различни физични принципи, един от които е акустичният. Тези сензори използват различни видове акустични вълни, които въпреки голямото разнообразие могат да бъдат разделени условно на три големи групи:

■Обемните акустични вълни (BAW – Bulk Acoustic Waves) се характеризират със слабо затихване в материала, сравнително високи скорости на разпространение и възможност за работа при високи мощности. Трудностите са главно при постигане на високи работни честоти. Едва напоследък, с развитието на микро и нанотехнологиите, стана възможно устройствата на BAW да достигнат гигахерцовият диапазон. Естествено това е за сметка на по-висока цена и съответно по-малка конкурентноспособност. Във високочестотния диапазон са приоритетни приборите на повърхнинни вълни.

■Повърхнинните акустични вълни (SAW – Surface Acoustics Waves) се разпространяват в тънък слой под повърхността на материалния носител. Това ги прави много удобни за направата на високочестотни устройства, тъй като позволява прилагането на планарната микроелектронна технология. Това означава, че SAW технологията притежава голяма производителност и съответно по-ниска цена. Понастоящем SAW са основно използвани в прибори до 1GHz. Основни недостатъци на повърхнинните акустични вълни са: ограничени възможности за работа при високи мощности поради факта, че плътността на акустичната енергия близо до повърхността е много висока; чувствителност към замърсяването и стареенето на повърхността; по-ниска скорост на разпространение и по-голям коефициент на затихване в сравнение с BAW;

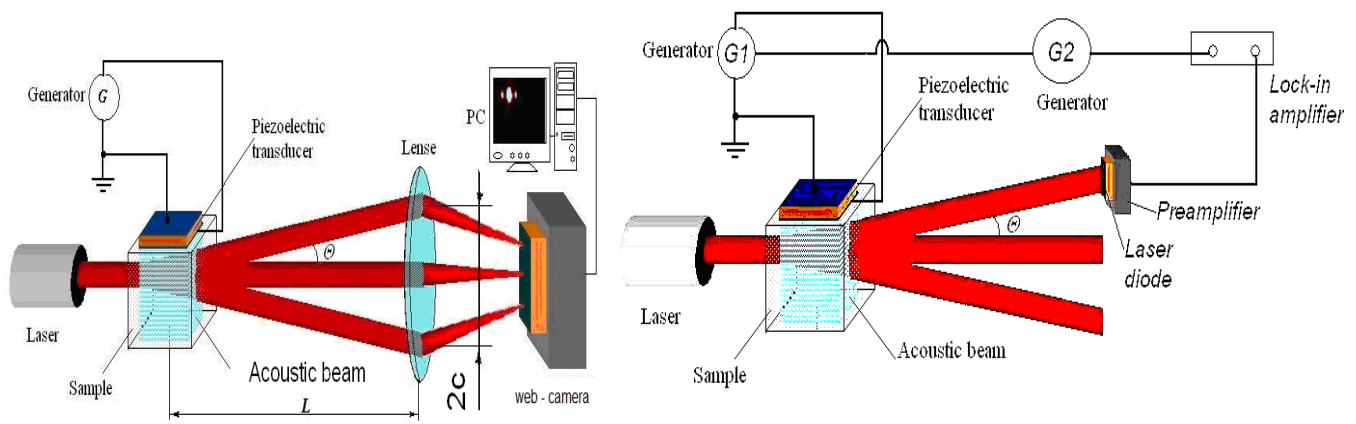
■Приповърхнинните акустични вълни с предимно напречна поляризация (SSBW – Surface Skimming Bulk Waves, STW – Surface Transverse Waves, LSAW – Leaky SAW) са вълни съчетаващи свойствата на SAW и BAW. По своята природа те са

обемни вълни, разпространяващи се под повърхността на образеца. При канализирането им към повърхността посредством електрично или механично натоварване голяма част от енергията им се трансформира в повърхнинна, а останалата дифрактира в обема под формата на обемни хармоници. Съотношението между двете явления зависи от степента на канализиране. Поради обемната природа на вълните, те притежават скорости на разпространение, по-високи от тези на SAW. От друга страна, възможността за залавянето им към повърхността позволява да се прилага планарната микроелектронна технология. Вследствие на горните характеристики, получените прибори са по-високо честотни и с по-ниски шумове.

III. Експериментални изследвания, резултати и дискусии

III.1. Определяне на акустичните скорости и затихване в полиметиметакрилат, полистирол, поликарбонат. Сравнителни измервания върху топен кварц, оловно-силикатно стъкло, стъкло K8 и нанокompозитни стъкла. Влияние на степента на оптично полиране на повърхността на образците. Сравнителни измервания със селективна техника [VA.1]

Настоящият метод за визуализация на акустични полета на прозрачни материали е базиран на Раман – Натова дифракция на светлина. Той дава възможност да се изследват както материали със слабо, така и със силно затихване, като с други методи вторият тип материали се изследва трудно, а понякога почти невъзможно. Това се дължи на факта, че осветяването близо преобразувателя винаги дава детектируеми дифракционни порядъци. Интензитетът на дифракциралата светлина се определя от затихването на акустичната вълна. За да се намери затихването, трябва светлинният сноп да премине по цялата дължина на образеца, или самият образец да се мести спрямо светлинния сноп. Скоростта на акустичната вълна се определя от ъгловото разпределение на дифракционните порядъци, като по-голямо ъглово отклонение означава по-ниска скорост на акустичната вълна. Дифракционните порядъци се регистрират, като се намери позицията на определен порядък спрямо нулевия в равнина, перпендикулярна на оптичния вълнов вектор. Акустичната скорост влияе силно и на ефективността на дифракцията, тъй като дифракциралият интензитет е пропорционален на минус третата ѝ степен. На фиг. III. 1.1. са показани разработените от нас установки с два вида детектори: а) web-камера, б) лазерен диод.



a)

б)

Фиг. III.1.1. Експериментални установки за изследване на акустооптична дифракция: а) с web-камера; б) с лазерен диод

Първата установка (а) се състои от светлинен лъч, излъчен от полупроводников лазер. Лъчът се насочва перпендикулярно към една от страните на прозрачен образец с успоредни стени. Изследваният образец се поставя в държател, който е монтиран върху подвижна масичка, позволяваща движение във всяко едно от трите направления със стъпка от $10 \mu\text{m}$. Светлината взаимодейства с акустичната вълна, която се генерира в образеца, посредством преобразувател. Преобразувателят се захранва от цифров генератор (*ETC – M631*), свързан и управляван с компютър (*Pentium IV, 3 GHz, 1 GB RAM*). Поради правия ъгъл между вълновия вектор на падащата светлинна вълна и акустичния вълнов вектор, както и ниската работна честота, резултатната дифракция на светлината е Раман – Натова. Светлината преминава последователно през фокусираща леща и затъмняващи филтри, след което първите няколко дифракционни порядъка се регистрират от web-камера (*Logitech Pro 5000*) с характеристики ($1,3 \text{ Mpix}$, $7,5 \mu\text{m}$ на пиксел, 30 кадъра в секунда). Затъмняващите филтри се поставят, за да се намали интензитетът на попадналата светлина, защото данните от камерата не могат да се обработят, когато интензитетът е много над пределно допустимите стойности, които камерата може да регистрира. Изходът на камерата е свързан посредством USB порт с компютър, който показва получената дифракционна картина. Получената от web-камерата картина е умалено копие на реалния образ. Данните получени от камерата се обработват компютърно с помощта на програмите *MATLAB*, *EXCEL* и *ORIGIN*. За извършване на изследванията са използвани два полупроводникови лазера на фирмата *Thorlabs* с мощности 1 mW и 4 mW (един от които с вградена фокусираща леща) и един допълнителен с мощност 12 mW с дължина на вълната $\lambda = 635 \text{ nm}$. Различните по мощност лазери се използват в зависимост от използваните образци, като за по-слабо акустооптични и силно поглъщащи материали се използва по-висока мощност. Използваме керамични преобразуватели за надлъжна вълна с фундаментална честота $7,6 \text{ MHz}$. Освен цифровия генератор (*ETC – M631*) в повечето случаи се налага използването на вискочестотен генератор *G4-158*, следван от ширококолентов усилвател по мощност (*EIN-411*). Изследваните образци

са във формата на правоъгълни паралелепипеди. Към малките основи на образците се прилепват керамичните преобразуватели с помощта на епоксидна смола. За да са еднакви условията на възбуждане на акустичната вълна, при прикрепянето на преобразувателите се прилага еднаква сила на натиск с помощта на калибрирана преса. Разстоянието от образеца до лещата е около 3000 mm , фокалната дължина е 100 mm , а ширината на образците е от 2 до около 10 mm . В тези експериментални условия разстоянията между дифракционните порядъци са от порядъка на няколко милиметра и след преминаването им през лещата стават части от милиметъра (около $40 - 100$ пиксела или около $300 - 400\text{ }\mu\text{m}$).

В установката се използва подход за определяне на скоростта, при който получената картина се сравнява с тази на еталонен образец, чиято скорост на акустичната вълна е известна. Акустичната скорост v се извежда от условието за Раман – Натова дифракция за първия дифракционен порядък [1]:

$$(III.1.1.) \sin \theta_0 = \lambda / \lambda n = \lambda f / v n,$$

където θ_0 ъгълът на дифракция, λ е дължината на светлинната вълна във вакуум, λ е дължината на акустичната вълна, f е акустичната честота и n е показателят на пречупване. Ъгълът θ , който се измерва извън образеца, е с по-голяма стойност, поради пречупването на светлината на неговата граница. В общия случай той зависи сложно от разстоянията d (ширината на образеца), L (разстоянието между центъра на образеца и фокалната равнина) и от показателя на пречупване n на материала. Но в случая, който разглеждаме, опростяващо условие е, че L е много голямо спрямо d . Условията, при които се изследват двата образеца, трябва да са еднакви (да имат един и същи тип преобразувател и да са на еднакви разстояния от светлинния лъч и лещата), за да се получат коректни резултати. Това се постига, като образците са поставени успоредно един спрямо друг в един държател, който се премества спрямо всичко останало. При тези приближения след прости преобразувания се достига до следния израз за скоростта на акустичната вълна V_s в изследвания материал:

$$(III.1.2.) V_s = (l_r' f_s / l_s' f_r) v_r,$$

където

v_r - скорост на акустичната вълна в еталонния образец;

l_r' , l_s' - разстоянията, измерени с камерата между първите дифракционни порядъци при изследвания и еталонния образци;

f_r , f_s - съответните честоти, при които са измерени разстоянията l .

Програмата *MATLAB* се използва за оцифрянето на данните от камерата т.е. от всеки един пиксел се извлича информация за интензитета. Вариацията на измерения пространствен интензитет се апроксимира с експоненциална функция, за да се получи затихването:

$$(III.1.3.) I_d = I_{d0} \exp(-\alpha_l x)$$

При Раман – Натова дифракция съществува връзка между интензитета на дифракциралата светлина и акустичната мощност P , като те имат линейна зависимост при не големи мощности на възбуждане [2]. Поради това от

коэффициента на затихване на светлинният интензитет α_l се получава коэффициентът на затихване на акустичната вълна α_a :

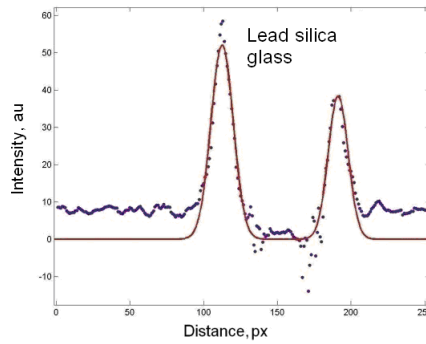
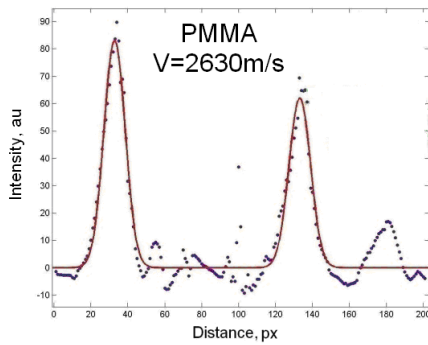
$$(III.1.4) \alpha_a = \alpha_l / 2.$$

В експерименталната установка образците имат успоредни и оптически гладки стени. Те са направени от изотропни материали, за да се избегнат ефекти, които могат да нарушат еквивалентността на измерването. При измерванията с плексиглас еталонният образец е оловносиликатно стъкло, докато при останалите образци еталонният образец е топен кварц. Скоростта на надлъжната акустична вълна в оловно-силикатното стъкло, измерена от нас с импулсен ехо метод, е $v_r = 3935 \text{ m/s} \pm 0.8\%$. Скоростта на надлъжната акустична вълна в топения кварц е 5960 m/s [1].

За да се визуализират по-добре ± 1 -вите дифракционни порядъци, в дифракционната картина математически се премахва нулевият порядък като наред с това картината се изчиства и от паразитни отблясъци. За тази цел се изважда интензитетът на светлинния сноп, преминаващ през образца, когато в последния не се разпространява акустична вълна. Резултатите се апроксимират с гаусови криви и по този начин се определят характеристичните разстояния.

Изследваните образци са от шест вида материали: три полимера – полистирол, полиметилметакрилат (PMMA) и поликарбонат; и три вида стъкла (K8, нанокмпозитно стъкло $75\% \text{LiNbO}_3 / 25\% \text{SiO}_2$ и оловно-силикатно стъкло). Общото, което обединява избора на тези материали, е желанието на производителите да модифицират техните свойства чрез избор на състав и метод на получаване (встъкляване или полимеризация) с оглед на подобряване на механичните и оптични характеристики. Този стремеж е подчертан в проспектите и се вижда от приложените данни за механична якост. Акустичните характеристики обаче са неизвестни. Полимерите са получени от дистрибутора *VKF Renzel Gm BH* – България. Произведени са у нас със суровини от чужбина. Нанокмпозитното стъкло $75\% \text{LiNbO}_3 / 25\% \text{SiO}_2$ е нов прозрачен материал, получен при вграждането на нанокристали от LiNbO_3 с размери от порядъка на 50 nm в матрица от SiO_2 . Получава се много по-лесно и се предполага, че ще запази добрите оптични и фероелектрични параметри на чистия LiNbO_3 [3].

За да не обременяваме изложението, на фигури III.1.2а),б) представяме оцифрените разпределения на интензитетите на двата дифракционни порядъка само за PMMA и оловно-силикатното стъкло (резултатите за акустичните скорости при останалите образци са представени в таблица III.1.1.). Червените криви представят гаусовия фит за определяне на положението на максимумите. От данните на криви а) и б) по формула III.1.2. с отчитане на еталонната скорост се пресмятат стойностите на скоростите, които са дадени вътре във фигурите.



а)

б)

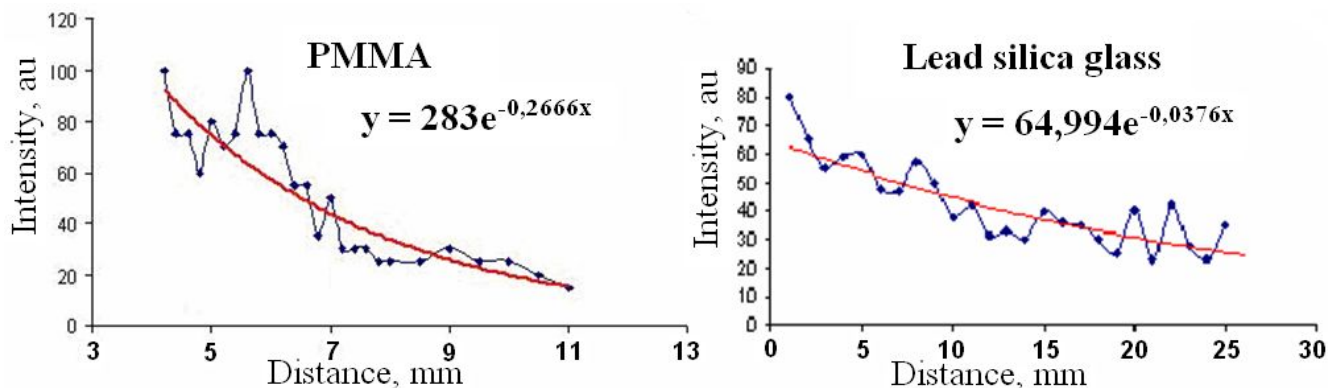
Фиг. III.1.2. Сравнение на акустичните скорости за РММА и оловно-силикатно стъкло:

а) – гаусово разпределение на интензитета от разстоянието за РММА; б) – гаусово разпределение на интензитета от разстоянието за оловно-силикатно стъкло;

Таблица. III.1.1. Резултати за акустичната скорост и затихване

материал	получена от нас скорост	данни от литература	отклонение	получено от нас затихване	данни от литературата
К8	$V = 5767 \text{ m/s}$	$V = 5660 \text{ m/s}$ при Crown glass [4]	2 %	$\alpha = 1.61 \text{ Npm}^{-1}$	$\alpha = 1.3 \text{ Npm}^{-1}$ при топен кварц [10]
поликарбонат	$V = 3423 \text{ m/s}$	$V = 2220 \text{ m/s}$ [5]	60 %	$\alpha = 237 \text{ Npm}^{-1}$	$\alpha = 240 \text{ Npm}^{-1}$ [6]
полистирол	$V = 2501 \text{ m/s}$	$V = 2350 \text{ m/s}$ [5]	6 %	$\alpha = 31.2 \text{ Npm}^{-1}$	$\alpha = 23 \text{ Npm}^{-1}$ [5] $\alpha = 60 \text{ Npm}^{-1}$ [6] от по-стари данни (1959г.)
75%LiNbO3/25%SiO2	$V = 5725 \text{ m/s}$	Няма данни	-	$\alpha = 28.3 \text{ Npm}^{-1}$	Няма данни

На фигури III.1.3а), б) са представени резултатите от надлъжното сканиране на образци от РММА и оловно-силикатно стъкло, заедно с експоненциалния фит за определяне на акустичното затихване. В таблица III.1.1 са представени резултатите от затихванията за останалите образци. Данните, получени от левия и десния дифракционни порядъци са усреднени, имат добра сходимост за всички материали с изключение на поликарбоната, където затихването е твърде високо, за да бъде измерено точно.



a)

б)

Фиг. III.1.3. Зависимост на дифрактиралния интензитет от разстоянието

a) – PMMA със затихване $\alpha = 133 \text{ Npm}^{-1}$; б) – силикатно стъкло $\alpha = 19 \text{ Npm}^{-1}$

Основните неточности, които формират грешката в скоростите и затихванията, са флукуациите в изходящите данни от web – камерата. Те ограничават интервала на достоверност на експоненциалния фит при оценката на затихването, а също така влияят върху гаусовия профил на пиковете, от разстоянието между които правим оценка за големината на акустичните скорости. Освен неизбежния шум има тенденция към случайни флукуации на средното ниво, касаеща оценка на затихването при продължителна работа с камерата. Стойността и дори знакът на тази нестабилност са свързани с полупроводниковата природа на камерата и нейната температурна зависимост – фактори, за които е трудно да бъде дадена точна оценка. Груба оценка в определяне на затихванията, базирана и от съпоставянето на резултатите с литературни данни, е около 30%. Тя обаче се компенсира с простотата и бързодействието на предложения метод. Друг източник на грешки е отклонението от линейност на сигнала от камерата. Това отклонение възниква над работния за нашите изследвания обхват (0-100 arb. un). Грешката, с която оценяваме скоростите, се формира от три основни източника: около $\pm 0.8\%$ грешка от измерването на скоростта в еталонният образец; около $\pm 1\%$ от апроксимирането на гаусовите криви и $\pm 0.4\%$ от крайните размери на образците.

В литературата не намерихме данни за акустичната скорост и затихването на стъкло К8. Данните за скоростта са близки до тези за стъкло от типа *Crown glass* с акустична скорост $V = 5660 \text{ m/s}$ [4]. Отклонението е около 2% е в рамките на експерименталната грешка. За отбелязване е корелацията на полученото затихване с това при топения кварц - 1.23 Npm^{-1} [5]. Други изследвани стъкла (пирекс, оловно) дават в пъти по-високо затихване [4]. За полистирол резултатите в литературата за надлъжната акустична скорост се доближават до получените от нас ($V = 2501 \text{ m/s}$ срещу $V = 2350 \text{ m/s}$ според [5]). Отклонението е 6% и малко надвишава експерименталната грешка. При затихването също получаваме сходни резултати, $\alpha = 31.2 \text{ Npm}^{-1}$ при нашето изследване и 23 Npm^{-1} според по-нови данни в [5]. Интересно е, че в стара статия от 1959 г. [6] има резултати, които показват два пъти по-високо затихване, от порядъка на 60 Npm^{-1} . Предполагаме, че това се дължи на по-ниското качество на произведения материал по това време.

Получените от нас резултати, заедно с добрата акустооптична активност, говорят за високо качество на произведения у нас полистирол и за възможности за използването му в различни области, включително акустооптични приложения.

Скоростта на изследвания от нас поликарбонат се различава от известната в литературата с около 60% според [5]. Тези данни бяха потвърдени с многократни измервания. Това показва, че в резултат на усилията на производителите да подобрят механичните характеристики на материала, полученият еластичен модул на Юнг е около 2,5 пъти по-висок. Същевременно акустичното затихване се държи в рамките на очакваните високи стойности (237 Npm^{-1} за един от порядъците при 240 Npm^{-1} според [5]). При получената добра акустооптична ефективност ще повторим и тук заключението за добри характеристики на нашия материал.

Накомпозитното стъкло $75\% \text{LiNbO}_3/25\% \text{SiO}_2$ е разработено в Университета Friedrich-Schiller в Jena, Германия. Получените от нас данни от акустични ехо-измервания говорят за сравнително висока акустична скорост (5725 m/s), което е очаквано предвид високите скорости в матрицата и фазата. Затихването, от порядъка на 30 Npm^{-1} , също е очаквано поради поликристалния строеж на материала. За съжаление очакването за добро акустооптично качество, което да дойде от високото съдържание на нанокристали от LiNbO_3 , не се потвърди. Ефективността на дифракцията е толкова ниска, че детектирането на порядъците изисква висока входна електрична мощност с неблагоприятни последици за акустичната връзка. Въпросът за акустооптичното качество на нанокompозитите не е изследван. Не е ясно какво е влиянието на разориентацията на нанокристалите, чиито свойства в различни направления са много различни. Едно поляризиране на материала във високо електрично поле вероятно би променило нещата съществено. В случая сигурно неблагоприятно въздействие оказва и матрицата от топен кварц, чиято акустооптична активност е ниска.

Определената надлъжна скорост по този метод за PMMA е $v_s = 2630 \text{ ms}^{-1}$. Получената скорост е доста близка до измерената ($2640 \pm 4 \text{ ms}^{-1}$) в [7]. В същото време тя значително се отклонява от високите стойности, измерени с ехо-методи в [8, 9], излизайки дори от интервала на достоверност. Въпросната разлика показва, че полимерните константи трябва да бъдат оценявани много внимателно в зависимост от експерименталния методи и неговата точност. Възможно е част от разликите да се дължат на разлики в условията на полимеризация на полимера. За затихването на надлъжната вълна в PMMA получихме стойност 133 Np m^{-1} (фиг. III.1.3.) В същото време в [9] е получена стойност 106 Np m^{-1} при близки експериментални условия (стайна температура и 10 MHz). За образеца от силикатното стъкло получихме затихване 19 Npm^{-1} (при 1.3 Npm^{-1} , измерено за чист кварц в [10]). В случая сравнение е неуместно да се прави, защото затихването в тези стъкла силно зависи от количеството внедрено олово и метода на получаване.

За изясняване на възникналите несъответствия, свързани с акустооптичното качество на изследваните материали, проведохме допълнителна серия експерименти, използвайки селективна техника. Схема на опитната установка е

дадена на Фиг. III.1.16). Свързваме изхода на бързодействащ лазерен диод, позициониран срещу дифракционния порядък, към предусилвател и след това към lock-in усилвател *Unipan lock-in nanovoltmeter 232B*. Lock-in усилвателят е синхронизиран с нискочестотната модулация на резонансния сигнал, задействащ пробразувателя. Модулиращият сигнал идва от генератор на сигнали (*G4-158*). С изключение на синхронизирания изход за детекция експерименталната установка дублира вече описаната. Използваме три вида прозрачни образци с плоскопаралелни стени – PMMA, полистирол и оловен молибдат. Към тях са плътно залепени керамични преобразуватели за надлъжна вълна с фундаментална честота $7,6 \text{ MHz}$. При всяко измерване се сканира по честота докато се детектира максимален сигнал. За да са еднакви условията за получаване на дифракционната картина, преобразувателите са изрязани във вид на пластини с приблизително еднаква площ, при прикрепянето им се прилага еднаква сила на натиск, равнината на поляризация на лазерната светлина е една и съща, нивото на входния електричен сигнал е едно и също, и центърът на лазерното петно е винаги на еднакво разстоянието от стената, на която е залепен преобразувателят. Основните резултати са представени в таблица III.1.2:

Таблица III.1.2. Резултати от измерванията със селективна техника

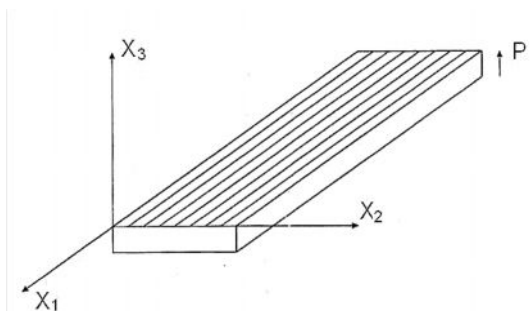
Образец	Честота, MHz	Входен сигнал, V	Сигнал на изхода на lock-in усилвателя, μV
Плексиглас	6,15	6,5	380
Полистирол	7,55	6,5	120
Оловен молибдат	8,8	6,5	960

Отчитайки факта, че скоростта на вълната в двата полимера е значително по-ниска от тази в оловния молибдат още от най-груби оценки на ефективността следва, че последната би трябвало да бъде по-голяма от тази при оловния молибдат (въпреки по-голямото затихване на акустичните вълни в тях в дадения честотен диапазон). Както се вижда от таблица III.1.2 обаче, данните за изходния сигнал категорично опровергават това. Една причина за това несъответствие би могла да бъде, че при дължини на вълната от порядъка на 600 nm микроскопичните дефекти по повърхността и в обема на материала стават от съществено значение за разсейването на светлината. Това неминуемо води до отслабване на интензитета на дифракционните порядъци. Друг съществен фактор е неизбежното отклонение от плоскопаралелността на стените. Образецът от твърдия оловен молибдат, с който разполагахме, е с прецизно полирани стени. Приготвен е в Института по Минералогия и Кристалография към БАН. Меките полимерни образци, обработени при нас, очевидно имат по-лошо качество на стените. Поради това освен по-голямото затихване в полимерите и по-лошото импедансно съгласуване с керамичния преобразувател, като съществени причини за по-слабата ефективност при тях считаме влиянието на степента на оптичното полиране на стените на образците, отклонението от плоскопаралелността им и структурните нееднородности в техния обем.

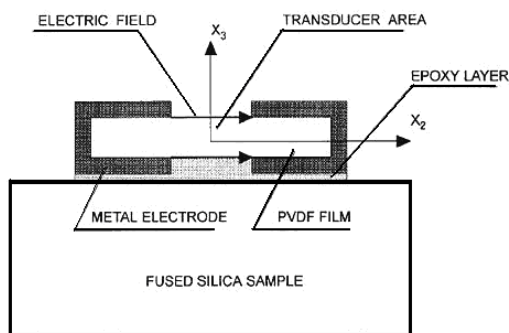
В заключение, разработеният акустооптичен метод позволява експресно определяне на скоростта и затихването на акустични вълни в прозрачни полимерни материали с използване на непретенциозна експериментална техника. Направените изследвания показват добри механични характеристики на произведени у нас материали. Те доказват също критичното влияние на степента на оптична обработка на стените върху ефективността на акустооптичната дифракция.

III.2. Акустооптични изследвания на пиезоелектричната активност на ориентирани фолиа от поливинилфлуорид-трифлуоретилен. Влияние на степента на кристалност върху надлъжните и напречни пиезоелектрични свойства.

Когато е поляризиран, PVDF е фероелектричен полимер с добри пиезоелектрични и пироелектрични свойства. В пиезоелектричната си β -форма, „кристалният“ PVDF принадлежи към точковата група $mm2$ и пиезоелектричните му матрици съдържат елементите 31 , 32 , 33 , 15 и 24 като ненулеви. За да придобие пиезоелектрични свойства, полимерът трябва да се изтегли механично и след това да се поляризира в силно електрично поле. След поляризиране CF_2 диполите са подредени нормално на повърхността на тънкия филм и формират остатъчна поляризация. В споменатите означения (фиг. III.2.1.) координатните оси X_1 , X_3 и X_2 се отнасят съответно до осите на изтегляне, поляризация и перпендикулярната им ос.



Фиг. III.2.1. Тънък филм PVDF, изтеглен в посока X_1 и поляризиран по X_3 [11]



Фиг. III.2.2. Разцепена електродна конфигурация за възбуждане на напречно напрежение чрез пиезоелектричната константа d_{24} [11]

PVDF фолиата притежават сравнително голям коефициент на електромеханична връзка за дебелинно поляризираните надлъжни осцилации, което ги прави много полезни при изработването на ултразвукови преобразуватели за надлъжни вълни. В същото време при напречните движения (на хлъзгане) не е открита пиезоелектрична активност, въпреки че пиезоелектричните напречни константи на кристалната фаза са дори по-големи от надлъжните. По тази причина усилията да се генерират напречни или повърхнинни акустични вълни в PVDF остават неефективни. Съответно остават безуспешни и опитите да бъдат създадени ефективни преобразуватели на напречни и повърхнинни вълни с този материал. Правени са редица опити за определяне стойностите на пиезоелектричните

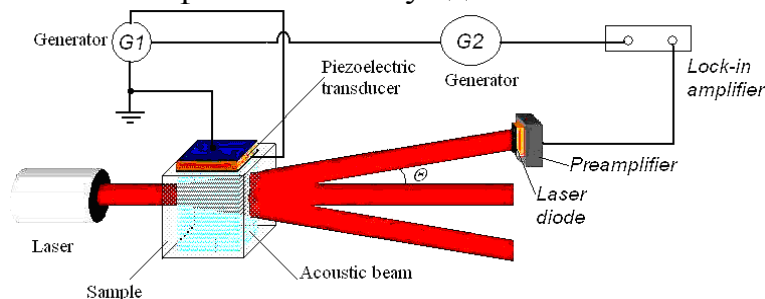
константи на PVDF, довели до повече или по-малко различни резултати. С теоретични изчисления са получени d -константите [11] (III.2.1).

$$(III.2.1.) d = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -3.07 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0.428 & 0 & 0 \\ -0.025 & -0.405 & -2.519 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} * 10^{-11} C/N$$

В литературата има откъслечни сведения за високочестотни измервания на напречни акустични вълни в този материал. За да се използва PVDF филм като резонатор или преобразувател, работещ с напречно-дебелинен мод, поляризационната ос трябва да бъде в равнината на филма, което може да бъде постигнато например, ако той е изрязан от предварително поляризирана дебела проба. Тази техника е трудно постижима при тънки филми, които трябва да бъдат с паралелни и плоски стени. Едно друго решение е предложено от Omote и Ohigashi [12], които създават композитен преобразувател, съставен от парчета фолио слепени едно с друго. След това същите са отрязани така, че поляризационните оси остават успоредни на равнината на получения елемент. В експеримента е използван съполимерът на PVDF с трифлуоретилен. Постигнати са резултати за ефективна генерация на напречни вълни в прикачени към тях образци. Технологичната сложност на дизайна обаче прави това приближение на практика неизползваемо за серийно производство. В една предишна работа на лабораторията [11] бе направен опит за елиминиране на тази сложност, но той не бе успешен. За изследването е формирана електродната конфигурация, която позиционира електричното поле в равнината на филма (фиг. III.2.2). Резултатите показват, че съответните ефективни коефициенти на електромеханична връзка са много малки или нула. Една възможна причина би могла да дойде от специфичните гранични условия, но тя бе отхвърлена чрез сравнителни измервания с образци от пиезоелектрична керамика. Друга причина би могла да бъде, че напречното движение не може да бъде възбудено поради физични ограничения, произтичащи от наличието на аморфна фаза. Предполага се, че това се дължи на механичната анизотропията на изтегления PVDF. Статичните напречни податливости s_{44} , s_{55} и s_{66} имат значително по-големи стойности в сравнение с тази по оста на изтегляне s_{11} . В полимера, притежаващ ламинарна структура, отделните кристали могат да се преместват относително един спрямо друг поради наличието на „меката“ аморфна фаза между тях. Макроскопически погледнато това означава лесно напречно преместване в X_1X_2 , X_1X_3 и X_2X_3 равнините, което очевидно е в сила при дължина на акустичната вълна, много по-голяма от размера на кристалитите. Доколкото при използваната в експеримента честота (33MHz) дължината на вълната е на порядъци по-голяма от размера на кристалитите, може да се предположи, че статичната податливост е все още в сила. По такъв начин изтегленият PVDF филм е високо пиезоелектричен за напречни отмествания, но в действителност коефициентите на електромеханична връзка са малки. Наистина материалът има пиезоелектрични деформационни константи, характеризиращи кристалната фаза, и същите могат да бъдат измерени

чрез поляризацията, индуцирана при статично механично напрежение. Поради цялостната напречна „мекота“ на средата, тези константи са неефективни при произвеждането на високи вътрешни механични напрежения, необходими за получаване на достатъчна електромеханична енергия, която да бъде трансформирана във вълнова енергия. Известно е също така, че твърдотелните полимери имат широко разпределение на релаксационните времена, които са доста по-големи от тези на обикновените течности [13]. Като следствие обикновено те имат голям пик на затихване, простиращ се от ниския kHz -ов до ниския MHz -ов диапазон. Макар, че това е валидно и за двете поляризации (напречна и надлъжна), винаги напречните загуби са по-големи. По тази причина намалявайки честотата, ние доближаваме релаксационния пик и достигаем до по-голямо затихване.

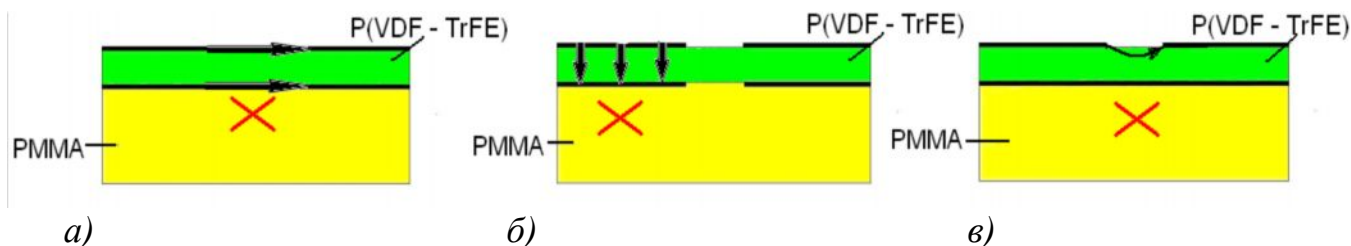
В опит да установим приноса на структурните фактори върху пиезоелектричната активност на PVDF, направихме изследвания върху неговия съполимер с трифлуоретилен (PVDF-TrFE). Филмите, с които разполагахме, са продукт на сътрудничество между френската фирма Piezotech и лабораторията P2M при университета в Нанси. Основанията ни за този избор бяха преди всичко в различията в степента на кристалност на тези образци, които очаквахме да се отразят върху пиезоелектричните електромеханични фактори както на напречните, така и на надлъжните вълни в материала. При изследването използваме акустооптичната установка от фиг. III.1.1б. За изследването на напречния пиезоэффект формиране електродната конфигурация от Фиг. III.2.2. Единствената разлика е в усилването на модулирания електричен сигнал от 40 dB линеен широколентов усилвател по мощност (*EIN-411*) с цел да бъде постигнато максимално ефективно възбуждане



Фиг. III.2.3. Акустооптична установка за изследване на напречен пиезоэффект

Генерираната в товара акустична мощност се оценява чрез акустооптична дифракционната картина, получена в режим на Раман-Нат. Изследвахме три типа съполимерни фолия, любезно предоставени от екипа на лаборатория P2M. Две от тях (с дебелина $65\ \mu m$ и $100\ \mu m$ съответно) са с „обичайна“ кристалност, а третия – с дебелина $540\ \mu m$, е с увеличена степен на кристалност. Точни данни за процентите не ни бяха предоставени, а самите ние не извършваме количествени измервания на тези две степени на кристалност. Всяко фолио е с двойка електроди върху двете повърхности (фабрично нанесени или отложени от нас), които в последствие са разцепени чрез ецване за да се осигурят двете посоки на приложеното електрично поле: по дебелина (нормално) и успоредно на

повърхността (странично). Изследвани са съответно три конфигурации както е показано на Фиг. III.2.4. – странична - а), нормална - б) и насрещногребеновидна - в), комбинираща страничното поле с малка нормална компонента, дължаща се на закривяването на силовите линии. Ширината на междуелектродната ивица е приблизително 1 mm . Фолиата са плътно залепени към образците с форма на прозрачни правоъгълни паралелепипеди от плексиглас, през които преминава тесен сноп светлина от лазер. Червеният знак на фигурите показва пресечната точка на лазерния сноп в зоната, където се очаква да се разпространява акустичната вълна. Като товар се използва PMMA с оглед на импедансно съгласуване.



Фиг. III.2.4. Конфигурации със странично, нормално и смесено електрично поле.

При всяко измерване се сканира по честота докато се детектира максимален сигнал. Основните резултати са представени в таблица III.2.1.:

Таблица III.2.1. Резултати от измерванията със селективна техника

Фолио, μm	Конфигурация	Честота, MHz	Входен сигнал, mV*	Сигнал на изхода на Lock-in усилвателя, μV
540	III.2.4б	2.1	700	42
65	III.2.4б	13.8	76	16
65	III.2.4в	15	220	42
540, 100	III.2.4а	0-30	0-1000	0

* Сигнал преди 40 dB усилвател

С цел да бъде тествана чувствителността на нашата измервателна система към напречни осцилации в товара, бе използван и стандартен АТ-срез кварцов резонатор на 10 MHz (дебелинно-напречен основен мод), залепен към товар от топен кварц. Измерен е сигнал $18\ \mu\text{V}$ при 950 mV входен сигнал. За сравнение, фолиото с дебелина $100\ \mu\text{m}$ (надлъжна конфигурация Фиг. III.2.3.б) е залепено за същия образец от топен кварц, при което е измерен $8\ \mu\text{V}$ сигнал при честота $12,6\text{ MHz}$ при 220 mV входен сигнал (слабият сигнал тук се дължи основно на лошото импедансно съгласуване).

Според Omote и Ohigashi напречната скорост в P(VDF-TrFE) е почти два пъти по-малка от скоростта на надлъжната вълна. Фолио с дебелина $30\ \mu\text{m}$ има фундаментален надлъжен резонанс при около 30 MHz . Отчитайки ефекта от дебелината, всички детектирани ненулеви сигнали в експериментите очевидно произлизат от надлъжни вълни, генерирани в товара. Не е детектиран сигнал извън обичайния шум в областта на очакваните напречни резонанси. Такъв сигнал обаче

е детектиран с кварцовия резонатор, действащ като преобразувател. Изглежда, че напречната пиезоелектрична активност при полимера е отново потисната от наличието на аморфната фаза, също както при чистия PVDF. Трябва да заключим, че положителните резултати, постигнати от Omote и Ohigashi трябва цялостно да бъдат приписани на техния специфичен дизайн на преобразувателя (поляризационни оси в равнината на преобразувателя) и различен начин на организиране на напречната деформация спрямо геометрията на фолиото. Вижда се, че съполимерната структура и нарастването на степента на кристалност не допринасят за подобряване на коефициента на електромеханична връзка при класическо разпределение на поляризацията – перпендикулярно на повърхността на фолиото.

Изследваните полимерни фолиа обаче притежават очакваната надлъжна пиезоелектрична активност. Пробата с най-голяма степен на кристалност показва значителна стойност на коефициента на надлъжна електромеханична връзка. Ако сравним изходния ѝ сигнал (I ред на таблица III.2.1.) с този на стандартната 65 μm проба (II ред на таблица III.2.1.), се вижда, че има фактор около 2,6 в нейна полза. Действително, интензитетът на дифрактиралата светлина е пропорционален на акустичната мощност. Параметрите на двата преобразувателя (импедансно съгласуване, отношение на дебелините и отношение на дължините) са подбрани така, че да се осигурят приблизително еднакви акустични мощности в случай, че двата коефициента на електромеханична връзка са еднакви. Под разлика в мощностите тогава разбираме разлика в коефициентите на електромеханична връзка, която трябва да бъде приписана на по-голямата кристалност на пробата. Количествено тя е квадратен корен от 2,6, т.е. 1,6 (т.е. има 60% нарастване на коефициента на връзка, дължащо се на по-голямата степен на кристалност). Тази груба оценка трябва да бъде специфицирана чрез обстоен анализ на съпротивленията на излъчване на двата преобразувателя, но принципната валидност на резултата е безспорна.

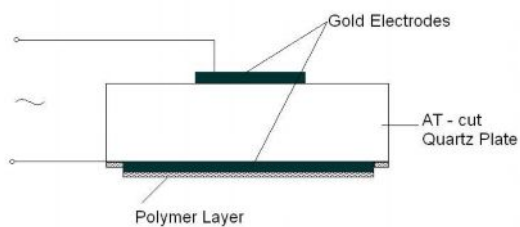
Друга важна особеност на тези резултати е ефективното действие на насрещно-гребеновидната двойка (фиг. III.2.4в) , ред 3 на таблица III.2.1.). Изхождайки от работната честота следва, че детектирания сигнал трябва изцяло да бъде приписан на мощността на надлъжната вълна в образеца, която идва от нормалната компонента на електричното поле, колкото и малка да е тя в тази геометрия. Възможно е към полето да има принос от плаващия долен електрод на фолиото. Интересното е, че сигналът е даже сравним с надлъжния сигнал на стандартната конфигурация (фиг. III.2.3б), ред II на таблица III.2.1). Това е показва, че една серия от правилно фазирани насрещно гребеновидни двойки би била ефективна при генерацията на повърхнинна акустична вълна въпреки подтиснатия напречен отклик.

В заключение на тези разглеждания отбелязваме двата съществени резултата. Изборът на съполимера, който е неизбежно свързан с промяна в механичните характеристики, не води до очакваната промяна на напречната пиезоелектрична

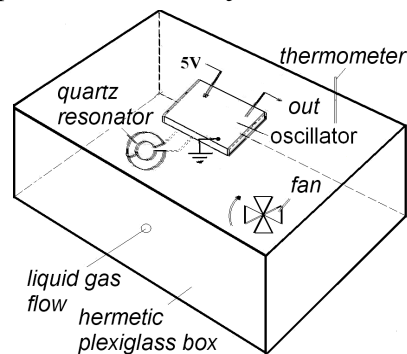
активност и въпросът за приложимостта на PVDF в напречни пиезоелектрични преобразуватели остава отворен. От друга страна е показано, че повишаването на степента на кристалност на полимера води до значително повишение на коефициента на електромеханична връзка за надлъжните вълни – резултат, който не сме срещали експлицитно изказан в литературата. Този резултат може да има благоприятно развитие при изследването на генерацията на повърхнинни акустични вълни с насрещно-гребеновидни преобразуватели върху PVDF.

III.3. Изследвания на приложимостта на акустични резонатори с полимерни покрития за газови сензори [VA.2, VB.1]

Акустичният елемент представлява кварцов резонатор АТ-срез с основна честота на трептенията на хлъзгане по дебелина 10 MHz и диаметър на пластинката 13.5 mm . Върху двете равнини са оформени два златни електрода, от които единият, който наричаме активен, покрива практически цялата площ на пластинката (фиг. III.3.1). Върху този електрод се нанася по метода на центрофугирането (spin-coating) тънък полимерен слой, чувствителен към действието на определени газови агенти.



Фиг. III.3.1. Електродна конфигурация върху АТ-срез кварцова пластина.



Фиг. III.3.2. Клетка за измерване на чувствителността на резонансните елементи към летливи газове.

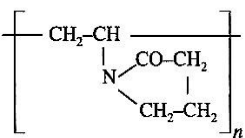
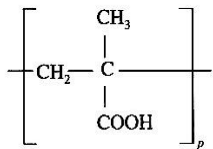
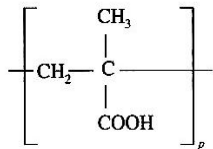
Кварцовите резонатори са продукт на фирмата “Интеркварц” - София. Намалението на резонансната честота под въздействие на полимерния филм е типично около 15 kHz , а понижението на натоварения качествен фактор – приблизително 2,5 пъти. В натоварено състояние резонаторът поддържа все още висок фактор (около 4 000), което е гаранция за използваемостта му в стабилизирани осцилатор за прецизно измерване на честотата.

За изследване на чувствителността на реализираните резонансни елементи към газове на летливи течности бе конструирана газовата клетка, показана на Фиг. III.3.2. Тя представлява херметизирана плексигласова кутия с чист вътрешен обем (без този на съставните елементи) 23800 cm^3 . Грешката на тази оценка, която по-нататък се пренася върху концентрацията на изследвания газ, е от порядъка на $0,1\%$. В кутията освен държателя на резонатора, чиито електрични изводи излизат отвън за връзка с външната електроника, са монтирани вентилатор за хомогенизиране на газовата смес преди измерване и термометър. Клетката

разполага с вакуумиран проход за впръскване на газа в течно състояние. За прецизните измервания на измененията на резонансните честоти бе конструиран и изработен генератор, стабилизирани с измервания резонатор, от проф. И. Аврамов, Лаборатория по Акустоелектроника, БАН. Този генератор има висока кратковременна стабилност, в рамките на няколко *Hz* върху *10 MHz*, което по принцип позволява разделителната способност на метода да слезе под *1 ppm*. Резонансните честоти се измерват с честотомер *BK Precision 1823A*, свързан към компютър. Фазовата характеристика на генератора поддържа осцилации до високи натоварвания от абсорбирания газ.

Изборът на полимерните образци, изготвени в катедрата по полимерно инженерство на Висшия химикотехнологичен и металургичен университет – София, бе определен от необходимостта от съществуване на празни пространства в полимерната матрица, готови да приемат с обратима физична сорбция голямо количество молекули на изследвания газ. Използваните полимери са дадени в таблица III.3.1. Техни разтвори бяха нанасяни върху резонаторите по метода на центрофугирането

Таблица III.3.1. Използвани в експериментите полимерни разтвори

Полимер	Име	Химична структура	Разтворител
P1 P4	Poly hexanlactam Poly vinylpirrolidon	$H-[NH-(CH_2)_5CO]_n-OH$ 	Chloroform Alcohol
P6	Poly acrylnitril co acrylamide co metacrylic acid	$-[CH_2-CH-CN]_n-co$ $-[CH_2-CH-CONH_2]_m-co$ 	Alcohol + benzene
P7	Poly acrylnitril co acrylamide co metacrylic acid	$-[CH_2-CH-CN]_n-co$ $-[CH_2-CH-CONH_2]_m-co$ 	Alcohol + acetone
P8	Poly acrylnitril	$-[CH_2-CH-CN]_n$	Dimethyl formamide + chloroform

Използвахме кварцови резонатори със златно електродно покритие, продукт на фирмата Интеркварц - София. В половината от тези резонатори кварцовата пластина е оптически полирана, а в останалата част е с традиционно шлайфана

повърхност. Целта бе да се изследва влиянието на начина на обработка върху адхезията на полимера при центрофугирането. За три от полимерните разтвори не бяха намерени подходящи условия, главно поради липса на достатъчна адхезия към златното покритие. По тази причина изследванията с тях бяха преустановени. За останалите полимери, отразени в таблица III.3.1., бе установена оптимална скорост от 2000 оборота в минута, водеща до слоеве с дебелина от порядъка на 100 nm. След центрофугиране образците бяха отгрявани във вакуум при температура 60°C за отстраняване на остатъците от разтворителя в продължение на около 6 часа. С един от полимерите (P1) бяха направени образци с двойно и тройно последователно отлагане (без промеждутъчно отгряване) за изследване на възможността за направа на по-дебели слоеве и за тестване на влиянието на дебелината върху чувствителността към газовете. Направените елипсометрични изследвания на дебелината на тези слоеве показаха стойности съответно 64 , 124 и 253 nm, измерени с точност 10 nm.

Изследванията са осъществени с 14 броя кварцови резонатори с нанесени полимерни слоеве, номерирани както следва:

Полирани:	Неполирани
R1 – с полимер P1 един слой	R1n – с полимер P1 един слой
R2 – с полимер P1 два слоя	R2n – с полимер P1 два слоя
R3 – с полимер P1 три слоя	R3n – с полимер P1 три слоя
R4 – с полимер P4 един слой	R4n – с полимер P4 един слой
R5 – с полимер P6 един слой	R5n – с полимер P6 един слой
R6 – с полимер P7 един слой	R6n – с полимер P7 един слой
R7 – с полимер P8 един слой	R7n – с полимер P8 един слой

Работихме с пари на следните летливи течности:

Алкохол (етилов), Ацетон, Амоняк, Формалин 2% (воден разтвор на формалдехид), хлороформ, мравчена киселина и бензин. Количеството на течността се измерва с точност 20 µl. Стойностите на концентрациите са преобразувани съответно в ppm единици. При сметките се изключват малките размери на аксесоарите – термометъра, вентилатора и резонатора. Стойностите са валидни в рамките на ±2%, (точността на микроспринцовките, с които инжектирахме течностите). Тук не се отчита промяната на налягането в изолираната камера, предизвикана от добавянето на газа. Може да се покаже, че при концентрации, съответстващи на 1 ml течност и по-малки относителната грешка е от порядъка на още няколко процента. Би могло да се твърди, че друг източник на грешки е ефектът от паразитна сорбция на газови молекули по стените на камерата и аксесоарите. Типичен стабилен слой с дебелина 1 nm би имал плътност около 1 mg/m². До колкото цялата вътрешна площ на камерата е около 0.5 m² цялото количество сорбиран материал би било около 0.5 mg, което е само 0.05% от цялото инжектирано количество, и следователно е пренебрежимо малко. Като цяло можем да считаме, че грешката в концентрацията е от порядъка на 5%. Всяко добавяне на ново количество газ е извършвано след изтичане на определен интервал от време,

различен за различните случаи, който е достатъчен за създаване на равновесна среда в камерата. Концентрационните зависимости при ниски концентрации (проби до 1 ml течност) са в рамките на линейното поведение.

Различните резонатори, респ. различните полимерни филми имат различни отнасяния към изследваните агенти, поради което ще представим информацията селективно. За да не обременяваме излишно изложението представяме основните резултати в табличен вид.

- Етанол

Таблица III.3.1. Чувствителност и разделителна способност към етанол.

Полимер	P1	P4	P6	P7	P8
Чувствителност, Hz/ppm	0,10(R1) 0,16(R3)	0,12 (R4N)	0,01	0,10	-*
Разделителна способност, ppm	21(R1) 13(R3)	17	$2,1 \cdot 10^2$	21	-

* Под грешката на измерването

Тези чувствителности са по-високи от докладваните в други изследвания [21]. Увеличението на дебелината на полимерния слой води до повишаване на чувствителността.

- Ацетон

Реакцията на различните полимери към ацетона е различна както количествено, така и по отношение на динамиката на абсорбционния процес. При някои измервания се наблюдават нестабилности и осцилации на честотата, която се покачва вместо да следва закономерния път надолу. Ако обаче действието на газа продължи дълго време и неговата концентрация се поддържа устойчиво нарастваща, реакцията се стабилизира и може да се изрази в значителен честотен ефект. Тази “бавна абсорбция” естествено не е подходяща за ефективно сензорно действие.

Таблица III.3.2. Чувствителност и разделителна способност към ацетон.

Полимер	P1	P4	P6	P7	P8
Чувствителност, Hz/ppm	0,01	0,05(R4N)	-	0,04	-
Разделителна способност, ppm	$2,1 \cdot 10^2$	42	-	52	-

- Формалин

Както при ацетона, и тук наблюдаваме ефекти на бавна абсорбция. Както при алкохола увеличението на дебелината на полимерния слой води до повишаване на чувствителността, но тук точното сравнение е затруднено заради бавните процеси.

Таблица. III.3.3. Чувствителност и разделителна способност за формалин.

Полимер	P1	P4	P6	P7	P8
Чувствителност, Hz/ppm	0,01	0,01 (R4N)	0,02 (R5N)	-	-
Разделителна способност, ppm	$2,1 \cdot 10^2$	$2,1 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$	-	-

- Амоняк

Изследваните полимери показват добра чувствителност към амоняка с изключение на P6 и отново P8.

Таблица III.3.4. Чувствителност и разделителна способност за амоняк.

Полимер	P1	P4	P6	P7	P8
Чувствителност, <i>Hz/ppm</i>	0,01 (R1,R1N) 0,04 (R3N)	0,07	-	не е налична	-
Разделителна способност, <i>ppm</i>	2,1.10 ² (R1,R1N) 52 (R3N)	30	-		-

- Бензин

Единственият полимер, който проявява някаква, макар и слаба чувствителност към бензина, е P6 (0,03 *Hz/ppm*). Останалите са практически нечувствителни.

- Хлороформ

Реакцията към хлороформа е слаба. Изключение прави P6 (0,02 *Hz/ppm* във вариант R5n и 0,02 *Hz/ppm* във вариант R5). Останалите полимери не проявяват чувствителност. Няма признаци на бавна абсорбция. Поведението може да се обясни със сравнително добрата разтворимост на полимера в хлороформа.

-Мравчена киселина

Изключително агресивната мравчена киселина атакува ефективно всички изследвани полимери с изключение отново на P8, който не показва чувствителност. Реализираните с висока скорост няколко *kHz/ml* са гаранция, че разделителната способност на този метод би могла да слезе до допустимите *ppm* нива.

Дебелината на полимерния филм практически не влияе на чувствителността, което вероятно говори за много голям капацитет на полимерната матрица за този вид газови молекули.

Таблица.III.3.5. Чувствителност и разделителна способност за мравчена киселина.

Полимер	P1	P4	P6	P7	P8
Чувствителност, <i>Hz/ppm</i>	0,50	0,55 (R4) 0,79 (R4N)	0,24	0,47 (R6N)	-
Разделителна способност, <i>ppm</i>	4,2	3,9 (R4) 2,6 (R4N)	8,7	4,3	-

За да се оцени свързаната с разделителната способност кратковременна стабилност бяха проведени серия измервания в съответствие с формулата на Allan [14] за стандартното отклонение на честотата:

$$(3.1) \sigma_y(\tau) = \sqrt{\frac{1}{2(M-1)} \sum_{i=1}^{M-1} (y_{i+1} - y_i)^2},$$

където M е броят на честотните извадки, τ е времето на отчитане на извадките, а

$y_i = \frac{x_{i+1} - x_i}{\tau}$ са отклоненията в честотата за време τ . Представените данни се отнасят

за покритите с полимери резонатори. За да се оцени кратковременната стабилност през интервали от по 30 min (сравними с времетраенето на експериментите) са

проведени три серии от по 10 последователни измервания през 1 s всяко. Стабилността, оценена в съответствие с 3.1, е достатъчно голяма и се мени между $5.5 \times 10^{-8} s^{-1}$ и $7.1 \times 10^{-8} s^{-1}$ в рамките на 1 час. Дрейфът на честотата за същия период възлиза на $-27 Hz$, т.е. $-4.5 \times 10^{-8} min^{-1}$. Други серии от измервания потвърждават получената кратковременност като най-лошата стойност е взета като база при оценката на разделителната способност на сензора. Разделителната способност е оценена като три пъти концентрационното ниво, съответстващо на кратковременната стабилност, т.е. спонтанното отклонение в честотата за време $3s$. Дълговременният честотен дрейф, който също е отчетен при горните оценки, се дължи на топлинни ефекти в осцилатора, хранващата електроника и измервателната верига. За да намалим тези ефекти, включваме апаратурата около час преди измерванията, а също така контролираме температурата в рамките на $1^{\circ}C$.

Полимерният филм се характеризира освен с чувствителност и с релаксационно време за даден газов агент. Има две характерни времена: време на отклик - времето на натоварване (на отклик), и време за възстановяване. За всички изследвани от нас полимери са валидни две характерни особености – близки времена на отклик и възстановяване без остатъчна абсорбция. Това е индикатор за обратимостта на процесите и възможността за многократно използване на един и същи резонатор за измервания на концентрации на даден газ.

Направихме изследвания и на чувствителността към водата с цел оглед на възможността за измерване на влажността на атмосферата, както и за оценка на ефективното влияние на формалдехида във водния му разтвор – формалин. Ефектът от водата е около $700 Hz$ в рамките на релаксационното време от $2 min$. При формалина имаме $1400 Hz$, т.е. налице е чист ефект от $700 Hz$ от формалдехида при 2% концентрация в разтвора.

Получените резултати бяха анализирани и обобщени за изготвяне на оценка за приложимост. Като цяло изследваните полимери показват добра чувствителност към използваните газове с изключение на P8, чийто отклик е под дефинираната точност на измерванията. Получените чувствителности и разделителни способности са по-високи от тези, докладвани в литературата. Литературните данни, почерпени от множество източници, говорят за разделителни способности, които статистически са от порядъка на стотици *ppm*, докато нашите резултати са в областта на десетките *ppm*. Качеството на нанесените филми и стабилността на осцилатора позволи достигането на концентрационни граници в *ppm* диапазона. Постигната е и селективност на измерванията, долколкото най-ефективните полимери реагират на анализите с различна чувствителност. От изследваните полимери се открояват P1 (polyhexanlactam) и P4 (polyvinylpyrrolidone), които показват висока чувствителност към спирта и мравчената киселина. P4 реагира силно и на ацетон и амоняк. За пример, получената от нас чувствителност към амоняка е 2,5 пъти по-висока от тази регистрирана със същия полимер в друго изследване [15]. Причините за по-високите параметри са в качеството на

полимерните филми, подобрения дизайн на кварцовите резонатори и повишената стабилност на осцилаторната схема. Тези резултати са индикация за търсенията, които трябва да се предприемат в полето на QCM-сензорите за газове, за да се достигнат разделителни способности, сравними с тези на човешката обонятелна система. Значимостта на проблема е ясно указана в редица работи, например [16], поради което считаме, че сме достигнали до важни за практиката изводи.

Газовете, използвани при кварцовите резонатори с обемни акустични вълни, могат да бъдат разделени на две групи: алкохол, ацетон, амоняк и мравчена киселина, към които полимерът P4 показва най-добра чувствителност, докато P6 е по-подходящ за детекция на другата група: формалин, бензин и хлороформ. P1 реагира на всичко, с изключение на бензин и хлороформ. P7 е преди всичко подходящ за ацетон макар че реагира и на алкохол и мравчена киселина. Комбинирането на различни опции би могло да доведе до по-добро разграничаване на присъствието на даден газ по отношение на останалите. Много от получените особености се обясняват с химичната структура на полимерите. Например добрата абсорбция на алкохол от P1 - с тенденцията на NH-CO групите да образуват водородни връзки. Слабата реакция към ацетона, от друга страна, вероятно произтича от по-големия обем на ацетоновите молекули и по-големите пространствени затруднения при CH₃ групите. Полимерът е полукристален, т.е. има много компактни макромолекули. Това също може да бъде причина за забавените абсорбционни ефекти, които са нежелани за сензорни цели. P4 и P7 са аморфни полимери, което благоприятства проникването на ацетона. Освен това ацетоновата абсорбция вероятно се реализира чрез протонно взаимодействие на CO-единицата с CO-NH₂ единицата на съполимерната група в P7 или с N атома в пиролидоновото ядро. Формалинът би могъл да взаимодейства с OH, COOH и NH₂-единиците на P6. Също така би могло да има взаимодействие между двете CH-единици на две съседни вериги. Амонякът би могъл да взаимодейства с края на COOH групите на P1, докато с P4 е възможно образуване на комплекс между N атом и CO група на пиролидоновото ядро. Чувствителността на P6 към бензина може да бъде свързана с присъствието на малко бензенови и толуенови замърсявания, докато чувствителността към хлороформа е свързана с добрата му разтворимост в него. Както вече споменахме P1 се разтваря много добре в мравчена киселина, което смущава взаимодействието между CO и NH групите и отслабва плътната опаковка на полимерните молекули. По този начин се улеснява проникването на киселинните молекули. От друга страна, полимерният филм набъбва и става способен да абсорбира, независимо от дебелина му. Ефектът от дебелината обаче е значителен в други случаи при P1, по-специално за етанол и амоняк. При амоняка чувствителността нараства около три пъти с нарастване на дебелината (таблица. III.3.4.)

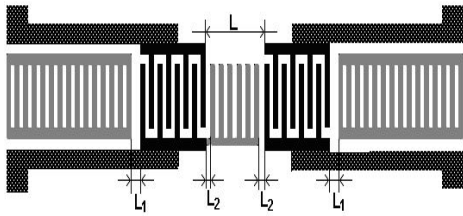
Бяха извършени и изследвания върху стареенето на изготвените и вече изследвани образци с оглед на приложимостта им като газови сензори за по-продължителен период от време (6 месеца). Резонаторите бяха съхранявани на

тъмно, за да се избегне деградиращото влияние на светлината. Иначе средата бе въздушна, а температурата – стайна, т. е. не бе изключено влиянието на процеси на окисляване. При измерванията с образци от полихексанлактам и поливинилпиролидон не бе установено изменение на чувствителността им към спирт и амоняк в рамките на дефинираната експериментална грешка.

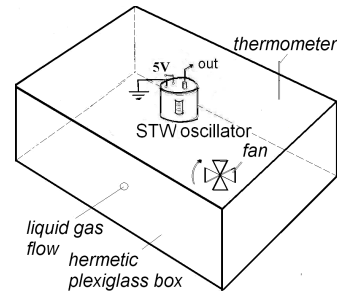
III.4. Кварцови резонатори с напречни повърхнинни вълни с нанокмпозитни полимерни филми със златни сферични включения за газови сензори. Изследвания на чувствителността към газове на летливи течности по метода на насищането [VA.3], [VB.2].

Голямото предимство на ПАВ пред стандартните кварцови резонатори с обемни акустични вълни е тяхната висока честота, която е директно пропорционална на чувствителността. Усилията тук бяха насочени към използването на напречни повърхнинни вълни (STW). Експерименталният и теоретичен опит [17] и [18] показва, че тези вълни имат определени предимства пред класическите релееви ПАВ що се отнася до използването им за сензори на газове. Те имат по-висока чувствителност, освен при високи масови натоварвания (високи газови концентрации). Нашите английски партньори от центъра по полимерна физика в университета в Лийдс, разработват нов тип полимерни филми, повърхностно стабилизирани (функционализирани) с метални наночастици. При тези филми частиците са оградени с органични лиганди, които намаляват взаимодействието между тях, не им позволяват да агрегират и ги правят разтворими в органични разтворители [19]. Чувствителността към газове идва от функционални групи, които се свързват избирателно с газовите молекули. Филмът, който ние използвахме, е изследван за първи път в работа [20]. Той съдържа златни наночастици с диаметър $1,5 - 3 \text{ nm}$, стабилизирани с функционални лиганди от алкилтиолен тип. Съединението е $(\text{HS}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X})$, където функционалната група X може да бъде OH, COOH, NH_2 и CH_3 . В [20] филмите са изследвани по отношение на промяната на правотоковата им проводимост при излагане на действието на газов агент. Относителната промяна на проводимостта е висока и варира от 10 до 100% при високи концентрации на газовете, от порядъка на $100\ 000 \text{ ppm}$. Има съществени разлики в реакцията към различни газове. Изследванията бяха ориентирани към съединението с (NH_2) , като филмът бе нанесен в Лийдс върху високочестотен резонатор с STW. Видът му е показан на Фиг. III.4.1. Съдържа входен и изходен преобразувател и две отражателни решетки, които формират резонансната камера, както и канализираща вълните решетка между преобразувателите. Изпълнението е върху кварцова подложка, 36° Y-срез, а електродната система е алуминиева. Резонансната честота е в областта на 1 GHz . Активната област (преобразуватели + решетки), с площ около $1,5 \text{ mm}^2$ е покрита със златния чувствителен филм с дебелина около 20 nm . Влиянието на филма е

слабо като натовареният качествен фактор запазва достатъчно висока стойност (2090), за да осигури стабилни осцилации.



Фиг. III.4.1. Двухходов STW резонатор



Фиг. III.4.2. Камера за газови измервания с високочестотния сензор с STW.

Понататък резонаторът е вграден в стабилизирана генераторна схема, поддържаща осцилациите на главния резонанс [40]. Изработена е от проф. И. Аврамов, Лаборатория по Акустоелектроника, БАН. Честотата се следи с честотомер *BK-Precision 1823A*, сигналът от който се подава на серийния порт на компютър. На честота 1 GHz точността на измерването е 1 Hz , а времето между отделните измервания е 1 s . Излагането на активната повърхност на резонатора на газово действие бе извършвано по същия метод, разработен и използван при изследванията на кварцовите резонатори, описан в III.3. Единствената модификация е в носещата конструкция на генераторната схема, както е показано на Фиг. III.4.2. Преди започване на изследванията с газове направихме серия измервания върху кратковременната и дълговременната стабилност на осцилатора. Кратковременната стабилност, която определя разделителната способност, бе установена на доста високото ниво от $5,8 \times 10^{-10}\text{ s}^{-1}$. Температурно обусловеният честотен дрейф бе средно 930 Hz/h , т. е. $1,6 \times 10^{-8}\text{ min}^{-1}$. Той бе отчитан при всички измервания по-нататък, за да се получи реалната чувствителност.

Резонаторът бе подложен на действието на същите газове, използвани в [20], за да може да се извърши необходимото сравнение. Извлечените от тези данни параметри на сензора са представени в таблици III.4.1 и III.4.2.

Получените резултати бяха анализирани в светлината на сравнението с тези от [20] и от гледна точка на приложимостта на сензора в газовите измервания. Очевидно е, че този тип функционализирани филми имат голям капацитет за абсорбция на молекули на газове на летливи течности. По отношение на реакцията към различните газове поведението, което виждаме тук, качествено прилича на това, което показват правотоковите измервания в [20]. Трябва обаче да изключим случая с оцетната киселина, който се характеризира с изключително силен отклик в нашия случай. Практически при оцетната киселина нашият сензор реализира действие в областта на *ppb* концентрациите и има много високо ниво на насищане. Като цяло високата чувствителност, която сензорът демонстрира, идва както от високата работна честота, така и от двоякото действие на газовите молекули – масов ефект и ефект на частично закъсяване на преобразувателите и решетките.

Таблица. III.4.1. Чувствителност, разделителна способност и насищане към различни газове

Газ	Етанол	Метанол	Хлороформ	Оцетна киселина
Чувствителност, Hz/ppm	0,94	0,42	1,3	12
Разделителна способност, ppm	7,3	13	5,1	0,52
Ниво на насищане, Hz ,10 ⁴ ppm	198000 22	148000 40	145000* 11	388000 9,8
Време, min	37	15	33	25

*Недостигнато

Таблица.III.4.2. Времена на отклик и възстановяване при различни газове

	Етанол	Метанол	Хлороформ	Оцетна киселина
Време на отклик,	3,5	1,8	1,4	1,2
Време за възстановяване, min	1,0	0,7	0,7	0,7

Разграничаването на тези ефекти също изисква допълнителен анализ. Резултатите, получени с кварцовите резонатори с нанокмпозитни полимерни филми, са значими в два аспекта. Първо, доказан е потенциалът на функционализираните филми да абсорбират големи количества от органични летливи молекули. Относно реактивността към различни газове, резултатите са качествено почти същите като тези отразени в [20] ако изключим екстремно високата чувствителност към оцетната киселина. Очевидно свойствата на филма са различно засегнати при последния случай, но интерпретацията е трудна и изисква независим подробен анализ на абсорбционния механизъм. Вероятно е оцетната киселина да се свързва с amino функционалните групи във филма, формирайки водородни връзки. Вторият аспект засяга работата на STW сензора. С този вариант на полимерен филм влиянието върху акустичната скорост е двойко: класическият ефект на масово натоварване е съпроводен с промяна в електричната проводимост, което допълнително влияе върху скоростта чрез пиезоелектричността на подложката. От тази гледна точка голямата чувствителност към оцетната киселина вероятно произлиза предимно от голямото натрупване на молекулите на газа в органичната лигандна матрица доколкото измененията в електричната проводимост, измерени в [20] не са толкова значителни. Проводимостта като цяло е по-висока поради по-големия размер на частиците в сравнение с другите изучавани компоненти в [20]. Разделителната способност е в долната ppm граница за всички изучавани газове. Чувствителността и разделителната способност са значително по-високи в

сравнение с тези, отразени в [21], където се използва обемна вълна в QCM сензор. Разделителната способност за оцетната киселина е близка до постигната с различни типове функционализирани филми с Au наночастици и с различен принцип на действие на сензорното устройство[22]. Данните в областта на насищане потвърждават способността на слоя да абсорбира големи количества газови молекули, специално при метанола. Важно е да се отбележи, че дори огромни концентрации, използвани в някои от тези експерименти, са неспособни да потиснат осцилациите така че устройството да излезе от работен режим, което често се случва при използване на QCM. Релаксационните константи на сензора са от порядъка на няколко минути и са в съответствие с предишни изследвания на такива полимерни системи с акустични вълни [21]. Ясно се вижда от резултатите (таблица. III.4.2), че времето за възстановяване е по-ниско от времето за отклик. Една от причините би могла да бъде начинът, по който се реализират “on” и “off” опциите – при “on” опцията, свързаните с нея изпарение на инжектираната течност и последващото движение на газовите молекули към повърхността на слоя изискват време, в противоположност на “off” случая, свързан с отварянето на измервателната клетка, когато десорбираните молекули непосредствено се освобождават да отлетят в атмосферата. Освен това честотата на осцилациите напълно се възстановява след като се пресече достъпът на газовите молекули. За разлика от резултатите по концентрациите тези, свързани с релаксацията не потвърждават резултатите по електрическата проводимост в [20], където константата на възстановяване на проводимостта е много по-голяма и филмът не се възстановява напълно след отстраняването на газа. В [20] се предполага, че това може да се дължи на необратими структурни промени, съпътстващи експеримента. Това, което можем да предположим от нашите резултати е, че всички абсорбирани молекули напускат лигандната матрица без да повлияват на способността ѝ за нова абсорбция. Това е потвърдено при неколкостратни измервания в рамките на една седмица и позволи всички измервания да се направят върху един и същи резонатор. Освен това, осцилаторът и органичният филм не показват съществени промени в работния режим и капацитета за значителен период от време след нанасянето на филма.

III.5. Изследване на обема на порите и кинетиката на газова абсорбция в зеолитни материали с кварцови резонатори с обемни акустични вълни по метода на поточната газова клетка [VA.4].

Зеолитите са изградени от пространствено омрежени тетраедрични градивни („мономерни”) единици от вида TO_4 (където $T = Si, Al, B, Fe, Ga, Ge$ и др.). Отделните тетраедри са свързани помежду си посредством общи кислородни атоми, като формират различни по вид тримерни порести кристални структури. Наличието на T-O-T връзки е причина за формирането и на т. нар. пръстенни отвори – структурни единици, чийто мотив (пространствено размножаване) е причина за наличието на многообразие от различни по размер и форма клетки,

суперкухни, канали и пресечни канални секции. Всички тези специфични структурни характеристики на зеолитите са причина те да намерят приложение в различни области на науката и техниката [23,24].

Строго погледнато зеолитите не могат да бъдат причислени към полимерните материали, независимо че при тях присъстват редица характерни, присъщи за полимерните материали черти, а именно: пространствена организация на структурно-изграждащите фрагменти – тетраедрични мономерни единици, структурна регулярност, химически („ковалентно“) свързани структурни единици и т. н. По аналогия с тримерните полимерни мрежи тук мономерните единици не са органични молекули, а TO_4 тетраедри, които формират най-разнообразни по вид кухни и канали с различни размери и силно развита повърхност. Последната е и причината за интереса към използването на зеолитите като газови сензори. Структурната специфика на зеолитните материали ни позволи и мотивира да изучим в детайли кинетиката на газовата абсорбция по метода на кварцовата микровезна и поставим получените резултати в контекста на този дисертационен труд независимо от наличието на известна тематична некохерентност.

Преносът на вещества във вътрешния обем на зеолитния материал се осъществява единствено чрез дифузия. За измерване на абсорбционните и дифузионните свойства на такива микропорести материали е приложим широк обсег от различни експериментални техники. Всички тези класически методи в една или друга степен се характеризират с дадени преимущества или недостатъци. Общ техен недостатък обаче е необходимостта от изготвяне на образци със значителна маса – от милиграмовете до грамовете в определени случаи. Това изисква твърде големи времена за изследване на масопреносните процеси – от часове до цели седмици. През последните години все по-често в практиката за изследване динамични абсорбционни промени в зеолитни материали навлиза методът на кварцовата микровезна (QCM) [25].

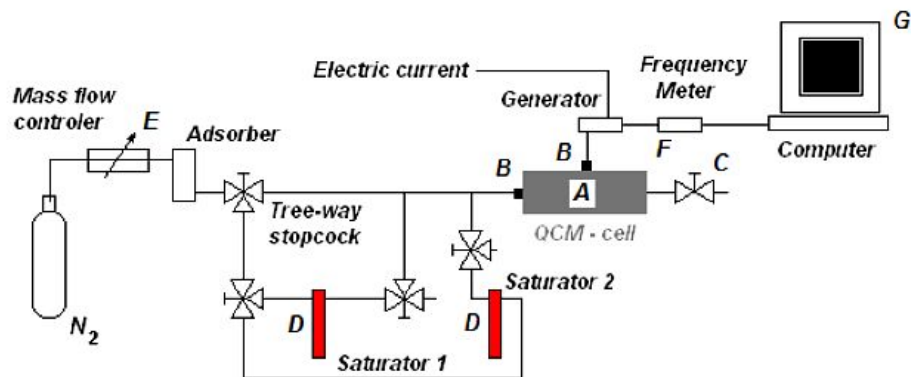
С помощта на този метод ние извършихме съвместно с колеги от Института по Органична Химия с Център по Фитохимия при БАН систематични изследвания върху адсорбционната способност на ксиленови изомери в изоморфни зеолитни форми от типа MCM-22. MCM-22 може да се синтезира като алумосиликат или боросиликат. Изоморфното заместване на Al- решетъчните атоми с други (Fe, Ge, Ga, B и Ti) тривалентни атоми следва да повлияе върху абсорбционните процеси посредством следните два механизма:

- промяна в размера на порите вследствие намаляване или увеличаване големината на връзките между T-O атомите
- промяна в афинитета на дифундиращите молекули към заместените T-атоми.

За определяне на капацитета и кинетиката на абсорбция на *орто*-ксилен (*o*-ксилен) и *пара*-ксилен (*p*-ксилен) в [Al]MCM-22 и модифицирани с бор [Al,B]MCM-22 зеолити са приложени два метода – QCM (с наше участие) и газ-хроматографска пулсова инжекционна техника (GCPI). Крайната цел бе да се

направи оценка за степента изменение на обема на микропорите в резултат на въвеждането на борни атоми в решетката на този зеолит и отстраняването на еквивалентно количество алуминиеви атоми.

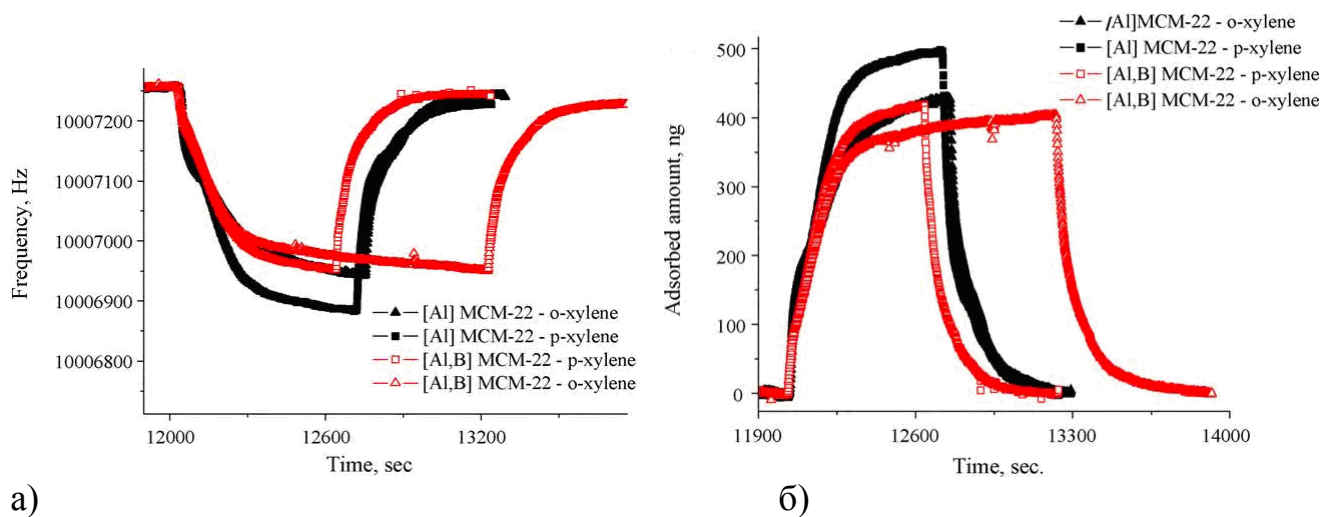
Използвайки предимствата на QCM, ние получихме в бърз, динамичен режим отговор за абсорбционната и дифузионна способност на тези зеолитни материали по отношение двата ксиленови изомера, притежаващи различни кинетични диаметри. За целта е използвана поточна измервателна камера. Експерименталната установка е подготвена от д-р И. Колев, Институт по Молекулярна Биология, БАН и е представена на следната фигура:



Фиг. III.5.1. Схема на установката за газова сорбция, използваща QCM.

Изучаването на капацитета и кинетиката на масо-пренос на *p*-ксилен и *o*-ксилен в изследваните зеолитни образци се извършва при температура 293 K. Използваните кварцови пластини са аналогични на тези използвани в секция 3. Кварцовият резонатор е вграден в изолирана камера. Зеолитният образец (~ 3.0 – 4.0 μg) се нанася върху единия от електродите с по-голям диаметър под формата на суспензия в ацетон, посредством микрокапиляра от 100 μl , и се помещава в цилиндричната камера (A). Камерата е изработена от пирексово стъкло. Поместеният в камерата зеолитен образец се активира в поток от предварително изсушен N_2 . Скоростта на потока N_2 се поддържа постоянна (40 cm^3/min) чрез измерител на масовия поток - *flow mass controller* при температура 723 K, за период от 90 min, до достигане на постоянна маса (отсъствие на промяна на честотния сигнал). След това, температурата на образца се установява на 293 K. Следва допълнителен период от 60 min за установяване на сигнала, след което потокът от изследвания абсорбат се въвежда в камерата с помощта на предварително изсушен газ носител N_2 преминаващ през сатуратор (D), индивидуален за всеки един от използваните адсорбати, и система от трипътни кранове. Връзката между отделните елементи и посочената камера се осъществява посредством стъклени шлифове (B) и еднопътен кран (C). Нагряването на камерата се осъществява с източник на горещ въздух (323 - 723 K). Финото регулиране на скоростта на газа носител се постига с помощта на регулатор на потока (E). Изменението на работната честота на QCM сензора се определя посредством честотомер BK

precision 1823A (F). Промяната в масата на QCM сензора, респективно изменението на честотата, се отчита на всяка секунда от началото на въвеждането на адсорбата в камерата, а данните се обработват с помощта на персонален компютър, снабден със специализиран софтуер (*G*). Отчетените изменения в масата съответстват на количеството адсорбиран газ и се определят с помощта на уравнението на Sauerbrey [39]. Резултатите от абсорбционните измервания, проведени в кинетичен режим, са представени на фиг. III.5.2.



а)

б)

Фиг. III.5.2. Честотен отклик (а) и съответстващата натрупана маса (б) за *o*- и *p*-ксилен при [Al]MCM-22 и [Al,B]MCM-22 като функция на времето.

Полученият честотен отклик на QCM-сензора (фиг. III.5.2а) съответства на промяна в масата с времето (фиг. III.5.2б) при контакт на двата зеолита с *o*- и *p*-ксиленови изомери.

В началото на сорбционния процес се наблюдава една и съща динамика на адсорбция за двата изомера и при двата зеолитни материала. Според [26] това е свързано със заемането на „по-големи“ по размер „външни“ (локализирани по външната кристалитна повърхност) свободни обеми в изследваните зеолитни образци. Увеличена абсорбционна способност към *p*-ксиленовия изомер спрямо тази за *o*-ксилен се наблюдава и при двата катализатора и може да бъде обяснена с по-малкия кинетичен диаметър на неговите молекули, които са способни да проникнат във всяка една от трите индивидуални порести системи: първата, състояща се от повърхностни джобове/кухини с 12-членни отвори, втората – съставена от двумерни, синусоидални канали с 10-членни отвори, и третата – от канали, формирани от големи цилиндрични суперкухини достъпни през 10-членни отвори [27]. *O*-изомерът обаче не е способен да проникне в синусоидалните канали дори и в случая на [Al]MCM-22 образец, както вече е установено [27]. Тези системи от канали притежават най-малък диаметър и се очаква да определят силно изявилия ефект на молекулна ситова селективност при този зеолитен образец. В случая те се елиминират като възможни места за адсорбция за *o*-ксилен при двата вида зеолита. По-бавното установяване на абсорбционно равновесие при [Al,B]MCM-22

образец (виж фиг. III.5.2) се свързва с наличието на стерични ограничения, породени от стесняването (намалението в обема) на суперкухините, които се отразяват върху способността на обемната *o*-ксиленова молекула да дифундира в обема на зеолитния образец. Интересна е еднаквостта на количествата на абсорбирания *o*-ксилен в [Al]MCM-22 и *p*-ксилен, абсорбиран от [Al,V]MCM-22 (фиг. III.5.2б). Може да се направи следното предположение, базирано на разглеждането на достъпа на изследваните изомерни молекули до всяка от една от отделните канални системи на зеолита MCM-22. Според [27] *p*-ксиленовия изомер има достъп до всяка една от порестите системи на [Al]MCM-22 - повърхностните джобове, суперкухини и синусоидални канали, докато *o*-ксиленът е неспособен да проникне в синусоидалните канали. В съответствие с това стойността на абсорбираното количество *o*-ксиленов изомер в [Al]MCM-22 образец трябва да съответства на тоталния обем само на повърхностните кухини и 12-членни суперкухини. По този начин наблюдаваните идентични количества на абсорбиран *p*-ксилен в модифицирания с борни атоми [Al,V]MCM-22 образец и на *o*-ксилен в [Al]MCM-22 образец говорят за отхвърляне дори на по-малките *p*-ксиленови молекули от синусоидалната канална система на този материал, съществено ограничена от внедряването на бор.

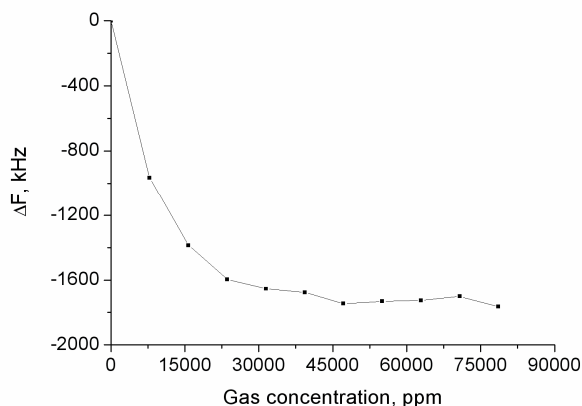
В заключение, специфичните ефекти, наблюдавани с чувствителния и бърз QCM-метод, позволяват разкриване на сложната връзка между размера на абсорбираните молекули и фини промени в кристалната (пореста) структура на зеолита MCM-22, произтичащи след неговата модификация – изоморфно заместване на алуминиеви с борни атоми. На базата на тези измервания колегите от БАН направиха оценка на съответните дифузионни коефициенти.

III.6. Кварцови резонатори с повърхнинни акустични вълни със слоеве от цинковооксидни наночастици.

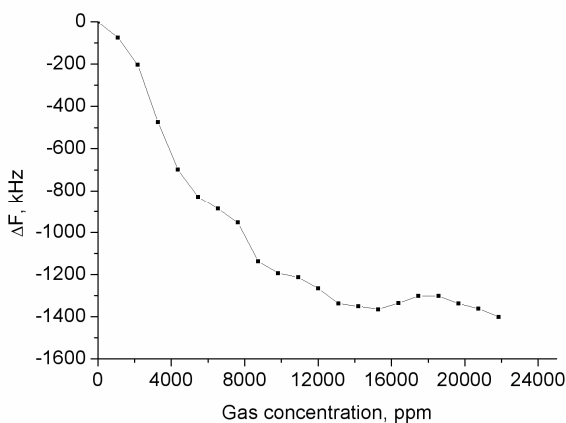
В следващо изследване се насочихме към вид слой, изграден от наножички (наноразмерни оксидни частици с игловидна форма) от ZnO. Слой с дебелина около 30 nm бе нанесен в Университета в Лийдс върху активната зона на резонатор с повърхнинни акустични вълни от Релеев тип, 430 MHz. Резонаторът ни е предоставен от Изследователския център в Карлсруе, Германия. Сложът е получен след накапване с 20 µL изпоропанолов разтвор на ZnO върху предварително нагрятa при 60°C плоча. (Поради нехомогенността на структурата понятието слой тук се използва в преносен смисъл). По-нататък резонаторът бе подложен на действието на газове, получени от летливи течности по схемата, използвана във всички досегашни изследвания от този тип (секция III.3), поради което не се спираме на нея. Ефектът на слоя е слаб върху резонансната честота (понижение с приблизително 600 kHz), но доста силен върху затихването (повишение с приблизително 21dB). Поради това не бе възможно да се построи достатъчно стабилен осцилатор и измерването да се извършва директно върху честотата като функция на времето. Промените в резонансната честота и внесените загуби са

записвани със скаларен анализатор на вериги *HAMEG HMS 1000/1010*. Резонансите характеристики се снемат с анализатора през определен интервал от време, достатъчен за установяване на равновесие. С цел повишаване на точността честотата се получаваше чрез усредняване по симетричните стойности от двете страни на пика.

Измерванията са реализирани в измервателната газова камера, описана в III.3. Проведени са със следните газове на летливи течности – етанол, ацетон, формалин, оцетна киселина и амоняк. На фиг. III.6.1-III.6.2 са показани измерените зависимости на резонансната честота от количеството на инжектирани в камерата амоняк и оцетна киселина.



Фиг. III.6.1. Реакция на амоняк



Фиг. III.6.2. Реакция на оцетна киселина.

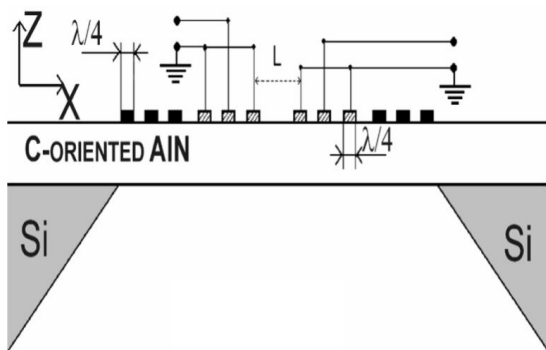
При тях се наблюдава много висока чувствителност – около 80 Hz/ppm при амоняка в началната част на характеристиката (фиг. III.6.1), а при оцетната киселина – приблизително 138 Hz/ppm (фиг. III.6.2), при която чувствителността както се вижда е още по-висока. Това е сигурна гаранция за оперативност в *ppb*-областта. При другите два газа чувствителността е поне на порядък по-ниска. Това придава на слоя освен висока чувствителност още и висока селективност, което е особено желано при изследване на много ниски нива на присъствие на даден газ в околната среда. Измервания с оцетна киселина проведохме два пъти, а с амоняк многократно и то преди и след облъчването на образеца с оцетна киселина. След облъчването с оцетната киселина резонаторът не възстановява своите характеристики. Нивото на сигнала както и резонансната честота са по-ниски. След това облъчване чувствителността към амоняк нараства. Докато първоначално тя е от порядъка на 16 Hz/ppm , а след облъчването с оцетна киселина тя нараства до около 80 Hz/ppm . Фигура III.6.1, отразяваща концентрационна зависимост за амоняк, е направена след облъчването с оцетна киселина. На този етап от измерванията е трудно да се правят категорични заключения. Едно предположение за това поведение на резонатора би могло да бъде следното: ZnO е материал с амфотерни свойства. От литературни данни е известно, че ZnO наножички са игловидните кристалити, полярни в краищата, като последните съставляват $5-10\%$ от общата площ на наножичките. Останалата част от повърхността като цяло е индиферентна. При

облъчването на ZnO наножички с оцетна киселината вероятно остават остатъци от нея в слоя. Тези остатъци могат да бъдат причина след това резонаторът да не може да възстанови своите първоначални характеристики. Предполагаме също така, че афинитетът на структура към амоняк нараства именно поради наличието на тези остатъци. Вероятно след облъчването с амоняк (проявяващ основни свойства) киселинните остатъци се свързват с молекулите на амоняка, при което се получава сол. След такова облъчване винаги се наблюдава побеляване, което най-вероятно се дължи на образуваните амониеви соли.

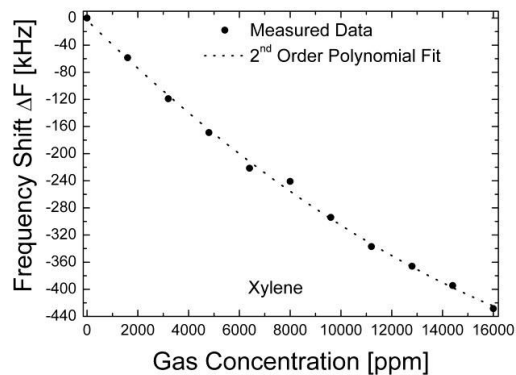
Тези резултати дават база за по-нататъшни изследвания за изясняване на детайлите на абсорбцията, реакцията към други газове и в крайна сметка фиксиране на обсега на действие и параметрите на този сензор. Работата ни по този проблем ще продължи с нови образци със същите слоеве като газовите измервания ще се провеждат с поточната установка от III.5.

III.7. Кварцови резонатори с пластинчати модове (FPAR). Оценка на масовата чувствителност. Изследвания на чувствителността към газове на летливи течности по метода на насищането [VA.5], [VB.3].

Тънкослойни резонатори (наричани film bar acoustic resonators, FBAR) се разработват в последните две десетилетия на основата на постиженията на технологията на тънките слоеве, позволяваща да се комбинират свойствата на тънък пиезоелектричен филм с тези на непиезоелектрична подложка с висока акустична скорост на даден мод. В серия скорошни изследвания нашите колеги от лаборатория Angström на университета в Упсала, Швеция, доказаха възможността за използване в подобни устройства на най-нискочестотния симетричен лембов мод S0 [28-34]. Физичните характеристики, които правят този мод привлекателен, са едновременното използване на висока скорост, слаба дисперсия и добър електромеханичен фактор. Тъй като използваният лембов мод е по същество мод на свиване и разтягане на мембраната по дължина, т.е. пластинчат мод, авторите са възприели термина FPAR (от plate resonator). Насочихме се към двувходовия вариант на резонатора, съвместим с интегралния подход, който бе разработен и демонстриран за пръв път от Янчев и съавтори съвсем наскоро. Видът му е показан на фиг.III.7.1. Дизайнът на устройството и неговата изработка са извършени в лаборатория Angström. Подложката е (111)-ориентиран нискоомен Si, върху която е отложен чрез магнетронно разпръскване слой от с-ориентиран AlN с дебелина 2 μm . Слойт е акустично изолиран от подложката чрез ецването ѝ от задната страна със стандартна тристепенна Bosch процедура. Върху него после са оформени Al-електродите на преобразувателите и решетките. Така дебелината на получената мембрана е 2 μm , а площта ѝ – 0,8 mm^2 . Работната честота на резонатора при скорост на лембовата вълна от 10435 m/s и дължина на вълната 12 μm е около 880 MHz . Устройството работи малко под горната граница на стоп-лентата на решетката.



Фиг. III.7.1 Двухходов FPAR – схема



Фиг. III.7.2. Чувствителност към ксилен за FPAR с 380 nm HMDSO.

Изследванията бяха насочени към получаване на резултати по нанасяне на полимерни слоеве върху резонаторите, анализирани на ефекта им върху амплитудно-честотните и фазови характеристики и чувствителността им към външни газови агенти. Бяха изследвани два вида образци: с твърд полимерен слой от хексаметилдисилоксан (HMDSO), нанесен с плазмена полимеризация от колегите от лабораторията по Акустоелектроника към БАН и със слой от полихексанлактама, нанесен от нас по метода на центрофугирането. Слоевете от HMDSO са нанесени върху два резонатора: единият слой е с дебелина около 75 nm, а другият – с около 380 nm. FPAR имат отлична поносимост към твърди полимерни слоеве. Получено е отместване на честотата с около 4 MHz, без каквото и да било влияние върху формата на АЧХ и ФЧХ, и минимално увеличение на загубите с около 0,6 dB (в рамките на грешката на измерване). По метода на центрофугирането върху резонатора нанесохме слой от полимера полихексанлактама. При този слой поведението на FPAR е коренно различно. Загубите нарастват от 6,58 dB до 15,8 dB докато честотата намалява едва с около 300 kHz, т. е. много по-малко, отколкото при случая с HMDSO.

Направените от нас газови измервания имаха за цел сравнение на газочувствителността на FPAR с тази, докладвана за други резонансни устройства с HMDSO, използващи различни типове акустични модове. В [35] са докладвани покрити с HMDSO STW-резонатори на 700 MHz и SAW резонатори на 430 MHz, които са тествани за различни газове включително за ксилен. Това изследване има за цел да намери оптималната дебелина на HMDSO слоя, осигуряваща максимална чувствителност. При оптималната дебелина вълновата енергия е концентрирана при повърхността на филма и силно реагира със сорбирания газ [35]. Оптималната стойност за дебелината на HMDSO е 100 nm ($h/\lambda=1,4\%$) при STW и 280 nm ($h/\lambda=3,9\%$) при SAW. Съответните чувствителности за ксилен са 6,4 Hz/ppm и 3,1 Hz/ppm съответно. Изводът, който е направен в [35] е, че STW резонаторите имат по-голяма чувствителност за газове при същата дължина на вълната. Ние тествахме FPAR устройството с дебелина на HMDSO слоя 380 nm ($h/\lambda=3\%$). Поради нанесения слой честотата се отмества надолу с 27 MHz (30000 ppm). HMDSO слой

не е оптимизиран спрямо газочувствителността и има относителна дебелина (h/λ) някъде между оптималните стойности за STW и SAW съответно. Устройството е тествано с ксиленови пари по метода на насищането. Промените в резонансната честота и внесените загуби са записвани със скаларен анализатор на вериги *HAMEG HMS 1000/1010*. Доколкото откликът на резонаторите е тотално обратим, всички данни са получени от едно и също устройство. Експерименталната чувствителност за този FPAR е показана на фиг. III.7.2. Кривата на чувствителността е приблизително линейна с наклон от 31 Hz/ppm , което е около 5 пъти по-висока чувствителност в сравнение с тази на STW – резонатора от [35] опериращ приблизително на същата честота. В същото време загубите в FPAR варират в рамките на 1 dB в рамките на целия концентрационен диапазон и имат пренебрежимо малък ефект върху работата на осцилатора. За да се направи връзка между теоретичните пресмятания, направени от колегите в Швеция и измерените стойности на чувствителността, оценихме относителната чувствителност към ксилен, дефинирана като отношение на абсолютна чувствителност (в Hz/ppm) към резонансната честота при ненатоварен резонатор за FPAR, STW и SAW. Тези чувствителности са в отношение $5.0/1.3/1.0$ съответно за FPAR /спрямо STW /спрямо SAW, което е в добро съответствие с теоретичните очаквания.

Бе направено и изследване на селективността на HMDSO. FPAR със 75 nm слой от HMDSO бе подложен на действието на газови агенти (пари на ацетон, амоняк, формалин, етанол. Покритите с HMDSO FPAR устройства показаха чувствителност към етанол, ацетон и формалин в рамките на 1 Hz/ppm , което е повече от един порядък по-малко от чувствителността към ксилен. Последният резултат изглежда логичен като се има предвид, че HMDSO е силно хидрофобен полимер. Ксиленовите молекули, също хидрофобни, би трябвало да се адсорбират към хидрофобната повърхност в много по-големи количества отколкото полярните молекули на етанола, ацетона и формалина. Подобни резултати, са наблюдавани независимо в [36], където HMDSO показва много по-голяма чувствителност към хидрофобните толуен и диетилов етер в сравнение с чувствителността към полярните ацетон и амоняк. Това обяснение е подкрепено с по-нататъшни газови експерименти с оцетна киселина. Покритият с 380 nm HMDSO FPAR показва много висока чувствителност от 120 Hz/ppm , изложен на ниски концентрации до $2,5 \cdot 10^3 \text{ ppm}$, последвана от линеен участък с наклон от около 25 Hz/ppm , простиращ се до около $15 \cdot 10^3 \text{ ppm}$ газова концентрация, където честотата достига насищане при честотно отместване от -550 kHz . Тези особености са също забележими в поведението на загубите, чието нарастване отново не надвишава 1 dB . Силна реакция на HMDSO към оцетна киселина при експерименти с QCM е докладвана в [36], но ефектът не е добре изяснен. За да се намери възможно обяснение повторихме проверката за реакцията на облъчвания с пари на оцетна киселина FPAR на действие на ксилен. Получава се, че:

- изходното честотно равновесие е отместено надолу с около 200 kHz
- чувствителността към газа намалява до 24 Hz/ppm

Най-вероятно причина за това поведение е, че молекулите на оцетната киселина правят ковалентна реакция с полимерната повърхност и по този начин необратимо увеличават нейното масово натоварване. Като втори резултат от тази реакция идва отслабване на хидрофобността на повърхността, което води до намалено количество адсорбирани ксиленови молекули.

Тези първоначални резултати по газовите измервания ясно потвърждават теоретичните очаквания за висока масочувствителност на изучавания резонаторен тип. Значителното предимство по чувствителност спрямо един от най-ефективните газови сензори с акустични вълнови модове – този с STW, за същия тип полимерен филм и същия изследван газ, при сравними честоти и загуби, разкрива големия потенциал на S0 мода за сензорни приложения. Друга особеност, важна за практически приложения, е фактът, че тази висока чувствителност е придружавана със слаб ефект върху резонансните загуби дори при високи концентрации на агресивни газови компоненти, взаимодействащи с покритата с полимерен слой повърхност. Тези особености могат да бъдат атрактивни в близко бъдеще за реализацията на една FPAR сензорна система, съвместима с интегралната технология. Слабата дисперсия на SO Лембовия мод [37] позволява да се подобри чувствителността на FPAR без при това да се променя резонансната честота, т.е. намалявайки дебелината на мембраната. Тази уникална възможност също е дискутирана в резонансни конфигурации с контурни модове, използващи същия мод [38]. Най-общо, подобряването на чувствителността се очаква да бъде съчетано с редуцирано влияние на вискозните загуби в чувствителния слой, което от своя страна налага силни ограничения върху газочувствителното дебелинно покритие. Използваните мембрани стават все по-тънки, а загубите в слоя – по-големи. С други думи оптималният FPAR сензорен дизайн е специфичен с оглед на приложенията, т.е. изисква компромис между FPAR масочувствителността и загубите в слоя, за да бъде постигната в крайна сметка максимална разделителна способност.

IV. Приноси

По наше виждане основните приноси на извършената дейност могат да бъдат определени както следва (в скоби са дадени съответните публикации; изследванията в две от областите продължават и предстои да бъдат публикувани):

- Разработени са метод и установка за акустооптични измервания, позволяващи експресно определяне на скоростта и затихването на акустични вълни в прозрачни полимерни материали с използване на непретенциозна експериментална техника. Получени са добри механични характеристики на произведени у нас материали и е доказано критичното влияние на степента на оптична обработка на стените на образеца върху ефективността на акустооптичната дифракция. [VA.1].

- С акустооптични измервания върху фолия от поливинилфлуорид-трифлуоретилен е показана липсата на напречна акустична активност включително в образци с увеличена степен на кристалност. От друга страна е доказано, че

повишаването на степента на кристалност на полимера води до значително повишение на коефициента на електромеханична връзка за надлъжните вълни, което е важно за генерацията на повърхнинни акустични вълни с насрещно-гребеновидни преобразуватели върху PVDF.

- Разработени и изследвани са сензорни образци с полимерни филми върху кварцови резонатори с обемни акустични вълни, които показват висока чувствителност, селективност и разделителна способност при детекцията на газове на летливи течности. Благодарение на качеството на нанесените филми, избора на електродна конфигурация и стабилността на осцилатора достигнатите концентрационни граници са в ниския *ppm* диапазон [VA.2], [VB.1].

- С проведените газови изследвания с кварцови резонатори с повърхнинни акустични вълни с нанесени нанокompatитни полимерни филми е доказван потенциалът на функционализираните филми да абсорбират големи количества органични летливи молекули. Налице е селективност и обратимост на разработеното сензорно устройство [VA.3], [VB.2].

- Доказана е възможността с метода на кварцовата микровезна да се направи оценка в динамичен режим на абсорбиционните способности и да се изчисляват дифузионните коефициенти на порести материали, в частност зеолити - [Al]MCM-22 и [Al,B]MCM-22 за два изомера на ксилена [VA.4].

- Доказана е добрата поносимост на резонаторите с ПАВ към нанесени слоеве от нанопръчки от цинков оксид с оглед на приложението им в сензори с висока чувствителност и селективност към газове .

- Потвърдени експериментално са теоретичните очаквания за висока масочувствителност на кварцовите резонатори с пластинчати модове (FPA). Значителното предимство по чувствителност спрямо един от най-ефективните газови сензори с акустични вълнови модове – този с STW, разкрива големия потенциал на лембовия S0 мод за сензорни приложения. Друга важна особеност, е, че тази висока чувствителност е придружена със слаб ефект върху резонансните загуби дори при високи концентрации на агресивни газови компоненти [VA.5], [VB.3].

VA. Научни статии, върху които е изградена настоящата дисертация:

VA.1. G. Alexieva, I. Traykov and V. Strashilov, “Web camera-enabled material research: an acoustooptic example”, *Optica Applicata*, vol. 37, 2007, 313-322.

VA.2. V. Strashilov, G. Alexieva, V. Velichkov, R. Mateva and I. Avramov, “Polymer-coated quartz microbalance sensors for volatile organic compound gases”, *Sensor Lett.*, Vol. 7, No2, 2009, 203-211.

VA.3. V. L. Strashilov, G. E. Alexieva, V. N. Velichkov, I. D. Avramov and S. D. Evans, “STW Resonator With Organo-Functionalized Metallic Nanoparticle Film for Vapor Sensing”, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Control*, vol.56, No 5, 2009, 1018-1023.

VA.4. I. Kolev, V. Mavrodinova, G. Alexieva and V. Strashilov, “Pore volume probing of Boron- modified MCM-22 zeolite by quartz crystal microbalance assisted study of o- and p-xylene adsorption”, *Sensors and Actuators* vol. B149, No 2, 2010, 389-394.

VA.5. L. Arapan, G. Alexieva, I. Avramov, E. Radeva, V. Strashilov, I. Katardjiev and V. Yantchev, “Highly Mass-Sensitive Thin Film Plate Acoustic Resonators (FPAR)”, *Sensors* 2011, 11, 6942-6953; doi:10.3390/s110706942.

VB. Публикувани научни доклади, върху които е изградена настоящата дисертация:

VB.1. В. Страшилов, Кл. Брънзалов, Г. Алексиева, В. Величков, Р. Матева, “Кварцови резонатори със селективни полимерни слоеве за сензори на летливи газове”, *Дефектоскопия* 07, Созопол, юни 2007, Научни известия, год.XIV, бр.3 (98), стр. 405.

VB.2. В. Страшилов, Кл. Брънзалов, Г. Алексиева, В. Величков, И. Аврамов, “Висококачествен кварцов сензор за летливи газове”, *Дефектоскопия* 08, Созопол, юни 2008, Научни известия, год.XV, бр.2 (105), стр. 405.

VB.3. L. Arapan, G. Alexieva, I. Avramov, V. Strashilov, E. Radeva, I. Katardjiev and V. Yantchev, “Polymer-coated Thin Film Plate Acoustic Resonators (FPAR) for Gas Sensing Applications”, *Proc. 2011 Joint IEEE International Frequency Control Symposium (IFCS) and European Frequency and Time Forum (EFTF)*, San Francisco, 248-252.

VB. Цитати на научните статии и доклади по дисертацията към 03.09.2012г.:

V. Strashilov, G. Alexieva, V. Velichkov, R. Mateva and I. Avramov, “Polymer-coated quartz microbalance sensors for volatile organic compound gases”, *Sensor Lett.*, Vol. 7, No2, 2009, 203-211.

VB.1. Baimpos, T., Boutikos, P., Nikolakis, V., Kouzoudis, D., “A polymer-Metglas sensor used to detect volatile organic compounds”, 2010, *Sensors and Actuators, A: Physical* 158 (2) , pp. 249-253.

VB.2. Azim-Araghi, M.E., Jafari, M.J., Barhemat, S., Karimi-Kerdabadi, E., “Gas mixture sensor based on polyaniline-chloroaluminium phthalocyanine nanocomposite thin films”, 2011, *Sensor Letters* 9 (4) , pp. 1349-1355.

VB.3. Kouzoudis, D., Baimpos, T., Nikolakis, V. , “Detection of hazardous VOCs using a zeolite FAU/Metglas magnetoelastic sensor”, 2011, *Procedia Engineering* 25 , pp. 1621-1624.

I. Kolev, V. Mavrodinova, G. Alexieva and V. Strashilov, “Pore volume probing of Boron- modified MCM-22 zeolite by quartz crystal microbalance assisted study of o- and p-xylene adsorption”, *Sensors and Actuators* vol. B149, No 2, 2010, 389-394.

VB.4. Wang, S.-T., Chen, M.-L., Feng, Y.-Q. , “A meso-macroporous borosilicate monolith prepared by a sol-gel method”, 2012, Microporous and Mesoporous Materials 151 , pp. 250-254.

VB.5. Speight, R.E., Cooper, M.A., “A Survey of the 2010 Quartz Crystal Microbalance Literature “, 2012, Journal of Molecular Recognition 25 (9) , pp. 451-473.

L. Arapan, G. Alexieva, I. Avramov, E. Radeva, V. Strashilov, I. Katardjiev and V. Yantchev, “ Highly Mass-Sensitive Thin Film Plate Acoustic Resonators (FPAR)”, Sensors 2011, 11, 6942-6953; doi:10.3390/s110706942.

VB.6. Lina Liljeholm, “Reactive Sputter Deposition of Functional Thin Films”, Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 945, Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala, 2012.

VB.7. Zhou, L. ,Wu, Y., Xuan, M., Manceau, J.-F., Bastien, F., „A multi-parameter decoupling method with a Lamb wave sensor for improving the selectivity of label-free liquid detection”, Sensors , Volume 12, Issue 8, August 2012, Pages 10369-10380.

L. Arapan, G. Alexieva, I. Avramov, V. Strashilov, E. Radeva, I. Katardjiev and V. Yantchev, “Polymer-coated Thin Film Plate Acoustic Resonators (FPAR) for Gas Sensing Applications”, Proc. 2011 Joint IEEE International Frequency Control Symposium (IFCS) and European Frequency and Time Forum (EFTF), San Francisco, 248-252.

VB.8. Lina Liljeholm, “Reactive Sputter Deposition of Functional Thin Films”, Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 945, Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala, 2012.

VI. Използвана литература:

[1].Э. Дъелесан, Д. Руайе, Упругие волны в твёрдых телах, Москва, Наука, 1982.

[2]. Stegeman G.I., Optical probing of surface waves and surface wave devices, IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics SU-23(1), 1976, pp. 33–63.

[3]. P. Prapitpongwanich, R. Harizanova, C. Rüssel and K. Pengpat, Transparent Glass Ceramics from 65LiNbO₃-35SiO₂ Glass Composition, Advanced Materials Research Vols. 55-57 (2008), pp 313-316.

[4]. Физические величины, Энергоатомиздат, Москва, 1991.

[5]. <http://www.kayelaby.npl.co.uk>

[6]. L. Peselnick, I. Zietz, Geophysics, vol. 24, pp 285-291, 1959.

[7]. Raum K, Brandt J., Simultaneous determination of acoustic impedance, longitudinal and lateral wave velocities for the characterization of the elastic microstructure of cortical bone, Proceedings of the World Congress on Ultrasonics 2003, Paris 2003, pp. 321–4.

- [8]. Azzali M., Ruggini C., Tizzi R., Investigation on the ability of *Tursiops truncatus* to discriminate, recognise and classify geometric shapes using visual and/or acoustic perception, Proceedings of the 13th Annual Conference of the European Cetacean Society, 1999, pp. 51–9.
- [9]. Carlson J., Van Deventer J., Scolan A., Carlander C., Frequency and temperature dependence of acoustic properties of polymers used in pulse-echo systems, 2003 IEEE Ultrasonics Symposium, pp. 885–8 .
- [10]. Mason W., Mscकिन H., Attenuation and scattering of high frequency sound waves in metals and glasses, Journal of the Acoustical Society of America 19(3), 1947, pp. 464–
- [11]. Strashilov V, Burov J., Nikolov M., “Dynamic Shear Piezoelectricity of Poly(Vinylidene Fluoride) Thin Films”, IEEE Transact. Ultrason. Ferroel. Freq. Control, vol. 44, No. 6, 1977
- [12]. K. Omote and H. Ohigashi, Shear piezoelectric properties of vinylidene fluoride trifluoroethylene copolymer, and its application to transverse ultrasonic transducers, Appl. Phys. Let. 66 (17), 1995.
- [13]. R. S. Marvin and J. E. McKinney, “Volume relaxation in amorphous polymers”, in Physical Acoustics, W. P. Mason, Ed., vol. II, part B. New York: Academic, 1965.
- [14] D . Allan, “Time and frequency (time domain) characterization, estimation and prediction of precision clocks and oscillators,” IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, vol. 34, no. 6, pp. 647– 654, 1987.
- [15]. Mirmohseni, A. and Oladegaragoze, A., “Construction of a sensor for determination of ammonia and aliphatic amines using polyvinylpyrrolidone coated quartz crystal microbalance”, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 89 No. 1-2, pp. 164-72 (2003)
- [16]. K. Arshak, E. Moore. G. Lyons, J. Harris and S. Cifford, “A review of gas sensors employed in electronic nose applications”, Sensors Review 24, 181 (2004)
- [17]. V. Strashilov and V. Yantchev, “Surface transverse waves: properties, devices and analysis”, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Control, vol.52, IEEE-UFFC 50th Anniversary Issue, pp.812-821, 2005.
- [18]. V. Yantchev, V. Strashilov, M. Rapp, U. Stahl and I. Avramov, “Theoretical and experimental mass-sensitivity analysis of polymer-coated SAW and STW resonators for gas sensing applications”, IEEE Sensors J, 2, 307-313, 2002.
- [19]. Janos H. Fender (Ed.), Nanoparticles and Nanostructured Films. Preparation, Characterization and Applications, WILEY-VCH, Weinheim, 1998.
- [20]. S. Evans, S. Johnson, Y. Cheng and T. Shen, “Vapour sensing with hybrid organic-inorganic nanostructured materials”, J. Mater. Chem., 10, 183-188, 2000.
- [21] I.A. Koshets, Z.I. Kazantseva and Yu.M. Shirshov, “Polymer films as sensitive coatings for quartz crystal microbalance sensors array”, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, vol. 6, 2003, 505.
- [22]. Y . J. Kim and S. M. Cho, H.-B. Pyo, and C. A. Choi, “Sub-ppm detection of gold nanoparticle transducer toward carboxyl functionality,” in Sensors, 2005 IEEE, 30 Oct.–3 Nov. 2005, pp. 845–848.

- [23] Mark E. Davis, "Ordered porous materials for emerging applications", *Nature* 417, 813-821 (20 June 2002) | doi:10.1038/nature00785.
- [24] Xiaowen Xu, Jing Wang and Yingcai Long, "Zeolite-based Materials for Gas Sensors", *Sensors*, 6, 1751-1764, 2006
- [25]. A. Dagra, J. Kecht and T. Bein, "Probing the intrapore surface of phenyl-substituted nanoscale mesoporous silica – piezoelectric sorption in thin films", *Langmuir* 23, 12915-12922 (2007).
- [26] R. Roque-Malherbe, R. Wendelbo, A. Mafsud, A. Corma, Diffusion of aromatic hydrocarbons in H-ZSM-5, H-Beta and H-MCM-22 zeolites, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 14064–14071.
- [27] S. Laforge, D. Martin, M. Guisnet, Xylene transformation over H-MCM-22 zeolites.
- [28] V. Yantchev and I. Katardjiev, "Micromachined Thin Film Plate Acoustic Resonators Utilizing the Lowest Order Symmetric Lamb Wave Mode", *IEEE Trans. UFFC.*, vol.54, No.1, pp. 87-95, 2007.
- [29] V. Yantchev and I. Katardjiev, *Proc. Int. IEEE Ultrason.Symp.*, 2005, pp. 1580 - 1583.
- [30] J. Bjurström, I. Katardjiev, V. Yantchev, "Lateral-field excited thin film Lamb wave resonator", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 86, 154103 1-3, 2005.
- [31] J. Bjurström; V. Yantchev, I. Katardjiev, "Thin film Lamb wave resonant structures – The first approach", *Solid.State. Electron.*, Vol.50, pp. 322-326, 2006.
- [32] V. Yantchev, J. Enlund, J. Bjurström, I. Katardjiev, "Design of high frequency piezoelectric resonators utilizing laterally propagating fast modes in thin aluminum nitride (AlN) films", *Ultrasonics* Vol. 45, pp. 208 – 212, 2006.
- [33] V. Yantchev, I. Katardjiev, "Quasistatic Transduction of the fundamental symmetric lamb mode in longitudinal wave transducers", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, 154103 1-3, 2006.
- [34] V. Yantchev and I. Katardjiev, "Propagation characteristics of the fundamental symmetric Lamb wave in thin aluminum nitride membranes with infinite gratings," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, pp. 849101–849107, Oct. 2005.
- [35]. Avramov, I.D.; Rapp, M.; Kurosawa, S.; Krawczak, P.; Radeva, E. Gas sensitivity comparison of polymer coated SAW and STW resonators operating at the same acoustic wave length. *IEEE Sens. J.* 2002, 2, 150-159.
- [36] Aizawa, H.; Noda, K.; Naganawa, R.; Yamada, K.; Yoshimoto, M.; Reddy, S.M.; Kurosawa, S. Gas sorption of acetone, diethyl ether, toluene, acetic acid, and ammonia on plasma-polymerized hexamethyldisiloxane films coated with quartz crystal microbalance. *J. Photopolym. Sci. Technol.* 2009, 22, 743-745.
- [37] Bjurström, J.; Katardjiev, I.; Yantchev, V. Lateral-field-excited thin film Lamb wave resonator. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86, 154103:1-154103:3.
- [38] Piazza, G.; Rinaldi, M.; Zuniga, C. Nanoscaled piezoelectric aluminum nitride contour-mode resonant sensors. In *Proceedings of IEEE Sensors Conference 2010*, Waikoloa, HI, USA, 1–4 November 2010; pp. 2202-2207.

[39] Sauerbrey, Günter (April 1959), "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung", Zeitschrift für Physik 155 (2): 206–222, Bibcode 1959ZPhy..155..206S, DOI:10.1007/BF01337937

[40] I. Avramov, "High-performance surface transverse wave resonators in the lower GHz frequency range", in Advances in Surface Acoustic Wave Technology, Systems and Applications, (Vol. 1), Selected Topics in Electronics and Systems, Editors: C. W. Ruppel and T. A. Fjeldly - Vol. 19, World Scientific Publishing Company, pp. 183-240, 2000.

Благодарности

Изказвам най-сърдечни благодарности на проф. дфн Веселин Страшилов за дискусиите, подкрепата и неограничената му помощ при изготвянето на дисертационния труд и по време на съвместната ни работа. Благодаря и на всички колеги, които ми оказаха съдействие при осъществяването на настоящата дисертационна работа.