

UNIVERZITET U BEOGRADU
ELEKTROTEHNIČKI FAKULTET



Nevena M. Raičević

Optički Senzori Koncentracije Fluida na Bazi Evanescentnog Polja

Doktorska disertacija

Beograd, 2015

UNIVERZITET U BEOGRADU
ELEKTROTEHNIČKI FAKULTET



Nevena M. Raičević

Optički Senzori Koncentracije Fluida na Bazi
Evanescentnog Polja

Doktorska disertacija

Beograd, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE
SCHOOL OF ELECTRICAL ENGINEERING



Nevena M. Raičević

Optical Sensors of Fluid Concentration Based on Evanescent Field

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

Mentor:

Vanredni profesor dr Jelena Radovanović, Univerzitet u Beogradu, Elektrotehnički fakultet

Članovi komisije za javnu odbranu:

1. dr Jelena Radovanović, Vanredni profesor, Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu
2. dr Peđa Mihailović, Vandredni profesor, Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu
3. dr Jovana Petrović, Viši naučni saradnik, Institut za nuklearne nauke „Vinča“
4. dr Vitomir Milanović, Profesor emeritus, Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu
5. dr Aleksandra Maluckov, Naučni savetnik, Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Datim odbrane:

Naučno istraživanje je trnovit put na kome sitnim ali doslednim koracima sazrevamo od studenta do samopouzdanog istraživača sposobnog da upravlja svojim znanjem. Sasvim sigurno, taj put nikada ne bih uspela da pređem bez nesebične podrške i mudrosti koju su mi pružili mnogi.

Stoga, na prvom mestu, želim da se zahvalim dr Jovani Petrović čija konstantna podrška, posvećenost i strpljenje su omogućili da ovaj izazovan put finaliziran disertacijom postane put izgradnje vrlina i sticanja novih, konstruktivnih veština i znanja. Osim dr Jovani Petrović, želim da se zahvalim i dr Aleksandri Maluckov na posvećenoj saradnji. Verujem da je njihova sklonost ka samostalnom razmišljanju, preciznosti i efikasnosti postavila temelje mojim istraživačkim principima.

Dr Ljupču Hadžievskom koji mi je omogućio da se bavim istraživanjem u Institutu Vinča dugujem posebnu zahvalnost. Zatim, želim da se zahvalim i profesorki Jeleni Radovanović na ukazanom poverenju i prijateljskim savetima od samog početka mog stručnog usavršavanja.

Zahvaljujem se prof. Detlefu Kipu i dr Kristijanu Ruteru na stručnoj pomoći i smernicama koje su mi pružali tokom mog prvog istraživačkog poduhvata. Uopšte, internacionalno iskustvo je za mene od velikog profesionalnog i ličnog značaja, tim povodom zahvaljujem dr Milutinu Stepiću koji mi je pomogao da savladam strah i upustim se u nepoznato. Takođe, svoju veliku zahvalnost dugujem Kristijanu Vildeu, Vitoru Klajnu, zatim Rong Dong, Andreju Kanšuu i Jurgenu Fulju, koji su učinili da život i istraživanje u Nemačkoj budu deo lepših sećanja.

Petri Beličev Šutulović, Aleksandru Daničiću, Goranu Gligoriću, Marku Krstiću, Mariji Ivanović, Ani Radosavljević, Marijeti Slavković-Ilić, Milki Jakovljević i Igoru Iliću zahvaljujem na svakom razgovoru podrške, razmeni ličnih istraživačkih iskustava, konstruktivnim naučnim savetima i iskrenoj i nesebičnoj pomoći kada god je bilo potrebno.

Na kraju, želim da se zahvalim svojim roditeljima, Belom, Boletu i Mići koji su mi pomogli da ostanem snažna i istrajna na ovom dugačkom ali neverovatno poučnom putu. Zahvaljujem im se na ljubavi i veri u mene koja mi je pomogla da svladam svoje strahove, postavim prioritete, pomerim svoje granice i motivisala da budem nabolja što mogu da budem. Pored najuže porodice, moja velika podrška bili su i Uroš i Maja, Keka i Ujka Vlada koji su sa mnom nesebično delili vredne smernice za život i rad u inostranstvu kao i vanilice.

Hvala Vam Svima!

Optički senzori koncentracije fluida na bazi evanescentnog polja

Rezime

Optički senzori su deo mnogobrojnih sistema u industriji, transportu, telekomunikacijama, medicini i nauci. Koriste se za merenje temperature, pritiska, istezanja, indeksa prelamanja okolne sredine i indirektno za merenje koncentracije gasova i tečnosti, vlažnosti i drugog. Uglavnom zahvaljujući naglom razvoju optičkih telekomunikacionih tehnologija, razvoj optičkih senzora pratio je opšti trend smanjivanja i integracija ka malim, robusnim i prenosivim uređajima. Pri tom su se izdvojila dva osnovna tipa senzora: senzori na bazi optičkih vlakana i integrisani senzori, koji su dalje funkcionalizovani hemijskim putem i korišćenjem nanotehnologija. Razvoj metoda za proizvodnju minijaturnih senzora i tankih filmova koji se nanose na površinu senzora je značajno uticao na razvoj optičkih senzora.

U disertaciji su istraživani senzori na bazi integrisanih svetlosnih talasovoda funkcionalizovani tankim poroznim filmom. Princip detekcije je interakcija merene tečnosti ili gasa sa evanescentnim elektromagnetim poljem. Kod gasova je dominantna rezonantna apsorpcija svetlosti, a kod tečnosti promena profila i propagacione konstante moda usled promena indeksa prelamanja tečnosti. U oba slučaja poroznost filma omogućava veće preklapanje polja moda sa fluidom koji se meri i time osetljivost senzora.

Ova teza se bavi proučavanjem uticaja parametara tankog filma na performanse senzora, osetljivost i opseg, kao i optimizacijom geometrije senzora u cilju dobijanja najviše osetljivosti. Pritom su korišćeni parametri tankih filmova i njihove varijacije određeni eksperimentalno. Rezultat rada su predlozi i dizajn ovih tipova optičkih senzora pogodnih karakteristika za određivanje koncentracije fluida upotrebom poznatih nanotehnologija.

Pokazano je da se najbolja osetljivost senzora gasa javlja u slučaju talasovodnih struktura koje podržavaju modove pretežno lokalizovane u oblasti tankog poroznog filma. Takođe je pokazano da se korišćenjem poroznih filmova osetljivost senzora povećava 20 puta u odnosu na

neporozne, kao i da male varijacije debljine i poroznosti filma od 1% značajno smanjuju osetljivost senzora. Proračuni su izvedeni za senzor ugljen-dioksida u bliskom infra-crvenom opsegu.

Senzor tečnosti postavljen je u test granu Mah-Zenderovog interferometra čime se promene faze moda usled promene koncentracije tečnosti pretvaraju u lako merljive promene intenziteta na izlazu interferometra. Osetljivost merenja je određena na standardan način preko odziva senzora i uvođenjem modela zasnovanog na Fišerovoj informaciji. Maksimum Fišerove informacije direktno je povezan sa najboljom mogućom senzitivnošću senzora Kramer-Raovom relacijom. U disertaciji je prvo poređenjem sa standardnim načinom računanja sežitivnosti dokazana validnost uvedenog modela, a zatim je u kontekstu realno ostvarljivih parametara senzor optimizovan za merenje najčešće korišćenih tečnosti i rastvora vode, alkohola i ulja. Osetljivost senzora je procenjena na 10^{-5} , što je za red veličine bolje od osetljivosti fiber-senzora i za red veličine lošije od senzora koji rade na principu površinskih plazmona.

Merljiva zavisnost izlaza senzora tečnosti od varijacija debljine filma od svega 5pm ukazuje i na mogućnost primene predloženog interferometra u karakterizaciji tankih filmova.

Ključne reči: optički senzor, tanki porozni filmovi, evanescentno polje, apsorpcija, Mah-Zenderov interferometar, senzitivnost, Fišerova informacija, Kramer-Rao relacija,

Naučna oblast: Elektrotehničko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Fotonika

UDK broj: 621.3

Optical Sensors of Fluid Concentration Based on Evanescent Field

Abstract

Optical sensors are nowadays present in many industrial systems, transport, telecommunication, medicine and science. These are used for measurements of temperature, pressure, refractive index of surrounding and implicitly concentration of gasses and liquids, humidity etc. Mostly due to development of telecommunication systems, optical sensors were following the trend of size decrease and integration to small, robust and transferable devices. Two types of sensor are most significant in this sense: optical fibre sensors and integrated sensors. These can be further functionalized with nanotechnology. An important influence to the development of the optical sensors is in establishing new methods of miniature sensor preparation together with methods of thin films deposition.

The sensors based on integrated light waveguides with thin porous films are investigated in this dissertation. The detection principle is based on interaction of liquids and gases with evanescent electromagnetic field. Interaction of resonant light absorption is dominant in the case of gases, while the change of the mode profile and propagation constant due to change of liquid refractive index is dominant for liquids. In both cases the film porosity enables better overlapping of the mode field with the measurand which brings higher sensor sensitivity.

Influence of thin film parameters on sensor performances, sensitivity and range, as well as optimization of sensor geometry with the goal to obtain the best sensitivity are the topics of investigation presented in this dissertation. Used film parameters and their variations are experimentally determined. The outcome of the investigation is the proposed design of the optical sensors for determination of fluid concentration based on usage of known nanotechnologies.

It has been shown that the best gas sensor sensitivity is obtained in the case of waveguiding structures which support modes picked in the thin film area. Also, it is shown that usage of porous films increases the sensor sensitivity 20 times with respect to nonporous films and that the small variation of the film thickness (1nm) and porosity (1.5%) significantly decreased the sensor sensitivity. Calculations are conducted for CO₂ in near infrared spectrum.

The sensor of liquids is placed in the test arm of Mach-Zehnder interferometer which enables phase changes of modes due to liquid concentration to be easily converted into measurable output intensity changes. Sensitivity of measurements is determined by the standard procedure developed on the sensor response and by introducing model based on Fisher information. Maximum of Fisher information is directly correlated with the best possible sensor sensitivity via Cramer-Rao relation. The validity of established model is shown by comparing with the standard procedure for calculating sensor sensitivity. Further in the real parameter range the sensor geometry is optimized for measuring the most frequently used liquids, and water, alcohol and oil solutions. Sensor sensitivity is estimated to be of the order of 10^{-5} , that is for one of order of magnitude better than in the case of fibre sensors and one order of magnitude worse than sensors based on surface plasmon polaritons.

Measurable dependence of liquid sensor output on the thin film thickness variations, 5pm, shows possibility to apply suggested interferometer for characterization of thin films.

Key words: optical sensor, thin porous films, evanescent field, absorption, Mach-Zehnder interferometer, Fisher information, Cramer-Rao relation, sensitivity

Scientific field: Electrical Engineering

Specific topic: Photonics

UDK number: 621.3

Skraćenice

EM elektromagnetno polje, (electromagnetic field)

TIR totalna interna refleksija (Total Internal Reflection)

EV evanescentno polje (EVanescent field)

EVS senzori na bazi evanescenog polja (EVanescent Sensor)

XRD difrakcija X zraka (X-ray Diffraction)

FESEM skenirajući mikroskop na bazi jakih polja (Field Emission Scanning Electron Microscope)

AFM mikroskop atomskih sila (Atomic Force Microscope)

UV ultraljubičasti spektar (UltraViolet spectrum)

IC infracrveni spektar (Infrared spectrum)

CVD hemijska depozicija iz parne faze (Chemical Vapour Deposition)

FWHM puna širina pika na polovini maksimalne visine (Full Width Half Maximum)

PC pobuđivanje moda pomoću prizme (Prism Coupling)

GA genetski algoritam (Genetic Algorithm)

QSE kvantni efekat veličine (Quantum Size Effect)

EMA aproksimacija efektivne sredine (Effective Medium Approximation)

GD Gladston-Dejl model (Gladstone-Dale)

L-L Lorenc-Lorenc model (Lorentz-Lorenz)

D Drud model (Drude)

BPM metoda prostiranja talasa (Beam Propagation Method)

FD metoda konačnih razlika (Finite Difference)

MZI Mah-Zenderov interferometar (Mach-Zehnder Interferometer)

RIU jedinica indeksa prelamanja (Refractive Index Unit)

MT mod test grane

MR mod referentne grane MZI

Sadržaj

I.	Uvod	4
1.1	Optički senzori na bazi evanescentnog polja sa poroznim tankim filmovima.....	8
1.2	Struktura teze	9
II.	Fabrikacija i karakterizacija tankih filmova	12
2.1	Pregled metoda depozicije tankih filmova.....	12
2.2	Fabrikacija tankih filmova	16
2.3	Zavisnost strukturnih karakteristika filma od temperature žarenja.....	18
2.3.1	Veličine kristalnog zrna.....	18
2.3.2	Određivanje veličine nanočestice	22
2.3.3	Određivanje hrapavosti površine	24
2.4	Zavisnost optički relevantnih karakteristika filma od temperature žarenja.....	33
2.4.1	Određivanje debljine tankog filma	33
2.4.2	Određivanje indeksa prelamanja	40
2.4.3	Određivanje energetskog procepa tankih nanočestičnih filmova	43
2.5	Zaključak	47
III.	Matematički model senzora sa tankim poroznim filmom	49
3.1	Matematički model poroznog tankog filma	50
3.1.1	Odnos efektivnog indeksa prelamanja i gustine: Eksperimentalni rezultati... 52	
3.1.2	Lorenc-Lorencov model aproksimacije efektivne sredine	55
3.1.3	Fluktuacije indeksa prelamanja duž ose prostiranja moda	56
3.2	Višeslojne strukture sa poroznim slojem	58
3.2.1	Modovi talasovoda sa poroznim jezgrom (analitički model, disperziona relacija i raspodela intenziteta)	58

3.2.2	Modovi višeslojnih talasovoda sa poroznim tankim filmom.....	60
3.3	Propagacija modova u višeslojnim strukturama	65
3.3.1	Metoda konačnih razlika (Finite Difference Method, FD metoda)	66
3.3.2	Metoda prostiranja talasa (Beam Propagation Method, BPM).....	67
3.4	Zaključak.....	70
IV.	Senzor gasa na bazi evanescentnog polja sa tankim TiO ₂ poroznim filmom	71
4.1	Princip detekcije.....	72
4.2	Model apsorptivne sredine	73
4.3	Osetljivost senzora i optimizacija osetljivosti.....	75
4.3.1	Optimizacija geometrije senzora	76
4.4	Uticaj neuniformnosti tankog filma na osetljivost.....	79
4.5	Zaključak.....	86
V.	Senzori koncentracije tečnosti na bazi evanescentnog polja	88
5.1	Senzor indeksa prelamanja tečnosti na bazi tankog filma	88
5.2	Višemodni talasovod potopljen u tečnost	89
5.3	Mah-Zenderov interferometar.....	90
5.3.1	Princip rada Mah-Zenderovog interferometra.....	91
5.3.2	MZI sa tankim poroznim filmom kao senzor indeksa prelamanja	92
5.4	Osetljivost senzora	96
5.4.1	Određivanje osetljivosti preko odziva senzora	96
5.4.2	Procena osetljivosti merenja pomoću Fišerove informacije.....	97
5.4.3	Određivanje osetljivosti MZI.....	99
5.4.4	Određivanje osetljivosti višemodnog MZI	102
5.4.5	Uticaj fluktuacija karakteristika filma na osetljivost senzora.....	103

5.5	Zaključak.....	104
VI.	Zaključak	106
	Literatura	108

I. UVOD

Tema ove disertacije su optički senzori na bazi evanescentnog polja. U njoj su predstavljeni rezultati eksperimentalnih i teorijskih analiza karakteristika senzora koncentracije gasova i tečnosti.

U uvodnom poglavlju su predstavljene osnove fizike senzora i principi detekcije, a na kraju poglavlja dat je kratak pregled tematskih celina.

Optički talasovodi su dielektrične strukture koje se koriste za vođenje elektromagnetnog (EM) talasa iz optičkog spektra. Osnovni elementi talasovoda su jezgro i omotač. Vođenje svetlosti je moguće ukoliko je indeks prelamanja jezgra veći od indeksa prelamanja omotača. Ovaj uslov omogućava uspostavljanje totalne unutrašnje refleksije (TIR) na razdvojnoj površi koja dovodi do “zarobljavanja” svetlosti u oblasti većeg indeksa prelamanja što omogućava prenos optičkih signala kroz talasovode.

Za pojavu vođenja svetlosti kroz strukture sa ravnim površima neophodno je da postoje dve površi (u opštem slučaju za konfiniranje signala u n -dimenzija potrebno je $2n$ površi) na kojima dolazi do TIR kako bi signali reflektovani o površi mogli da međusobno interaguju. Iako se TIR na razdvojn timer površima javlja pod svim uglovima koji su veći od kritičnog, broj optičkih modova koje struktura podržava je konačan. Talasi koji podležu TIR i formiraju stojeći talas u transverzalnom pravcu formiraju modove koje podržava data talasovodna struktura. Modovi se karakterišu raspodelom intenziteta (profilom) i efektivnim indeksom prelamanja (n_{eff}). Efektivni indeks prelamanja se može definisati kao odnos talasne dužine podržanog moda u talasovodnoj strukturi i talasne dužine u vakuumu. Najjednostavnije objašnjenje efektivnog indeksa prelamanja nudi geometrijska optika koja pokazuje da je u slučaju viših modova njihov efektivni indeks prelamanja jednak odnosu longitudinalnih komponenti talasnog vektora (komponente u z -pravcu) tog moda i talasnog vektora svetlosti u vakuumu, β/k_0 . Transverzalni modovi se dobijaju na osnovu rešenja Helmholtzove (*Helmholtz*) jednačine na granicama strukture. Kako na granicama oblasti

omotača i jezgra ne može postojati diskontinuitet EM polja, polje podržanog moda eksponencijalno opada u oblasti omotača sa rastojanjem od razdvojne površi. Ovo polje se naziva evanescentno (EV) polje, a karakteriše ga propagaciona konstanta jednaka propagacionoj konstanti samog moda i eksponencijalno slabljenje sa povećanjem rastojanja od razdvojne površi [1]. Sa stanovišta prenosa svetlosnog signala neophodno je voditi računa o interakciji evanescentnog polja i okoline: kako evanescentno polje čini deo vođenog moda, njegova interakcija sa okolinom utiče na snagu transmitovanog signala ukoliko je sredina koja se detektuje apsorptivna, ali i na raspodelu intenziteta vođenog moda i njegovog efektivnog indeksa prelamanja ukoliko je vrednost realnog dela indeksa prelamanja sredine promenjena u odnosu na prvobitnu. Postojanje evanescentnog polja se stoga može iskoristiti za detekciju materija koje se nalaze u okolini talasovoda. Kako na evanescentno polje utiču apsorptivnost ili promena indeksa prelamanja bilo koje supstance, za merenja u prisustvu više supstanci (na primer u smeši gasova) neophodno je napraviti selektivan senzor. Selektivnost senzora gasova postiže se pobuđivanjem rezonantne frekvencije gasa na kojoj dolazi do apsorpcije, dok se u slučaju bioloških materija selektivnost postiže funkcionalizacijom senzora senzitivnim biološkim elementima [2] ili hemijskim tretmanima[3,4].

U slučaju optičkih senzora gasa slabljenje optičkog signala indicira prisustvo tog gasa. Do slabljenja signala dolazi usled apsorpcije fotona od strane molekula gasa. Kako molekuli apsorbuju samo elektromagnetno zračenje koje dovodi do promene vibracionog moda molekula gasa (tzv. rezonantne frekvencije) slabljenje signala na određenoj frekvenciji daje informaciju o prisustvu konkretnog gasa. Senzori gasova na bazi evanescentnog polja koriste se za detekciju amonijaka u atmosferi [5] ili detekciju ugljendioksida (CO_2). Amonijak nastaje u procesima proizvodnje eksploziva ili đubriva, veoma je otrovan te izaziva akutno trovanje kod ljudi čak i u veoma malim količinama. Prisustvo CO_2 je uzrok ali i posledica ključnih bioloških (fotosinteza i disanje) i industrijskih procesa. Povećanje koncentracije ugljen-dioksida je indikator zagađenosti vazduha te se, na primer, koristi kao impuls za aktiviranje alarma upozorenja u rudnicima. Kako CO_2 apsorbuje i emituje zračenje iz infracrvenog opsega to dovodi do procesa zagrevanja, poznatijeg kao efekat

staklene bašte [6]. Pored globalnog zagrevanja, CO₂ uzrokuje i lakše pucanje leda [7] što pospešuje otapanje glečera. U poslednje vreme istraživanja su pokazala da se CO₂ može koristiti i pri analizi stanja pacijenata. Preciznije, CO₂ koji izdiše pacijent daje uvid u stanje njegovog metabolizma kao i kardiopulmonalnu patofiziologiju [8].

Promene gustine tečnosti (na primer usled promene koncentracije rastvora ili temperature) dovode do promene indeksa prelamanja tečnosti, a time do promene uslova vođenja svetlosti kroz senzor na bazi optičkog talasovoda. Što veći deo vođenog moda prodire u tečnost (evanescentno polje), to se više menja efektivni indeks prelamanja moda, a srazmerno njemu i faza moda. Promena faze se može detektovati postavljanjem datog senzora u granu interferometra koji promene faze pretvara u promene intenziteta. Kako je indeks prelamanja tečnosti linearno korelisan sa koncentracijom i viskoznošću tečnosti [9] evanescentni senzori se koriste za određivanje datih parametara. Na osnovu ovih relacija moguće je određivanje koncentracije vode u etanolu što je bitno za komercijalizaciju nekih goriva [10], zatim za merenje koncentracije glukoze u vodi [11]. Isti princip se može primeniti i za utvrđivanje nivoa glukoze u krvi [12] i urinu u medicinske svrhe. Monitoring kvaliteta ulja koje se koristi pri pripremi hrane [13] se vrši analizom indeksa prelamanja pošto je degradacija kvaliteta ulja povezana sa povećanjem njegovog indeksa prelamanja usled povećanja udela delimično oksidovanih masti. Zagađenost vode je moguće pratiti analizom koncentracije nitrata u vodi [14]. Samu senzorsku glavu obično čini optičko vlakno ili talasovod.

Zbog mogućnosti integracije svih elemenata senzora [15,16] senzore evanescentnog polja karakterišu kompaktnost, robustnost i stabilnost. Međutim, mala dubina (približno polovina talasne dužine, [1]) prodiranja EV polja uzrokuje da vrlo mali deo vođenog moda interaguje sa sredinom koju treba detektovati što dovodi do slabe osetljivosti. Najjednostavnije rešenje koje omogućava detekciju prisustva određene materije putem evanescentnog polja je povećanje dužine interakcije [17] evanescentnog polja i sredine koju treba detektovati. Pored toga, osetljivost senzora indeksa prelamanja može se poboljšati i korišćenjem istanjenih struktura (*eng. tapers*) [18] kod kojih je značajno povećana dubina penetracije EV polja. Kod ovih struktura debljina talasovoda se postepeno smanjuje duž pravca

propagacije zahvaljujući čemu se prostiranje moda odvija neometano. U senzorskom regionu talasovoda dimenzija talasovoda je manja od talasne dužine moda što dovodi do formiranja moda koji je, iako je vođen talasovodom, dominantno lokalizovan u njegovoj okolini. Ovim se pojačava uticaj indeksa prelamanja okolnog fluida na vođeni mod, a time i odziv senzora.

Strukture koje poboljšavaju osetljivost EVS su još i optimizovani prstenasti rezonatori, Mah-Zenderovi rezonatori [19,20], Fabri-Peroovi rezonatori [21] i fiberi sa strukturom fotonskog kristala [22]. Pobuđivanjem površinskih plazmonskih polaritona na površini tankog metalnog filma [23,24,25,26] je takođe moguće poboljšati osetljivost senzora.

Jedna od glavnih strategija za poboljšanje osetljivosti EVS jeste dodavanje tankog filma većeg indeksa prelamanja u odnosu na jezgro na površinu talasovoda[26].

Tanki filmovi su strukture dimenzija od nekoliko desetina nanometara do nekoliko mikrometara. U zavisnosti od materijala mogu posedovati optičke, električne, magnetne osobine i imaju višestruke primene. Odgovarajući tanki filmovi nanoseni na stakla štite od UV zračenja, drugi mogu imati svojstva samočišćenja površina [27], mogu se koristiti kao zaštita površina od korozije [28] i od ogrebotina[29], za dobijanje solarnih ćelija [30] itd.

Efekat tankih transparentnih filmova, koji se mogu tretirati kao planparalelne ploče, uočen je još u XVII veku od strane B. Bojla, R. Huka i I. Njutna (*B. Boyle, R. Hook i I. Newton*) koji su primetili interferencione šare [31] koje potiču od tankog filma npr. ulja na vodi. Tehnike depozicije tankih filmova razvijene su čak dva veka kasnije od strane M. Faradeja, W. Gruva i T.A. Edisona (*M.Faraday, W.Grove, T.A.Edison*) [32], a tehnike za karakterizaciju ovih struktura su definisali *Arago, Fizeau, Wernicke i Wiener* [33,34]. Jeftina i jednostavna tehnika nanošenja transparentnih tankih filmova, sol-gel tehnika, [35], razvijena je 1943. godine u Nemačkoj. Oko 1965. tehnologija tankih filmova postaje sastavni deo masovne proizvodnje u poluprovodničkoj i optičkoj industriji. Početkom XXI veka usavršeni su kompleksni reaktivni procesi u industrijskoj primeni tankih filmova i istražuje se mogućnost stvaranja organskih slojeva koji vodi stvaranju organske elektronike.

1.1 OPTIČKI SENZORI NA BAZI EVANESCENTNOG POLJA SA POROZNIM TANKIM FILMOVIMA

Razvoj tehnologije proizvodnje tankih filmova omogućio je još jednu metodu za pojačanje osetljivosti senzora na bazi evanescentnog polja. Pобољшanje osetljivosti zasniva se na povećanju efektivne zapremine interakcije uvođenjem pora u tanki film. Pore omogućavaju prodiranje fluida u sloj tankog filma i na taj način omogućavaju jaču interakciju fluida i vođenog moda. Najčešće korišćeni porozni tanki filmovi (PTF) u sklopu senzora su od silicijuma (Si) [3,36] i titanijum-dioksida (TiO_2) [37,38]. Koriste se za presvlačenje savijenih i istanjenih optičkih fibera [39], Bragovih ogledala, Fabri-Peroovih rezonatora [3] i Mah-Zenderovih interferometra [16].

U ovoj disertaciji za dodatno povećanje osetljivosti senzora razmatrano je korišćenje poroznih tankih filmova čiji je indeks prelamanja i uprkos prisustvu pora veći od indeksa prelamanja jezgra. Pore se mogu klasifikovati prema njihovoj povezanosti kao otvorene i zatvorene. Otvorene pore su povezane i omogućavaju prodiranje supstance unutar oblasti filma. Na ovaj način supstanca menja ne samo indeks prelamanja okruženja tankog filma već i njegov indeks prelamanja.

Uticaj poroznosti tankih filmova na osetljivost optičkih senzora razlikuje se u zavisnosti od materije koju treba detektovati. U slučaju apsorptivnih gasova porozni tanki filmovi omogućavaju povećanje broja apsorptivnih jedinica (molekula gasa) koje pri interakciji sa EM poljem smanjuju intenzitet izlaznog signala. Pri promeni koncentracije gasa raspodela vođenog moda se ne menja, samo njegova snaga.

S druge strane, prodiranje tečnosti u oblast tankog filma usled postojanja pora i prisustvo tečnosti u oblasti kroz koju se prostire vođeni mod dovodi do promene profila indeksa prelamanja talasovodne strukture. Time se pospešuje promena efektivnog indeksa prelamanja vođenog moda i njegove raspodele sa promenom koncentracije tečnosti, čime se povećava senzitivnost senzora u odnosu na senzor sa neporoznim filmom.

1.2 STRUKTURA TEZE

Glava II posvećena je eksperimentalnoj analizi tankih poroznih filmova. Predstavljena je metodologija pripreme i nanošenja tankih poroznih filmova na bazi TiO_2 koji su analizirani brojnim eksperimentalnim metodama [40]. Kako se kontrola parametara tankih filmova može vršiti temperaturom tretiranja uzoraka, posmatran je uticaj temperature na strukturne parametre i parametre koje utiču na optičke karakteristike tankih filmova. Eksperimentalne metode koje su korišćene su difrakcija X-zraka (XRD), analiza skenirajućim elektronskim mikroskopom na bazi jakih polja (FESEM) i mikroskopom atomskih sila (AFM), analiza pobuđivanjem modova talasovoda pomoću prizme (PC) i spektrometrija u ultraljubičastom (UV), vidljivom i infracrvenom (IC) domenu. Određene su zavisnosti dimenzija kristalita i nanočestica od kojih se sastoji film [40], zatim hrapavosti, debljine i indeksa prelamanja i neposletku vrednosti energetskog procepa filma od temperature.

U glavi III uvedeni su teorijski modeli za analizu tankih filmova i senzora. Ovi modeli su primenjivani u poglavljima IV i V za optimizaciju optičkih senzora za detekciju koncentracije gasova i tečnosti i za određivanje uticaja fluktuacija parametara tankog poroznog filma na osetljivost posmatranog senzora. Prvo je analizom indeksa prelamanja izmerenih spektroskopijom i poređenjem sa vrednostima tačne gustine mase tankog filma iz literature određen model aproksimacije efektivne sredine (*Effective medium approximation*, EMA) koji je najpogodniji za opisivanje konkretnih poroznih tankih filmova: Lorenc-Lorencov model. Izvedena je relacija kojom su modelovane fluktuacije poroznosti i debljine tankog filma duž uzorka. Posmatrani su petoslojni talasovodi koji se sastoje od supstrata, jezgra, omotača, tankog poroznog filma i sredine koja se detektuje. Optimizacija petoslojnih talasovoda koji se koriste u svojstvu detektora gasa i tečnosti sprovedena je na osnovu relacija koje su izvedene analitički. Analitičke i odgovarajuće disperzione relacije su određene za magnetnu komponentu transverznog magnetnog (TM) moda elektromagnetnog polja (EM). Princip određivanja disperzione relacije je

predstavljen na jednostavnom modelu asimetričnog troslojnog talasovoda. Uticaj fluktuacija parametara tankog poroznog filma određen je primenom metode prostiranja talasa na bazi konačnih razlika (*finite difference beam propagation method*, FD-BPM). Ova metoda je ukratko predstavljena.

Glava IV sadrži rezultate optimizacije strukture petoslojnog talasovoda za detekciju CO₂ na principu apsorpcije. Cilj optimizacije je postizanje maksimalne osetljivosti koja se u ovom slučaju izjednačava sa apsorpcionim koeficijentom sistema. Određeni su parametri tankog poroznog filma i debljine omotača kojima se postiže maksimalni apsorpcioni koeficijent [41]. Primenom numeričke metode prostiranja talasa na bazi konačnih razlika analiziran je uticaj varijacija poroznosti duž uzorka na apsorpcioni koeficijent. Posmatrane su fluktuacije poroznosti sa različitim amplitudama varijacija i diskutovana primenljivost modela u zavisnosti od veličine fluktuacija.

U Glavi V analiziran je senzor koncentracije tečnosti koji se bazira na petoslojnom talasovodu. Parametri petoslojnog talasovoda su određeni optimizacijom u kojoj su varirani parametri tankog filma, a kao mera osetljivosti posmatrana je promena izlaznog intenziteta sa promenom indeksa prelamanja tečnosti koja se detektuje. Uvedena su dva modela senzora: Mah-Zenderov interferometar čije grane čine dva identična talasovoda i senzor koji čini talasovod sa dva pobuđena moda, takozvani višemodni Mah-Zenderov interferometar. Nesigurnost merenja i sa njom povezana osetljivost određene su u odnosu na intenzitet na izlazu strukture [42]. Određen je i uticaj fluktuacija debljine filma na nesigurnost merenja. Za procenu nesigurnosti merenja korišćena je Kramer-Raova nejednakost [43], po kojoj je donja granica nesigurnosti merenja definisana preko Fišerove informacije. Na osnovu ovih rezultata određena je struktura senzora koja omogućava merenja sa najmanjom nesigurnošću.

Šestogodišnje istraživanje koje je sprovedeno u svrhu izrade ove disertacije podrazumevalo je uključivanje nekoliko institucija i moj rad na dva projekta. Moje angažovanje na prvom projektu bilo je u cilju fabrikacije optički kvalitetnih tankih poroznih filmova koji bi se mogli iskoristiti u sklopu optičkih senzora. Ovaj projekat realizovan je na Helmut Šmit

Institutu u Hamburgu u saradnji sa Tehničkim univerzitetom u Klaustalu u Nemačkoj. Tanki porozni TiO_2 filmovi su proizvedeni i analizirani eksperimentalno (XRD, FESEM, UV-Vis-IC, profilometar) od strane dr Anje Matijas u Klaustalu dok sam eksperimentalne analize prizmom, profilometrom i AFM-om sprovela u Hamburgu. Radi potvrde rezultata debljine tankih filmova dobijenih mernim instrumentima dostupnim u matičnim institucijama određene uzorke je elipsometrom ispitivala i koleginica dr Milka Mirić iz Instituta za fiziku. U vezi sa rezultatima spektrometrije napravila sam program za analizu transmisionog spektra radi određivanja debljine, indeksa prelamanja i apsorpcionog koeficijenta tankih poroznih filmova. Na osnovu ovog softvera odredila sam energetske procepe tankih fimova kao i uticaj promene debljine i indeksa prelamanja takih filmova na transmisioni spektar.

Sve teorijske proračune i analize predstavljene u ovom radu uradila sam u Institutu Vinča.

II. FABRIKACIJA I KARAKTERIZACIJA TANKIH FILMOVA

Povećanje osetljivosti optičkog senzora za detekciju gasa i tečnosti može se postići dodavanjem poroznog tankog filma indeksa prelamanja većeg od jezgra talasovoda. U ovom odeljku dat je pregled metoda nanošenja tankih filmova, a zatim i rezultati karakterizacije tankih filmova. Ispitivane su zavisnosti strukturnih karakteristika tankih filmova: dimenzije kristalnog zrna, dimenzija nanočestica i hrapavosti površine formiranih filmova, od temperature žarenja (*annealing*) i od brzine uranjanja supstrata u suspenziju. Takođe su ispitivane zavisnosti optički relevantnih karakteristika: indeksa prelamanja, debljine tankog filma i energetskog procepa od temperature žarenja. Tanki filmovi su dobijeni uranjanjem supstrata u nanočestičnu suspenziju anatas. Anatas je jedna od tri kristalne modifikacije titanijum-dioksida, preostale dve su rutil i brukit [44,45]. Kristalna struktura TiO_2 čestica se menja na višim temperaturama žarenja: dolazi do tranzicije iz anatas u rutil [46,47]. Debljina filmova se smanjuje sa povećanjem temperature usled zgušnjavanja materijala [48,49] dok se indeks prelamanja povećava [48]. Analiza ovih i drugih promena usled različitih uslova pri proizvodnji filmova predstavljene su u nastavku.

2.1 PREGLED METODA DEPOZICIJE TANKIH FILMOVA

Tanki filmovi se mogu nanositi fizičkom i hemijskom depozicijom (pomoću hemijskih reakcija ili termičke dekompozicije). Fizičke metode nanošenja tankih filmova su:

1. *Evaporativne metode* [50,51].

Vakuumska evaporacija, još nazivana i termalna evaporacija koristi se u industriji za narastanje metala i metalnih legura. Evaporativne metode karakteriše nekoliko zajedničkih koraka proizvodnje: prvo se ključanjem ili sublimacijom izvornog materijala dobija para, koja se potom transportuje od izvora do supstrata, na kome se kondenzuje formirajući tanak čvrst film.

Prednost ove metode je velika brzina depozicije filma. Pored toga kontrola brzine depozicije je relativno jednostavna. Evaporativne metode karakteriše jednostavno dobijanje veoma čistih filmova ukoliko je izvor od koga se dobija para čist. Materijali od kojih se dobija para su pristupačni. Nedostaci evaporativnih metoda su mogućnost reakcije pare sa kontejnerom u kome se odigrava čitav proces, neophodnost postizanja visokog vakuuma, neophodnost precizne kontrole pomeranja supstrata radi narastanja uniformnog filma. Uniformnost filmova na velikim površinama se u opštem slučaju teško postiže. Osim toga, mnoge legure i jedinjenja nije moguće naneti.

Tanki filmovi dobijeni evaporacijom koriste se za električno provodne slojeve, kao optički refleksioni i antirefleksioni slojevi, ogledala, dekorativni slojevi, slojevi koji štite od korozije (Al na čeliku) i izolatorski slojevi u mikroelektronici.

Indeksi prelamanja TiO_2 tankih filmova dobijeni isparavanjem pomoću elektronskog snopa (*electron beam evaporation*) na talasnoj dužini $\lambda = 550\text{nm}$ su 2.23 – 2.35 [52], 2.0 – 2.3[53], 2.3 – 2.52 [54]

2. *Procesi pražnjenja* [50,51].

Usled kontakta elektrode i materije u gasnoj fazi dolazi do pražnjenja u toku kog se oslobađaju površinski atomi elektrode usled čega se formira para. Para se dalje koristi za depoziciju ili nagrivanje tankih filmova.

Ovim procesom nanošenja tankih filmova svaki element, legura ili jedinjenje se može naneti na supstrat. Međutim, metoda narastanja tankih filmova procesima pražnjenja nije efikasna sa energetskog stanovišta jer se velika količina energije oslobodi u vidu toplote u materijalu koji je meta, pa se taj materijal mora hladiti. Pored toga materijali koji se gađaju jonima (i koji dovode do oslobađanja atoma) su obično veoma skupi.

Filmovi dobijeni ovim procesima mogu biti jednoslojni i višeslojni metalni provodni filmovi koji se koriste za mikroelektronske i poluprovodničke uređaje, zatim magnetni filmovi za snimanje, dielektrični antirefleksivni slojevi i slojevi za selektivnu refleksiju na

bazi MgO, TiO₂, ZrO₂, kao i difrakcione rešetke, fotomaske, slojevi za zaštitu od ogrebotina i habanja – TiN, Al₂O₃, TiB₂, suvi lubrikantski filmovi: MoS₂.

Indeksi prelamanja TiO₂ tankih filmova dobijenih primenom *magnetnog spaterovanja* (*magnetic spattering*) na 550nm su 2.42–2.56 [52], 2.45–2.73 [55], 2.31–2.37 [56], 1.53–1.54 [57].

Hemijske metode nanošenja tankih filmova su:

1. *Hemijski procesi iz gasne faze* [58]

Metode koje se koriste za formiranje filmova u hemijskom procesu polazeći od gasa ili od pare su hemijska depozicija iz parne faze (*chemical vapor deposition*, *CVD*) i termalna oksidacija. CVD je proces sinteze materijala u kome konstituenti parne faze reaguju na samoj površini supstrata ili u njegovoj blizini formirajući čvrstu supstancu. Ova metoda omogućava kontrolu i hemijskih i fizičkih karakteristika formiranog filma, omogućava narastanje izuzetno čistih filmova pa se zato i koristi za razne primene.

Ovom metodom dobijaju se filmovi uniformne debljine. Moguće je narastanje epitaksijalnih filmova. Primena ove metode podrazumeva primenu visoke temperature pa odabir supstrata igra bitnu ulogu: različiti koeficijentni termalne ekspanzije mogu dovesti do naprezanja filma što je uzrok mehaničke nestabilnosti filmova. Pored ograničene slobode izbora supstrata prekursori koji se koriste u ovim kompleksnim procesima su neretko skupi, a u toku samog procesa dolazi do oslobađanja toksičnih i korozivnih gasova.

Tanki filmovi dobijeni hemijskim metodama iz gasne faze našli su primenu u silicijumskoj mikroelektronici i kao filmovi koji služe za zaštitu od korozije.

Indeksi prelamanja TiO₂ tankih filmova dobijenih primenom *hemijske depozicije iz gasne faze* na 550nm su 2.56–2.72 [59].

2. *Hemijski procesi iz tečne faze*

Jedna od tehnologija depozicije optičkih tankih filmova na bazi hemijskih procesa iz tečne faze koja se izdvaja po svojoj jednostavnosti i niskoj ceni je sol-gel tehnika[60]. Ovo je

niskotemperaturna metoda za sintezu neorganskih materijala ili materijala koji predstavljaju mešavinu neorganskih i organskih jedinjenja. Omogućava modifikaciju kompozita, definisanje mikrostrukture, uvođenje mnogih funkcionalnih grupa i sve to uz relativno niske temperature obrade. Tehnika uranjanja omogućava nanošenje homogenih tankih slojeva na supstrate različitih geometrija (ravnih, cilindričnih, sfernih). Zahvaljujući ovoj tehnici moguće je neko jedinjenje rastvoreno u odgovarajućoj tečnosti naneti na željeni supstrat u vidu tankog filma. Pored tehnike uranjanja, za nanošenje rastvora koristi se i tehnika nanošenja tankog sloja na supstrat koji rotira (*spin coating*)[61]. Svakako, tehnika depozicije tankih filmova rotiranjem podrazumeva korišćenje planarnih supstrata. U oba slučaja, po nanošenju rastvora na supstrat dolazi do formiranja gela. U toku žarenja tečnost isparava iz gela te dolazi do formiranja čvrstog filma. Sol-gel metoda se istražuje intenzivno od sredine sedamdesetih godina prošlog veka pošto se pokazalo da sol-gel reakcije mogu formirati širok spektar neorganskih mreža od metalnih alkoksida [62].

Hemijske procese iz tečne faze za narastanje tankih filmova karakterišu niske temperature i jednostavno nanošenje rastvora (od kojeg naknadno nastaje čvrst tanak film) na supstrate velikih površina i različitih geometrija (ravnih, cilindričnih, sfernih). Moguće je narastanje veoma tankih filmova, debljine manje od 100nm, izuzetnog optičkog kvaliteta (visoke čistoće i homogenosti). Parametri filma, debljina i indeks prelamanja, mogu se kontrolisati pomoću temperature tretiranja.

Indeksi prelamanja TiO_2 tankih filmova dobijenih primenom *sol-gel spin-* i *dip coating* tehnikama na 550 nm su 2.18 [63], 2.26–2.31 [64], 2.20–2.43[65], 2.02–2.11 [66], 2.34 [67] i 1.93–2.12 na $\lambda = 600\text{nm}$ [68].

2.2 FABRIKACIJA TANKIH FILMOVA

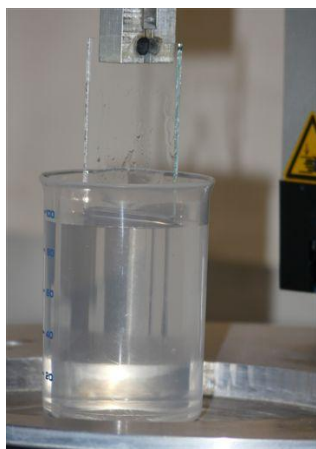
Za formiranje homogenih, transparentnih, uniformnih tankih filmova korišćen je čestični rastvor (*particulate sol*), Hombikat XXS 100, koji se sastoji od čestica u čvrstom stanju, čestica anatasa. Hombikat XXS 100 je beličasti rastvor (Sachtleben Chemie, Duisburg, Germany) od čestica prečnika manjeg od 7nm. Udeo mase TiO_2 je 6%. Ovaj rastvor je pomešan sa čistim etanolom ($\geq 99.9\%$, Sigma Aldrich) u odnosu 1:6. Ovako dobijena suspenzija je heterogena mešavina koja sadrži čvrste čestice dovoljno velike da njihova veličina i težina dovedu do sedimentacije. Suspenzija se meša neprekidno na temperaturi od 20°C i u okruženju relativne vlažnosti 55% u trajanju od 1h. Silicijum-oksidge (SiO₂) staklene pločice (*silica glass*) (tip II, GVB, Herzogenrath, Germany) dimenzija $60 \times 30 \times 1\text{mm}^3$ čišćene su destilovanom vodom i acetonom, a potom je jedna strana prekrivena zaštitnom maskom kako bi se omogućilo jednostrano nanošenje filma. Film je analiziran softverom Spektrum (LZH Hanover, Nemačka). Ovaj softver se primenjuje na transmisioni ili refleksioni spektar dobijen spektroskopijom u oblasti ultraljubičaste, vidljive i infracrvene svetlosti (UV-Vis-IC) i daje vrednosti indeksa prelamanja i debljine tankog filma.

Za dobijanje tankih filmova potrebna je sledeća aparatura:

1. Staklena posuda u kojoj se nalazi rastvor. Sjedinjene komponente rastvora mešaju se 1h na konstantnoj temperaturi pomoću magnetne mešalice (*magnetic stirrer*).
2. Mehanički uređaj koji obezbeđuje kontrolisano, ravnomerno kretanje uzorka i njegovo „uranjanje“ u rastvor (*dip coating* metoda). Brzine kojima se uzorak unosi u rastvor su 0.1-5mm/s. Priprema TiO_2 rastvora i proces “presvlačenja” vršeni su u čistoj sobi (klasa 2; ISO 14644-1).

3. Pećnica za „žarenje“ usled kog dolazi do formiranja filma. S obzirom na činjenicu da temperatura žarenja određuje karakteristike tankog filma bitno je da predviđena temperatura pećnice bude konstantna u vremenu, i da temperatura bude precizno definisana.

Nanošenja date suspenzije na supstrat vrši se uranjanjem supstrata u tečnost ravnomernom brzinom od nekoliko milimetara po sekundi.



Sl. II-1: a) Proces nanošenja rastvora na planaran supstrat. Staklena pločica, pričvršćena sa jedne strane, ravnomernom brzinom se spušta u rastvor. Potom se istom brzinom i izvlači napolje posle čega sledi proces “žarenja” koji omogućava očvršćavanje tankog filma. b) Primer uzorka: tanak film na staklenoj pločici. Jasno se razlikuju oblasti staklenog supstrata i dela sa tankim filmom. Deo supstrata sa tankim filmom ima još i 3 oznake za definisanje pozicije prizme koja se koristi u eksperimentu.

Da bi se formirali čvrsti i optički kvalitetni filmovi neophodno je žarenje u pećnicama na temperaturama iznad 100°C , što je bio slučaj sa filmovima koji su predstavljeni u ovoj disertaciji. Debljina filma zavisi od brzine uranjanja supstrata u rastvor, ali i od temperature žarenja. Žarenje dovodi do zgušnjavanja tankih filmova i samim tim do povećanja indeksa prelamanja dobijenih filmova.

2.3 ZAVISNOST STRUKTURNIH KARAKTERISTIKA FILMA OD TEMPERATURE ŽARENJA

2.3.1 Veličine kristalnog zrna

Osnovna gradivna jedinica tankih filmova je kristalno zrno, kristalit. Kristalno zrno je kristalno uređena struktura nanometarskih dimenzija koja se sastoji od velikog broja atoma[69]. Ove strukture se često udružuju formirajući polikristalne čestice. Veličina kristalnog zrna se određuje difrakcijom X-zraka kroz tanak film koji se sastoji od nanočestica kristalne osnove. Nanočestice se obično sastoje od više kristalnih zrna. Dimenzije nanočestica određuju se mikroskopom, o čemu će biti reči u narednom poglavlju.

Metoda: Difrakcija X-zraka (X-Ray Diffraction, XRD)

Veličina kristalnih zrna određena je na osnovu difrakcije X-zraka pod malim uglom (PANalytical X'Pert Pro MPD Diffractometer, Almelo, Netherlands) u $\omega/2\theta$ modu skeniranja. Ovaj mod skeniranja koristi se za određivanje parametara kristalne rešetke. Dimenzije kristalne rešetke proračunavaju se na osnovu ugla pod kojim se nalazi površina uzorka u odnosu na X-zrake (ω), i ugla difraktovanog zraka (θ), dok je pozicija izvora fiksirana. Izvor X-zraka je Cu-K α lampa (45 kV, 40 mA). Ovaj uređaj je opremljen PIXel RTMS detektorom. Rezultati XRD merenja su snimani u opsegu $2\theta=10^\circ-70^\circ$ sa korakom od 0.03° u vremenskom trajanju od 5s. Parametri kristalne rešetke i veličina kristala su određeni primenom Ritveld metode [70] (*Rietveld refinement*) i Šererovog širenja [71] uz pomoć *X'Pert High Score Plus* softvera. Veličina kristalita određuje se na osnovu pune širine refleksionog pika na polovini maksimalne visine (*Full Width Half Maximum, FWHM*). Zapreminski udeo kristala anatasa V_A je dobijen integracijom intenziteta (101)-pika anatasa, I_A , dok je zapreminski udeo rutila dobijen integracijom (110)-pika rutila, I_R [72,73].

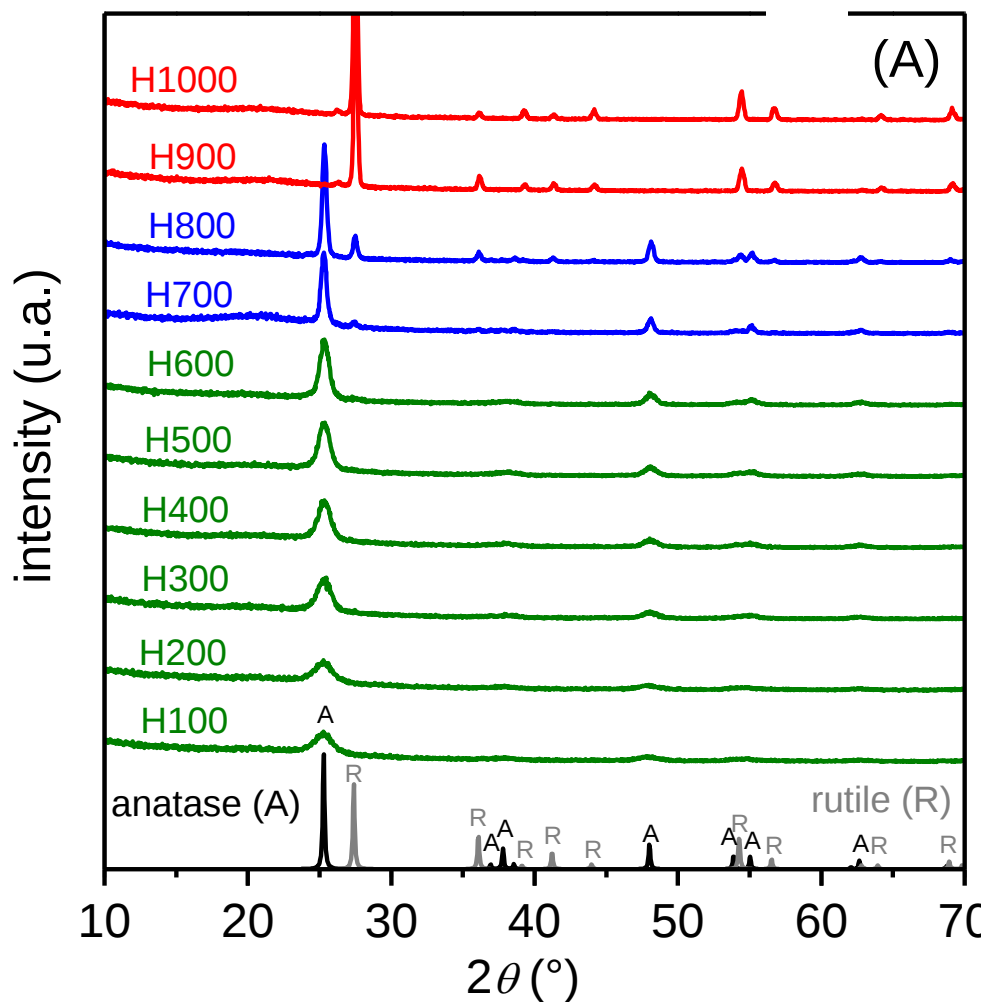
$$V_A(\%) = 100 \left(1 + \frac{(1 - W_A)\rho_A}{W_A\rho_R} \right)^{-1} \quad (\text{II.1})$$

gde je $W_A = [1 + 0.884(I_A / I_R)]^{-1}$, ρ_A i ρ_R su gustine balka anatasa (3.89 g/cm³[74]) i rutila (4.25 g/cm³[75]), repektivno.

Na Sl. II-2 predstavljeni su rezultati XRD merenja na uzorcima serije 1. U ovoj seriji svaka od pločica je presvučena 10 puta i tretirana 15 minuta između nanošenja uzastopnih slojeva na temperaturama $T=100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900$ i 1000°C . Naodgovarajućim difrakcionim šarama oznake „A“ i „R“ označavaju pikove anatasa i rutila, respektivno. Uzorci koji su žareni na temperaturama manjim od 700°C sadrže isključivo anatas. Žarenje na 700°C dovodi do formiranja rutila što se vidi na osnovu odgovarajućeg pika u difrakcionoj šari. Ovaj pik postaje jači sa povećanjem temperature žarenja. Za $T \geq 900^\circ\text{C}$ pik koji označava prisustvo anatasa se gubi, Sl. II-2, pa je tanak film formiran isključivo od kristalita rutila. Dominantne kristalne orijentacije su (101) za anatas i (110) za rutil. Veličina kristalita (D), poroznog TiO_2 tankog filma je proračunata Šeretrovom (*Scherrer*) relacijom [76]:

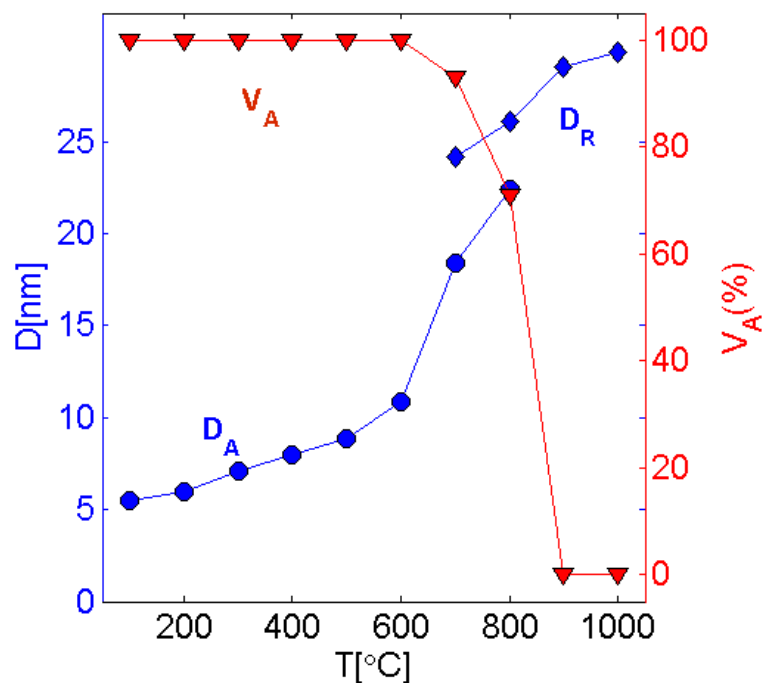
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

gde je $K=0.95$ koeficijent koji definiše oblik kristalita (K obično ima vrednosti oko 1), λ je talasna dužina X-zraka ($\text{CuK}_\alpha=1.5406 \text{ \AA}$), β je širina FWHM pika, a θ je polovina difrakcionog ugla za koji se dobija geometrijski centar pika.



Sl. II-2: XRD šara TiO₂ nanokristalitnih tankih filmova dobijenih “žarenjem” u temperaturnom opsegu 100-1000 °C. Slika preuzeta iz rada [40].

Proračuni pokazuju da srednja veličina kristalita anatasa kontinualno raste sa povećanjem temperature $T=100^{\circ}\text{--}600^{\circ}\text{C}$ od $D_A \sim 5\text{ nm}$ do $D_A \sim 11\text{ nm}$. Više temperature ($T=700^{\circ}\text{--}800^{\circ}\text{C}$) dovode do drastičnog povećanja srednje veličine kristalita, $D_A \sim 23\text{ nm}$. Pored toga u ovom temperaturnom opsegu pojavljuje se kristalna faza rutil $D_R \sim 26\text{ nm}$. Sa daljim povećanjem temperature kristaliti dostižu maksimalnu veličinu od $D_R \sim 30\text{ nm}$.



Sl. II-3: Srednjavrednost veličine kristala anatasa D_A i rutila D_R na levoj ordinati i relativna zapremina anatasa V_A ($V_A=1-V_R$) na desnoj ordinati u zavisnosti od temperature žarenja TiO_2 filмова nanosenih na staklene planarne pločice i tretirane temperaturama 100-1000 $^{\circ}\text{C}$. Linije su indikator trenda promene.

Promena veličine kristalita utiče na energetski procep, E_g , formiranog tankog filma. Zavisnost E_g od veličine kristalnog zrna predstavljena je u okviru poglavlja 2.4 koje se bavi zavisnošću optički relevantnih karakteristika tankih filмова od temperature žarenja.

XRD merenja daju informacije o strukturi nanofilma. Pokazano je da na temperaturama manjim od 700 $^{\circ}\text{C}$ tanak nanočestični TiO_2 film čine isključivo kristaliti anatasa, zatim da na temperaturama 700-800 $^{\circ}\text{C}$ koegzistiraju anatas i rutil, dok više temperature žarenja dovode do transformacije svih kristalita u rutilnu fazu. Proračunate dimenzije kristalita anatasa formiranim na temperaturama manjim od 700 $^{\circ}\text{C}$ su $\leq 10\text{nm}$.

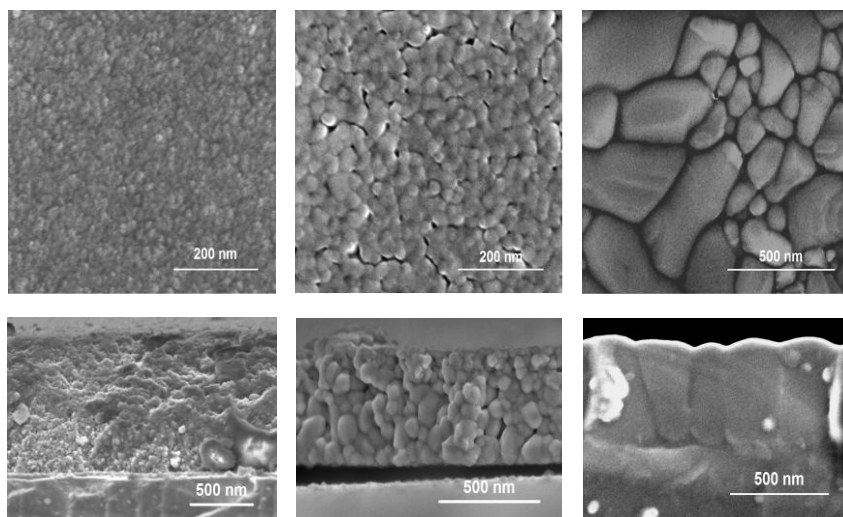
2.3.2 Određivanje veličine nanočestice

Metoda: Skenirajući elektronski mikroskop na bazi jakih polja

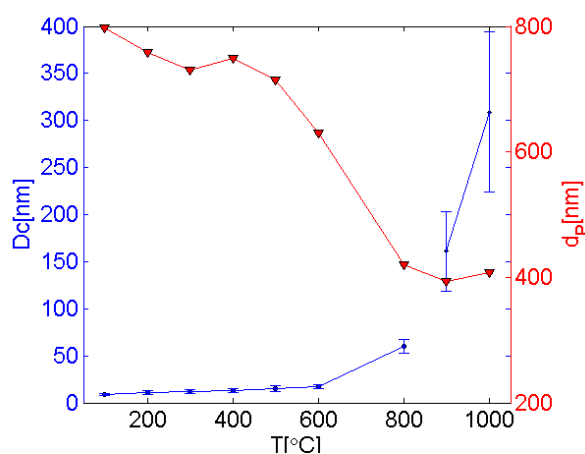
Morfologija površine tankih filmova ispitivana je pomoću Helios NanoLab 600 FEITM (Eindhoven, Netherlands) uređaja, koji predstavlja kombinaciju skenirajućeg elektronskog mikroskopa na bazi jakih polja (*Field Emission Scanning Electron Microscope*, FESEM) i fokusiranog jonskog snopa (*Focused Ion Beam*, FIB). Ovaj dualni sistem omogućava precizno snimanje (*imaging*) poprečnog preseka tankih filmova. Intenzitet rasejanog elektronskog snopa koristi se za određivanje hemijske kompozicije poprečnog preseka tankog filma. Slika površine tankog filma dobija se na osnovu sekundarnih elektrona izbačenih iz analiziranog uzorka. Uzorak se bombarduje primarnim elektronima. Jonski snop se u opštem slučaju koristi za otkrivanje defekata ispod površine uzorka.

FESEM slike nanočestičnih (*particulate*) TiO₂ tankih filmova žarenih na temperaturama 500°, 700° i 1000°C predstavljene su na Sl. II-4. Ove slike pokazuju da sa povećanjem temperature nanočestice rastu. Na temperaturi od 500°C prosečna veličina nanočestice je ~15nm, a na T=700°C dolazido srastanja i uspostavljanja “neck” (vrat) formacija između nanolestica. Prosečna veličina nanočestica koje čine filmove žarene na T=700°C je ~33nm. Između “neck” formacija ostaju male rupe, pore. U slučaju filma za T=1000°C mogu se uočiti dve vrste formiranih čestica: manje nanočestice, dimenzija ~60 nm i veće, prosečne veličine oko ~300 nm, neregularnog oblika.

Usled žarenja na višim temperaturama dolazi do zgušnjavanja filma, što uzrokuje smanjenje debljine Sl. II-5. Uporednom analizom zavisnosti dimenzija nanočestica od temperature T može se zaključiti da do zgušnjavanja tankih filmova dolazi usled aglomeracije nanočestica.



Sl. II-4: FESEM nanokristalinih TiO_2 tankih filmova $\mathring{\text{z}}$ arenih na temperaturema: (A)- 500°C , (B)- 700°C , (C)- 1000°C .



Sl. II-5: Promena debljine tankog poroznog filma (d_p) usled povećanja temperature tretiranja uzorka data uporedo sa promenom veličine prosečne nanočestice (D_c) koja čini granularni tanki film.

Nanočestice se sastoje od jednog ili više kristalita. Visoke temperature $\mathring{\text{z}}$ arenja uzoraka ($T > 600$) dovode do zgušnjavanja filmova usled srastanja nanočestica. Ovaj efekat se manifestuje smanjenjem debljine filma i povećanjem i dimenzija nanočestica.

Zanimljivo je razmotriti još korelaciju strukture filma i morfologije. Temperature „žarenja“ $T < 600^{\circ}\text{C}$ ne menjaju kristalnu strukturu polaznog rastvora: filmovi TiO_2 formirani termičkom obradom na $T = T_A$ sadrže isključivo anatas. Dimenzije nanočestica koje se formiraju na ovim temperaturama su $\sim 15\text{nm}$. Poređenjem sa dimenzijama kristalita može se zaključiti da se u nanočesticama filmova za $T < 600^{\circ}\text{C}$ nalaze svega 1 ili 2 kristalita. Rutil se javlja na temperaturi 700°C . Nanočestice rutilnih filmova variraju po dimenziji, a u poređenju sa nanočesticama u anatasu su mnogo veće.

2.3.3 Određivanje hrapavosti površine

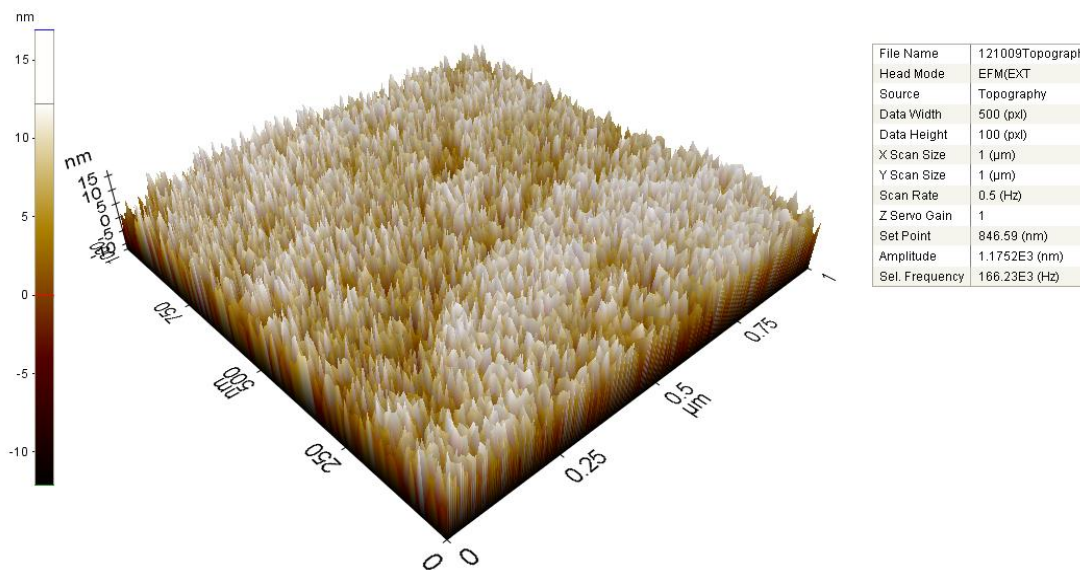
Ovaj odeljak posvećen je analizi hrapavosti TiO_2 tankih filmova koji su proizvedeni *sol-gel dip coating* tehnikom. Hrapavost je svojstvo površinske strukture tankog filma i može se kvantifikovati odstupanjima u odnosu na idealnu strukturu u pravcu vektora normalnog na realnu površinu. Analize hrapavosti rađene su na uzorcima koji su presvučeni jednim slojem tankog filma i tretirani na temperaturama $T = 100\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ po 15min. Hrapavost površine tankog filma značajno utiče na karakteristike senzora, što će biti izloženo u poglavljima IV i V.

Promene karakteristika tankih filmova do kojih dolazi usled žarenja, a koje su od važnosti za primenu tankih filmova u sklopu senzora su promene debljine, indeksa prelamanja i hrapavosti površine tankog filma. Posmatrani su uzorci iz navedena tri karakteristična temperaturna opsega:

- Opseg u kome se javljaju isključivo kristaliti anatas. Odabrana je temperatura $T_A = 500^{\circ}\text{C}$
- Opseg u kome koegzistiraju kristaliti anatas i rutila, $T_{AR} = 700^{\circ}\text{C}$
- Opseg u kome usled visokih temperatura dolazi do aglomeracije čestica, povećanja kristalita i formiranja tankih filmova koji sadrže isključivo čestice rutila $T_R = 1000^{\circ}\text{C}$

Metoda: Mikroskop atomskih sila (*Atomic Force Microscop*, AFM)

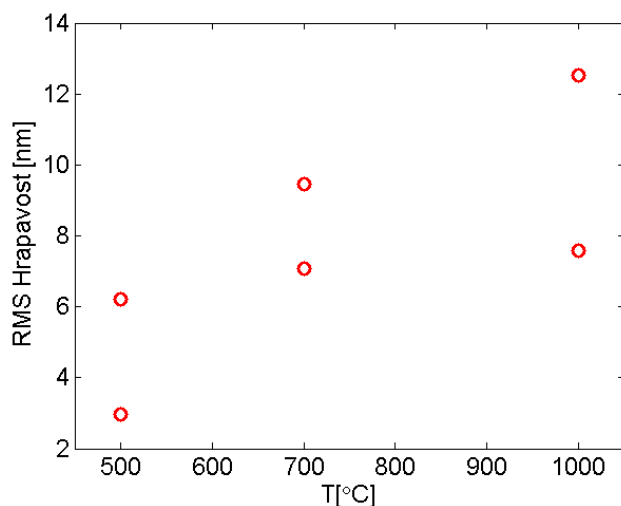
Mikroskop atomskih sila je izuzetno precizan uređaj za određivanje morfologije površine neprovodnih struktura. Ovaj princip određivanja strukture površine predložen je 1986. godine [77]. AFM rezultati dobijaju se usled postojanja odbojne sile između površine merenog uzorka i izuzetno laganog i oštrog vrha konzole postavljenog u neposrednoj blizini površine. Intenzitet odbojne sile se održava konstantnim pomoću mehanizma povratne sprege [77]. Merenja ovom metodom su vremenski veoma zahtevna. Rezultati za svaku od pozicija na jednom uzorku su dobijeni posle viščasovnog merenja - za određivanje hrapavosti na samo jednoj poziciji površine $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ potrebno je i po nekoliko časova.



Sl. II-6: Rezultat AFM merenja uzorka koji je tretiran na $T=500^{\circ}\text{C}$, $w=5\text{mm/s}$. Skenirana je površina uzorka od $1\mu\text{m}^2$. Na z-osi data je varijacija visine uzorka na osnovu koje se dobija hrapavost površine uzorka.

Merenja mikroskopom atomskih sila su sprovedena na uzorcima koji su uranjanju rastvor brzinom $w=5\text{mm/s}$ i žareni na temperaturama 500°C , 700°C i 1000°C sa ciljem da se ustanovi uticaj temperature na hrapavost površine. Na Sl. II-6 dati su AFM rezultata

površinu jednog uzorka, preciznije „Rooth mean squared“ hrapavost. Upoređivanje rezultata AFM merenja za različite uzorke na dve pozicije dato je na Sl. II-7.



Sl. II-7: Rezultat AFM merenja na uzorcima sa $w=5\text{mm/s}$ tretiranim na temperaturama $T=500, 700$ i 1000°C . Na svakom uzorku merenja su izvršena na dve pozicije.

Metoda: Pobuđivanje modova pomoću prizme (*Prism Coupling, PC*)

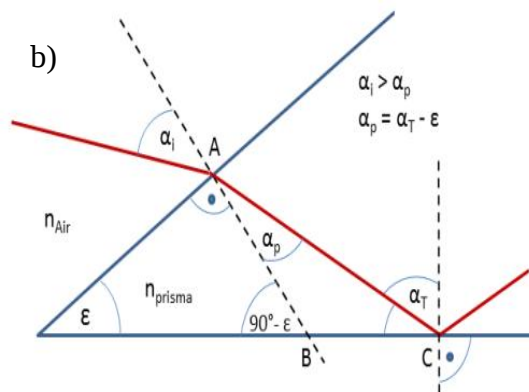
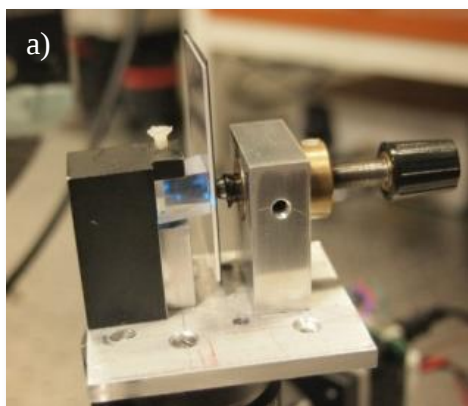
Glavni element ove eksperimentalne tehnike je sprežnjak koji se sastoji od prizme i talasovoda pritisnutog uz osnovu prizme (*prism coupler*). Ova tehnika je poznata po velikoj efikasnosti sprežanja, čak do 80% [78], i po visokoj preciznosti određivanja efektivnog indeksa prelamanja, 10^{-4}RIU [79]. PC tehnika je predložena 1970. godine kao tehnika za pobuđivanje 1D i 2D talasovoda [79]. Od tada tehnika sprežanja prizmom postaje standarda tehnika za određivanje profila indeksa prelamanja u slučaju planarnih monomodnih i multimodnih talasovoda.

Bitna karakteristika PC metode je selektivno pobuđivanje modova zahvaljujući kojem je moguće određivanje efektivnog indeksa prelamanja pobuđenog moda. Kako je efektivni indeks prelamanja moda funkcija indeksa prelamanja omotača (n_{clad}), tankog filma (n_{p}), fluida (n_{F}), zatim debljine omotača (d_{clad}) i debljine tankog filma (d_{p}), tj. $n_{\text{eff}} = f(n_{\text{clad}}, d_{\text{clad}}, n_{\text{p}}, d_{\text{p}}, n_{\text{F}})$.

n_p , d_p , n_F), n_p se može odrediti fitovanjem ukoliko su ostali parametri poznati. U slučaju monomodnih talasovoda debljina filma mora biti nezavisno određena. Tehnike za određivanje debljine tankih filmova izložene su u poglavlju 2.4.1.

PC metoda se bazira na selektivnoj eksitaciji modova koje podržava talasovod. Pobuđivanje modova je moguće ukoliko su zadovoljeni sledeći uslovi:

- Tanki film na datoj talasnoj dužini može da podrži mod.
- Rastojanje između prizme i filma je manje od $\lambda/2$. U protivnom transfer energije sa osnove prizme u film je zanemarljiv. Ovaj parametar kontroliše se pritiskanjem uzorka na bazu prizme.
- Uspostavljanje faznog slaganja upadnog snopa i moda koji podržava uzorak – kontroliše se pomoću upadnog ugla.



Sl. II-8: a) Fotografija osnovnog elementa PC: uzorak pritisnut na bazu prizme. b) Prostiranje svetlosnog snopa u prizmi.

Kada laserski snop uđe u prizmu njegova propagaciona konstanta (longitudinalna komponenta talasnog vektora) se promeni u zavisnosti od indeksa prelamanja prizme (n_{prizma}), od njene geometrije i od upadnog ugla laserskog snopa (α_i). Kako su karakteristike prizme fiksirane veličine, propagacionu konstantu svetlosnog snopa iz prizme β_{prizma} koji

sa spreže sa modom talasovoda moguće je kontrolisati preko α_i (ugao pod kojim laserski snop dospeva na površinu prizme, posmatran u odnosu na normalu). Talasovod u ovom slučaju čine vazduh, tanak film i supstrat. Prenos energije se javlja ukoliko propagaciona konstanta snopa koja dolazi iz prizme, β_{prizma} , postane jednaka propagacionoj konstanti svojstvenog moda talasovoda (čije je jezgro tanki film), β_{mod} , $\beta_{prizma} = \beta_{mod}$. Dok god se ne ispuni uslov slaganja propagacionih konstanti ne može ni da se pobudi mod talasovoda. Kada se uslov $\beta_{prizma} = \beta_{mod}$ ispuni, evanescentni talas svetlosnog snopa reflektovanog na razdvojnoj površini prizma/vazduh se konvertuje u mod talasovoda. Transfer energije putem evanescentnog polja je poznat pod nazivom frustrirana totalna unutrašnja refleksija [1]. Relacija između β_{mod} i α_i izvedena je na osnovu analize puta svetlosnog snopa kroz prizmu. Uslov slaganja propagacionih konstanti moda u talasovodu i svetlosnog snopa kojim se može pobuditi taj mod je:

$$\beta_{mod} = k_0 n_{eff} = \beta_{prizma} = k_0 n_{prizma} \sin(\alpha_T) \quad (II.3)$$

Korišćenjem gornje jednačine zajedno sa relacijama unutrašnjih uglova prizme i uglovima koji karakterišu putanju svetlosnog snopa unutar prizme može se izvesti izraz za efektivni indeks prelamanja [79]:

$$n_{eff} = n_{prizma} \sin\left(\arcsin\left(\frac{n_{vaz}}{n_{prizma}} \sin \alpha_i\right) + \varepsilon\right) \quad (II.4)$$

Laserski zraci sa upadnim uglovima koji zadovoljavaju uslove sprežanja pobuđuju modove talasovoda. Nadalje će se ti modovi označavati kao sinhroni modovi [80].

Treba naglasiti da eksitacija modova asimetričnih talasovoda, (talasovoda čije jezgro nije i sa gornje i sa donje strane okruženo materijalom istog indeksa prelamanja) nije moguća direktno iz vazduha. Ova tvrdnja je zasnovana na relaciji koja opisuje vazduh-talasovod sprežanje:

$$\beta_{mod} = k_0 n_{eff} = k_0 n_{vaz} \sin \alpha_T \quad (II.5)$$

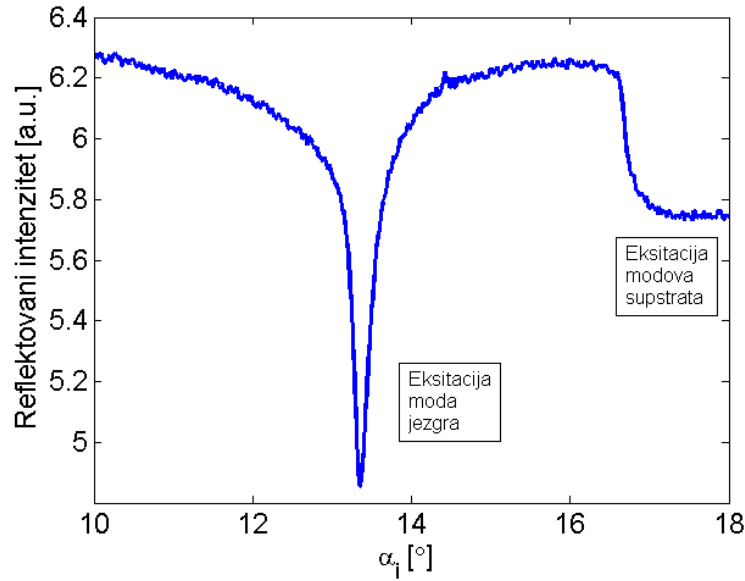
Efektivni indeks prelamanja moda koji može biti pobuđen direktno sprežanjem signala iz vazduha je u opštem slučaju manji od jedan ($n_{\text{eff}} = n_{\text{vaz}} \sin \alpha_T$). To znači da uslov sprežanja faza ne može biti zadovoljen.

Korišćenje prizme može da reši ovaj problem ukoliko je njen indeks prelamanja veći od indeksa prelamanja jezgra talasovoda. Variranjem ugla α_i , koji posredno menja ugao α_T , može se postići slaganje propagacionih konstanti moda i upadnog svetlosnog signala:

$$\beta_{\text{mod}} = k_0 n_{\text{eff}} = k_0 n_{\text{prizma}} \sin \alpha_T \quad (\text{II.6})$$

Iz relacije (II.6) sledi da n_{eff} moda pobuđenog pomoću prizme iznosi $n_{\text{eff}} = n_{\text{prizma}} \sin \alpha_T$.

Na Sl. II-9 je dat refleksioni spektar koji detektuje fotodioda u PC merenju. Variranjem upadnog ugla laserskog snopa menjaju se i uslovi za sprežanje signala iz prizme i moda u talasovodu. Kada uslovi za sprežanje nisu ispunjeni signal se reflektuje na razdvojnoj površi prizma-talsovod. Za ugao za koji je ovaj uslov ispunjen dolazi do transfere energije u mod talasovoda. U refleksionom spektru pojava sprežanja se manifestuje kao jama (*dip*) u približno ravnom okruženju. Na osnovu pozicije minimuma reflektovanog signala proračunava se efektivni indeks pobuđenog moda (II.4), a onda se na osnovu ove veličine određuje indeks prelamanja poroznog filma. Na refleksionom spektru PC merenja od važnosti je i pozicija „kolena“. Ova oblast naglog pada intenziteta javlja se kada se pobude modovi supstrata. Tačka maksimalnog sprežanja signala iz prizme i moda talasovoda odgovara poziciji minimuma u refleksionom spektru datom na Sl. II-9.



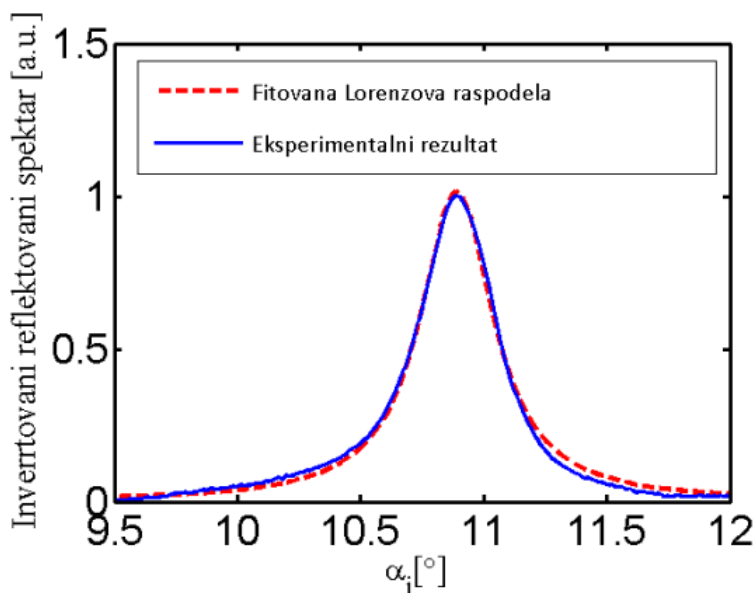
Sl. II-9: Slika snimka PC merenja. Na x-osi su vrednosti upadnog ugla laserskog snopa u odnosu na normalu površine prizme. Na y-osi je intenzitet signala reflektovanog o stranu prizme koja je u kontaktu sa talasovodom.

Eksperimentalni rezultati različitih uzoraka razlikuju se po poziciji jame, po dubini jame i po širini jame. Kako se procesi rezonantnog tipa mogu opisati Lorentzovom raspodelom (*Lorentz distribution*) [81], a pobuđivanje moda u talasovodu jeste rezonantan proces, oblik jame koja nastaje u refleksionom spektru usled sprezanja signala iz prizme i talasovoda je fitovan na Lorencovu funkciju raspodele, P_L :

$$P_L(\alpha_i) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{(\alpha_i - \alpha_{\sin})^2 + \gamma^2} \quad (\text{II.7})$$

gde figurišu upadni ugao, α_i , i ugao za koji se javlja minimum reflektovanog signala kao posledica pobuđivanja moda $\alpha_{\sin}$. Širina jame predstavlja meru kvaliteta talasovoda i razmerna je hrapavosti površine tankog filma [82]. Treba naglasiti da je jednostavnosti radi

mereni signal invertovan pa jama refleksionog spektra postaje pik čiji se maksimum javlja za ugao α_{sin} . Dobijeni signal karakteriše parametar γ koji predstavlja polovinu širine raspodele P_L na polovini maksimalne visine pika. Na dalje će se koristiti vrednost pune širine jame na polovini maksimuma, $\text{FWHM}=2\gamma$, kao mera za poređenje rezultata PC merenja za različite uzorke. Određivanje FWHM merenja različitih uzoraka moguće je fitovanjem u kome se minimizuje razlika eksperimentalnih rezultata i $P_L(\alpha_i)$. Primer izmerenog pika i fitovanjem dobijene Lorenzove raspodele predstavljen je na Sl. II-10.



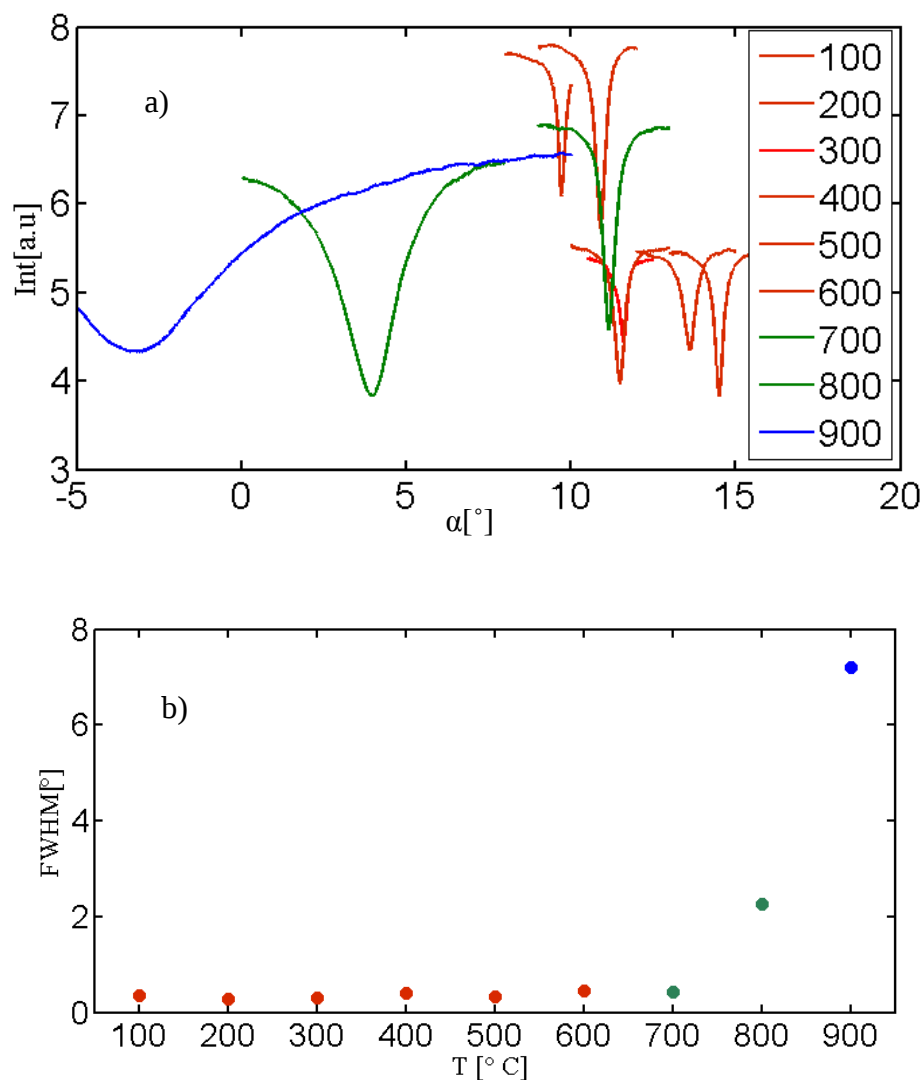
Sl. II-10: Fitovanje eksperimentalnih rezultata dobijenih PC tehnikom na Lorenzovu raspodelu kako bi se proračunao parametar FWHM.

Kao što se može primetiti sa Sl. II-10, odabrana Lorencova funkcija je pogodna za fitovanje eksperimentalnih rezultata. Stoga se vrednosti parametra FWHM dobijeni za uzorke tretirane različitim temperaturama mogu međusobno upoređivati.

Uspostavljanje korelacije između AFM rezultata i rezultata dobijenih na osnovu PC merenja veoma je korisno jer PC merenja znatno kraće traju pa je moguće ispitati mnogo veći broj uzoraka PC tehnikom.

Na Sl. II-11 a) su dati rezultati merenja dobijeni PC tehnikom, a predstavljaju jame koje se javljaju u refleksionom spektru talasovoda usled pobuđivanja moda. Talasovodi su dobijeni

narastanjem jednog sloja TiO_2 na supstratu od kvarcnog stakla. Temperature žarenja su $T=100-900^\circ\text{C}$, a brzina izvlačenja $w=3\text{mm/s}$. Fitovanjem na Lorencovu raspodelu određene su vrednosti FWHM i upoređene na Sl. II-11b).



Sl. II-11: a) Eksperimentalni rezultati PC merenja. Crvena boja predstavlja rezultate dobijene posmatranjem uzoraka tretiranih sa T_A . Zelena linija odgovara tankim filmovima koji sadrže i čestice anatasa i čestica rutila, T_{AR} . Plava linija predstavlja uzorak tretiran sa T_R , koji sadrži isključivo čestice rutila. b) Proračunati FWHM za uzorke dobijene $w=3\text{mm/s}$, „žarene“ na različitim temperaturama. Crvenim simbolima predstavljeni su FWHM tankih filmova sa kristalinitima anatasa, zelenim simbolima filmova sa mešavinom anatasa i rutila i plavim simbolima filmova koji sadrže isključivo kristalite rutila.

Sledeći zaključke iznesene u radu [82] i na osnovu poređenja rezultata hrapavosti površine dobijenih AFM mikroskopom, Sl. II-7, može se zaključiti na osnovu Sl. II-11 da hrapavost površine tankih filmova formiranih pomenutim procesom raste sa porastom temperature žarenja uzorka. Značajan skok merene vrednosti FWHM poklapa se sa pojavom rutila i povećanjem dimenzija kristalita i nanočestica (pokazano u poglavljima 2.3.1 i 2.3.2).

Merenja hrapavosti AFM pokazuju da hrapavost tankih nanočestičnih TiO_2 filmova raste sa porastom temperature žarenja. Ponavljanje merenja na dve pozicije na svakom uzorku pokazuje da hrapavost uzorka nije uniformna, Sl. II 7.

Na osnovu rezultata predstavljenih na Sl. II-11 se može zaključiti da povećanje širine jame u refleksionom spektru dobijenog PC merenjem prati povećanje temperature žarenja uzorka.

2.4 ZAVISNOST OPTIČKI RELEVANTNIH KARAKTERISTIKA FILMA OD TEMPERATURE ŽARENJA

2.4.1 *Određivanje debljine tankog filma*

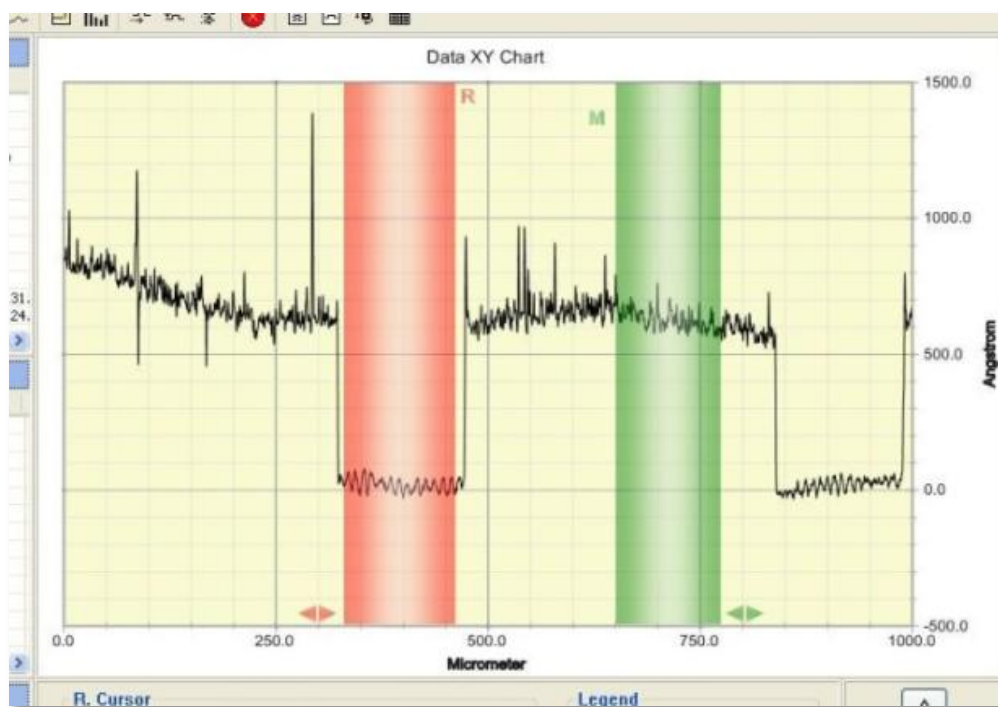
U ovom poglavlju su izloženi rezultati merenja debljine tankih filmova. Primenjene su sledeće tehnike: profilometrija, transmisiona spektroskopija i elipsometrija.

Metoda: Profilometrija

Debljina tankog filma primenom ove metode meri se na osnovu razlike visine površine filma i površine supstrata. Tanki film od TiO_2 je mekši od staklenog supstrata pa se odgovarajućom spravom moguće zagrebat film. Najčešće se film zagrebe na nekoliko mesta, potom se uzorak postavi u merni uređaj, profilometar, koji skenira površinu i iscrta na ekranu profil. Softverski se izaberu dve oblasti (crvena i zelena na Sl. II-11 i

odredi srednja vrednost visine svake oblaci ponaosob. Debljina filma dobija se kao razlika usrednjenih vrednosti iz oblasti definisanih crvenom i zelenom bojom. Ovaj princip određivanja debljine nije uslovljen optičkim karakteristikama tankog filma.

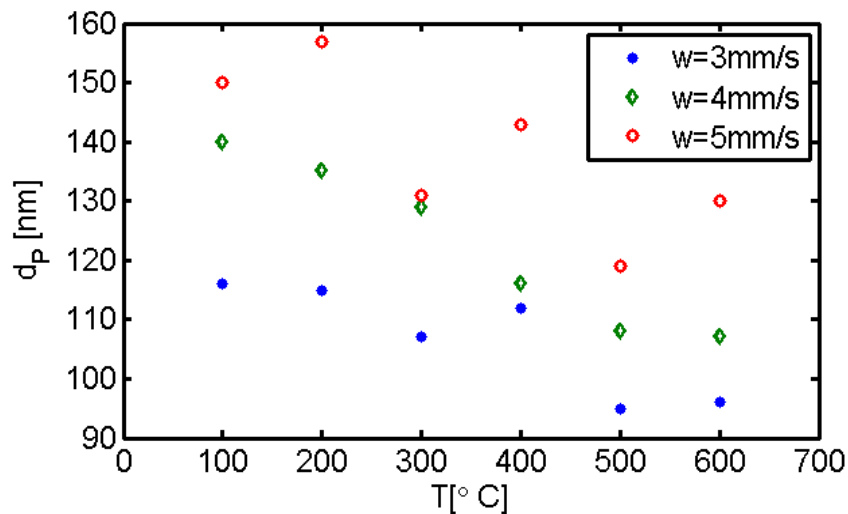
Posmatrani su jednoslojni tanki filmovi, tretirani na temperaturama $T=100-600^{\circ}\text{C}$. Pored temperatura, varirane su i brzine uranjanja uzoraka, $w=3, 4, 5\text{ mm/s}$. Cilj ove analize je utvrđivanje uticaja parametara pripreme filma na njegovu debljinu. Na Sl. II-13 su predstavljeni rezultati merenja debljine tankih filmova pomoću profilometra. Plavom bojom dati su rezultati merenja dobijenih za uzorke sa $w=3\text{ mm/s}$, zelenom za uzorke $w=4\text{ mm/s}$ i crvenom za uzorke $w=5\text{ mm/s}$.



Sl. II-12: Primer određivanja debljine tankog filma pomoću Dektak profilometra.

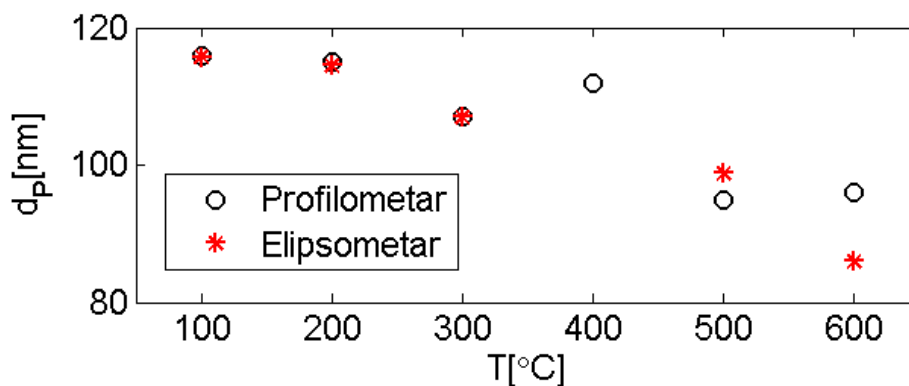
Merenja pokazuju da povećanje temperature žarenja dovodi do smanjenja debljine filma. Ova zavisnost je najuočljivija za uzorke sa $w=4\text{ mm/s}$, dok se u slučaju preostale dve serije uzoraka primećuje tendencija smanjenja debljine sa povećanjem temperature. Takođe,

može se zaključiti da debljina formiranog filma pored temperature zavisi od w , i da se povećava sa povećanjem w .



Sl. II-13: Zavisnost debljine tankog filma od temperature žarenja i brzine izvlačenja (w).

Rezultati profilometrije su upoređeni sa merenjima izvršenim elipsometrom, Sl. II-14. Oni se dobro slažu s tim da je slaganje bolje za filmove dobijene žarenjem na nižim temperaturama.



Sl. II-14: Upoređivanje rezultata zavisnosti debljine tankog filma od temperature obrade („žarenja“) dobijenih profilometrom i elipsometrom.

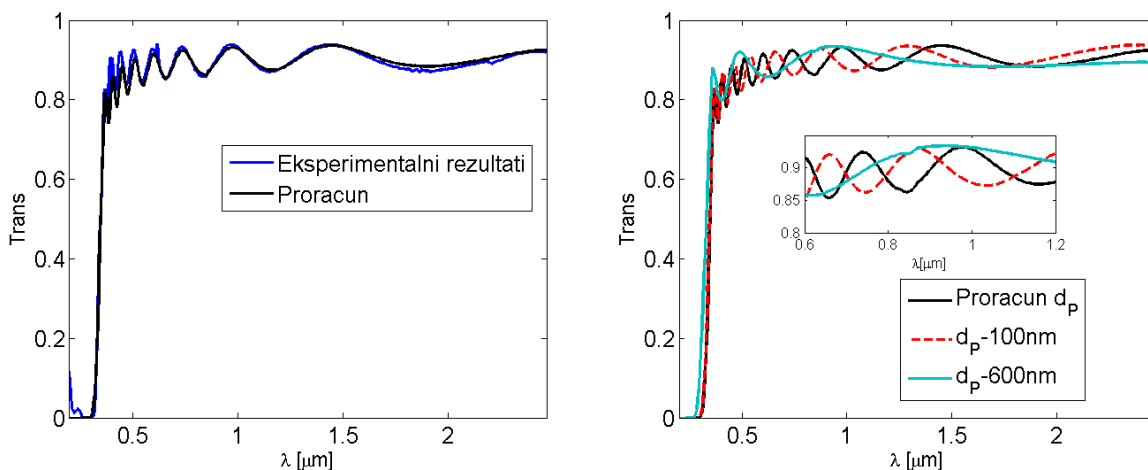
Metoda: Transmisiona spektroskopija

Ova metoda se koristi za određivanje debljine tankog filma i indeksa prelamanja istovremeno. Transmisioni i refleksioni spektri uzoraka su određivani pomoću Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS-IR spektrometra koji sadrži integrišuću sferu (150mm). Optički transmisioni i refleksioni spektar granularnih tankih TiO₂ filmova nanesenih na supstrat od kvarcnog stakla su mereni u opsegu talasnih dužina 200-2500 nm.

Da bi se sa sigurnošću ustanovio uticaj debljine i indeksa prelamanja tankog filma određena je analitička relacija na osnovu rada [83] za simulaciju merenog transmisionog spektra. Dobijena analitička relacija korišćena je dalje u sklopu genetskog algoritma (GA) [84], tačnije ugrađene funkcije Matlab softvera [85], u kome su varirani indeks prelamanja tankog filma i debljina tankog filma. Pošto je posmatran širok opseg talasnih dužina zavisnost indeksa prelamanja od talasne dužine se ne sme zanemariti. Stoga je za vrednosti indeksa prelamanja korišćena Selmajerova relacija [86]:

$$n_p = 1 + \frac{B_1 \lambda^2}{\lambda^2 - C_1} \quad (\text{II.8})$$

gde su B_1 i C_1 koeficijenti, a λ talasna dužina u μm . Koeficijenti B_1 i C_1 su određeni fitovanjem n_p na rezultate dobijene proračunavanjem Svejnpul metodom o kojoj će biti reči kasnije. U proračunima GA variran je indeks prelamanja tako da se vrednosti indeksa prelamanja za ceo spektar talasnih dužina povećaju ili smanje za iznos Δn_p , $n_p^* = n_p + \Delta n_p$. Genetski algoritam minimizacijom kvadratnog korena razlike eksperimentalnih i teorijskih rezultata za razne kombinacije variranih parametara daje parametre tankog filma za koje je teorijski određena transmisiona kriva najbližnja eksperimentalnom rezultatu. Svrha ovog postupka je da se ustanove i razjasne korelacije između karakteristika tankog filma i transmisionog spektra što nije moguće pomoću softvera koji se koristi za eksperimentalne rezultate. Na Sl. II-15, predstavljen je transmisioni spektar uzorka tretiranog sa $T=100^\circ\text{C}$.

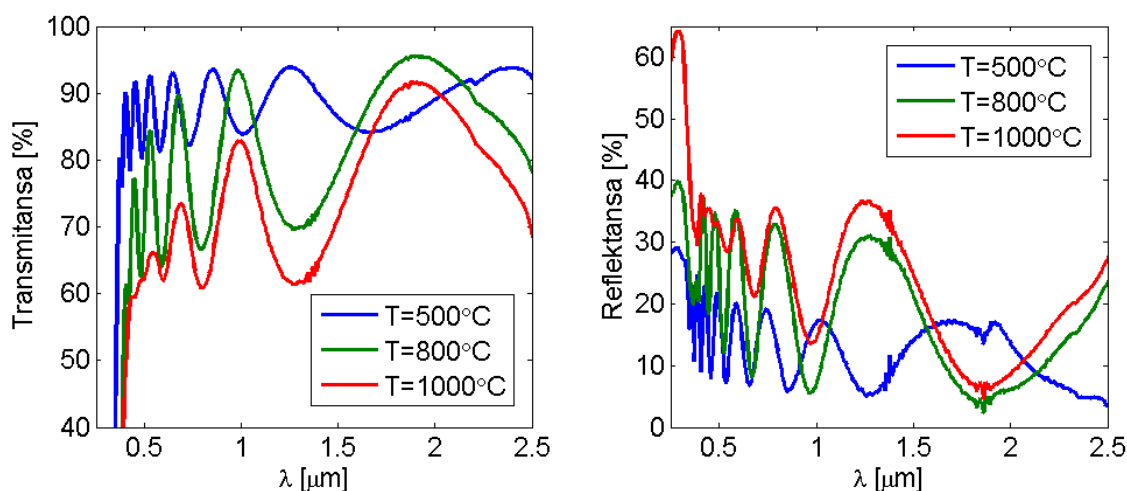


Sl. II-15: a) Eksperimentalni rezultati i proračun na osnovu rada [83]. b) Analiza uticaja debljine tankog filma na transmisioni signal. Male varijacije debljine utiču da pozicije formiranih maksimuma, smanjenje debljine dovodi do pomeranja maksimuma na levo, ka manjim talasnim dužinama, što je radi bolje preglednosti predstavljeno na umetnutoj slici.

Numerička analiza uticaja d_p na transmisioni spektar je predstavljena na Sl. II-15 b). U slučaju manjih promena d_p broj interferencionih minimuma i maksimuma se ne menja. Efekat promene d_p se ogleda u pomeranju minimuma i maksimuma ka manjim talasnim dužinama, crvena isprekidana linija na Sl. II-15 b). Velike promene debljine d_p vode do smanjenja broja minimuma i maksimuma, plava linija na Sl. II-15 b), što je i očekivano uzimajući u obzir da se uzorak sa tankim filmom ponaša kao Fabri-Peroov interferometar [87].

Dobijena transmisiona kriva se fituju Svejnpul metodom [88] kojom se na osnovu pozicija minimuma i maksimuma transmisionog spektra određuju debljina poroznog tankog filma i indeks prelamanja. Da bi Svejnpul metoda bila primenjiva u posmatranom opsegu talasnih dužina transmisioni spektar mora imati nekoliko minimuma i maksimuma. Preciznost određivanja parametara filma raste sa brojem maksimuma i minimuma, odnosno sa debljinom tankog filma, Sl. II-15b). Isto važi za indeks prelamanja tankog filma. S obzirom na navedene činjenice određivanje karakteristika poroznih tankih TiO_2 filmova ovom metodom vršeno je na uzorcima čiji su tanki filmovi dobijeni narastanjem 10 slojeva.

Na Sl. II-16a) i b) predstavljene interferencione šare transmissionog i refleksionog spektra tri uzorka dobijena brzinom izvlačenja 3mm/s i termičkom obradom na 500°C, 800°C i 1000°C svakog od 10 uzastupno nanesenih slojeva tankog filma u trajanju od 15 minuta [40]. U delu UV opsega transmissionog spektra ($\lambda = 350\text{-}380\text{ nm}$) TiO₂ tankih filmova javlja se oštra apsorpciona ivica koja je karakteristična za poluprovodničke filmove. Uticaj temperature žarenja se osim na broj i raspodelu maksimuma interferencione slike ogleda i u poziciji apsorpcione ivice: sa porastom temperature apsorpcione ivice se pomeraju ka višim talasnim dužinama. Pomeranje apsorpcione ivice je povezano sa promenama energetskog procepa. Rezultati određivanja energetskog procepa tankih filmova predstavljeni su u odeljku 2.4.3. Apsorpciona ivica staklenog substrata nije u opsegu spektrometra tako da ne utiče na broj formiranih maksimuma u transmissionom spektru kao ni na određivanje parametara tankog filma.

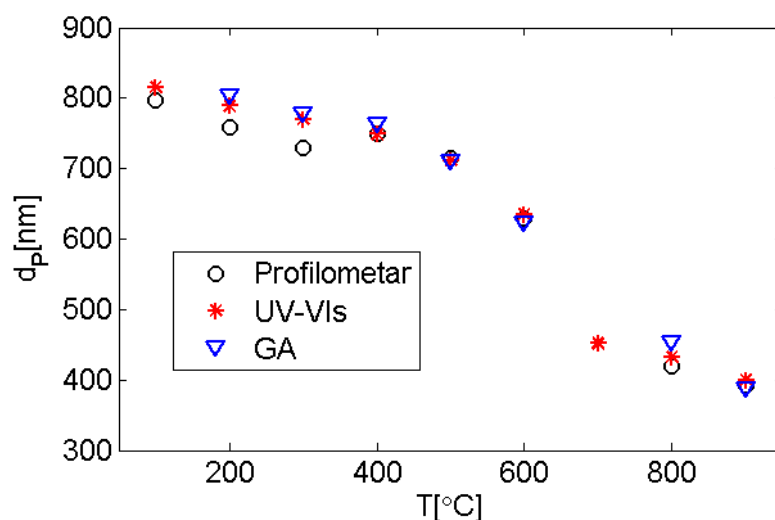


Sl. II-16 a): Transmisioni spektar granularnih TiO₂ filmova. i b) Refleksioni spektar granularnih TiO₂ tankih filmova žarenih (tretiranih) na karakterističnim tempetarurama T_A , T_{AR} , T_R .

Sa Sl. II-16a) može se primetiti da spektar uzorka tretiranog sa $T=500^\circ\text{C}$ ima najviše maksimuma i minimuma i da je u slučaju konstruktivne interferencije intenzitet na izlazu jednak intenzitetu koji se dobije pri prolasku svetlosti date talasne dužine kroz supstrat. To znači da je slabljenje koje unosi porozni nanočestični TiO₂film zanemarljivo. Sa porastom

temperature žarenja debljina filma se smanjuje, indeks prelamanja raste i to se odražava na broj maksimuma interferencione slike. Transmisioni spektri uzoraka tretiranih na $T=800^{\circ}\text{C}$ i 1000°C pokazuju da je slabljenje koje potiče od tankih filmova značajno veće u odnosu na slabljenje uzorka tretiranog sa $T=500^{\circ}\text{C}$. Iako je predložena korelacija hrapavosti površine tankog filma i slabljenja transmisionog signala u literaturi [88], ovaj model se nije mogao iskoristiti za fitovanje dobijenih rezultata. Razlog za neslaganje ove teorije i eksperimentalnih rezultata može biti postojanje dodatnih izvora rasejanja na granicama slojeva koji čine tanak film.

Na osnovu transmisionog spektra, Sl. II-16, a pomoću Svejnpul metode, proračunate su debljine tankih filmova. Rezultati su predstavljeni na Sl. II-17. Uporedo su date vrednosti debljine tankih filmova određene profilometrom. Da bi se ustanovila primenljivost gore opisanog numeričkog pristupa koji se zasniva na analizi transmisionog spektra i na GA numeričkoj metodi (opisanoj u [83]), na Sl. II-17 predstavljeni su i ovi rezultati.



Sl. II-17: Uporedni rezultati merenja debljine tankih filmova profilometrom i UV-Vis spektroskopijom. Crnim kružićima dati su rezultati merenja profilometrom, a crvenim zvezdicama data su rezultati dobijeni UV-Vis spektroskopijom. Predstavljani su i rezultati dobijeni korišćenjem numeričkog pristupa. Posmatrani su tanki filmovi dobijeni narastanjem 10 slojeva TiO_2 .

Može se uočiti da su rezultati dobijeni za debljine tankog poroznog filmana osnovu proračuna izvršenih pomoću softvera Spectrum i GA metode veoma slični.

Uticaj temperature žarenja na debljinu tankih filmova analiziran je posredstvom nekoliko eksperimentalnih i numeričkih metoda. Debljina tankih nanočestičnih TiO_2 filmova dobijenih narastanjem jednog sloja je merena profilometrom. Utvrđeno je da debljina tankih filmova opada sa porastom temperature žarenja. Poređenja radi izvršena su i merenja elipsometrom na istim uzorcima i ustanovljeno je da se rezultati dobro slažu za niže temperature žarenja. Pored uticaja temperature na jednoslojnim uzorcima posmatran je i uticaj brzine uranjanja. Ustanovljeno je da sa povećanjem brzine uranjanja debljina filmova ima tendenciju da raste.

Narastanjem 10 slojeva tankih filmova pomenutom sol-gel tehnikom uranjanja dobijaju se kompaktni tanki filmovi čiju debljinu je moguće odrediti profilometrom, ali i na osnovu rezultata dobijenih UV-Vis-IC spektroskopijom primenom softvera Spektrum koji se bazira na primeni Svejnpu metode. Radi analize i razumevanja planarnih struktura sa tankim filmovima u ovoj disertaciji je primenjen model dat u radu [83] za proračunavanje transmisioznog spektra. Fitovanjem eksperimentalnih rezultata na teorijski izvedenu relaciju dobijaju se vrednosti debljina tankih filmova koje neznatno odstupaju od rezultata dobijenih komercijalnim softverom.

Primenom komercijalnog softvera dobijene su sledeće vrednosti za debljine tankih jednoslojnih filmova: u slučaju $w=3\text{mm/s}$ debljine TiO_2 filmova se kreću od 95nm do 120nm, dok se za $w=5\text{mm/s}$ debljina filma kreće od 120 do 160nm u zavisnosti od temperature tretiranja. Debljine tankih filmova dobijenih nanošenjem deset slojeva se kreću u opsegu 400nm-800nm, što je posledica aglomeracija nanočestica opisane u poglavlju 2.3.2.

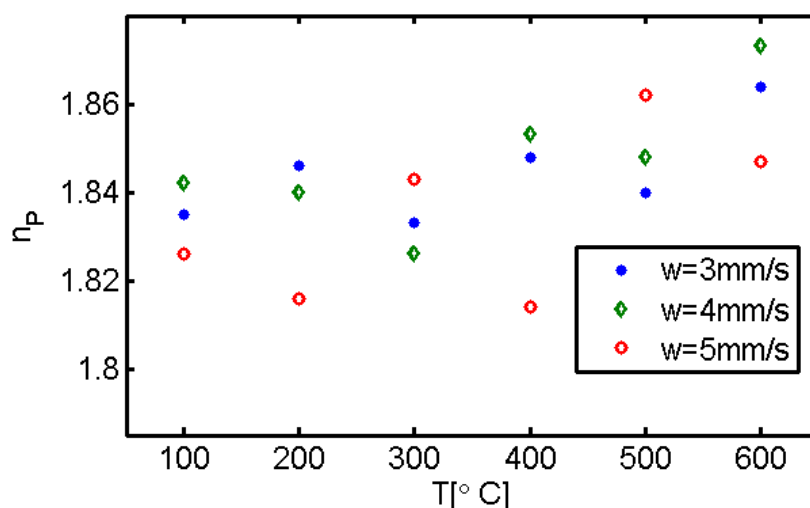
2.4.2 *Određivanje indeksa prelamanja*

Indeks prelamanja moguće je odrediti PC tehnikom u slučaju jednoslojnih filmova i UVVis-IC transmisioznom spektroskopijom u slučaju višeslojnih filmova.

Metoda: PC

U slučaju filmova koji podržavaju jedan mod određivanje indeksa prelamanja tankog filma veoma zavisi od preciznosti merenja debljine tankog filma.

Indeksi prelamanja određeni su za tanke filmove koji su tretirani na različitim temperaturama i dobijeni različitim brzinama uranjanja.



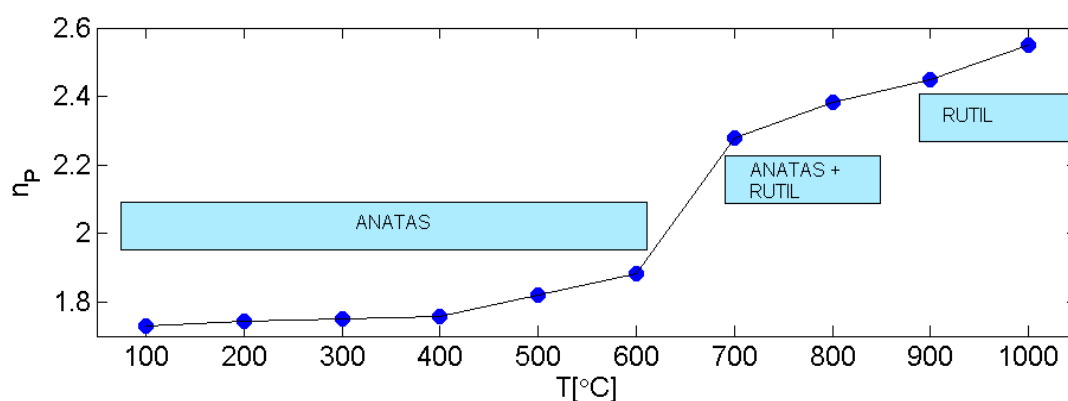
Sl. II-18: Odnos indeksa prelamanja poroznih tankih filmova tretiranih na različitim temperaturama i dobijenih različitim brzinama uranjanja.

Sa Sl. II-18 moguće je uočiti tendenciju porasta vrednosti indeksa prelamanja sa povećanjem temperature. Ovaj efekat je posledica zgušnjavanja tankih filmova u toku termičke obrade, što se vidi i na osnovu rezultata prethodnog odeljka. Može se primetiti da ne postoji određeni trend promena indeksa prelamanja tankog poroznog filma sa promenom brzine uranjanja.

Metoda: Uv-Vis-IC spektroskopija

U ovom odeljku predstavljeni su rezultati merenja indeksa prelamanja uzorka čiji su filmovi formirani narastanjem 10 slojeva.

Mereni indeksi prelamanja su predstavljeni na slici Sl. II-19. Analizirajući rezultate predstavljene na Sl. II-19 može se primetiti da postoji trend porasta n_p sa porastom T . Značajan skok vrednosti n_p se javlja pri formiranju rutila na $T > 600^\circ\text{C}$. Fitovanjem dobijenih indeksa prelamanja na Selmajerovu relaciju, (II.8), dobijene su vrednosti koeficijenata za B i C koje omogućavaju jednostavno određivanje vrednosti indeksa prelamanja za bilo koju talasnu dužinu od interesa. Ovi rezultati su predstavljeni u radu [40]. Radi poređenja n_p jednoslojnih filmova i višeslojnih filmova, relacijom (II.8) odedene su n_p višeslojnih filmova za $\lambda = 633\text{nm}$, na Sl. II-19.



Sl. II-19: Vrednosti indeksa prelamanja dobijeni na osnovu rezultata UV-Vis-IC spektrometrije primenom Svejnpul metode. Linija je data samo da naglasi trend promene indeksa prelamanja sa povećanjem temperature.

Rezultati UV-Vis-IC spektrometrije pokazuju da postoji tendencija pozitivne promene indeksa prelamanja sa temperaturom. PC tehnikom su analizirani uzorci tretirani na temperaturama 100-600°C i oni su upoređeni sa odgovarajućim rezultatima dobijenim UV-Vis-IC tehnikom. Poređenjem rezultata za n_p jednoslojnih tankih filmova (indeks određen PC metodom Sl. II-18) i višeslojnih tankih filmova (Sl. II-19) može se uočiti da se vrednost n_p tankih nanočestičnih poroznih jednoslojnih TiO_2 filmova značajno sporije menja sa porastom temperature od 100 do 600°C. Pored toga vrednosti n_p višeslojnih tankih filmova su manje. Uzrok ove pojave može biti upravo razlika u postupku dobijanja kompletnog

filma: u slučaju višeslojnih filmova prvi sloj se tretira ukupno 135 minuta duže od poslednjeg sloja.

Vrednosti n_p u slučaju jednoslojnih filmovi variraju od 1.84 do 1.87 u slučaju $w=3\text{mm/s}$, i 1.82-1.86 za 5mm/s . Filmovi formirani narastanjem 10 slojeva imaju $n_p=1.75-1.91$.

2.4.3 *Određivanje energetskog procepa tankih nanočestičnih filmova*

Metoda

Iako su nanočestice tankih filmova međusobno fizički povezane, sa stanovišta električnih karakteristika su međusobno izolovane [89]. Ukoliko su nanočestice dovoljno male, male su i njihove gradivne jedinice, kristalna zrna, te dolazi do jakog konfiniranja naelektrisanja u okviru kristalnih zrna što dovodi do kvantnog efekta konfiniranja. Ovaj efekat se naziva još i kvantni efekat veličine (*quantum size effect*, QSE) [90,91], a formirane nanočestice predstavljaju kvantne tačke [92]. U slučaju postojanja ovog efekta, energetski procep kristalnog zrna, E_g , se povećava u odnosu na energetski procep balka tog materijala, $E_g=E_g^B+\Delta E_g$. Formula koja opisuje pojavu QSE je:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left\{ \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right\} - 1.786 \frac{e^2}{\epsilon R_k} - 0.248 E_{RY}^*; \quad (\text{II.9})$$

gde je $\hbar$ Plankova konstanta, R_k poluprečnik kristalnog zrna ($R_k=D/2$). Veličina kristalnog zrna je određena XRD merenjima (poglavlje 2.3.1), m_e and m_h su efektivne mase konfiniranih elektrona i šupljina respektivno, e je naelektrisanje elektrona i ϵ dielektrična konstanta analiziranog dielektrika. Poslednji parametar u relaciji (II.9) je efektivna Ridbergova energija koja ne zavisi od D i ima mali uticaj na ΔE_g [90].

Za ekperimentalno određivanje energetskog procepa nanočestičnog tankog filma potrebna je informacija o apsorpcionoj ivici transmisijonog spektra dobijenog UV-Vis/IC spektroskopijom. U prethodnom poglavlju ustanovljeno je da se sa povećanjem temperature tretiranja pozicija apsorpcione ivice pomera ka većim talasnim dužinama. Apsorpcioni koeficijent, α , u oblasti apsorpcione ivice određuje se na osnovu Berove relacije [93,94,95]:

$$\alpha = -\frac{1}{d_p} \ln \left(\frac{Trans}{1-Refl} \right); \quad (II.10)$$

gde je *Trans* izmerena transmisija, *Refl*, refleksija, a d_p debljina filma. Signal $(1-Refl)$ predstavlja korekciju upadnog signala za deo koji je reflektovan od površine uzorka.

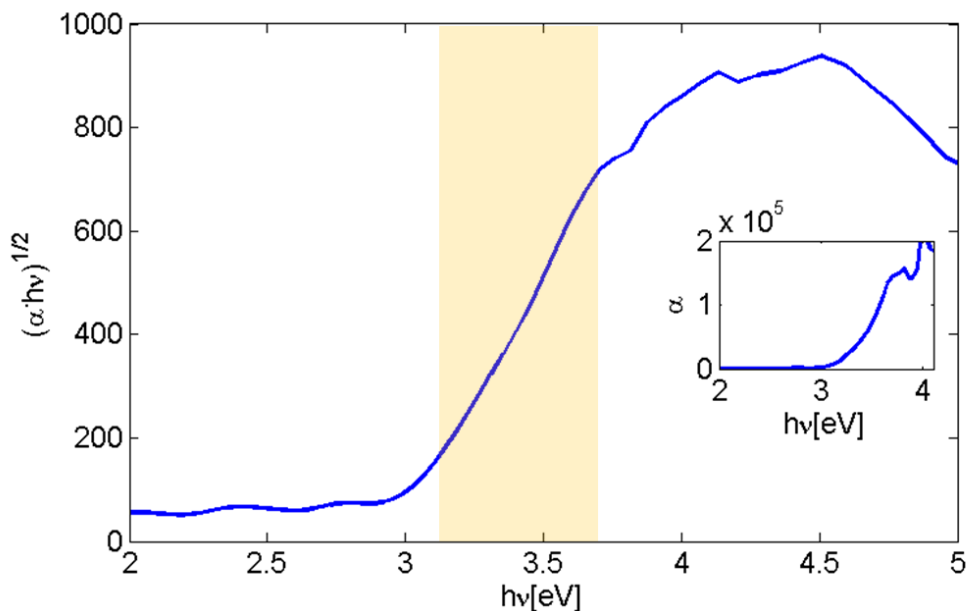
Energetski procep kristalnih zrna tankog filma određuje se pomoću Taukove (*Tauc*) relacije [96]. Prema ovoj teoriji E_g kvantne tačke se dobija prema relaciji apsorpcionog koeficijenta i upadne energije u okolini apsorpcione ivice:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{r}} = A(h\nu - E_g), \quad \alpha > 0 \quad (II.11)$$

gde je A konstata, $h\nu$ energija fotona, E_g je optički energetski procep materijala, vrednosti $r = 0.5$ i $r = 2$ odgovaraju direktnom i indirektnom energetskom procepu, respektivno [97]. Izborom parametra r se pretpostavlja vrsta energetskog procepa. Ukoliko se za izabrano r dobije linearna zavisnost Taukove krive u oblasti apsorpcione ivice, inicijalna pretpostavka je ispravna [98,99]. Dalje se zavisnost $(\alpha h\nu)^{1/r}$ od $h\nu$ koristi za određivanje energetskog procepa: vrednost E_g dobija se kao presek ekstrapoliranog strmog dela Taukove krive i $h\nu$ -ose.

U slučaju nanočestičnih tankih filmovima koji su analizirani u sklopu ove disertacije, utvrđeno je da je Taukova kriva linearna u slučaju $r=1/2$ što znači da je energetski procep indirektan.

Posmatrani su uzorci sa tankim filmovima formiranim narastanjem 10 slojeva. Uzorci su tretirani na temperaturama od 100°C-1000°C. Teorijska procena vrednosti energetskog procepa kristalnih zrna različitih tankih filmova (II.9) bazira se na eksperimentalnim rezultatima dimenzija kristalita (dobijenih na osnovu XRD merenja) i vrednostima efektivnih masa elektrona i šupljina iz literature. Vrednosti ovih parametara se značajno razlikuju od izvora do izvora [100,101]: m_e ima vrednosti u opsegu $5m_0$ - $13m_0$ (m_0 - masa slobodnog elektrona, $m_0 = 9.10938215 \times 10^{-31}$ kg [102]), m_h u opsegu 0.2 - $3m_0$, a ϵ ima vrednosti iz opsega 12-85. Vrednosti korišćene za proračune u sklopu ove disertacije su $m_e = 10m_0$, $m_h = 0.8m_0$, $\epsilon = 12$ [103]. Energetski procep anatasa u slučaju balka je ~ 3.2 eV, a rutila ~ 3 eV [104,105], dok nanočestice sa dominantnim QSE pokazuju $1/R^2$ zavisnost energetskog procepa od veličine čestice.

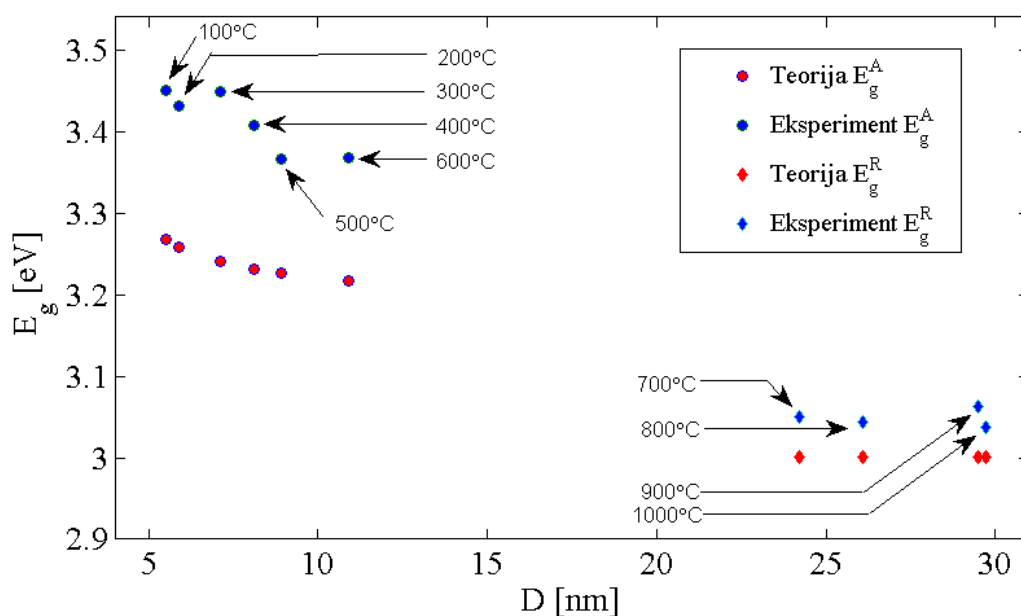


Sl. II-20: Taukova kriva za tanak film nanočestične prirode tretiran na 900°C. Vrednost E_g dobija se kao presek ekstrapoliranog strmog dela Taukove krive (osenačena oblast na slici) i $h\nu$ -ose. Na umetnutoj slici je predstavljena disperzija apsorpcionog koeficijenta.

Primer Taukove krive koja se koristi za određivanje za uzorak žaren na 900°C je predstavljen na Sl. II-20. Za dobijanje ove krive potrebno je bilo odrediti apsorpcioni

koeficijent i on je dat na umetnutoj slici. Zavisnost apsorpcionog koeficijenta od energije upadnog fotona određena je na osnovu eksperimentalnih rezultata, po relaciji (II.10).

Na ovaj način su određeni energetske procepi za svaki od uzoraka. Teorijski predviđene vrednosti promena energetskog procepa usled promene veličine kristalita u zavisnosti od temperature žarenja uzoraka date su uporedno sa eksperimentalno određenim vrednostima energetskih procepa na Sl. II-21.



Sl. II-21: Zavisnost indirektnog energetskog procepa od veličine kristalita. Uporedno su date vrednosti proračunate teorijski (plavi markeri), i vrednosti E_g dobijene na osnovu eksperimentalnih rezultata (crveni markeri).

U opsegu nižih temperatura, u kome se javlja isključivo anatas, E_g vrednosti određene na osnovu merenja (plavi markeri na Sl. II-21) su veće od teorijski proračunatih vrednosti (crveni markeri na Sl. II-21), što je primećeno i u brojnoj literaturi [38,56,106,107]. Uzrok neslaganja teorijskih i eksperimentalnih rezultata mogu biti neadekvatne vrednosti za efektivne mase elektrona i šupljina u nanočesticama anatasa, (II.9). Slične vrednosti E_g su prikazane u brojnoj literaturi, što navodi na zaključak da su vrednosti m_h i m_e koji se mogu naći u literaturi neodgovarajući za konkretne filmove. Značajano smanjenje vrednosti E_g na

$T=700^{\circ}\text{C}$ je posledica pojave rutilne faze.: filmovi tretirani na $T>900^{\circ}\text{C}$ sačinjeni su od kristalnih zrna koja su isuviše velika da bi javio QSE pa su E_g vrednosti približno jednake E_g balka rutila ($\sim 3\text{eV}$).

Primenom Taukove relacije dobijene su vrednosti energetskih procepa tankih TiO_2 nanočestičnih filmova, jednačina (II.11). Za teorijsko određivanje E_g korišćen je model koji uračunava postojanje kvantnog efekta veličine. Pokazano je da trend promene energetskog procepa sa povećanjem temperature žarenja odgovara trendu koji prate nanočestice sa QSE. Može se zaključiti da se QSE javlja u tankim poroznim filmovima dobijenim iz Hombikat rastvora za $T\leq 600^{\circ}\text{C}$. Veće temperature žarenja dovode do povećanja dimenzija kristalita pa se kvantni efekat veličine gubi. Pored toga, dolazi do prelaza kristalne modifikacije TiO_2 iz anatasa u rutil na temperaturi od 700°C što uzrokuje smanjenje energetskog procepa u odnosu na E_g za manje temperature žarenja.

2.5 ZAKLJUČAK

U ovom poglavlju su predstavljeni efekti žarenja uzoraka sa tankim nanočestičnim filmovima na karakteristike filmova. Radi ispitivanja dejstva temperature žarenja na strukturne i optički relevantne karakteristike formiranih filmova primenjen je niz eksperimentalnih metoda: XRD za određivanje veličine kristalita, FESEM za određivanje veličine nanočestica, AFM i PC za određivanje hrapavosti površine formiranih tankih filmova i profilometrija za određivanje debljine tankih filmova. Indeks prelamanja i energetski procep su određeni takođe na osnovu rezultata transmisione spektroskopije.

Tanki nanočestični filmovi na bazi TiO_2 sadrže isključivo anatas ukoliko su tretirani na temperaturama nižim od 700°C . Formiranje rutila počinje sa 700°C i na temperaturama $700\text{--}800^{\circ}\text{C}$ koegzistiraju anatas i rutil. Na temperaturama 900°C i 1000°C javlja se samo rutil. Uočeno je da su kristaliti rutila značajno veći od kristalita anatasa. Pored uticaja temperature žarenja na dimenzije kristalita uočena je i zavisnost dimenzije nanočestica tankih filmova od temperature žarenja.

Tanki filmovi dobijeni formiranjem jednog sloja poroznog TiO_2 su homogeni, indeksa prelamanja u opsegu [1.7, 1.9] i debljine 60-100nm u zavisnosti od temperature tretiranja. Pored uticaja na indeks prelamanja i debljinu, temperatura tretiranja ima uticaj i na energetski procep formiranog tankog filma, na veličinu kristalita i veličinu nanočestica kao i na hrapavost površine filma.

Ustanovljeno je da je indeks prelamanja funkcija temperature žarenja, da raste sa porastom temperature. Ovaj efekat se može objasniti zgušnjavanjem filmova sa povećanjem temperature koje se ogleda i u smanjenju debljine formiranih filmova. Posebno, indeks prelamanja tankih nanočestičnih filmova se naglo menja sa pojavom kristalita rutila, tj. za $T \geq 700^\circ\text{C}$, Sl. II-19. Debljina tankih nanočestičnih filmova se smanjuje sa povećanjem temperature i, kao i u slučaju indeksa prelamanja, nagla promena je korelisana sa pojavom rutilovih kristalita, Sl. II-17. Prisustvo rutilovih kristalita se odražava i na hrapavost površine formiranih filmova. Utvrđeno je da hrapavost tankih filmova raste sa povećanjem temperature tretiranja što je u vezi sa povećanjem dimenzija kristalita i nanočestica. Posebno, temperature žarenja veće od 600°C dovode i do transformacije kristalita anatasa u rutil. Analiza energetskog procepa uzoraka tretiranih na temperaturama 100-1000°C pokazala je da su kristaliti formirani na temperaturama do 600°C dovoljno mali, $\leq 10\text{nm}$, da dolazi do pojave QSE. Kao posledica porasta dimenzije kristalita sa povećanjem temperature žarenja opada energetski procep tankih filmova. Kristaliti prečnika preko 10nm, dobijeni tretiranjem uzoraka na $T \geq 700^\circ\text{C}$, su dovoljno relativno veliki, preko 10nm pa se gubi QSE. Ovi kristaliti imaju energetski procep približno jednak energetskom procepu balka rutila.

III. MATEMATIČKI MODEL SENZORA SA TANKIM POROZNIM FILMOM

Porozni tanki filmovi predstavljeni u poglavlju II su kompleksne strukture koje i na mikro i na makro nivou karakteriše niz specifičnosti. Za primenu tankih filmova u sklopu optičkih senzora potrebno je poznavanje indeksa prelamanja kao i debljine tankog filma i poroznosti. Vrednosti indeksa prelamanja i debljine filma se mogu odrediti eksperimentalnim putem, dok se u opštem slučaju poroznost tankog filma može odrediti na osnovu vrednosti indeksa prelamanja. Međutim, u literaturi postoji veliki broj matematičkih relacija koje povezuje poroznost i indeks prelamanja tankog poroznog filma. Kako je poroznost ključni parametar za povećanje osetljivosti projektovanog senzora, ovde će biti diskutovani modeli za određivanje poroznosti TiO_2 filmova. Predstavljeni su karakteristični modeli aproksimacije efektivne sredine (*Effective Media Approximation*, EMA): Gladson-Dejlov (*Gladstone-Dale*, GD), Lorenc-Lorencov (*Lorentz-Lorenz*, L-L) i Drudov (*Drude*, D)., Primenom ovih modela na rezultate efektivnih indeksa prelamanja dobijenih UV-Vis-IC spektroskopijom proračunate su vrednosti poroznosti i ustanovljeno je da su razlike u rezultatima znatne. Uvođenjem specifičnog efektivnog indeksa prelamanja R_{eff} , parametra koji zavisi od merenog efektivnog indeksa prelamanja i od tačne gustine mase, postavljeni su temelji za analizu validnosti navedenih modela. Rezultati istraživanja dati su u glavi 3.1.

Pored modela tankog filma, u ovoj glavi predstavljen je i model senzora koji je projektovan za detekciju apsorptivnog gasa i tečnosti. Analitički izrazi kojima se određuju propagacione konstante (efektivni indeks prelamanja moda) i profili modova troslojne i petoslojne dielektrične strukture date su u poglavlju 3.2. Ovi izrazi korišćeni su za optimizaciju parametara tankog filma u višeslojnim senzorskim strukturama za detekciju gasova (rezultati predstavljeni u poglavlju IV) i za detekciju tečnosti (rezultati predstavljeni u poglavlju V).

U poglavlju 3.3 predstavljene su numeričke metode za određivanje propagacione konstante i profila moda, metoda konačnih razlika (*Finite Difference Method*, FDM) i metoda za

simulaciju propagacije elektromagnetnog zračenja kroz dielektričnu strukturu (*Beam Propagation Method*, BPM).

3.1 MATEMATIČKI MODEL POROZNOG TANKOG FILMA

Porozni tanki filmovi posmatrani u ovoj glavi sadrže dve gradivne jedinice: TiO_2 i vazduh. Iako na mikroskopskom nivou ove supstance različito reaguju na EM zračenje, za primenu jednog takvog tankog filma u optici nepohodno je poznavanje zbirnog odziva svih čestica filma i vazduha na primenjeno polje. To je dovelo do razvijanja brojnih matematičkih modela poznatijih pod imenom "aproksimativni izrazi za efektivnu sredinu" (*Effective Medium Approximation*, EMA) i koriste se za procenu efektivnih svojstava kompozitnih struktura koje opisuju njihovu interakciju sa EM zračenjem. Bitno je naglasiti da su ovi izrazi validni jedino ukoliko je talasna dužina EM zračenja mnogo veća od strukturne jedinice kompozitnog materijala, odnosno ukoliko se može primeniti aproksimacija lokalnog polja (*local field approximation*) [108]. U literaturi se mogu naći sledeći modeli: Maksvel-Garnetov (*Maxwell-Garnet*) model [109], Drudov, Brugemanov (*Bruggeman*) [110], Lorenc-Lorencov [111,112], Gladston-Dejlov i drugi. U ovim EMA modelima informacije o makroskopskoj strukturi (indeks prelamanja, poroznost) su implementirane kroz odnos zapremina svake od komponenata kompozitne strukture, dok su mikroskopske karakteristike kao što su veličina, oblik i prostorna raspodela pora zanemarene [113,114]. Pritom je korišćena Klauzijus-Moisoti (*Clausius-Moissoti*) relacija [115] kojom se pretpostavlja da su gradivne jedinice tankog filma sfernog oblika i da ne interaguju međusobno.

U slučaju ravnomerne raspodele pora u balku indeksa prelamanja n_B efektivni indeks prelamanja n_{eff} poroznog filma je dat relacijom:

$$f(n_{\text{eff}}) = (1 - P) f(n_B) + P f(n_S) \quad (\text{III.1})$$

gde je $f(n_i)$, $n_i = \{n_{eff}, n_B, n_S\}$ specifični indeks prelamanja u određenom modelu. Indeks prelamanja tankog filma bez pora označen je sa n_B . Zapreminski deo filma koji čine pore (poroznost) označen je sa P , dok je $(1-P)$ deo zapremine koju čini TiO_2 bez pora. Oznaka n_{eff} u ovom poglavlju odgovara efektivnom indeksu prelamanja tankog poroznog filma čije su pore ispunjene supstancom indeksa prelamanja n_S . Moguće je izdvojiti tri karakteristična EMA modela:

- GD model: $f(n_i) = n_i - 1$ u kome je odnos efektivnog indeksa prelamanja tankog filma i poroznosti linearan;
- D model: $f(n_i) = n_i^2 - 1$ po kome vrednost poroznosti sporije raste sa porastom n_{eff} u odnosu na GD model
- L-L model: $f(n_i) = (n_i^2 - 1) / (n_i^2 + 2)$ po kome vrednost poroznosti brže raste sa porastom n_{eff} u odnosu na GD model.

Korišćenjem relacije za održanje zapremine, (III.1), GD model daje izraz za poroznost:

$$P_{GD} = \frac{n_B - n_{eff}}{n_B - n_S} \quad (III.2)$$

Primenom D modela relacija za poroznost postaje:

$$P_D = \frac{n_B^2 - n_{eff}^2}{n_B^2 - n_S^2} \quad (III.3)$$

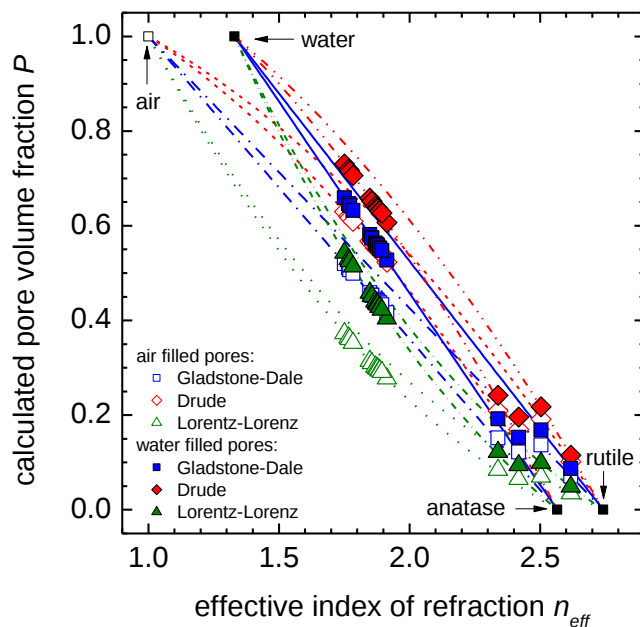
dok je u slučaju L-L modela dobijena sledeća relacija između poroznosti tankog filma i njegovog efektivnog indeksa prelamanja:

$$P_{LL} = \frac{(n_B^2 - n_{eff}^2)}{(n_{eff}^2 + 2)} \frac{(n_S^2 + 2)}{(n_{eff}^2 - n_S^2)} \quad (III.4)$$

U relacijama (III.2), (III.3) i (III.4) vrednost indeksa prelamanja balka TiO_2 je poznata i za anatas iznosi $n_B^A=2.5656$, a za rutil $n_B^R=2.7418$ [116]. Kao što je pokazano u poglavlju 2.4.2. vrednost n_{eff} se može eksperimentalno odrediti.

3.1.1 Odnos efektivnog indeksa prelamanja i gustine: Eksperimentalni rezultati

Da bi se dobio što širi dijapazon filmova različitih indeksa prelamanja napravljene su dve serije uzoraka, serija 1 i serija 2 [40]. Priprema uzoraka serije 1 je izložena u poglavlju 2.3.



Sl. III-1: Proračunati udeo zapremine pora $P=P_{GD}$, P_D i P_{LL} u odnosu na efektivni indeks prelamanja n_{eff} ($\lambda=550\text{nm}$) za TiO_2 filmove prema relacijama (III.2), (III.3) i (III.4) za slučaj kada n_s odgovara vazduhu i kada odgovara vodi. Slika je preuzeta iz reference [40].

Drugu seriju čine uzorci koji su presvučeni sa 10 slojeva, tretirani na temperaturi $T=500^\circ\text{C}$ sa 15 min “žarenja” između uzastopnih slojeva. Potom su uzorci potapani u rastvor i ostavljani u njemu duži period $t=1, 2, 5, 20, 50, 100, 200$ i 500 h. Efektivni indeks svakog

od uzoraka određen je UV-Vis-IC spektroskopijom. Dobijene vrednosti indeksa prelamanja tankih filmova iz serije 2 nalaze se u opsegu vrednosti indeksa prelamanja za $T=500^{\circ}\text{C}$ i $T=600^{\circ}\text{C}$ iz serije 1. Više detalja može se pronaći u radu [40].

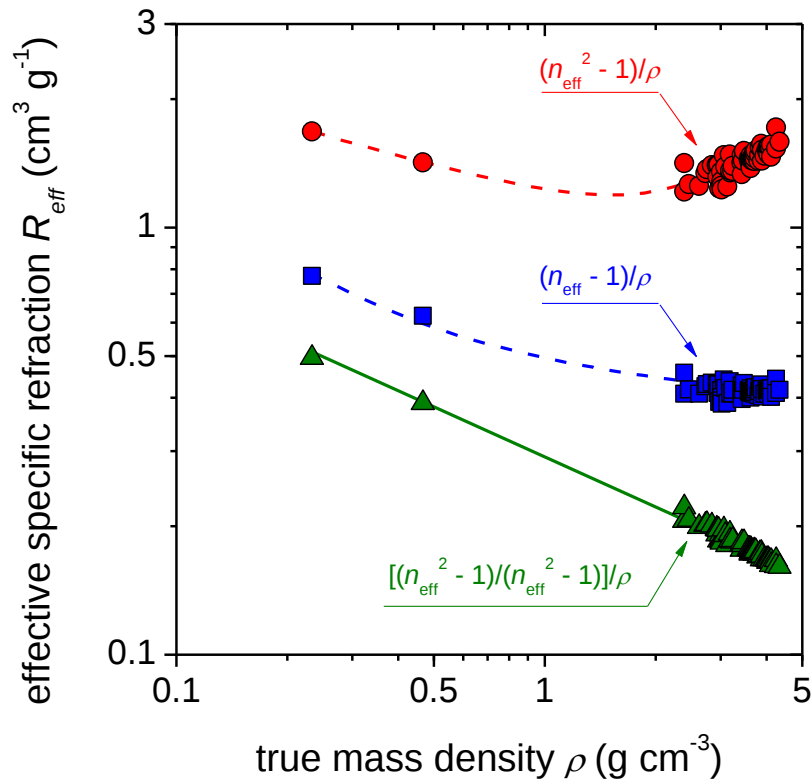
Kako se ne može sa sigurnošću tvrditi da li su pore tankog filma ispunjene vazduhom ili molekulima vode iz vazduha, poroznost tankog filma je određena prema relaciji (III.4) u oba slučaja, uzimajući $n_s=1$ za vazduh i $n_s=1.33$ za vodu. Proračunate poroznosti tankih poroznih filmova iz serije 1 i serije 2 predstavljene su na Sl. III-1.

Na Sl. III-1 linijama su date $P-n_{\text{eff}}$ zavisnosti određene za pomenute EMA modele. Plavom linijom označeni su rezultati dobijeni GD relacijom, crvenom su označeni rezultati D modela dok je L-L model dao rezultate označene zelenom bojom. Pretpostavljeni indeksi prelamanja čistih materijala (balka) su $n_D=2.5656$ za anatas i $n_D=2.7418$ za rutil [116]. Očigledno, rezultatna poroznost za iste vrednosti n_{eff} varira i do 40% u zavisnosti od primenjenog modela, Sl. III-1. S obzirom na to da je tema ove disertacije optimizacija senzitivnosti pomoću poroznih tankih filmova, neophodno je ustanoviti koji od ovih modela je najpogodaniji za proračunavanje poroznosti TiO_2 tankih filmova.

Detaljna analiza primenjivosti EMA modela za različite gustine tankih filmova izložena je u radu [40]. Referentne vrednosti gustine mase TiO_2 tankih poroznih filmova, kao i njihovi efektivni indeksi prelamanja u pomenutom radu su sakupljeni iz više izvora [52,54,59,117]. Oni su dobijeni kombinovanjem izmerenih metričkih (debljina) i gravimetrijskih (masa) [54,117], intenziteta Radefordovog rasejanja [52,59] i apsorpcije X-zraka [118] sa rezultatima efektivnih indeksa prelamanja određenim za iste filmove. Specifični efektivni indeks prelamanja R_{eff} za referentne vrednosti gustine za svaki od modela (GD, D i LL.) je određen prema relaciji $R_{\text{eff}}=f(n_i)/\rho$ i prikazan na Sl. III-2. Izrazi za funkcije $f(n_i)$ s obzirom na tri pomenuta modela dati su u odljeku 3.1.

Sl. III-2 pokazuje da se vrednosti R_{eff} dobijene primenom GD, D i LL modela značajno razlikuju. Za razređene TiO_2 filmove ($\rho<1$) R_{eff} vrednosti za svaki od modela se smanjuju sa povećanjem referentne gustine mase. Za $\rho>1$ D model predviđa rast R_{eff} sa porastom

gustine, model G-D predviđa zasićenje (na vrednost $R_{\text{TiO}_2} \approx 0.4$), dok model L-L predviđa linearno opadanje.



Sl. III-2: Specifični efektini indeks prelamanja G-D model (plava), D model (crvena) i L-L model (zelena) u funkciji gustine mase ($\lambda = 550$ nm). Puna linija je najbolji linearni fit dobijen za $\log(R_{\text{eff}}) = (-0.537 \pm 0.003) - (0.389 \pm 0.006) \cdot \log(\rho)$, dok su isprekidane linije date da naglase trend promene.

R_{eff} monotono opada sa povećanjem gustine mase jedino u slučaju L-L modela. Monotono opadanje R_{eff} sa porastom ρ je već zabeleženo u literaturi u slučaju aerosoli [119], $R_{\text{eff}}\rho = A\rho^B$ gde je B manje od 1. Fitovajem dobijenih R_{eff} vrednosti na ovu funkciju dobijeni su parametri $A=0.29$ i $B=0.61$, na Sl. II-2. Fitovana kriva je predstavljena punom zelenom

linijom. Ovakva analitička relacija omogućava veoma precizno određivanje poroznosti tankih TiO₂ filmova i odgovara vrednostima R_{eff} dobijenim primenom L-L modela, što je i dovelo do izbora L-L modela sredine za opisivanje tankih poroznih filmova dobijenih sol gel metodom [40].

3.1.2 Lorenc-Lorencov model aproksimacije efektivne sredine

L-L model za opisivanje efektivnog indeksa prelamanja poroznog tankog filma, n_{eff} glasi:

$$\frac{n_{eff}^2 - 1}{n_{eff}^2 + 2} = (1 - P) \left(\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right) + P \left(\frac{n_F^2 - 1}{n_F^2 + 2} \right) \quad (III.5)$$

gde P predstavlja poroznost, n_D indeks prelamanja čistog neporoznog anatasa (balka), a n_F indeks prelamanja fluida.

Ovu formulu izveli nezavisno norveški fizičar Hendrik Lorenc (*Hendrik Lorentz*) [112] i danski fizičar Ludvig Lorenc (*Ludvig Lorenz*) [111]. L-L model se dobija iz Klauzijus-Moisotijeve [115] relacije kada se relativna permitivnost zameni njenim realnim delom, $n \approx (\epsilon)^{1/2}$, što je posledica pretpostavke da EM talasi nisu apsorbovani u posmatranoj sredini (supstanci). Takođe, ovaj model pretpostavlja da je relativna permeabilnost jednaka jedinici. Primena L-L modela na supstancu koja se sastoji od identičnih čestica iste polarizabilnosti daje relaciju oblika:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad (III.6)$$

gde je N broj polarizabilnih čestica, a α polarizabilnost svake od tih čestica. Ova formula povezuje makroskopske i mikroskopske karakteristike materijala: indeks prelamanja i polarizabilnost gradivnih jedinica, respektivno.

Ukoliko se supstanca sastoji od dve ili više vrsta čestica različite polarizabilnosti, prethodna formula se može zapisati u formi:

$$\frac{n_{eff}^2 - 1}{n_{eff}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N_a \alpha_a + \frac{4\pi}{3} N_b \alpha_b \quad (III.7)$$

gde su N_a i N_b brojevi čestica svake supstance, pri čemu je $N_a + N_b = N$. Ova jednačina se dalje može transformisati u:

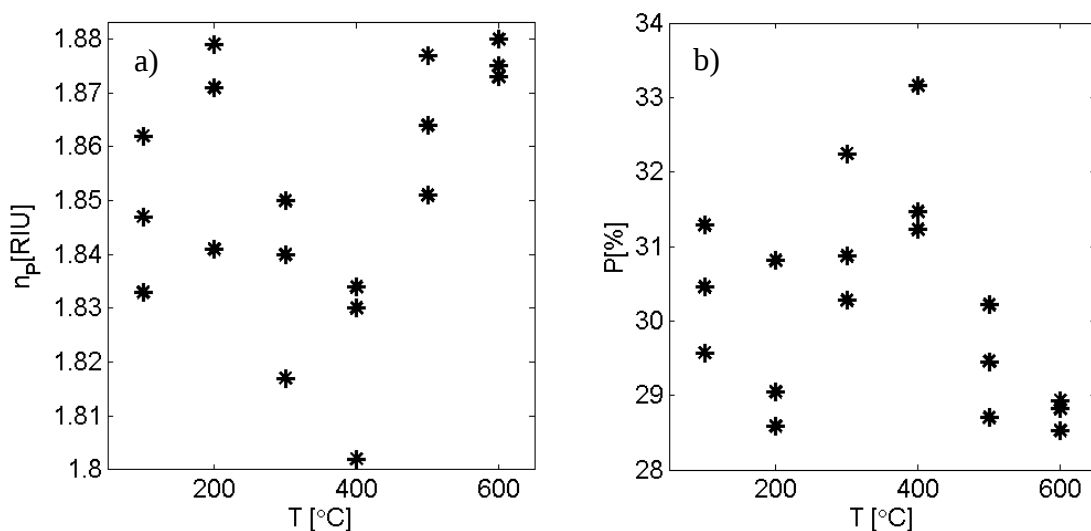
$$\frac{n_{eff}^2 - 1}{n_{eff}^2 + 2} = q_a \left(\frac{n_a^2 - 1}{n_a^2 + 2} \right) + q_b \left(\frac{n_b^2 - 1}{n_b^2 + 2} \right) \quad (III.8)$$

Treba imati u vidu da je L-L relacija dobijena pod pretpostavkama koje su važeće jedino za izotropne materijale čije su gradivne čestice okrugle i međusobno jednake [113]. I pored činjenice da je ova aproksimacija prilično gruba, eksperimentalni rezultati su pokazali da je zadovoljavajuća za mnoge supstance. L-L formula se ne može upotrebljavati za EM zračenje koje se apsorbuje u datom materijalu.

3.1.3 Fluktuacije indeksa prelamanja duž ose prostiranja moda

Ustanovljeno je da strukturne karakteristike TiO_2 filma: hrapavost [120], poroznost [121], raspodela veličine pora [122], orijentacija pora i njihov oblik [123] zavise od same procedure nanošenja i dobijanja čvrstih tankih filmova. Primenom EMA vrši se usrednjavanje karakteristika filma pa se lokalni uticaj ovih veličina isključuje.

Na Sl. III-3 predstavljeni su rezultati eksperimentalnih merenja varijacije indeksa prelamanja duž uzorka, koji čini asimetrični talasovod sa poroznim jezgrom, određeni merenjima PC tehnikom (predstavljena u poglavlju 2.4.2).



Sl. III-3: (a) Indeks prelamanja meren PC metodom, na 3 pozicije duž asimetričnog talasovoda sa poroznim jezgrom. Izabrana je jedna serija uzoraka: $w=4\text{mm/s}$, $T=100^\circ\text{C}-600^\circ\text{C}$. (b) Numerički poroznost prema L-L relaciji.

Na osnovu vrednosti n_p određena je P primenom L-L modela. Posmatrajući Sl. III-3 b) može se uočiti da je P neuniformna duž uzorka, kao i da je rastur rezultata manji za $T=500-600^\circ\text{C}$.

Varijacije P duž uzorka značajno utiču na mod koji se prostire a samim tim i senzitivnost. Poroznost je u numerički modelovana relacijom:

$$P(z) = P + \Delta P \text{rand}(z) \quad (\text{III.9})$$

gde je P poroznost uniformnog filma, ΔP (gde je $\Delta P/P \ll 1$) amplituda fluktuacija poroznosti u pravcu prostiranja koja se definiše na osnovu rezultata predstavljenih na Sl. III-3 b) i $\text{rand}(z)$ niz slučajnih brojeva iz opsega $[-1, 1]$. Slučajni brojevi su generisani sa normalnom ili sa uniformnom raspodelom.

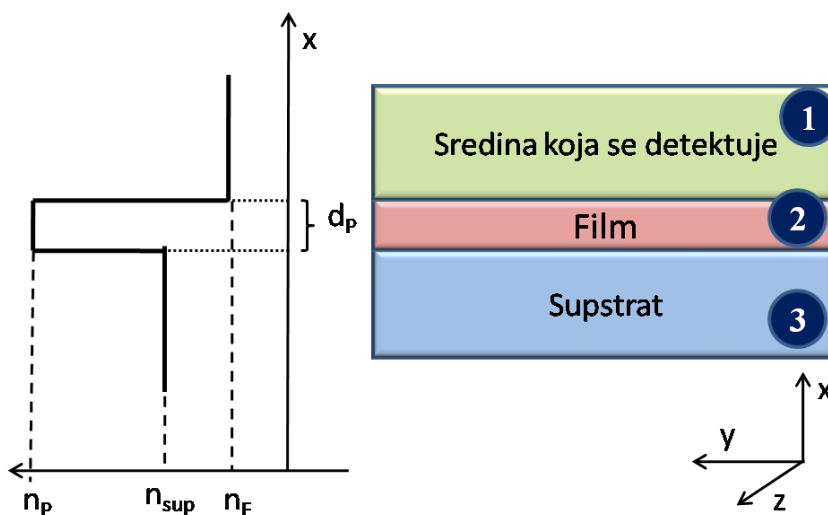
Eksperimentalni rezultati predstavljeni u ovom poglavlju su definisali granice ΔP u numeričkim proračunima za simulaciju uticaja fluktuacija P i d_p na osetljivost senzora.

3.2 VIŠESLOJNE STRUKTURE SA POROZNIM SLOJEM

U ovom radu analiziran je uticaj parametara tankog filma na osetljivost višeslojne strukture i razmatrana mogućnost optimizacije variranjem parametara filma: debljine tankog filma (d_p) i poroznosti (P). U poglavlju 3.2.1 predstavljene su analitičke relacije koje opisuju prostornu raspodelu intenziteta moda u jednostavnom troslojnom asimetričnom talasovodu što čini osnovu za poglavlje 3.2.2 u kome su date relacije korišćene za određivanje i opisivanje raspodele moda u višeslojnim talasovodima.

3.2.1 *Modovi talasovoda sa poroznim jezgrom (analitički model, disperziona relacija i raspodela intenziteta)*

Asimetrični planarni talasovod sastoji se od poroznog jezgra, $n_p(n_2)$, supstrata, n_{sup} (n_3) i supstance koja se meri. Ovo je najjednostavnija talasovodna struktura i u ovom slučaju koristi se za predstavljanje principa određivanja disperzione relacije sistema i raspodele polja modova koje podržava struktura. Šematski prikaz talasovoda dat je na Sl. III-4:



Sl. III-4: Asimetrični talasovod sa poroznim jezgrom.

Prostiranje EM talasa koji propagira duž z-ose se može predstaviti relacijama[124]:

$$E = E_0(x, y)e^{j\beta_z z} \quad (\text{III.10})$$

$$H = H_0(x, y)e^{j\beta_z z} \quad (\text{III.11})$$

gde su E_0 i H_0 amplitude električnog i magnetnog polja, $\beta_z = n_{eff}k_0$ propagaciona konstanta, pri čemu je k_0 talasni vektor ravanskog talasa u vakuumu $k_0 = 2\pi/\lambda$, a n_{eff} efektivni indeks moda koji vodi talasovod, r pozicioni vektor $r = (x, y, z)$.

Talasna jednačina za električno polje E (*Helmholtzova* jednačina) glasi:

$$\nabla^2 E + k^2 E = 0, \quad (\text{III.12})$$

gde je ∇^2 Laplasijan, operator koji u Dekartovim koordinatama ima oblik $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, a k talasni vektor ravanskog talasa u proizvoljnoj sredini indeksa prelamanja n , $k = k_0 n$.

Talasna jednačina za magnetno polje je:

$$\nabla^2 H + k^2 H = 0 \quad (\text{III.13})$$

Relacije (III.12) i (III.13) su eliptične parcijalne diferencijalne jednačine koje se rešavaju metodom razdvajanja promenljivih [125] .

U planarnom optičkom talasovodu, šematski predstavljenom na Sl. III-4, nijedna od komponenta polja ne varira u y -pravcu pošto je struktura duž tog pravca uniformna. Kako je u tom slučaju $\partial/\partial y = 0$ jednačine polja (III.12) i (III.13) se pojednostavljaju i postaju:

$$\frac{d^2 E}{dx^2} + k_0^2 (\epsilon_r - n_{eff}^2) E = 0 \quad (\text{III.14})$$

$$\frac{d^2 H}{dx^2} + k_0^2 (\epsilon_r - n_{eff}^2) H = 0 \quad (\text{III.15})$$

U relacijama (III.14) i (III.15) figuriše relativna dielektrična permitivnost sredine kroz koju se prostire talas, $\epsilon_r = n^2$. Razdvajanjem komponenta kao što je izloženo u [126], dobijaju se

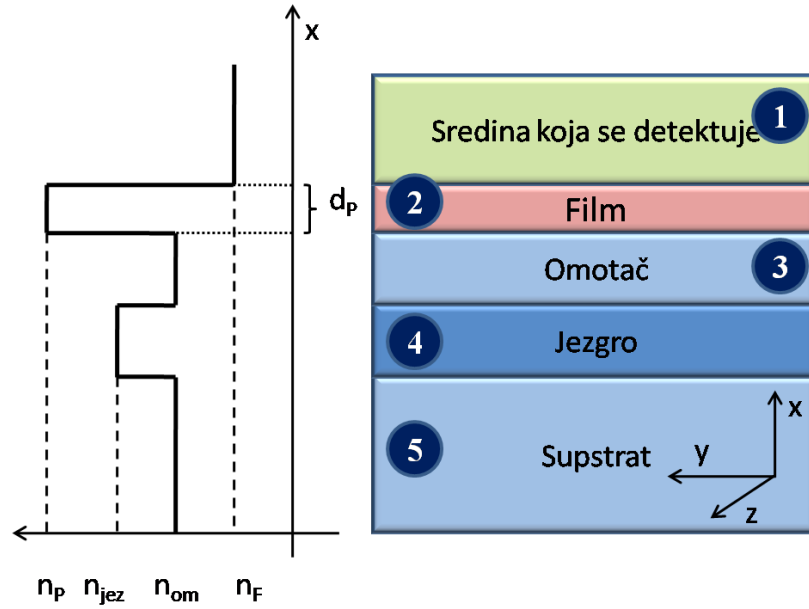
obične diferencijalne jednačine tangencijalnih komponentata polja koje su neophodne za određivanje raspodele modova. U slučaju transverznog magnetnog (TM) moda komponente polja koje su jednake nuli su: E_x, H_y, E_z . Relacija između komponentata E_z i H_y je:

$$E_z = \frac{-j}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r} \frac{\partial H_y}{\partial x} \quad (\text{III.16})$$

gde je ε_0 dieletrična permitivnost vakuumu $\varepsilon_0=8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m. Nadalje su posmatrani TM polarizovani svojstveni modovi talasovodne strukture. Za određivanje raspodele intenziteta vođenog moda neophodno je da granični uslovi na razdvojn timer površima budu zadovoljeni za tangencijalne komponente moda (H_z i E_z). Na osnovu ovih relacija se određuje disperziona relacija, u nastavku obeležavana sa DR. DR je funkcija svih parametara strukture ali se kao promenljiva veličina uzima efektivni indeks prelamanja moda. Njegova vrednost se varira u opsegu $[n_{\text{sup}}, n_P]$, Sl. III-4. Efektivni indeks prelamanja za koji su svi granični uslovi zadovoljeni daje DR=0. Očigledno, vrednost n_{eff} vođenog moda zadovoljava nejednakost $n_{om} < n_{\text{eff}} < n_P$.

3.2.2 *Modovi višeslojnih talasovoda sa poroznim tankim filmom*

Za detekciju fluida (n_1) razmatrano je korišćenje petoslojnih planarnih optičkih talasovoda. Talasovod se sastoji od jezgra, omotača i tankog poroznog filma kao što je prikazano na Sl. III-5. Pretpostavljeni su realistični parametri: jezgro je sačinjeno od germanijumom dopiranog SiO₂ indeksa prelamanja $n_{jez}=1.4489$ (n_4) i širine $d_{jez}=4\mu\text{m}$; omotač je čist SiO₂, indeksa prelamanja $n_{om}=1.4454$ (n_3) i debljine l ; a supstrat n_{sup} (n_5) ima isti indeks prelamanja kao i omotač i debljinu od $62\mu\text{m}$. Porozni tanki film je dielektrik indeksa prelamanja (n_2) većeg od indeksa prelamanja jezgra talasovoda i ovaj odnos važi za ceo opseg poroznosti.



Sl. III-5: Višeslojni talasovod sa tankim poroznim filmom. Oblast 1 čini tečnost, oblast 2 je tanak porozan TiO_2 film, oblast 3 je omotač, oblast 4 je jezgro, oblast 5 je supstrat.

Tangencijalne komponente EM polja moraju da zadovolje granične uslove na razdvojnoj površi slojeva kako bi bilo omogućeno formiranje stojećih talasa u dielektričnoj strukturi.

Tangentna komponenta magnetnog polja u različitim oblastima višeslojnog talasovoda sa Sl. III-5data je sledećim relacijama:

$$\begin{aligned}
 H_y &= A_1 e^{\beta_1 x}; x > 0 \\
 H_y &= A_2 e^{\beta_2 x} + A_3 e^{-\beta_2 x}; -d_p < x < 0, \\
 H_y &= A_4 e^{\beta_3 x} + A_5 e^{-\beta_3 x}; -(d_p + l) < x < -d_p, \\
 H_y &= A_6 e^{\beta_4 x} + A_7 e^{-\beta_4 x}; -(d_p + l + L) < x < -(d_p + l), \\
 H_y &= A_8 e^{-\beta_5 x}; x > -(d_p + l + L)
 \end{aligned}
 \tag{III.17}$$

Iz datih relacija može se zaključiti da raspodela polja u svakom delu strukture zavisi od efektivnog indeksa prelamanja i od parametara samog sloja: njegovog indeksa prelamanja i debljine. Komponenta električnog polja se dobija iz komponente magnetnog polja primenom relacije (III.16). Konstante koje figurišu u relacijama za tangencijalnu komponentu električnog polja E_z su sledeće:

$$\text{Tečnost:} \quad \beta_1 = k_0 \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \varepsilon_1}, \quad Q_1 = \frac{\beta_1}{\omega \varepsilon_1 \varepsilon_0}$$

$$\text{Tanki film:} \quad \beta_2 = k_0 \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \varepsilon_2}, \quad Q_2 = \frac{\beta_2}{\omega \varepsilon_2 \varepsilon_0}$$

$$\text{Omotač:} \quad \beta_3 = k_0 \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \varepsilon_3}, \quad Q_3 = \frac{\beta_3}{\omega \varepsilon_3 \varepsilon_0}$$

$$\text{Jezgro:} \quad \beta_4 = k_0 \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \varepsilon_4}, \quad Q_4 = \frac{\beta_4}{\omega \varepsilon_4 \varepsilon_0}$$

$$\text{Supstrat:} \quad \beta_5 = k_0 \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \varepsilon_5}, \quad Q_5 = \frac{\beta_5}{\omega \varepsilon_5 \varepsilon_0}$$

Izrazi za tangencijalnu komponentu električnog polja moda glase:

$$\begin{aligned} E_z &= Q_1 A_1 e^{\beta_1 x}; x > 0 \\ E_z &= Q_2 (A_2 e^{\beta_2 x} - A_3 e^{-\beta_2 x}); -d_p < x < 0, \\ E_z &= Q_3 (A_4 e^{\beta_3 x} - A_5 e^{-\beta_3 x}); -(d_p + l) < x < -d_p, \\ E_z &= Q_4 (A_6 e^{\beta_4 x} - A_7 e^{-\beta_4 x}); -(d_p + l + L) < x < -(d_p + l), \\ E_z &= Q_5 A_8 e^{-\beta_5 x}; x < -(d_p + l + L) \end{aligned} \quad (\text{III.18})$$

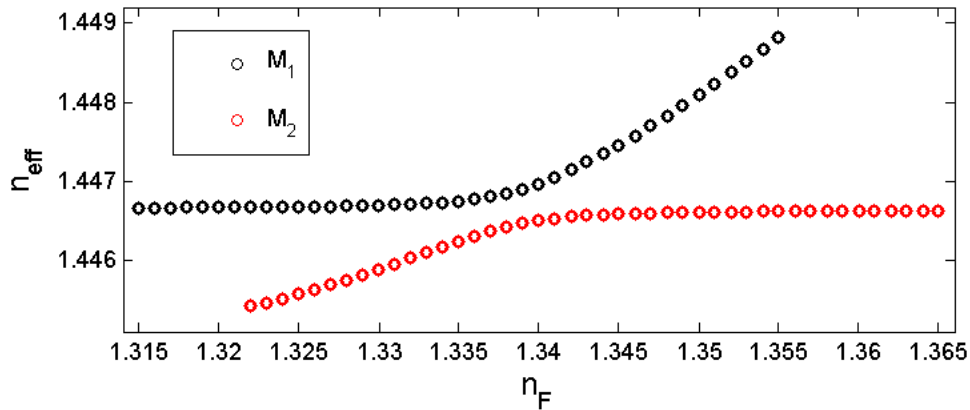
Disperziona relacija za petoslojnu strukturu data je izrazom:

$$DR = \left\{ \begin{aligned} &\cosh \gamma \left[\cos \varphi \left(1 + \frac{Q_1}{jQ_4} \right) + \sin \varphi \left(\frac{Q_1}{Q_2} + \frac{Q_1 Q_2 Q_3 - Q_1^2 Q_3 - Q_2^3}{Q_1 Q_2 Q_3} \right) \right] + \\ &+ \sinh \gamma \left[\cos \varphi \left(\frac{Q_1}{Q_2} + \frac{Q_3}{jQ_4} \right) + \sin \varphi \left(\frac{Q_1 Q_3}{jQ_2 Q_4} + \frac{Q_1 Q_2 Q_3 - Q_1^2 Q_3 - Q_2^3}{Q_1 Q_2 Q_3} \right) \right] \end{aligned} \right\} \left(\cos \delta + \frac{jQ_4}{Q_5} \sin \delta \right) \quad (III.19)$$

gde su φ , γ , δ definisani na sledeći način:

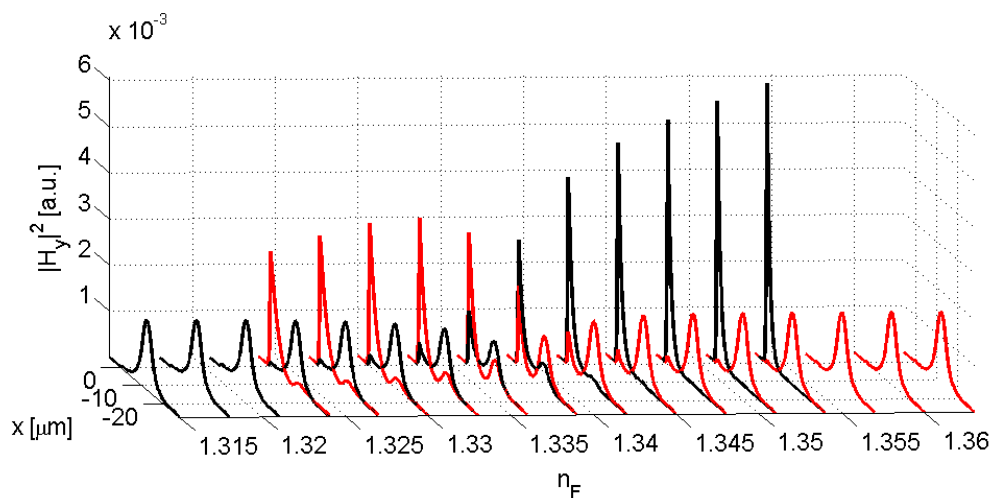
$$\begin{aligned} \varphi &= S_2 d_p \\ \gamma &= S_3 l \\ \delta &= S_4 L \end{aligned} \quad (III.20)$$

U ovoj stukturi, vođeni mod karakteriše efektivni indeks prelamanja iz opsega $n_{om} < n_{eff} < n_{jez}$, Sl. III-5. Vrednosti n_{eff} su određene za širok opseg vrednosti indeksa prelamanja tečnosti n_F , Sl. III-6. Za neke vrednosti n_F struktura podržava jedan mod, a za druge vrednosti dva moda.



Sl. III-6: Efektivni indeksi prelamanja modova u zavisnosti od indeksa prelamanja tečnosti: M_1 - crna, M_2 -crvena.

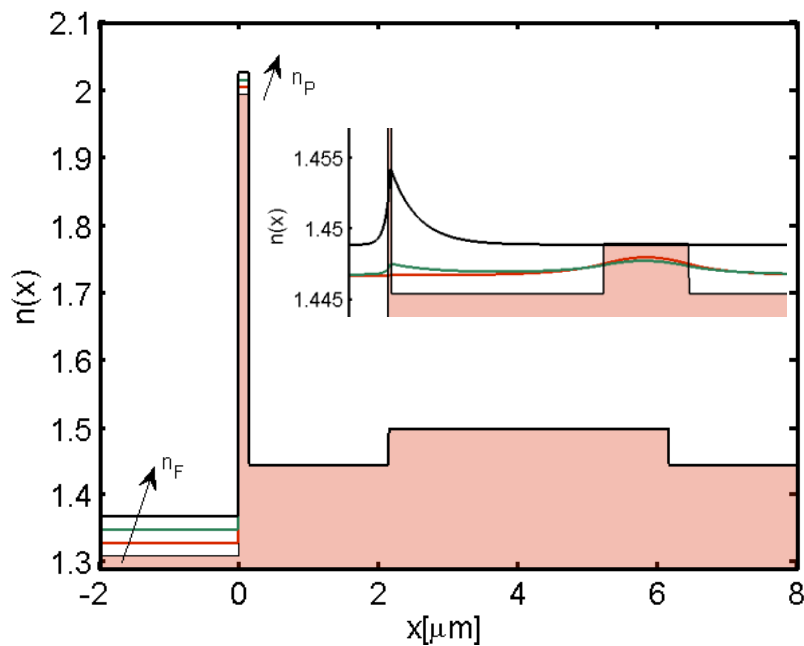
Nakon što su određeni efektivni indeksi prelamanja, proračunate su konstante u izrazima za komponente polja ($A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6, A_7, A_8$) i time određena raspodela polja H_y moda TM.



Sl. III-7: Intenziteti modova u zavisnosti od indeksa prelamanja tečnosti: M_1 –crna, M_2 –crvena.

Posmatrajući Sl. III-7 može se uočiti da raspodela intenziteta modova značajno zavisi od n_F . Ovaj efekat je posledica postojanja pora u tankom filmu. Prodiranje tečnosti u pore dovodi do porasta indeksa prelamanja filma, n_p , što zajedno sa promenom n_F uzrokuje promenu n_{eff} i H_y . U slučaju moda M_1 sa porastom n_F sve do druge bifurkacione tačke raste intenzitet moda u oblasti u kojoj se nalazi tečnost. U ovom radu pretpostavljeno je da je ceo film ispunjen tečnošću.

Na Sl. III-8 dat je šematski prikaz promene profila indeksa prelamanja petoslojnog talasovoda sa poroznim tankim filmom, $n(x)$, usled promena indeksa prelamanja fluida: sa porastom n_F raste i n_p , dok ostatak strukture ne reaguje na promene pošto ti slojevi nisu porozni. Promene $n(x)$ dovode do preraspodele polja osnovnog moda što je na slici prikazano odgovarajućim bojama za tri različite vrednosti n_F .



Sl. III-8: Šematski prikaz uticaja n_F na profil indeksa prelamanja talasovoda. Na umetnutom grafiku date su raspodele intenziteta odgovarajućih modova. Za $n_F=1.315$ odgovarajući mod predstavljen je crvenom bojom, za $n_F=1.335$ zelenom, a za $n_F=1.355$ crnom.

3.3 PROPAGACIJA MODOVA U VIŠESLOJNIM STRUKTURAMA

Kako je razmatrana struktura relativno jednostavna moguće je analitički proračunati raspodelu intenziteta podržanih modova. Međutim, detaljnija analiza senzora podrazumeva i razmatranje prostiranja moda kroz strukturu koja nije idealna, kao i određivanje uticaja prisutnih nesavršenosti na osetljivost senzora. Prostiranje signala duž optičkih struktura koje su neuniformne u pravcu prostiranja zahteva korišćenje numeričkih metoda. Metoda prostiranja snopa (*Beam Propagation Method-BPM*), korišćena u ovoj disertaciji, može se implementirati pomoću brze Furijeove transformacije (*Fast Furier Transformation (FFT)–BPM*), metode konačnih razlika (*Finite Difference (FD) - BPM*) i metode konačnih

elemenata (*Finite Element (FE)*-BPM). Prednosti FD-BPM koje su bile presudne pri izboru ove metode za simuliranje prostiranja signala kroz senzorsku strukturu jesu mogućnost primene na strukturama sa velikim diskontinuitetima indeksa prelamanja i potreba za manjim memorijskim prostorom [127]. Pri tom, ova metoda se zasniva na diskretizaciji parcijalne diferencijalne jednačine na kvadratnu mrežu i relativno je jednostavna za implementiranje.

3.3.1 Metoda konačnih razlika (*Finite Difference Method, FD metoda*)

Metoda konačnih razlika se koristi za rešavanje parcijalnih diferencijalnih jednačina i često se primenjuje na probleme koji se ne mogu rešiti analitičkim putem. Ova metoda se zasniva na aproksimaciji izvoda posmatrane funkcije takozvanom šemom konačnih razlika. Aproksimativni oblik izvoda funkcije se dobija na osnovu razvoja funkcije u Tejlrov red [126]. U ovom slučaju diskretizacijom jednačine (III.15) po x pravcu se formira sistem diferencnih jednačina. Rešavanjem ovog sistema jednačina dobijaju se svojstveni vektori, $\{\phi\}$, i svojstvene vrednosti, β , analiziranog talasovoda. Aproksimativni izrazi za članove koji figurišu u Helmholtcovo jednačini određeni su za svaki čvor diskretizacije i pomoću njih je formirana trodijagonalna matrica $[A]$ sistema. Sistem svojstvenih diferencnih jednačina se može napisati u matričnoj - operatorskoj formi:

$$[A]\{\phi\} = \beta^2 \{\phi\} \quad (\text{III.21})$$

gde je $[A]$ svojstvena matrica sistema, $\{\phi\}$ svojstveni vektor koji ima određenu vrednost u svakom od čvorova diskretizacije, $\{\phi\} = (\phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_M)^T$. Svojstvena vrednost β je jednaka proizvodu efektivnog indeksa prelamanja moda i talasnog vektora u vakuumu, $\beta = n_{\text{eff}} k_0$. Više o samoj FD metodi i detaljima izvođenja može se naći u literaturi [126,128,129]. U [128] je dat praktičan pregled FD operatora od kojih su u ovoj disertaciji korišćeni sledeći:

- Operator centralne razlike

$$(\Delta_0 x)_p = x_{p+1/2} - x_{p-1/2}$$

- Operator usrednjavanja

(Krank-Nikolsonov operator
Crank-Nicolson)

$$(Y_0 x)_p = \frac{1}{2} (x_{p-1/2} + x_{p+1/2})$$

3.3.2 Metoda prostiranja talasa (*Beam Propagation Method, BPM*)

Razdvajanje komponenata polja koje se prostire [130,131] omogućava analizu TE i TM modova zasebno. Kao što je već naglašeno, u ovoj disertaciji analizirani su TM modovi pa je u skladu sa tim relacija koja opisuje prostiranje jedne tangencijalne komponente TM moda:

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + \epsilon_r \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\epsilon_r} \frac{\partial H_y}{\partial x} \right) + k_0^2 \epsilon_r H_y = 0 \quad (\text{III.22})$$

gde je:

$$H_y(x, y, z) = \phi(x, y, z) e^{-j\beta z} \quad (\text{III.23})$$

Zamenom izraza za H_y u jednačinu (III.22) uz pretpostavku da je $\partial \epsilon_r / \partial z \approx 0$, dobija se relacija poznata kao Frenelova (*Frensel*) talasna jednačina [126]:

$$2j\beta \frac{\partial \phi}{\partial z} = \epsilon_r \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\epsilon_r} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + k_0^2 (\epsilon_r - n_{eff}^2) \phi \quad (\text{III.24})$$

Uvođenjem operatora $\Omega = \varepsilon_r \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\varepsilon_r} \frac{\partial}{\partial x} \right) + k_0^2 (\varepsilon_r - n_{eff}^2)$ prethodna relacija se može zapisati u obliku:

$$2j\beta \frac{\partial \phi}{\partial z} = \Omega \phi \quad (III.25)$$

Talasne jednačine se u ovom slučaju diskretizuju primenom FD metode duž x i z pravca. Diskretizacija strukture u z-pravcu je notirana sa l , a diskretizacija u x-pravcu sa p . Za diskretizaciju po z korišćena je Krank-Nikolsonova metoda, (3.3), sa centrom u tački $l+1/2$:

$$2j\beta \frac{\phi^{l*1} - \phi^l}{\Delta z} = \frac{1}{2} \{ \phi^{l*1} \} + \frac{1}{2} \{ \phi^l \} \quad (III.26)$$

Sledi diskretizacija po metodi centralne razlike. Ceo proces izvođenja matričnih elemenata u svrhu određivanja evolucije polja kroz strukturu je detaljno opisan u [126]. Ukoliko je struktura u x-pravcu diskretizovana u M tačaka, $p = [1, M]$, a u z-pravcu diskretizovana u N tačaka, $l = [1, N]$, konačan oblik relacije koja se numerički rešava je:

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{2\varepsilon_r^p}{\varepsilon_r^p + \varepsilon_r^{p-1}} \cdot \frac{1}{\Delta x^2} \right) \phi_{p-1}^{l+1} + \left[\left(\frac{2\varepsilon_r^p}{\varepsilon_r^p + \varepsilon_r^{p-1}} + \frac{2\varepsilon_r^p}{\varepsilon_r^{p+1} + \varepsilon_r^p} \right) \cdot \frac{1}{\Delta x^2} - k_0^2 (\varepsilon_r^p - n_{eff}^2) + \frac{4j\beta}{\Delta z} \right] \phi_p^{l+1} \\ & + \left(-\frac{2\varepsilon_r^p}{\varepsilon_r^{p+1} + \varepsilon_r^p} \cdot \frac{1}{\Delta x^2} \right) \phi_{p+1}^{l+1} = \\ & \left(\frac{2\varepsilon_r^p}{\varepsilon_r^p + \varepsilon_r^{p-1}} \cdot \frac{1}{\Delta x^2} \right) \phi_{p-1}^l + \left[-\left(\frac{2\varepsilon_r^p}{\varepsilon_r^p + \varepsilon_r^{p-1}} + \frac{2\varepsilon_r^p}{\varepsilon_r^{p+1} + \varepsilon_r^p} \right) \cdot \frac{1}{\Delta x^2} + k_0^2 (\varepsilon_r^p - n_{eff}^2) + \frac{4j\beta}{\Delta z} \right] \phi_p^l \\ & + \left(\frac{2\varepsilon_r^p}{\varepsilon_r^{p+1} + \varepsilon_r^p} \cdot \frac{1}{\Delta x^2} \right) \phi_{p+1}^l \end{aligned} \quad (III.27)$$

To je ujedno i jednačina koja opisuje prostiranje mode u diferencnoj formi.

Jednačina (III.27) se može zapisati u matričnoj formi:

$$[A]^{l+1}\{\phi\}^{l+1}=Q^l \quad (\text{III.28})$$

Sa desne strane jednakosti figuriše polje koje je poznato, to je vektor u poziciji l , obeležen sa Q . Ukoliko je $l=0$ u pitanju je pobudno polje. Na osnovu polja u aktuelnoj tački određuje se raspodela polja u narednoj, $\{\phi\}^{l+1}$.

U ovoj disertaciji korišćeni su transparentni granični uslovi (*Transparent Boundary Conditions*, TBC). Ideja na kojoj se zasniva princip TBC je da talas koji nailazi na granice $x(1)$ i $x(M)$ nastavlja da se „kreće“ nesmetano ka tačkama (0) i $x(M+1)$ respektivno. Određivanjem odnosa između krajnjih tačaka u okviru domena $[1, M]$ može se definisati polje u tačkama 0 i $M+1$ van domena i na taj način simulirati nesmetano prostiranje talasa bez refleksija [126]. Za levu granicu važi:

$$\phi_0^l = \gamma_L \phi_1^l \Leftrightarrow \phi_1^l = \gamma_L \phi_2^l \quad (\text{III.29})$$

a za desnu granicu strukture:

$$\phi_{M+1}^l = \gamma_R \phi_M^l \Leftrightarrow \phi_M^l = \gamma_R \phi_{M-1}^l \quad (\text{III.30})$$

U relaciji (III.29) parametar γ_L predstavlja parametar za granični uslov leve granice, a γ_R u relaciji (III.30) desne granice. Da bi se talas i prostirao nesmetano potrebno je da u relaciji:

$$\gamma_L = \frac{\phi_1^l}{\phi_2^l} = \frac{-1}{ik_x \Delta x} \quad (\text{III.31})$$

realni deo parametra k_x bude manji od nule, a u izrazu (III.32) veći od nule.

$$\gamma_R = \frac{\phi_M^l}{\phi_{M-1}^l} = \frac{-1}{ik_x \Delta x} \quad (\text{III.32})$$

Transparentni granični uslovi se lako implementiraju u program i predstavljaju čest izbor u FD-BPM simulacijama zato što ne zavise od konkretne strukture, kao što je to slučaj sa apsorpcionim graničnim uslovima [132]. Pored toga, uz pomoć TBC simulira se nesmetano

prostiranje talasa tako da nije potrebno povećavati numerički domen kako bi polje na krajevima postalo nula i time onemogućile refleksije.

3.4 ZAKLJUČAK

Analizom eksperimentalnih rezultata dobijenih PC tehnikom utvrđeno je da Lorenc-Lorencov model najtačnije opisuje porozan tanki film proučavan u ovom radu. Predstavljen je model senzora i izvedene su analitičke relacije za određivanje raspodele vođenih modova. Konstante prostiranja modova nađene su numerički. Predstavljena je i numerička metoda prostiranja optičkog talasa pogodna za simuliranje prostiranja moda duž talasovodne strukture koja je neophodna ako se uzmu obzir fluktuacije poroznosti filma. Na taj način kompletiran je model koji omogućava analizu uticaja parametara filma i fluktuacija poroznosti filma na osetljivost senzora.

IV. SENZOR GASA NA BAZI EVANESCENTNOG POLJA SA TANKIM TiO₂ POROZNIM FILMOM

Zbog prisustva CO₂ u mnogim biološkim i industrijskim procesima [6,7,8] razvijen je veliki broj senzora za detekciju ovog gasa. Uobičajen princip merenja koncentracije gasova je merenje slabljenja optičkog signala pri prostiranju kroz sredinu u kojoj se nalazi gas. U tom slučaju signal se šalje kroz komoru u kojoj se nalazi gas i ukoliko se molekuli gasa pobude EM zračenjem rezonantne frekvencije dolazi do slabljenja signala. Zatim se na osnovu Ber-Lamberovog zakona (*Beer-Lambert*) [133,134] izvode zaključci o koncentraciji gasa.

Jedna od tema istraživanja u sklopu ove disertacije je detekcija gasa optičkim sensorima na bazi evanescentnog polja. U ovom slučaju kao indikator promene koncentracije gasa, q , koristi se promena snage signala na izlazu senzora. U odnosu na optičke senzore gasa koji koriste ceo svetlosni signal za interakciju, EVS detektuju gas na osnovu interakcije malog dela celokupnog optičkog signala sa gasom. Kako mali procenat ukupnog polja interaguje sa gasom, mala su i slabljenja. Da bi se obezbedila precizna merenja promena optičkog signala, občno se pribegava povećanju optičkog puta. Međutim, produžavanjem senzora bi se izgubila jedna od osnovnih prednosti integrisanih senzora na bazi evanescentnog polja - njihova kompaktnost. U ovoj disertaciji predložena je upotreba tankih poroznih filmova u svrhu povećanja efektivne oblasti interakcije čime bi se smanjila dužina senzora. Porozni tanki filmovi su se već pokazali kao dobar izbor za povećanje osetljivosti evanescentnih senzora na bazi optičkih fibera [135].

U nastavku je izložen model apsorptivnog gasa i princip rada senzora na bazi evanescentnog polja. Izvršena je optimizacija geometrije senzora sa ciljem postizanja što bolje osetljivosti na gas CO₂, a zatim je izvršena i analiza uticaja fluktuacija poroznosti tankog filma duž pravca prostiranja moda na osetljivost senzora.

4.1 PRINCIP DETEKCije

Slabljenje intenziteta EM talasa usled interakcije sa gasom u gasnoj komori dužine L_z opisano je Ber-Lamberovim zakonom[134]:

$$I = I_0 e^{-\alpha_m q L_z} \quad (IV.1)$$

gde je I_0 intenzitet EM talasa koji ulazi u gasnu komoru, I intenzitet EM polja na izlazu q koncentracija gasa, a α_m molarni apsorpcioni koeficijent.

U slučaju senzora na bazi evanescentnog polja slabljenje vođenog moda usled interakcije evanescentnog polja sa gasom određuje se sledećom relacijom [14]:

$$I = I_0 e^{-(\alpha_D r_f) L_z} = I_0 e^{-\alpha_{sys} L_z} \quad (IV.2)$$

Apsorpcioni koeficijent celog sistema, α_{sys} , posredno zavisi od koncentracije q : preko parametra α_D ($\alpha_D = 2k_0 k$) koji definiše slabljenje celog optičkog signala pri prolasku kroz komoru ispunjenu gasom. Član r_f predstavlja faktor redukcije slabljenja kod EVS u odnosu na slabljenje celog optičkog signala pri prolasku kroz gasnu komoru i određuje se relacijom [136,137]:

$$r_f = \frac{n}{n_{eff}} f = \frac{n}{n_{eff}} \frac{\int_{Det}^{+\infty} |E(x)|^2 dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} |E(x)|^2 dx} \quad (IV.3)$$

Faktor r_f zavisi od realnog dela indeksa prelamanja gasa, n , zatim od efektivnog indeksa prelamanja vođenog moda, n_{eff} , i od odnosa snage dela polja koji interaguje sa gasom i snage ukupnog polja f . Ukoliko je tanki film porozan, sa otvorenim porama, oblast interakcije obuhvata i oblast tankog filma pa je donja granica $Det = -d_p$ za strukturu predstavljenu na Sl. III-3. Apsorpcioni koeficijent sistema definiše se relacijom [136,137]:

$$\alpha_{sys} = \alpha_D r_f = \alpha_D \frac{n \int_{Det}^{+\infty} |E(x)|^2 dx}{n_{eff} \int_{-\infty}^{+\infty} |E(x)|^2 dx} \quad (IV.4)$$

Na osnovu jednačina (IV.2)-(IV.4) može se zaključiti da se na slabljenje EM polja usled interakcije sa gasom može uticati preko dužine interakcije L_z i parametra r_f . Analizom jednačine (IV.4) zaključuje se da se optimizacija osetljivosti preko parametra r_f svodi na određivanje parametara senzorske strukture koja obezbeđuje maksimalan intenzitet u detekcionoj oblasti, odnosno maksimalan odnos $\int_{Det}^{+\infty} |E(x)|^2 dx / \int_{-\infty}^{+\infty} |E(x)|^2 dx$. Poređenjem rezultata predstavljenih na Sl. III-6 i Sl. III-7 može se uočiti da porast vrednosti n_{eff} prati promena raspodele intenziteta modova: sa porastom n_{eff} svojstveni mod teži da se lokalizuje u oblasti tankog filma.

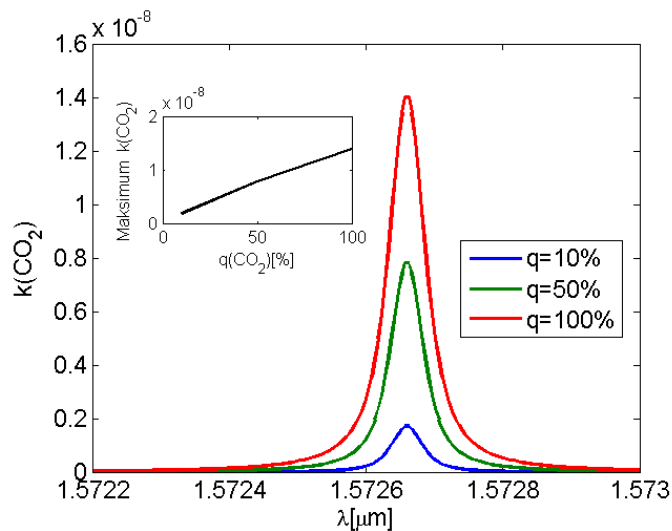
4.2 MODEL APSORPTIVNE SREDINE

Optičke sredine karakteriše kompleksni indeks prelamanja $n^* = n + ik$, gde je realni deo (n) mera brzine svetlosti kroz datu sredinu, a koeficijent ekstinkcije (k) mera slabljenja koje unosi data sredina. Ekstinkcioni koeficijent zavisi od koncentracije gasa q i molarnog apsorpcionog koeficijenta sredine, α_m . Koncentracija gasa se obično izražava preko njegovog udela u vazduhu (ili u nekoj drugoj sredini). S obzirom na to da se gasovi u uslovima sobne temperature i pritiska mogu aproksimirati idealnim gasom, koncentracija q se izražava preko molskog odnosa gasa u nekoj sredini (vazduhu) [138]. Relacija koja opisuje zavisnost ekstinkcionog koeficijenta od koncentracije gasa, talasne dužine i apsorpcionog koeficijenta je [137]:

$$k = \frac{\alpha_m q \lambda_{res}}{4\pi} \quad (IV.5)$$

Zahvaljujući korelaciji između q i k merenjem slabljenja IC signala određene frekvencije može se odrediti koncentracija posmatranog gasa.

Ekstinkcioni koeficijenti za uzak opseg talasnih dužina oko centralne (u ovom slučaju to je $\lambda_{res}=1.5721\mu m$) određeni su na osnovu informacija iz HITRAN baze podataka [139] i predstavljeni na Sl. IV-1.



Sl. IV-1: Ekstinkcioni koeficijent k molekula CO_2 proračunat u željenom opsegu talasnih dužina za različite vrednosti koncentracija gasa: $q=10\%$, 50% , 100% . Može se uočiti da apsorpciona moć raste sa porastom koncentracije gasa. Na umetnutoj slici data je zavisnost maksimuma k od koncentracije gasa. Ova zavisnost je približno linearna.

Senzor gasa predstavljen u ovoj disertaciji detektuje slabljenje EM signala do kog dolazi usled interakcije sa molekulima gasa. U IC spektru molekuli gasa imaju diskretne energetske nivoe koji potiču od vibracija molekula. Srednji-IC spektar ($2.5-14\mu m$) odgovara fundamentalnim vibracionim modovima molekula, modovima čija je apsorpciona moć EM zračenja najjača, dok bliski-IC ($700nm-2.5\mu m$) pobuđuje uglavnom prvi harmonik molekula gasa [140], manjeg apsorpcionog koeficijenta. U ovom istraživanju izabrana je talasna dužina EM polja $\lambda_{res}=1.5721\mu m$. Činjenica da λ_{res} spada u L-telekomunikacioni opseg u kome je apsorpcija silicijum-dioksida zanemarljiva i izvori svetlosti pristupačni, favorizuje upotrebu ove talasne dužine za konstrukciju optičkog senzora. U L-

telekomunikacioni opseg spadaju talasne dužine 1565nm-1625nm, što je definisano od strane Internacionalne telekomunikacione zajednice (*International Telecommunication Union*) [141].

Na osnovu modela apsorptivne sredine dobijen je imaginarni deo indeksa prelamanja gasa u funkciji koncentracije. Uticaj varijacija koncentracije gasa na realni deo efektivnog indeksa prelamanja se može zanemariti [137]. Kompleksni efektivni indeks prelamanja tankog poroznog filma n_p čije su pore ispunjene apsorptivnim gasom određuje se zamenom n_F kompleksnim indeksom prelamanja gasa u relaciji (III.5), pa se dobija:

$$n_p^*(q,P) = n_p(P) + ik_p(q,P). \quad (IV.6)$$

Dok realni deo indeksa prelamanja filma zavisi samo od poroznosti, kompleksni deo zavisi i od koncentracije gasa.

4.3 OSETLJIVOST SENZORA I OPTIMIZACIJA OSETLJIVOSTI

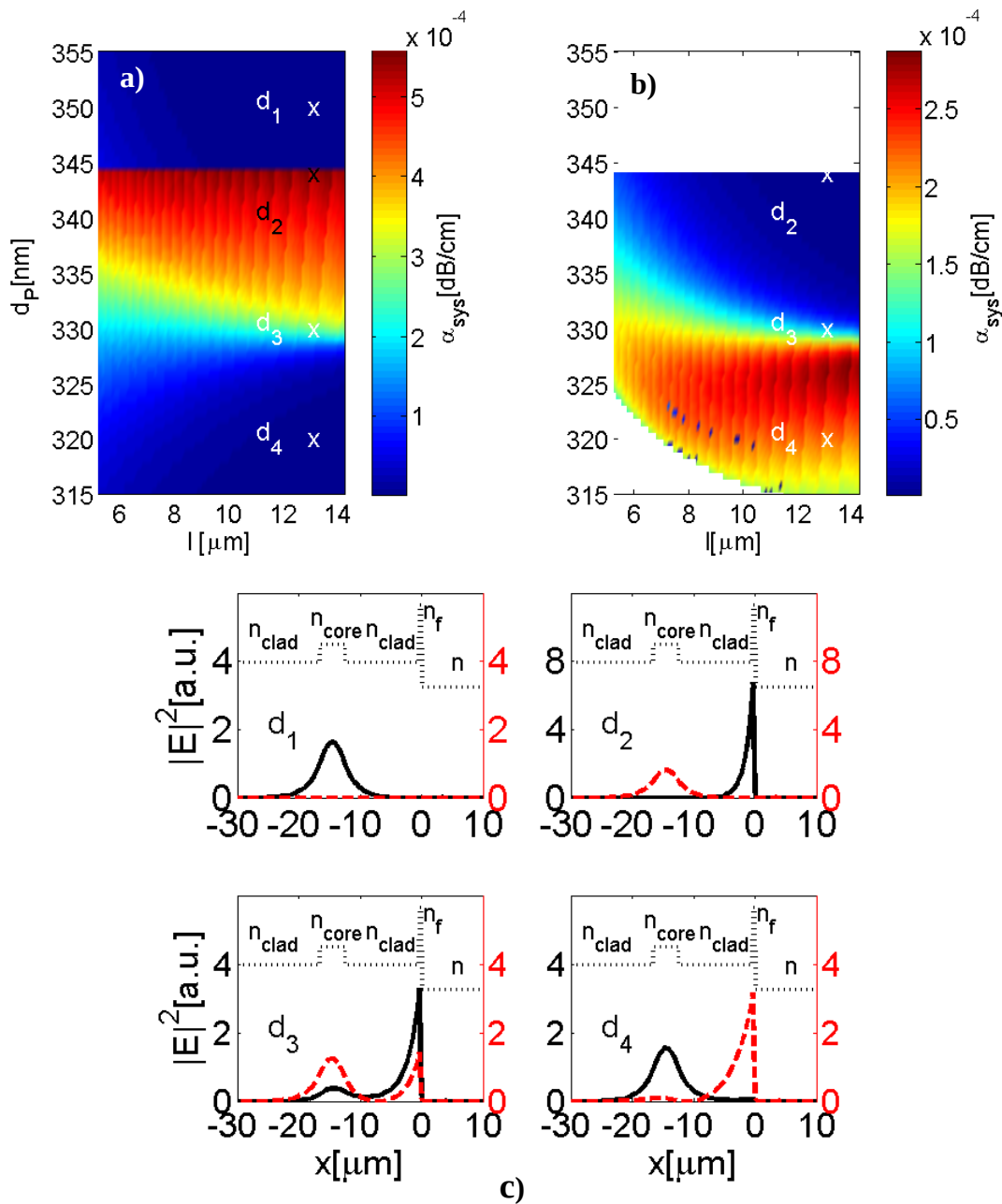
Struktura senzora CO₂ detaljno je opisana u poglavlju 3.2. To je petoslojna optička struktura koja se sastoji od talasovoda presvučenog poroznim tankim filmom. Primenjeni detekcioni princip je rezonantna apsorpcija te se koncentracija gasa meri na osnovu slabljenja transmitovanog optičkog signala. U ovom poglavlju je sprovedena optimizacija predstavljene senzorske strukture. Cilj optimizacije je maksimizacija slabljenja optičkog signala usled interakcije sa gasom, tj. maksimizacija α_{sys} [137]. Optimizacija je sprovedena variranjem debljine poroznog tankog filma d_p i debljine sloja omotača, l , koji se nalazi između jezgra i PTF. Na ovaj način menjani su uslovi za sprezanje polja iz jezgra u oblast PTF što utiče na snagudela moda koji interaguje sa gasom. Veličine kao što su poroznost

PTF, debljina jezgra, indeksi prelamanja svih slojeva i koncentracija gasa nisu menjani u ovom koraku optimizacije. Dobijeni par d_p i l je zatim korišćen pri analizi uticaja malih fluktuacija poroznosti tankog filma na osetljivost. U ovom slučaju svi parametri strukture su fiksirani osim poroznosti P (i koncentracije gasa q) kako bi se ustanovio uticaj poroznosti na osetljivost strukture.

4.3.1 Optimizacija geometrije senzora

U prvom optimizacionom koraku uporedo su varirane debljina poroznog filma, d_p , u opsegu [10nm-500nm], i debljina omotača između poroznog tankog filma i jezgra talasovoda, l , u opsegu [5.5 μ m-14 μ m] (model predstavljen na Sl. III-5). Uočeno je da su za d_p =[10nm–250nm] i l iz pomenutog opsega modovi koje struktura podržava pretežno lokalizovani u jezgru. Ovakve raspodele intenziteta daju male vrednosti α_{sys} i samim tim slabu osetljivost na dati gas. Detaljnom analizom ustanovljeno je da strukture sa tankim filmom debljina većih od 344nm podržavaju modove sa 2 maksimuma: u tom slučaju jedan maksimum je u oblasti tankog filma, a drugi u oblasti jezgra. U posmatranom opsegu analiziranih parametara dalje povećanje vrednosti d_p ne utiče značajno na apsorptivnu moć sistema, α_{sys} , jer se opet stvaraju uslovi za formiranje moda dominantno lokalizovanog u jezgru. Kao gornja granica debljine d_p uzeta je vrednost, 355nm. Nadalje su predstavljeni rezultati analize strukture sa parametrima d_p =[315nm-355nm] i l =[5.5 μ m-14 μ m]. U ovom razmatranju korišćena je fiksna vrednost poroznosti, $P_f = 34.7\%$. Optimizacija je sprovedena za koncentraciju $q=100\%$ gasa CO₂.

Na Sl. IV-2 (a) i (b) prikazani su apsorpcioni koeficijenti modova M_1 i M_2 u funkciji parametara d_p i l . Profili fundamentalnih modova za svaku od konfiguracija su predstavljeni na Sl. IV-2(c) punom crnom linijom, a isprekidanom crvenom linijom raspodele intenziteta višeg moda. Kako je zavisnost α_{sys} od l relativno slaba, fiksirana je vrednost $l=12.17 \mu$ m za koju je dobijen najveći apsorpcioni koeficijent i variran d_p u opsegu od 40nm.

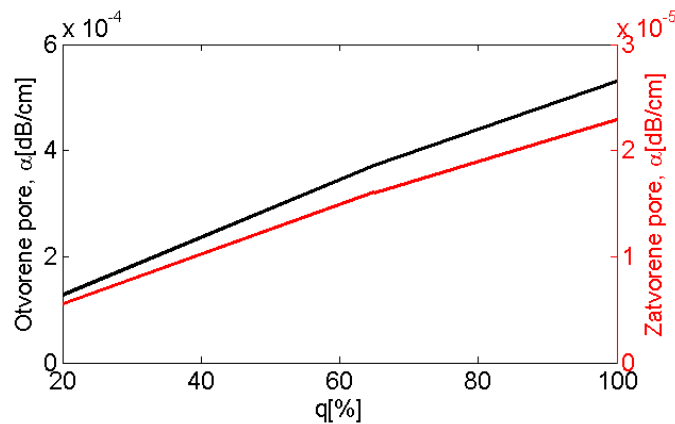


Sl. IV-2: (a) Apsorpcijski koeficijent (α_{sys} [dB/cm]) moda M_1 u funkciji debljine tankog filma d_p i rastojanja l . (b) isto za mod M_2 . Bele oblasti predstavljaju kombinacije parametara za koje mod M_2 ne postoji. (c) Raspodela intenziteta polja moda M_1 (puna linija) i M_2 (isprekidana linija) dobijena za optimalnu vrednost parametra $l = 12.17 \mu\text{m}$ i četiri različite vrednosti d_p označene krstićima na (a) i (b): $d_1 = 350 \text{ nm}$, $d_2 = 344 \text{ nm}$, $d_3 = 330 \text{ nm}$, $d_4 = 320 \text{ nm}$. Snaga svakog moda normalizovana je na 1. Isprekidane linije predstavljaju $n(x)$.

Promene d_p izazivaju značajne promene profila moda, a samim tim i apsorpcionog koeficijenta. Za slučajeve d_1 - d_4 označene krstićima na Sl. IV-3 dobijamo: $\alpha_{\text{sys}}^1(d_1) = 0$, $\alpha_{\text{sys}}^1(d_2) = 5.57 \cdot 10^{-4}$ dB/cm, $\alpha_{\text{sys}}^1(d_3) = 2.84 \cdot 10^{-4}$ dB/cm, $\alpha_{\text{sys}}^1(d_4) = 0.49 \cdot 10^{-4}$ dB/cm, za mod M_1 , i $\alpha_{\text{sys}}^2(d_2) = 0.019 \cdot 10^{-4}$ dB/cm, $\alpha_{\text{sys}}^2(d_3) = 1.51 \cdot 10^{-4}$ dB/cm, $\alpha_{\text{sys}}^2(d_4) = 2.18 \cdot 10^{-4}$ dB/cm za M_2 .

Mod koji ima pik u oblasti tankog filma i eksponencijano slabi u oblasti gasa interaguje sa većom količinom gasa pa samim tim je i osetljiviji u odnosu na mod čiji je maksimum u jezgru (npr. M_2 za d_2). Strukture sa $d_p > 345$ nm podržavaju jedino modeve jezgra pa su praktično neosetljive na gas koji okružuje strukturu (slučaj d_1). Slučaj d_4 je analogan slučaju d_2 s tim da su uloge modova zamenjene, dok slučaj d_3 predstavlja prelaz iz d_2 u d_4 .

Kao što je već napomenuto, optimizacija poroznosti u odnosu na apsorpcioni koeficijent je sprovedena za M_1 . Maksimalna vrednost dobijena nakon optimizacije je $\alpha_{\text{sys}}^1 = 5.57 \cdot 10^{-4}$ dB/cm. Optimizovana struktura podržava i mod M_2 , koji ima značano manje α_{sys}^2 . Uz fiksirane parametre strukture i poroznosti filma dobijene vrednosti za $d_p = 344$ nm i $l = 12.17 \mu\text{m}$ formiraju kompletan set parametara za dizajn strukture optimalne senzitivnosti.



Sl. IV-3: Poređenje apsorpcionog koeficijenta strukture sa poroznim filmom otvorene (crna linija) i zatvorene (crvena linija) poroznosti $P=32\%$. Ostali parametri su izabrani tako da se postiže maksimalna osetljivost datog sistema na CO_2 . Predstavljani su rezultati za fundamentalne modeve.

Važnost postojanja otvorenih pora za osetljivost senzora može se videti i na primeru optimizovane strukture koju odlikuje zatvorena poroznost.

U ovakvoj strukturi indeks prelamanja je modifikovan u odnosu na vrednost neporoznog filma (balka) s tim da su pore popunjene isključivo vazduhom. Molekuli gasa nalaze se van strukture tako da samo mali deo ukupnog polja interaguje sa gasom. Razlika u odnosu na do sada analizirani slučaj potiče od člana f , (IV.3) jer dolazi do smanjenja detekcione oblasti. Pored toga i snaga moda u oblasti interakcije je značajno manja što dovodi do smanjenja α_{sys} , odnosno smanjenja osetljivostiza oko 20 puta. Na Sl. IV-3 predstavljena je zavisnost apsorpcionog koeficijenta sistema sa otvorenim porama i sistema sa zatvorenim porama. Modovi koji obezbeđuju maksimalnu osetljivost u sistemima sa otvorenim i zatvorenim porama su slični, ali se oblast interakcije sa gasom razlikuje.

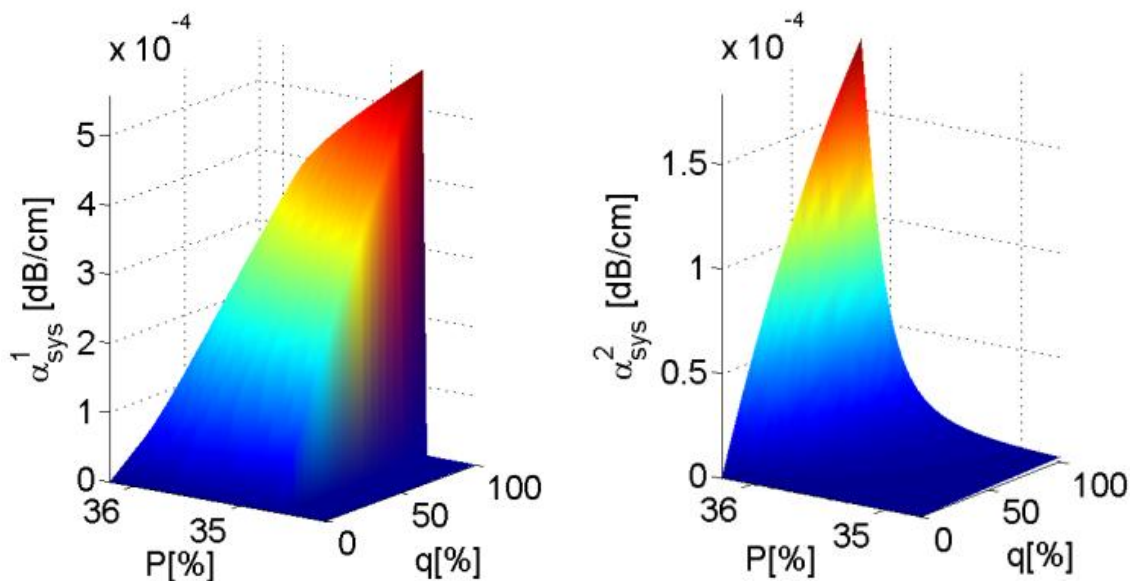
Može se uočiti još i da viši mod ima manju osetljivost u oba slučaja, čak 2 reda veličine manju, tako da je u slučaju otvorene poroznosti za maksimalnu koncentraciju red veličine $\alpha_{\text{sys}}^{M2} \sim 10^{-6}$ a u slučaju tankog filma sa zatvorenim porama $\alpha_{\text{sys}}^{M2} \sim 10^{-8}$.

4.4 UTICAJ NEUNIFORMNOSTI TANKOG FILMA NA OSETLJIVOST

Nadalje su predstavljeni rezultati analize zavisnosti α_{sys} od malih promena poroznosti tankog filma. Poroznost je varirana u opsegu $P = [P_f - 0.5\%, P_f + 1.5\%]$ oko optimalne vrednosti, dok su za preostale parametre uzete optimalne vrednosti proračunate u prethodnom poglavlju. Koncentracija gasa je varirana u opsegu $q = [0, 100\%]$.

Na slici IV-4 je prikazana zavisnost apsorpcionog koeficijenta od poroznosti tankog filma i koncentracije gasa. Za male poroznosti film ima veliki indeks prelamanja i ponaša se kao talasovod koji snažno konfinira svetlost. Stoga, niti gas može da uđe u slabo porozan film, niti evanescentno polje može da prodre duboko u oblast gasa. Ove pojave dovode do slabe osetljivosti tj. malog α_{sys} . Ovde je analizirana konfiguracija u kojoj se s povećanjem

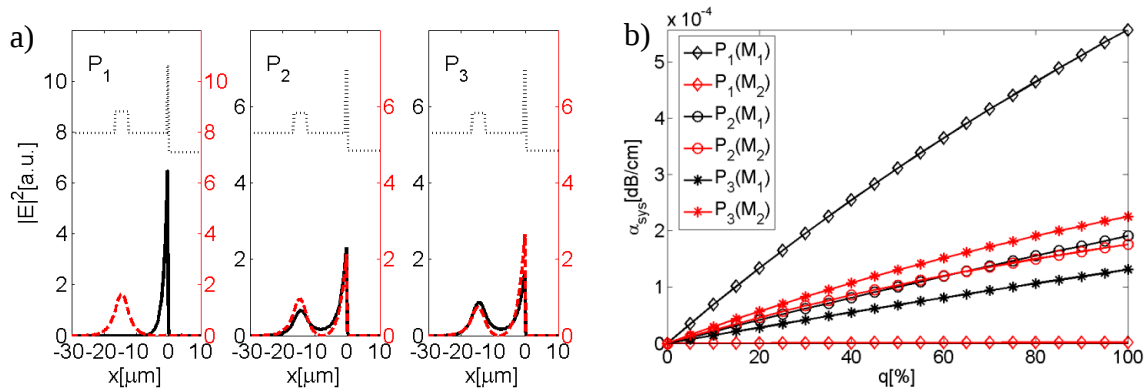
poroznosti stvaraju uslovi za formiranje moda sa maksimumom u poroznom tankom filmu. Pored evanescentnog polja koje se prostire u oblasti gasa, interakcija gasa sa modom se odigrava i u filmu pa povećanje intenziteta u ovoj oblasti značajno utiče na α_{sys} .



Sl. IV-4: (a) Apsorpcioni koeficijent fundamentalnog moda M_1 u zavisnosti od poroznosti tankog filma i koncentracije gasa. (b) Ista analiza sprovedena za mod M_2 .

Optimalna poroznost, odnosno poroznost koja omogućava maksimalno slabljenje signala usled interakcije sa apsorptivnom sredinom (maksimalno α_{sys}) za mod M_1 , je $P_f = 34.7\%$. Apsorpcioni koeficijent moda M_2 dobijen u slučaju optimalne strukture je za skoro dva reda veličine slabiji u odnosu na α_{sys}^1 . Daljim povećanjem poroznosti uspostavljaju se uslovi koji dovode do slabije lokalizacije moda u tankom filmu, a samim tim i slabije interakcije gasa i moda. Kao posledica vrednost α_{sys}^1 opada (pune linije na slici Sl. IV-5 (a), P_2 i P_3).

Karakteristične krive EVS sa Sl. IV-5(b) pokazuju da senzor ima monoton i skoro linearan odziv na promene koncentracije gasa. Za poroznost P_1 fundamentalni mod M_1 ima veću osetljivost od M_2 . Kada poroznost poraste na P_2 raspodele polja ova dva moda postaju veoma slične (srednji grafik na Sl. IV-5(a)) što se reflektuje na sličnost njihovih $\alpha_{\text{sys}}(q)$ zavisnosti.

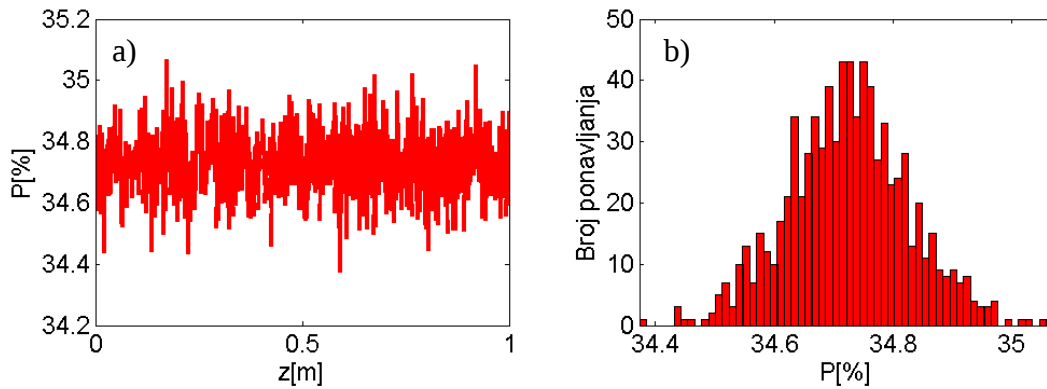


Sl. IV-5 a) Raspodela intenziteta polja moda M_1 (crna linija) i moda M_2 (crvena linija) za poroznosti $P_1=P_f$, $P_2=P_f+1.49\%$ i $P_3=P_f+1.55\%$, za $q=100\%$. Profil indeksa prelamanja strukture je predstavljen tačkastom linijom. b) Apsorpcioni koeficijent za strukture sa optimalnim parametrima d_p i l u odnosu na koncentraciju apsorptivnog gasa q za različite vrednosti poroznosti P .

Za još veće poroznosti (na Sl. IV-5 a) krajnji desni grafik) apsorpciona moć moda M_2 postaje veća od apsorpcione moći moda M_1 zato što intenzitet moda M_2 u detekcionoj oblasti nadmašuje intenzitet moda M_1 . Iz ovoga se može zaključiti da je poroznost tankog filma je kritični parametar u konstrukciji ispitivanih senzora jer značajno utiče na profil moda pa samim tim i na osetljivost senzora.

Varijacija poroznosti duž talasovoda

Merenja indeksa prelamanja tankog filma pokazala su da poroznost tankog filma može da varira duž uzorka. U ovom modelu varijacije indeksa prelamanja su uvedene preko varijacije poroznosti relacijom (III.9). Jedan primer varijacija poroznosti duž filma prikazan je na Sl. IV-6 (a), a odgovarajući histogram poroznostina Sl. IV-6 (b). Srednja vrednost poroznosti je u ovom slučaju vrednost dobijena optimizacijom izloženom u prethodnom poglavlju, $P_f = 34.7\%$



Sl. IV-6: (a) Primer varijacije poroznosti P duž propagacione ose. (b) Histogram varijacija poroznosti P .

Analiza uticaja varijacije poroznosti filma na transmisiju vođenog moda sprovedena je numerički pomoću FD-BPM metode. Varijacije poroznosti tankog filma duž uzorka su modelovane relacijom (III.9) u kojoj figuriše niz slučajnih brojeva, Sl. IV-6. U pitanju su brze promene poroznosti koje se javljaju u svakom koraku propagacije. Postavlja se pitanje da li postoji neko ograničenje za primenu EMA modela budući da FD-BPM generički pretpostavlja uniformnost sistema koji se posmatra pa samim tim i mogućnost korišćenja efektivnih veličina kao što je indeks prelamanja. Detaljan pregled [142] literature dao je odgovor na ovo pitanje: kritičan parametar za primenu L-L modela je odnos debljine filma i veličine pora. Ukoliko je taj odnos d_p/D veći od 20, refleksije svetlosti na razdvojn timer površinama pora koje su normalne na pravac prostiranja EM talasa se mogu zanemariti. Tada se za opis strukture može kostiti efektivni indeks prelamanja poroznog tankog filma. Dobrom definicijom numeričke mreže u kojoj je korak duž z -ose reda veličine $10\mu\text{m}$ (pore su reda veličine 10nm) promene izazvane varijacijama parametara filma su manje od kritičnog odnosa i time ne dovode u pitanje osnovne postavke modela.

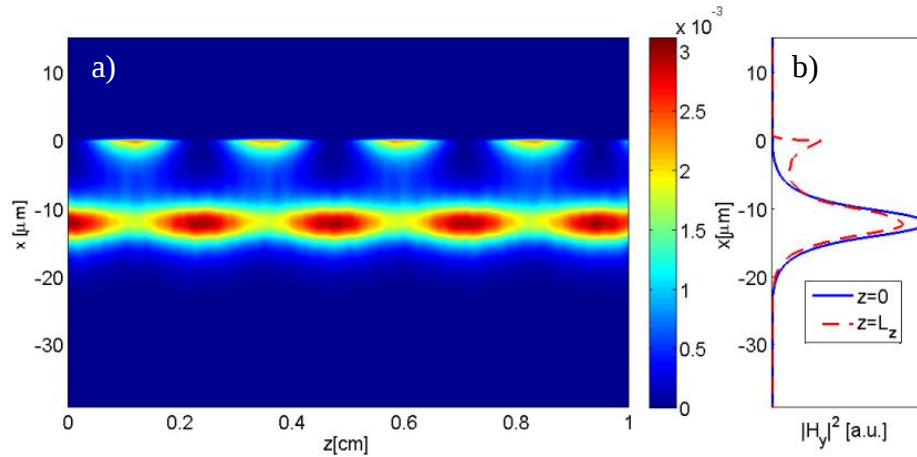
U svim numeričkim eksperimentima, usrednjavanje intenziteta na izlazu izvršeno je na osnovu 10 simulacija sa različitim varijacijama poroznosti. Transmisija je definisana na

ograničenom regionu koji obuhvata oblast jezgra, omotača između jezgra i tankog filma i tankog filma i upoređen intenzitet moda u ovoj oblasti na izlazu sa intenzitetom na ulazu:

$$T = \frac{\int_{x=-(d+l+L)}^{x=0} |H_y(z=L_z, x)|^2 dx}{\int_{x=-(d+l+L)}^{x=0} |H_y(z=0, x)|^2 dx} \quad (IV.7)$$

Ovako definisana transmisija diktira pažljiv izbor početnog uslova. Naime, ako bi se senzor pobudio tipičnim gausovim (na primer iz optičkog vlakna) ili bilo kojim drugim nevojstvenim modom, došlo bi do razmene energije između svojstvenih modova duž senzora. Na Sl. IV-8 prikazan je slučaj sa Gausovim modom na ulazu. Intenzitet na izlazu očigledno znatno zavisi od dužine senzora, te merenje transmisije po gornjoj definiciji nije pogodno za donošenje zaključaka o slabljenju.

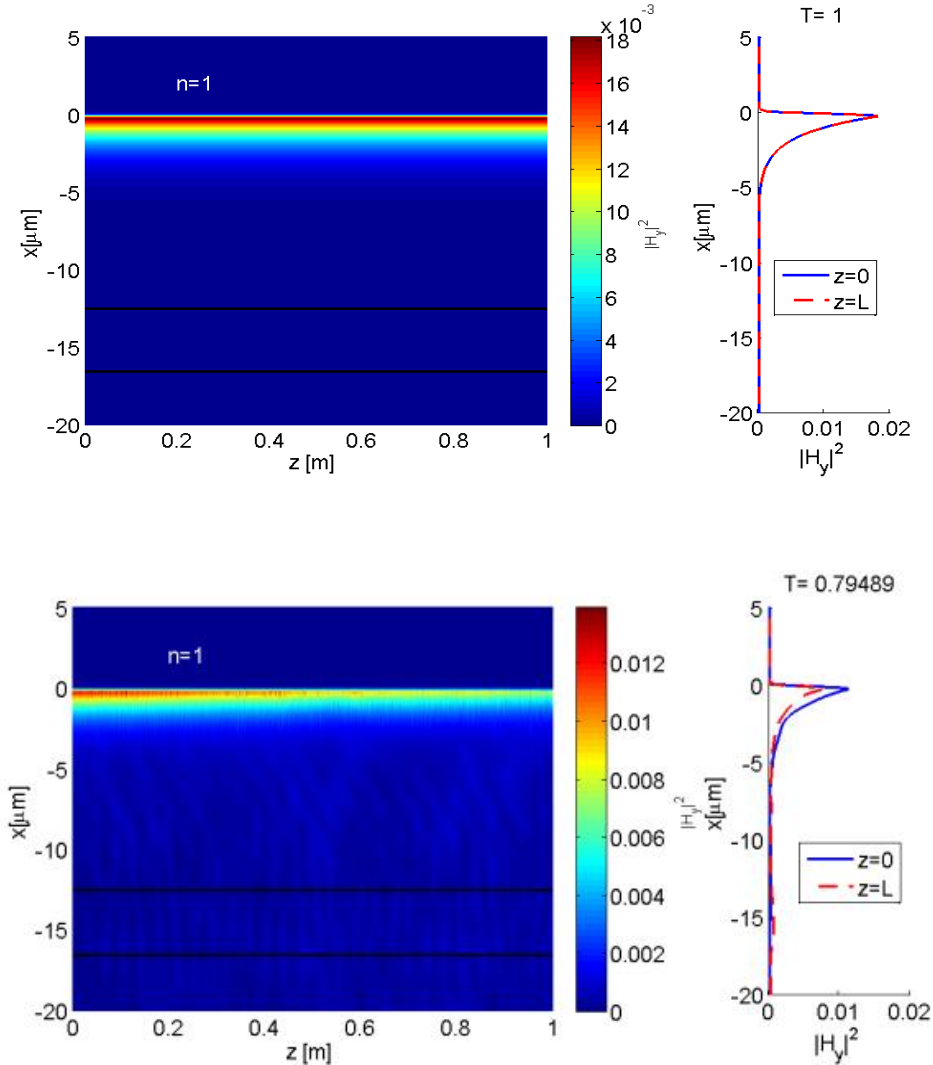
Zato smo se ograničili na pobudu senzora svojstvenim modom.



Sl. IV-7: (a) Propagacija EM signala gausijanskog profila duž višeslojne dielektrične strukture koja za datu vrednost indeksa prelamanja fluida ($n_F=1.33$) i dato λ podržava 2 moda. (b) Isprekidanom linijom dat je mod formiran na izlazu talasovoda, a punom linijom signal koji pobuđuje sistem.

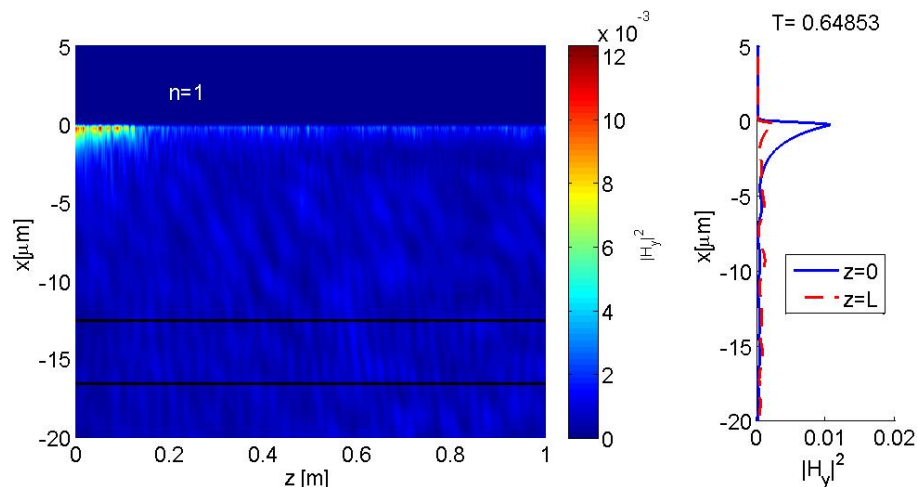
Prvo je posmatran uticaj varijacija poroznosti filma na prostiranje svetlosti kroz senzor koji se nalazi u vazduhu, a zatim njihov uticaj na apsorpcioni koeficijent senzora CO_2 .

Ukoliko se senzor koji se nalazi u vazduhu pobuđuje svojstvenim modom (pri čemu duž propagacione ose nema perturbacija) i ukoliko nijedan od slojeva ne unosi gubitke pobuđeni mod će se prostirati bez promene raspodele moda Sl. IV-8 a), te je u tom slučaju $T=1$.



Sl. IV-8: a) Prstiranje moda M_1 duž strukture sa PTF uniformne d_p i P u slučaju vazduha u detekcionoj oblasti. b) Prostiranje moda M_1 duž strukture sa PTF neuniformne poroznosti, $\Delta P=0.1\%$, u slučaju vazduha u detekcionoj oblasti. Rezultujuća raspodela intenziteta duž uzorka je dobijena usrednjavanjem rezultata 10 simulacija.

Uvođenje fluktuacija od $\Delta P=0.1\%$ prema relaciji (III.9) dovodi do rasejanja polja i transmisija opada na vrednost od $T\approx 0.8$, Sl. IV-8b). Veće fluktuacije, $\Delta P=1\%$, još više utiču na raspodelu polja pa je $T\approx 0.64$, Sl. IV-9.

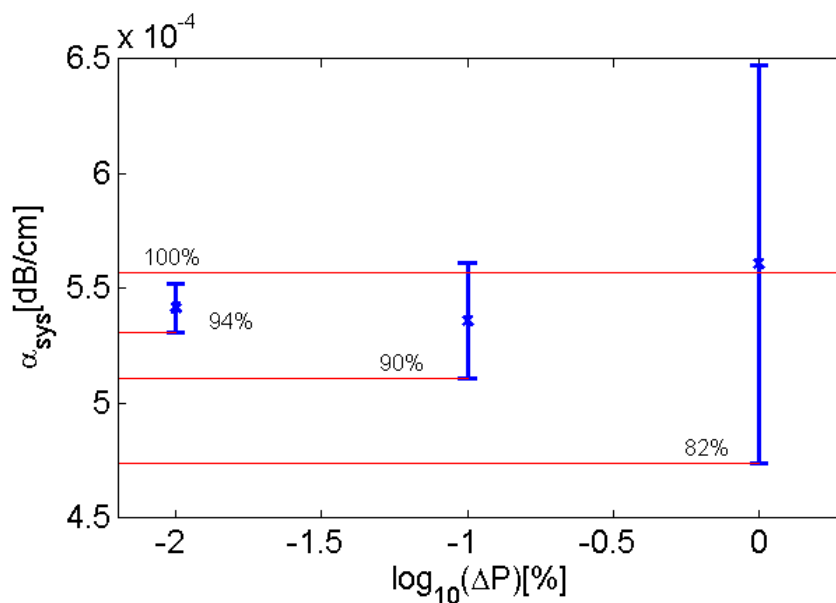


Sl. IV-9: Prostiranje moda M_1 duž strukture sa PTF neuniformne poroznosti sa maksimalnim odstupanjem od $\Delta P=1\%$ u slučaju vazduha. Rezultujuća raspodela intenziteta duž uzorka je dobijena usrednjavanjem rezultata 10 simulacija.

Da bismo utvrdili kako ove fluktuacije utiču na apsorpcioni koeficijent sistema, (IV.4), veličinu koja je usvojena kao mera osetljivosti senzora gasa, posmatrali smo tri amplitude varijacije poroznosti $\Delta P=0.01\%$, 0.1% , i 1% . Za svaki od navedenih slučajeva na osnovu transmisije kroz senzor proračunat apsorpcioni koeficijent. Na Sl. IV-10 plavim linijama dati su rezultati srednjih vrednosti apsorpcionih koeficijenata $\langle\alpha_{\text{sys}}\rangle$ određenih za svaku od posmatranih struktura zajedno sa standardnim devijacijama $\sigma(\alpha_{\text{sys}})$. Radi bolje preglednosti vrednosti amplitude poroznosti su date na logaritamskoj skali.

Standardna devijacija $\sigma(\alpha_{\text{sys}})$ ukazuje na nesigurnost određivanja koncentracije gasa. Sa Sl. IV-10 se može ustanoviti da $\sigma(\alpha_{\text{sys}})$ raste sa amplitudom fluktuacija poroznosti duž pravca prostiranja. Amplitude fluktuacija od 1% unose grešku merenja koncentracije gasa od čak 15.5% . Ilustracije radi, na Sl. IV-10 date su i vrednosti koncentracija gasa koje bi na izlazu senzora bez varijacija poroznosti dale α_{sys} označene crvenim linijama. Očigledno je da

varijacije poroznosti mogu prouzrokovati velika odstupanja od očekivanih vrednosti apsorpcije.



Sl. IV-10: Zavisnost apsorpcionog koeficijenta senzora od amplitude fluktuacija poroznosti ΔP duž pravca propagacije, z.

4.5 ZAKLJUČAK

U ovom poglavlju predstavljen je model senzora na bazi evanescentnog polja čiji se detekcioni princip zasniva na rezonantnoj apsorpciji. U cilju povećanja senzitivnosti, standardnoj strukturi simetričnog talasovoda dodat je tanak porozan film visokog indeksa prelamanja. Indeks prelamanja poroznog tankog filma modelovan je aproksimativnim izrazom za efektivnu sredinu. Otvorena poroznost omogućava ulazak molekula gasa u oblast tankog filma. Veliki indeks prelamanja filma uz optimizaciju parametara strukture dovodi do koncentrisanja vođenog moda baš u oblasti filma. Optimalni parametri petoslojne optičke strukture koja je korišćena kao senzor koncentracije CO_2 određeni su iz opsega

definisano eksperimentalnim rezultatima, predstavljenim u poglavlju 2.4. Dobijen je set parametara kojim se maksimizuje apsorpcioni koeficijent senzora ($\alpha_{\text{sys}}=5.57 \cdot 10^{-4} \text{dB/cm}$): $l = 12.17 \text{ } \mu\text{m}$, $d_p=344\text{nm}$ i $P_f=34.7\%$. Apсорpcioni koeficijent strukture sa tankim filmom otvorenih pora je preko 20 puta veći u odnosu na α_{sys} strukture sa zatvorenim porama.

Analizira uticaja fluktuacija parametara tankog filma duž strukture na osetljivost tj. α_{sys} , pokazuje da fluktuacije poroznosti od 0.01% ne utiču značajno na α_{sys} dok fluktuacije većih amplituda do te mere degradiraju vođeni signal da je donošenje ispravnog zaključka o koncentraciji prisutnog apsorptivnog gasa nemoguće.

V. SENZORI KONCENTRACIJE TEČNOSTI NA BAZI EVANESCENTOG POLJA

5.1 SENZOR INDEKSA PRELAMANJA TEČNOSTI NA BAZI TANKOG FILMA

Tečnosti se odlikuju izrazitom zavisnošću indeksa prelamanja od koncentracije tečnosti ($\sim 1.6 \cdot 10^{-3}$ RIU/%), za razliku od gasova ($4 \cdot 10^{-6}$ RIU/%). Indeks prelamanja tečnosti linearno raste sa porastom koncentracije rastvora [143], s tim da koeficijent rasta indeksa prelamanja zavisi od konkretne tečnosti. Princip određivanja koncentracije tečnosti u ovoj disertaciji zasniva se na promeni karakteristika vođenog moda usled promene realnog dela indeksa prelamanja tečnosti. Evanescenatno polje vođenog moda interaguje sa supstancijom koja okružuje senzor i u slučaju otvorenih povezanih pora ulazi u porozan film kojim je senzor presvučen. Usled te interakcije menja se efektivni indeks prelamanja vođenog moda, n_{eff} , profil moda, a može doći i do promena u režimu rada senzora.

U ovom poglavlju predstavljen je model petoslojnog optičkog senzora za detekciju indeksa prelamanja tečnosti. Optimizovana struktura podržava jedan ili dva moda u zavisnosti od n_F i koristi se kao gradivni element sledećih modela senzora:

- A) Standardni Mah-Zenderov interferometar [144] (čije su grane dva identična talasovoda)
- B) Višemodni Mah-Zenderov interferometar [42] (senzor koji čini talasovod sa oba pobuđena moda)

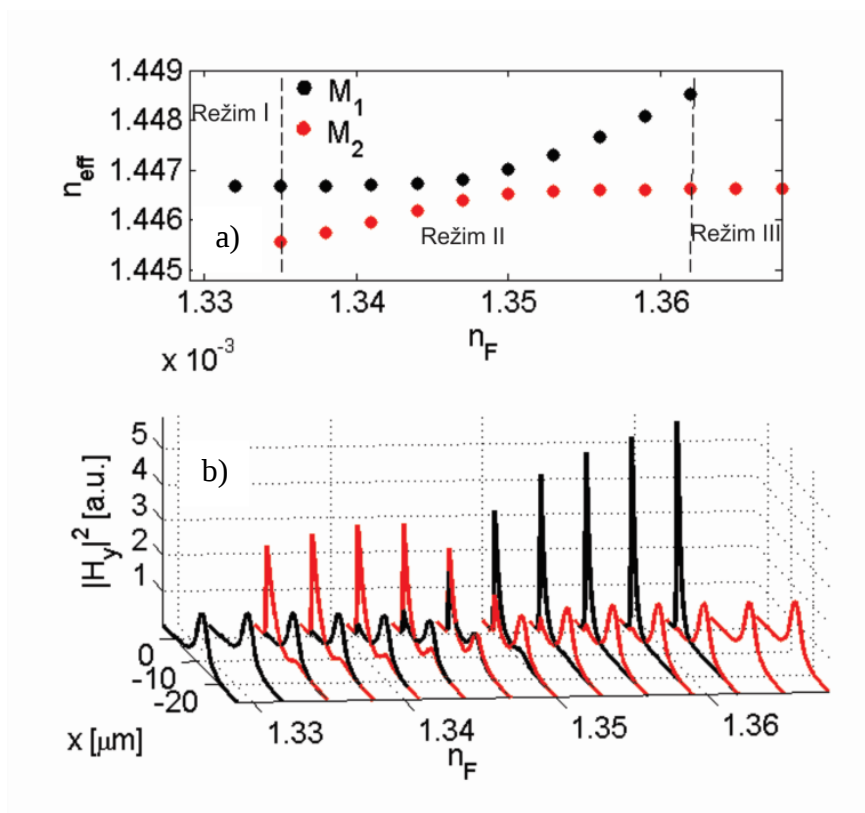
Za svaki od modela senzora određena je osetljivost i nesigurnost merenja. U tu svrhu uvedena je Fišerova (*Fisher*) informacija kao mera osetljivosti senzora. Direktna veza Fisherove informacije i osetljivosti senzora data je Kramer-Raovom nejednakošću, po kojoj je donja granica nesigurnosti merenja inverzno srazmerna korenu Fišerove informacije [43]. Pored toga određen je uticaj različitih amplituda fluktuacija debljine filma na

nesigurnost merenja. Na osnovu ovih rezultata određena je optimalna struktura senzora za merenje koncentracije određene tečnosti sa najmanjom mernom nesigurnošću i prihvatljiva tolerancija debljine tankog poroznog filma koja u takvim strukturama ne utiče na verodostojnost merenja.

5.2 VIŠEMODNI TALASOVOD POTOPLJEN U TEČNOST

U slučaju analiziranog talasovoda r zlikuju se dva režima rada: monomodni, kada sistem podržava mod M_1 i multimodni, kada podržava modove M_1 i M_2 . Na Sl. V-1 dat je primer odziva višeslojnog talasovoda (šema taasovoda data je na Sl. III-5) na prisustvo tečnosti indeksa prelamanja iz opsegu $n_F=[1.33, 1.37]$. Disperzione krive za modove M_1 i M_2 predstavljene su na Sl. V-1 (a), a odgovarajuće raspodele modovana Sl. V-1(b). Tačke u kojima dolazi do promene režima rada nazvali smo bifurkacionim tačkama [145]. Sa porastom vrednosti parametra n_F sistem prvo prelazi iz monomodnog u multimodni režim (prva bifurkaciona tačka), a zatim iz multimodnog u monomodni (druga bifurkaciona tačka).

U monomodnom režimu, npr. u opsegu n_F do prve bifurkacione tačke, M_1 je lokalizovan u jezgru talasovoda. Promene n_F u ovom opsegu ne izazivaju značajne promene efektivnog indeksa prelamanja, kao ni promene oblika moda. Međutim u multimodnom režimu M_1 postaje hibridni mod, deo njegove snage iz jezgra prelazi u oblast PTF pa interakcija sa n_F postaje jača. Samim tim i uticaj n_F na M_1 postaje izraženiji, što se vidi iz promene profila moda sa n_F prikazanoj na Sl. V-1b). Kvalitativna analiza ukazuje na to da je promena raspodele moda M_1 za dve bliske vrednosti n_F najveća za parametre n_F koji podržavaju multimodni režim rada, u okolini $n_F = 1.35$. Za datu vrednost n_F sistem karakteriše najmanje rastojanje disperzionih krivih modova M_1 i M_2 i najveća sličnost modova M_1 i M_2 . Vrednost n_F u kojoj se ovo događa nadalje je notirana kao tačka odbijanja (*avoided crossing*). Za analizirani sistem tačka odbijanja odgovara $n_F = 1.348$.



Sl. V-1: a) Efektivni indeksi prelamanja proračunati za senzor sa TiO_2 tankim filmom debljine $d_P=140\text{nm}$ i poroznosti $P=32\%$. b) Raspodela modova u funkciji od indeksa prelamanja okolnog fluida, M_1 - crna, M_2 - crvena.

Zavhaljujući zavisnosti efektivnog indeksa prelamanja vođenog moda n_{eff} i raspodele intenziteta polja $|H_y|^2$ od n_F (posredno od koncentracije tečnosti), ova struktura se može koristiti kao senzor koncentracije tečnosti.

5.3 MAH-ZENDEROV INTERFEROMETAR

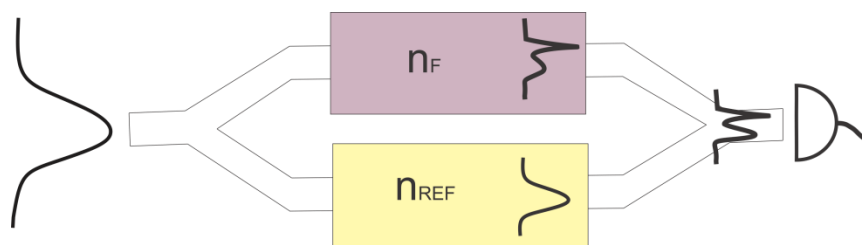
Mah-Zenderov (*Mach-Zhender*) interferometar je optički sistem čiji je princip detekcije zasnovan na postojanju fazne razlike optičkih signala koji potiču iz istog izvora, a prelaze

različite optičke puteve. Ovi interferometri se zbog velike osjetljivosti koriste za detekciju raznih hemijskih [146] i bioloških materija [2,15,147] ali i u kvantnoj optici [148].

5.3.1 Princip rada Mah-Zenderovog interferometra

MZI se sastoji od dva nezavisna talasovoda od kojih je samo jedan izložen uticajima okoline (test grana). Interakcija moda u test grani (M_T) sa tečnošću dovodi do promene raspodele intenziteta u odnosu na mod referentne grane (M_R) kao i do pojave fazne razlike ($\Delta\varphi$) između ovih modova. Sprezanjem modova na izlazu MZI, promene $\Delta\varphi$ se mapiraju u promene intenziteta, veličine koja se lako detektuje fotodiodom.

Šema MZI data na slici V-2 sadrži dva sprežnjaka, jedan koji omogućava razdvajanje ulaznog signala, i drugi koji obezbeđuje interferenciju (slaganje, superpoziciju) modova M_T i M_R . Sprežnjaci se mogu realizovati prostim spajanjem talasovoda, sprezanjem talasovoda preko evanescentnog polja ili rešetkama sa dugim periodom. U ovom radu je pretpostavljeno je da izlazni sprežnjak jednostavno superponira modove iz obe grane.



Sl. V-2: Standardna konfiguracija MZI

Dve grane interferometra mogu se ostvariti i u istom talasovodu ako ovaj podržava više modova, tzv. višemodni MZI. M_R je mod koji je pretežno lokalizovan u jezgru talasovoda i samim tim inertan na promene indeksa prelamanja u okolini senzora. Mod M_T je mod koji je pretežno lokalizovan u omotaču ili tankom filmu. Njegova interakcija sa tečnošću

indeksa prelamanja n_F dovodi do promena intenziteta I na izlazu interferometra i na osnovu ovih promena se izvode zaključci o indeksu prelamanja tj. koncentraciji tečnosti [149]. Ovaj tip interferometra obično se realizuje u optičkim vlaknima pri čemu se rešetke sa dugim periodom koriste kao sprežnjaci.

5.3.2 MZI sa tankim poroznim filmom kao senzor indeksa prelamanja

Standardni MZI

Polje na izlazu MZI dobija se superpozicijom polja referentnog i test moda, H_{ref} i H_{test}

$$H_y(x|n_F) = H_{ref}(x) + H_{test}(x)e^{-j\Delta\varphi} \quad (V.1)$$

Razlika faza između modova ove dve grane je $\Delta\varphi$ i može se odrediti iz relacije:

$$\Delta\varphi(n_F) = k_0 L_z (n_{eff}^{test}(n_F) - n_{eff}^{ref}) \quad (V.2)$$

Posmatrajući trendove promena efektivnih indeksa prelamanja modova na Sl. V-1 (a) može se uočiti da će sa porastom n_F rasti i $\Delta\varphi$.

Intenzitet na izlazu MZI je dat relacijom:

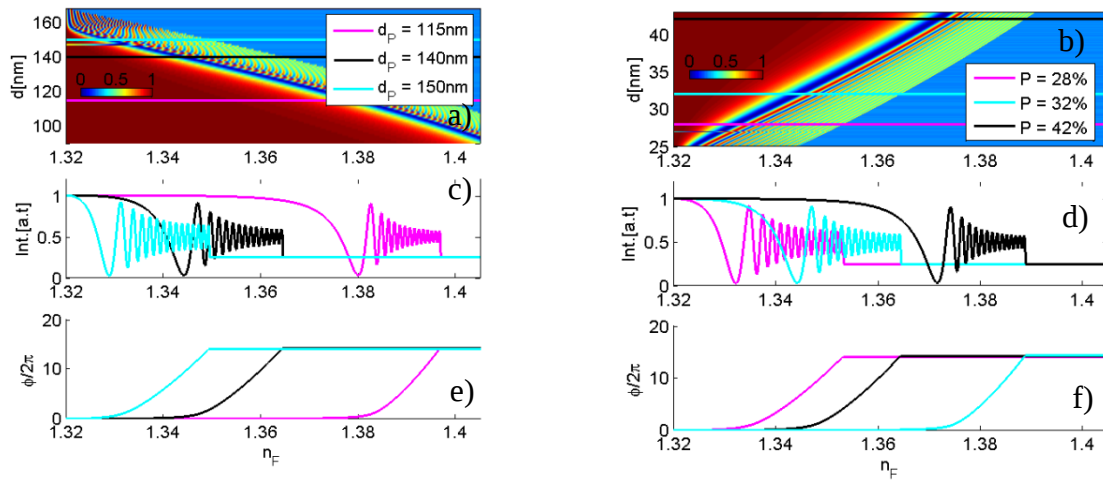
$$I = \int |H_y(x|n_{eff})|^2 dx \quad (V.3)$$

Kako bi se ustanovilo koje parametre PTF treba da ima da bi interferometar mogao da detektuje tečnosti određenog indeksa prelamanja varirane su debljina i poroznost filma. Izlazni signali predstavljeni su na Sl. V-3 i to :

- a) interferometar sa tankim filmom konstantne poroznosti čiji je intenzitet na izlazu određen za niz vrednosti d_p (kolona levo)

- b) interferometar sa tankim filmom konstantne debljine čiji je intenzitet na izlazu određen za niz vrednosti P (kolona desno)

Na Sl. V-3 a) i b) predstavljen je normalizovan I za opseg indeksa prelamanja koji obuhvata vodeni rastvor $n_{FW} = [1.333, 1.334]$ [150], etanol $n_{Feth} = [1.335, 1.365]$ [10,151] i neka ulja $n_{Foil} = [1.375, 1.406]$ [152,153].



Sl. V-3: Izlaz MZI u zavisnosti od indeksa prelamanja tečnosti. Slobodni parametri su P i d_p . Intenzitet na izlazu MZI za a) opseg d_p sa fiksiranom poroznošću $P=32\%$ i b) opseg P sa fiksiranom debljinom tankog filma $d_p=140\text{nm}$. c), d) Intenzitet na izlazu MZI za a) i b) za izabrane vrednosti parametara d_p i P. e), f) Promene faze računane na osnovu rezultata predstavljenih na c) i d).

Na Sl. V-3 c) su predstavljeni interferogrami (interferencione pruge) koje bi detektovala fotodioda na izlazu MZI za tri konkretne vrednosti debljine filma, naznačene na Sl. V-a), dok su na Sl. V-3 b) definisane vrednosti poroznosti čiji su interferogrami predstavljeni na Sl. V-3 d). Treba imati u vidu da se interferencione pruge javljaju samo u slučaju kada n_F omogućava podržavanje M_T što ujedno definiše opseg n_F koji senzor može detektovati. Opseg u kom se javljaju interferencione pruge iznosi ~ 0.2 RIU. Na osnovu pozicije

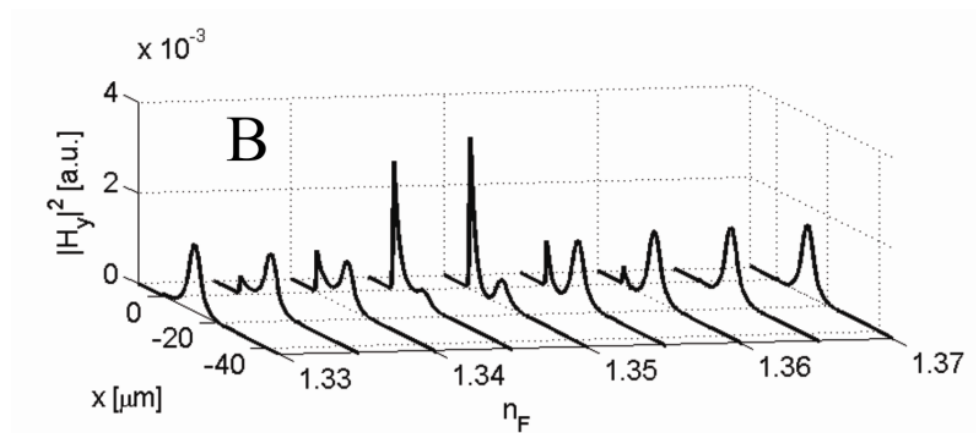
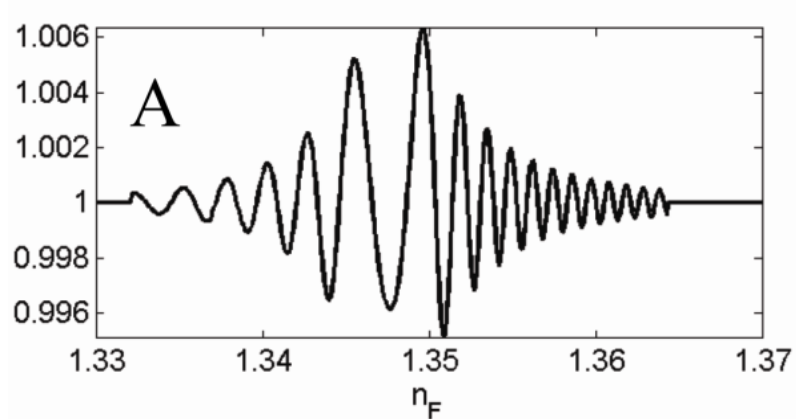
interferencionih pruge na Sl. V-3 a) i b) može se zaključiti da je detekcija vodenih rastvora moguća ukoliko se koriste deblji filmovi manje poroznosti, dok je detekcija tečnosti većeg indeksa prelamanja, ulja npr., moguća ukoliko se koriste tanji filmovi veće poroznosti.

Ukupna promena faze se dobija iz interferograma „odmotavanjem“ (*unwrapping*) faze, Sl. V-3 e) i f). U ovom kontekstu odmotavanje faze predstavlja kontinualnu promenu faze interferencionog signala na izlazu MZI usled kontinualne promene n_F : kada se faza promeni za 2π vrednost faze na izlazu se ne anulira već nastavlja da raste [2,15,147]. Brzina promene faze M_T raste sa porastom n_F i dostiže maksimum u bifurkacionoj tački, Sl. V-1 (a). Sa druge strane, maksimalna vrednost amplitude izlaznog signala takođe zavisi od n_F : opada sa porastom n_F kao posledica slabijeg preklapanja M_R i M_T . Amplitudska modulacija sa porastom n_F redukuje vidljivost (*visibility*) interferograma koja je definisana kao $V=(I_{\max}-I_{\min})/(I_{\max}+I_{\min})$.

Višemodni MZI

Senzor indeksa prelamanja tečnosti može se realizovati korišćenjem talasovoda u kome su pobuđena dva moda istovremeno. U ovom slučaju n_{eff} „referentne grane“ kao i raspodela pobuđenog moda zavise od vrednosti n_F , Sl. V-1.

U okolini tačke odbijanja, $n_F = 1.348$, efektivni indeksi prelamanja modova M_1 i M_2 (koji su sada ujedno M_T i M_R) su najbližiji. U opštem slučaju raspodela intenziteta oba moda veoma zavisi od n_F , Sl. V-1(b). Kako su polarizacije M_R i M_T iste, oni interferiraju sa dužinom takta (*beat length*) koja se određuje na osnovu razlike njihovih n_{eff} (u analiziranom slučaju je reda veličine milimetra). Relativna fazna razlika između modova data je izrazom (V.2), raspodela polja na izlazu relacijom (V.1), a intenzitet na izlazu interferometra se određuje relacijom (V.3).



Sl. V-4: A) Intenzitet na izlazu višemodnog MZI u zavisnosti od indeksa prelamanja tečnosti. Predstavljene rezultati odgovaraju talasovodnoj strukturi sa PTF sledećih karakteristika: $P=32\%$ i $d_P=140\text{nm}$. B) Zavisnot profila moda na izlazu MZI od n_F .

Poređenjem rezultata predstavljenih na Sl. V-1b) i Sl. V-4a) i b) može se primetiti da je amplituda promena I najveća za n_F za koje dolazi do najboljeg preklapanja modova M_R i M_T , oko vrednosti $n_F=1.35$. Takođe, upadljiva je razlika u brzini promene I : za manje indekse prelamanja je promena sporija i raste sa povećanjem n_F . Interferogram dobijen za posmatrani opseg n_F je fazno i amplitudski modulisan.

5.4 OSETLJIVOST SENZORA

5.4.1 *Određivanje osetljivosti preko odziva senzora*

Kako je I veličina koja se direktno meri, odziv (responzivnost) MZI senzora, se može definisati preko izvoda interferencionih pruga po n_F :

$$R = \frac{dI}{dn_F} \quad (V.4)$$

Pošto I zavisi od $\Delta\varphi$ i međusobnog preklapanja M_R i M_T osetljivost interferometra je fazno i intenzitetski modulirana. Nelinearna zavisnost efektivnog indeksa prelamanja test grane od n_F , Sl. V-1 (a), dovodi do nelinearne promene faze izlaznog signala u funkciji n_F . Brzina promene faze raste sa n_F i dostiže maksimum u bifurkacionoj tački. Sa druge strane smanjenje amplitude modulacije I dovodi do smanjenja vidljivosti (kontrasta) interferometarskih pruga (poglavlje 5.3.2) i na taj način smanjuje odziv senzora sa povećanjem n_F . Povezanost fazne i amplitudske modulacije određuje vrednost n_F za koju je odziv najveći. U slučaju interferometra sa parametrima $d_P = 140\text{nm}$ i $P = 32\%$ maksimalna odziv MZI se postiže za $n_F = 1.3502$, u okolini tačke odbijanja.

Osetljivost senzora se definiše kao najmanja promena merene veličine koja se može detektovati. Ona računa odziv senzora i šum detektora i može se odrediti prema relaciji (V.5) gde δI zavisi od karakteristika interferometra.

$$\delta n_F^I = \frac{\delta I}{dI(n_F)/dn_F} \quad (V.5)$$

U slučaju nemodulisanog MZI, maksimalna osetljivost se postiže dva puta po periodu za dve vrednosti n_F , dok u slučaju modela MZI sa poroznim tankim filmom izlazni signal ima maksimalnu osetljivost za jednu vrednost indeksa prelamanja.

5.4.2 Procena osetljivosti merenja pomoću Fišerove informacije

Nesigurnost merenja je posledica disperzije izmerenih vrednosti neke veličine oko očekivane (srednje), odnosno tačne vrednosti, koju je nemoguće odrediti zbog prirode merenog fenomena kao i ograničenja procedure merenja [154,155]. Svako merenje je nesavršeno usled uticaja sredine, nemogućnosti da se napravi idealan merni uređaj, ali i usled omaški načinjenih od strane eksperimentatora. Greške koje nastaju u procesu merenja mogu se okarakterisati kao slučajne i sistematske [155]. Statistička analiza eksperimentalnih rezultata se primenjuje ukoliko se javljaju slučajne greške merenja.

Najčešće se za procenu očekivane vrednosti merenog parametra y koristi srednja vrednost merenih rezultata, $\bar{y}$, dobijena usrednjavanjem n rezultata merenja [154,155]:

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_k \quad (\text{V.6})$$

Pokazatelji nesigurnosti merenja su varijansa, σ_y^2 , gde je σ_y standardna devijacija, koja se definiše u odnosu na srednju vrednost rezultata merenja [155]. Varijansa izmerenih vrednosti y je određena sa:

$$\sigma_y^2 = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (y_j - \bar{y})^2 \quad (\text{V.7})$$

Standardna devijacija je mera disperzije merenih vrednosti oko srednje vrednosti parametra y .

Kad je broj merenja veliki, po centralnoj graničnoj teoremi [156], greške merenja se raspoređuju po Gaussovoj (*Gauss*) odnosno normalnoj raspodeli [154,155]. Oko 68% svih rezultata merenja nalazi u okolini srednje vrednosti i rezultat merenja se može zapisati u obliku:

$$y = \bar{y} \pm \sigma_y \quad (\text{V.8})$$

Relacija po kojoj se može proceniti nesigurnost merenja e , je Kramer-Rao nejednakost (*Cramer Rao Inequality*, CR) [43]. CR relacija na osnovu statističke analize [43] daje donju granicu nesigurnosti merenja preko veličine zvane Fišerova informacija, FI:

$$e \geq \frac{1}{\sqrt{FI}}. \quad (\text{V.9})$$

Fišerova informacija se definiše kao [43]:

$$FI = \int \frac{(dp(x|y)/dy)^2}{p(x|y)} dx \quad (\text{V.10})$$

gde $p(x|y)$ predstavlja uslovnu verovatnoću (*conditional probability density function*) da se na izlazu dobije vrednost x ako unutrašnji parametar ima vrednost y ; i često se naziva funkcija verodostojnosti (*likelihood function*) [43]. Ukoliko je $p(x|y)$ Gausova raspodela, kvadrat estimatora nesigurnosti jednak je varijansi merenja parametara y $e^2 \equiv \sigma_y^2$ [43]. U tom slučaju se na osnovu relacije (V.9) dobija ultimativna osetljivost mernog uređaja. Vrednost y za koju se postiže najveća FI odnosno najmanja nesigurnost merenja, predstavlja vrednost za koju je senzor optimizovan.

Fišerova informacija je lokalna mera verovatnoće s obzirom na skriveni, unutrašnji parametar u sistemu (y) od koga zavisi vrednost merene veličine (opservable).

U ovoj disertaciji opservabilna veličina je intenzitet vođenih modova dat jednačinama (V.1) i (V.4), Intristični parametar je indeks prelamanja tečnosti, n_F . Izborom n_F kao parametra, eliminisna je zavisnost odziva senzora do tipa tečnosti, pa rezultati predstavljeni ovde važe sa sve tečnosti koje imaju taj indeks prelamanja. Vrednosti FI dobijene za različite n_F , a samim tim i osetljivost senzora na n_F , zavisne od radne tačke (indeksa prelamanja oko kojeg se meri).

Uslovna gustina raspodele merene snage koju detektuje fotodioda na izlazu interferometra je:

$$P(I | n_F) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma(I)^2}} \exp\left(\frac{-(I - \langle I \rangle)^2}{2\sigma(I)^2}\right) \quad (V.11)$$

gde je I mereni intenzitet, $\langle I \rangle$ intenzitet na izlazu senzora proračunat relacijom (V.3) za ceo opseg n_F . Rezolucija detektora određuje standardnu devijaciju detektovanog intenziteta, $\sigma(I)$. Ovako definisana uslovna verovatnoća koristi se za proračun Fišerove informacije:

$$FI(n_F) = \int dI \frac{1}{P(I | n_F)} \left(\frac{dP(I | n_F)}{dn_F} \right)^2 \quad (V.12)$$

Osetljivost senzora data je CR relacijom:

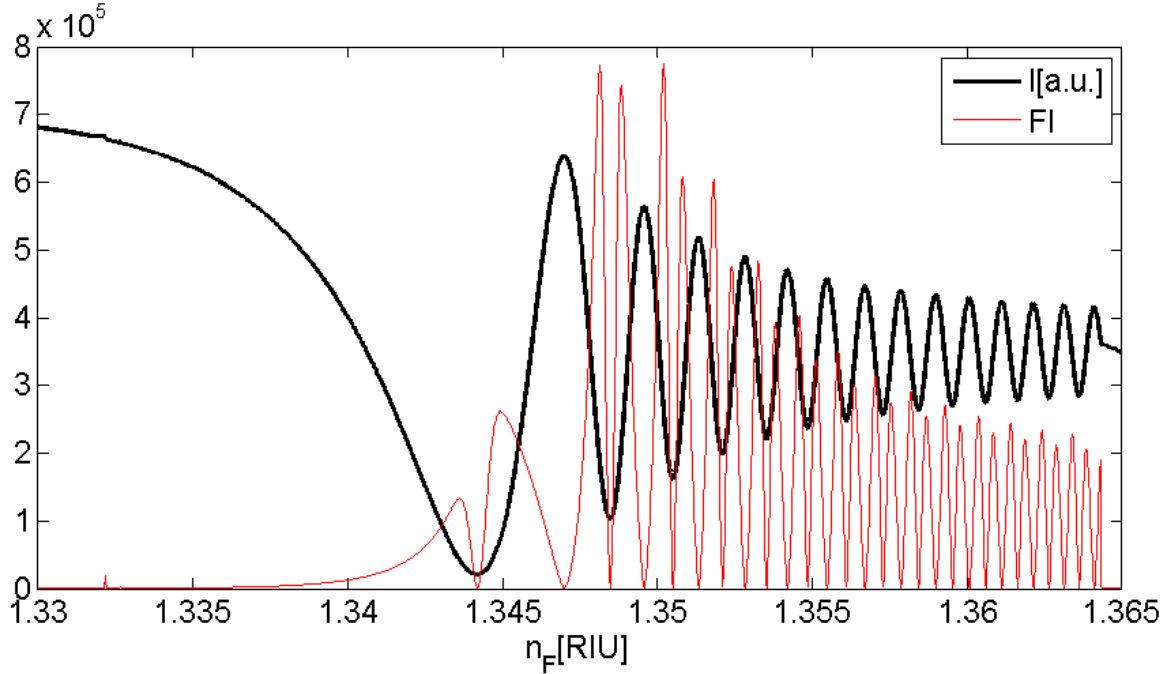
$$\delta n_F^{CR} = \frac{1}{\sqrt{FI_{\max}}} \quad (V.13)$$

5.4.3 Određivanje osetljivosti MZI

Kada se za detekciju koncentracije tečnosti koristi intenzitet na izlazu MZI kao opservabilna veličina, rezultujuća FI funkcija u posmatranom opsegu n_F je funkcija duplo veće frekvencije u odnosu na interferencionu prugu. Na slici Sl. V-5 predstavljeni su rezultati za FI u funkciji n_F izračunati za vrednosti n_F za koje se javljaju intenzitetske pruge. Parametri senzora čiji je odziv modelovan ima fiksirane parametre: $P=32\%$ i $d_p=140\text{nm}$. Pretpostavljeno je da je za detekciju izlaznog intenziteta I korišćena fotodioda sa rezolucijom od 3%.

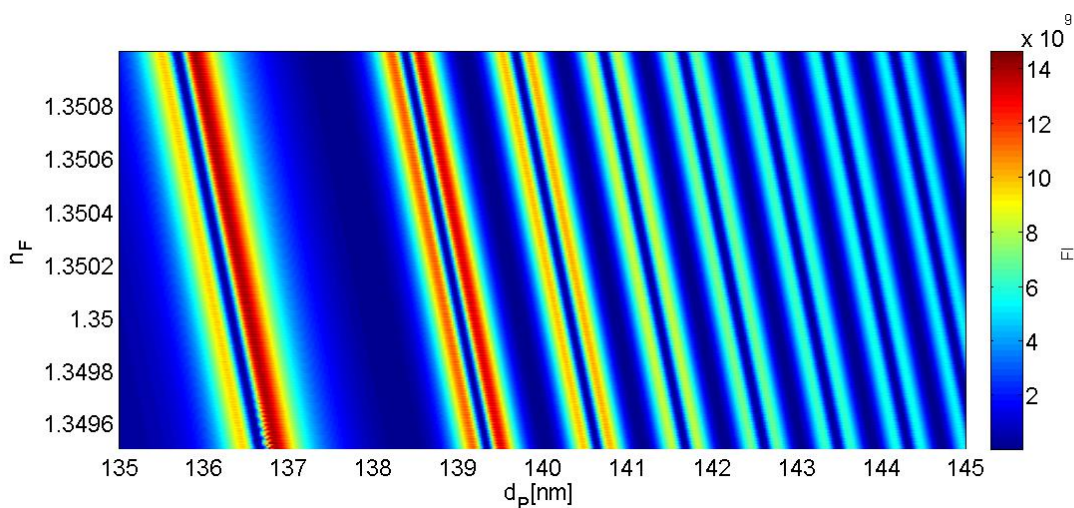
Na osnovu relacija (V.11) i (V.12) proračunata je FI i predstavljena na Sl. V-5 uporedo sa normalizovanom interferencionom prugom MZI u funkciji od n_F . Globalni maksimum FI funkcije se javlja za $n_F=1.3502$, Sl. V-5, što prema CR relaciji (V.14) predstavlja optimalnu radnu tačku senzora, tj. n_F za koje senzor ima najmanju mernu nesigurnost i ona iznosi

$\delta n_F^{CR} = 2.49 \cdot 10^{-5}$ RIU. Osetljivost MZI senzora određena klasičnom relacijom (V.5) se neznatno razlikuje i iznosi $\delta n_F^I = 2.6 \cdot 10^{-5}$ RIU [144].



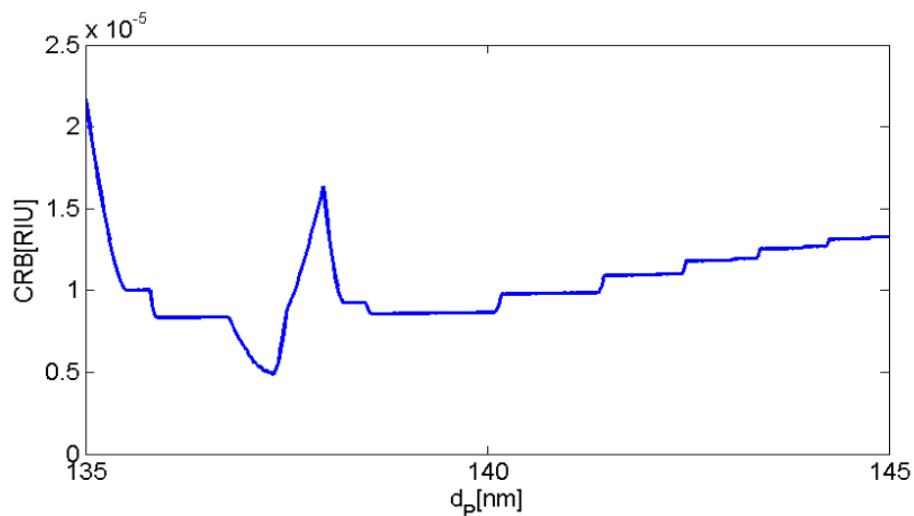
Sl. V-5: Normalizovana snaga na izlazu standardnog MZI i odgovarajući FI

Uticaj filma na odziv MZI je već razmatran i ovi rezultati su predstavljeni na Sl. V-3. Kao što je pomenuto, povećanje d_p pomera intenzitetsku šaru MZI senzora ka manjim vrednostima n_F . Stoga je analiziran i uticaj debljine tankog filma na osetljivost MZI senzora. Predstavljeni su rezultati proračuna FI primenom relacije (V.12). FI je određena za relativno uzak opseg indeksa prelamanja i nekoliko vrednosti d_p , Sl. V-6. Prema CR relaciji (V.14) maksimalna vrednost FI za neko n_F daje vrednost d_p za koje je moguće merenje izabranog n_F sa najvećom osetljivošću. Posmatrajući rezultate za neku određenu vrednost n_F može se zaključiti da bi eventualno povećanje debljine filma dovelo do smanjenja osetljivosti MZI senzora.



Sl. V-6: Zavisnost FI od debljine filma i n_F

Rezultati predstavljeni na Sl. V-6 mogu se iskoristiti i za određivanje debljine filma koja za dati opseg indeksa prelamanja daje najbolju osetljivost. Ukoliko se primeni relacija (V.14) i računa FI_{max} u datom opsegu n_F , za svako d_p iz izabranog opsega, dobija se najbolja osetljivost MZI senzora u funkciji debljine filma, Sl. V-7.

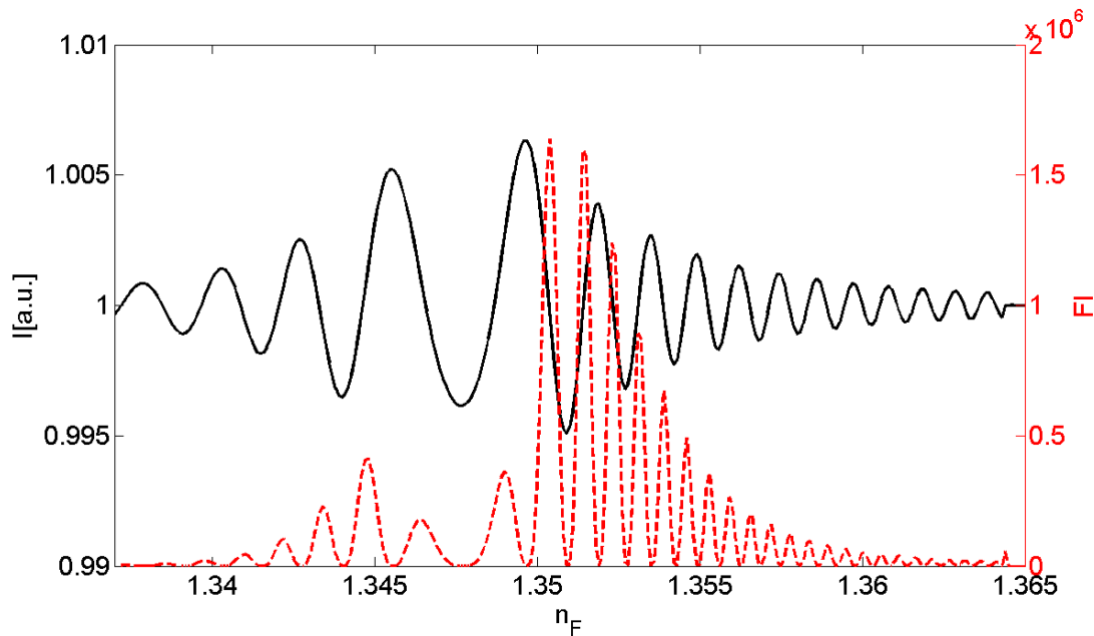


Sl. V-7: Maksimalna osetljivost MZI senzora proračunata na osnovu CR relacije za strukture sa $d_p=135-145\text{nm}$. Najbolju osetljivost pokazuje struktura sa debljinom filma $d_p=136.3\text{nm}$ i iznosi $\delta n_F^{CR}=5 \cdot 10^{-6}$

Na osnovu rezultata predstavljenih na Sl. V-7 može se zaključiti da osetljivost senzora značajno zavisi od debljine filma. Najbolja osetljivost, tj minimalno δn_F^{CR} se postiže za $d_P = 136.3\text{nm}$ i iznosi $\delta n_F^{CR} = 5 \cdot 10^{-6}$ dok se najlošija osetljivost u ovom setu parametara dobija ukoliko se koristi $d_P = 135\text{nm}$ i ona iznosi $\sim 2.2 \cdot 10^{-5}\text{RIU}$.

5.4.4 Određivanje osetljivosti višemodnog MZI

Na Sl. V-8 predstavljena je varijacija intenziteta na izlazu višemodnog interferometra u zavisnosti od n_F kao i odgovarajuća FI. Rezultati za FI u funkciji n_F dobijeni su za opseg n_F u kome posmatrani talasovod podržava modove M_1 i M_2 . Parametri senzora su fiksirani i iznose $P=32\%$ i $d_P=140\text{nm}$. Pretpostavljeno je da je za detekciju izlaznog intenziteta korišćena fotodioda sa rezolucijom od 3%.

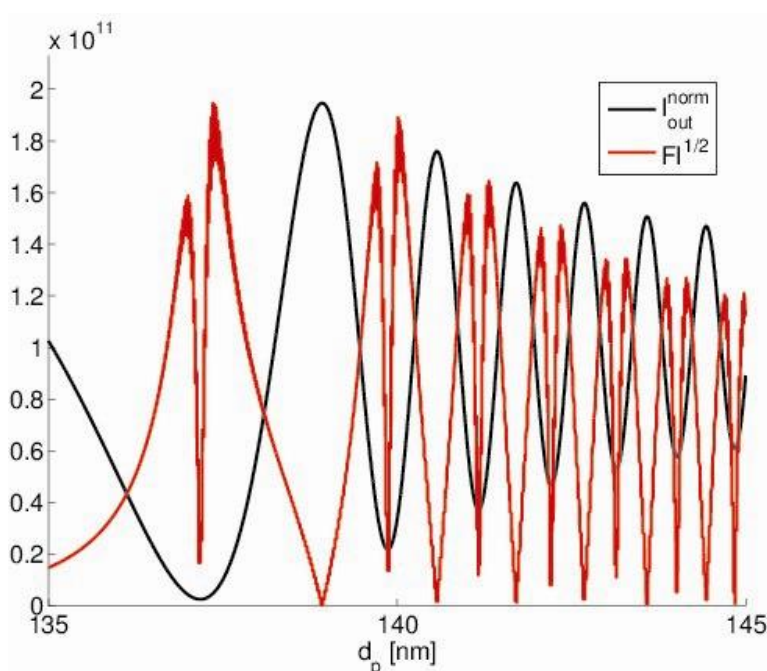


Sl. V-8: Fišerova informacija, FI, dobijena superpozicijom dva moda multimodnog talasovoda koji se koristi za detekciju tečnosti

Globalni maksimum FI javlja se za $n_F=1.3502$ i iznosi $FI_{\max}=1.6 \cdot 10^6$. Najmanja merna nesigurnost indeksa prelmanja n_F koja se može postići korišćenjem višemodnog interferometra proračunata je relacijom (V.14) i iznosi $\delta n_F^{CR}=7.8 \cdot 10^{-4}$.

5.4.5 Uticaj fluktuacija karakteristika filma na osetljivost senzora

Strukturne karakteristike TiO_2 filmova kao što su hrapavost površine [120], poroznost [121], raspodela veličine pora [122], orijentacija pora i oblik [123] zavise od načina pripreme filmova. Pri proizvodnji filmova javljaju se fluktuacije ovih karakteristika filma. Uzrok ovih fluktuacija mogu biti varijacije brzine w u toku uranjanja i izranjanja uzorka ili neravnomerno zagrevanje uzorka u pećnici u toku žarenja.



Sl. V-9: Intenzitet (crna linija) i FI (crvena linija) proračunati za mod M_1 za senzor sa $P=32\%$. Za sve proračune korišćena je ista vrednost indeksa prelamanja fluida, $n_F=1.3949624$ dok je debljina tankog filma varirana.

Ovo poglavlje je posvećeno analizi uticaja fluktuacija debljine PTF na osetljivost merenja δn_F^{CR} .

Intenzitet na izlazu MZI zavisi od poroznosti i debljine tankog filma što je detaljno ispitano i predstavljeno na Sl. V-3 c) i d). Pretpostavljajući fiksiranu vrednost n_F moguće je

proračunati varijaciju intenziteta I primenom relacije (V.3) za različite debljine d_p . Na Sl. V-9 dat je intenzitet na izlazu MZI za d_p iz opsega 139-141nm.

U ovom slučaju FI je proračunata za debljinu filma kao unutrašnji parametar, crna linija na Sl. V-9. Može se zaključiti da se malom promenom debljine, od svega 0.3nm, umesto maksimuma FI za određeno n_F javlja minimum FI. Velika osetljivost na male promene d_p može se iskoristiti za karakterizaciju samog filma. Pretpostavljajući da je rezolucija detektora 3% dobija se osetljivost senzora na promene debljine filma od $\delta d_p^{CR}=12.3\text{pm}$ prema CR relaciji (V.14), i od $\delta d_p^I=12.9\text{pm}$ prema (V.5). Predloženi senzor se može koristiti u svrhe testiranja i kontrole procesa proizvodnje tankih filmova.

5.5 ZAKLJUČAK

Predstavljena je detaljna teorijska studija na temu senzora tečnosti na bazi evanescentnog polja. Princip detekcije zasniva se na promeni profila indeksa prelamanja senzorske strukture usled promena indeksa prelamanja, n_F . Poroznost tankog filma doprinosi ovom efektu omogućavajući prodor tečnosti u oblast tankog filma i time menjajući njegov indeks prelamanja. Kao posledica ovih promena javlja se promena efektivnog indeksa prelamanja vođenog moda kao i raspodele moda. Predložene su dve realizacije senzora tečnosti. Detaljno su izložena ispitivanja njihove osetljivosti preko odziva i preko Fišerove informacije i Kramer-Raove relacije. Za svaki model senzora prvo je određena FI, a zatim i merna nesigurnost. Pokazano je da je δn_F^{CR} (ali i δn_F^I) standardnog interferometra skoro 2 reda veličine manja od vrednosti dobijene u slučaju višemodnog interferometra što favorizuje upotrebu standardnog MZI kao bolje konceptualno rešenje po pitanju merne nesigurnosti senzora koncentracije tečnosti.

Poređenjem dobijenih vrednosti sa vrednostima iz literature može se zaključiti da je osetljivost predloženog senzora istog reda veličine, 10^{-5} RIU, kao osetljivost MZI sa

poroznim talasovodom [16], što je bolje od osetljivosti fiber-senzora od 10^{-4} RIU [157], i lošije od senzora koji rade na principu plazmona od 10^{-6} RIU [24]. Činjenica da osetljivost senzora (δn_F^I) dostiže δn_F^{CR} ne iznenađuje imajući u vidu da je u ovom istraživanju pretpostavljeno da je nesigurnost detektora glavni izvor greške u eksperimentima sa klasičnim izvorima svetlosti. Ukoliko pretpostavimo idealan detektor i klasični izvor svetlosti na ulazu MZI ultimativna osetljivost bi bila ograničena šumom sačme (*shot noise*) [144]. Značajno poboljšanje osetljivosti MZI, daleko ispod šuma sačme bi se postiglo korišćenjem nekласičnih stanja svetlosti na ulaznom portu MZI [158,159].

Zavisnost odziva senzora od parametara tankog filma je značajna. Shodno tome, radna tačka senzora će se menjati sa promenama d_p i P : povećanje debljine d_p (za konstantnu vrednost P) dovodi do smanjenja vrednosti n_F za koju se javlja maksimalna osetljivost senzora, dok povećanje P dovodi do pomeranja radne tačke na desno, odnosno povećanje n_F . Takođe, analizirani su uticaji parametara filma na performanse senzora. Pokazano je da je MZI osetljiv na varijacije debljine od svega 13pm te da se može iskoristiti u preciznim merenjima debljine filma pri fabrikaciji senzora.

VI. ZAKLJUČAK

U ovoj tezi predstavljena je teorijska analiza optičkih senzora gasova i tečnosti. Gradivni element senzora za detekciju fluida je petoslojna talasovodna struktura sa tanakim poroznim filmom. Otvorene i povezane pore omogućavaju ulazak molekula fluida u oblast tankog filma i time doprinose poboljšanju osetljivosti senzora.

Indeks prelamanja, debljina PTF i hrapavost su eksperimentalno određene. Utvrđeno je da se debljina PTF smanjuje sa povećanjem temperature žarenja, kao i da indeks prelamanja istog raste. Uzrok ova dva usko povezana efekta je zgušnjavanje tankog filma koje dovodi do srastanja gradivnih nanočestica filma. Određena je hrapavost tankih filmova i utvrđeno je da raste sa povećanjem temperature žarenja, preciznije sa formiranjem rutila. S obzirom na činjenicu da glavnu ulogu pri poboljšanju osetljivosti u ovom modelu senzora nosi poroznost, od velike važnosti je bilo odrediti koji model efektivne aproksimacije sredine najbolje opisuje PTF dobijene sol-gel metodom. Poređenjem rezultata GD, LL i D modela, kao i rezulta objavljenih u literaturi, ustanovljeno je da je L-L model odgovarajući za PTF. Pri optimizaciji senzora fluida kao i u analizama osetljivosti primenjivani su rezultati dobijeni u ovom poglavlju.

Senzor gasa predstavljen u disertaciji je optički senzor koji radi na bazi evanescentnog polja. Detekcioni princip ovog senzora se zasniva na rezonantnoj apsorpciji. U procesu optimizacije parametri petoslojne optičke strukture koja se koristi kao senzor koncentracije CO₂ određeni su iz opsega definisanog eksperimentalnim rezultatima, predstavljenim u poglavlju 2.4. Set parametara kojim se maksimizuje apsorpcioni koeficijent senzora α_{PTH} otvorenih pora ($\alpha_{sys}=5.57 \cdot 10^{-4}$ dB/cm) čine: $l = 12.17 \text{ } \mu\text{m}$, $d_p=344\text{nm}$ i $P_f=34.7\%$ [41]. Značaj otvorenih pora je veliki i najbolje se vidi poređenjem apsorpcionih koeficijenata struktura sa otvorenim i sa zatvoreni porama: α_{sys} sistema sa PTF otvorene poroznosti je preko 20 puta veći u odnosu na α_{sys} strukture sa zatvorenim porama. Sa stanovišta senzora značajno je ispitati i uticaj fluktuacija parametara tankog filma duž strukture. Pokazano je

da fluktuacije poroznosti 1% degradiraju vođeni signal do te mere da su greške osetljivosti čak 15%.

Naposletku je predstavljena detaljna teorijska studija senzora koncentracije tečnosti na bazi evanescentnog polja. Princip detekcije se zasniva na promeni profila indeksa prelamanja senzorske strukture usled promena eksternog indeksa prelamanja, n_F . Poroznost tankog filma doprinosi ovom efektu omogućavajući prodor tečnosti u oblast tankog filma. Kao posledica ovih promena javlja se promena efektivnog indeksa prelamanja vođenog moda kao i raspodele moda. Predložene su dve realizacije senzora tečnosti[42]. Detaljno su izložena ispitivanja njihove osetljivosti definisane preko odziva senozora i preko Fišerove informacije i Kramer-Raove relacije. Osetljivost δn_F^{CR} standardnog MZI je $1 \cdot 10^{-5}$ [144] dok je u slučaju višemodnog MZI za oko 2 reda veličine manja. Takođe, analizirani su uticaji nehomogenosti na nesigurnost merenja. Takođe, analizirani su uticaji parametara filma na performanse senzora. Pokazano je da je MZI osetljiv na varijacije debljine od svega 13pm te da se može iskoristiti u preciznim merenjima debljine filma pri fabrikaciji senzora.

LITERATURA

- [1] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of nano-optics.*: Cambridge, 2006.
- [2] R. G. Heideman, R. P. H. Kooyman, J. Greve and B. S. F. Altenburg, "Simple interferometer for evanescent field refractive index sensing as a feasibility study for an immunosensor," *APPLIED OPTICS* , vol. 30, 1991.
- [3] A. Janshof, Keiki-Pua, S. Duncil, C. Steinem, D.P. Greiner, Victor S-Y Lin, C. Gurtner, K. Motesharei, M.J. Sailor and M.R. Ghadiri, "Macroporous p-type silicon Fabry-Perot layers. Fabrication, characterization and application in asymmetric suspended thin film structures for biosensing application," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, pp. 12108-12116, 1998.
- [4] I.Rea, L.Moretti, G.D. Francia, E. Massera, A. Lamberti, P. Arcari, C. Sanges, and I. Rendina L.D. Stefano L.Rotiroti, "Porous silicon-based optical biochips," *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, vol. 8, pp. 540-544, 2006.
- [5] W. Cao, Y.Duan, "Optical fiber-based evanescent ammonia sensor," *Sensors and Actuators B*, vol. 110, pp. 252–259, 2005.
- [6] Vaclav Smil, *The Earth's Biosphere: Evolution, Dynamics, and Change.*: MIT Press, 2003.
- [7] Z. Qin and M. J. Buehler , "Carbon dioxide enhances fragility of ice crystals," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 45, pp. 445302-445308, 2012.
- [8] M. B. Jaffe, "Infrared Measurement of Carbon Dioxide in the Human Breath: “Breathe-Through” Devices from Tyndall to the Present Day," *Technology, Computing, and Simulation* , vol. 107, 2008.
- [9] X. C. Li, J. Wu, A. Q. Liu, Z. G. Li, Y. C. Soew, H. J. Huang, K. Xu, and J. T. Lin, "A liquid waveguide based evanescent wave sensor integrated onto a microfluidic chip," *APPLIED PHYSICS LETTERS*, vol. 93 , p. 193901 , 2008.
- [10] F.K. Coradin, G.R.C. Possetti, R.C. Kamikawachi, M. Muller and J.L. Fabris, "Etched fiber Bragg gratings sensors for water-ethanol mixtures: a comparative study," *J. Microw. Optoelectron. Electromagn. Appl.*, vol. 9, pp. 131-143, , 2010.
- [11] C. Wang, M. Kaya and C. Wang, "Evanescent field-fiber loop ringdown glucose

sensor," *J. Biomed. Opt.*, vol. 17, p. 037004, 2012.

- [12] S. Korposh, S. Lee, S. W. James and R. P. Tatam, "Refractive index sensitivity of fibre-optic long period gratings coated with SiO₂ nanoparticle mesoporous thin films," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 22, pp. 075208-075218, 2011.
- [13] I. Abe, J. Oliveira, E. Simoes, P. Caldas and O. Frazao, "Monitoring the quality of frying oils using a nanolayer coated optical fiber refractometer," *Talanta*, vol. 83, pp. 291–293, 2010.
- [14] P. S. Kumar, C. P. G. Vallabhan, V. P. N. Nampoori, V. N. S. Pillai and S. P. Radhakrishnan, "A fibre optic evanescent field sensor used for the detection of trace nitrides in water," *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, vol. 4, p. 247, 2002.
- [15] B. Sepulveda, J. Sanchez, M. Moreno, F. J. Blanco, K. Mayora, C. Dominguez and L.M. Lechuga, "Optical biosensor microsystems based on the integration of highly sensitive Mach-Zehnder interferometer devices," *J. Opt. A Pure: Appl. Opt.*, vol. 8, p. 561, 2006.
- [16] K. Kim and T. E. Murphy, "Porous silicon integrated Mach-Zehnder waveguide for biological and chemical sensing," *Opt. Express*, vol. 21, pp. 19488-19497, 2013.
- [17] B. D. MacCraith, "Enhanced evanescent wave sensors based on sol-gel-derived porous glass coatings," *Sensor. Actuator. B*, vol. 11, pp. 29-34, 1993.
- [18] A. Kumar, T. V. B. Subrahmanyam, A. D. Sharma, K. Thyagarajan, B. P. Pal and I. C. Goyal, "Novel refractometer using a tapered optical fiber," *Electron. Lett.*, vol. 20, pp. 534–535, 1984.
- [19] I. M. White, H. Zhu, J. D. Suter, N. M. Hanumegowda, H. Oveys, M. Zourob and X. Fan, "Refractometric sensors for lab-on-a-chip based on optical ring resonators," *IEEE Sensors J.*, vol. 7, 2007.
- [20] G. Ducournau, O. Latry and M. Kétata, "Fiber based Mach-Zehnder interferometric structures: principles and required characteristics for efficient modulation format conversion," *Proc. of SPIE*, vol. 6019, pp. 60190A1-9, 2005.
- [21] Z. L. Ran, Y. J. Rao, W. J. Liu, X. Liao and K. S. Chiang, "Laser-micromachined Fabry-Perot optical fiber tip sensor for high-resolution temperature-independent measurement of refractive index," *Opt. Express*, vol. 16, pp. 2252–2263, 2008.

- [22] K. C. Wu Darran, B. T. Kuhlmeier, and B. J. Eggleton, "Ultrasensitive photonic crystal fiber refractive index sensor," *Optics Letters*, vol. 34, pp. 322-324 , 2009.
- [23] Q. Min, C. Chengkun, P. Berini and R. Gordon, "Long range surface plasmons in asymmetric suspended thin film structures for biosensing application," *Opt. Express.*, vol. 18, pp. 19009-19019, 2010.
- [24] J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, "Surface plasmon resonance sensors: review," *Sensor. Actuator. B*, vol. 54, pp. 3–15 , 1999.
- [25] M. L. Nesterov, A. V. Kats and S. K. Turitsyn, "Extremely short-length surface plasmon resonance devices," *OPTICS EXPRESS* , vol. 16, p. 20227, 2008.
- [26] D. Grieshaber, R. MacKenzie, J. Voros and E. Reimhult, "Electrochemical biosensors - sensor principles and architectures," *Sensors*, vol. 8, p. 1400, 2008.
- [27] H. Liu, P. Zhang, M. Liu, S. Wang and L. Jiang, "Organogel-based Thin Films for Self-Cleaning on Various Surfaces," *Advanced Materials* , vol. 25, pp. 477–4481, 2013.
- [28] M. Atika, P. de Lima Neto, A. Avaca, M. A. Aegerter, "Sol-gel thin films for corrosion protection," *Ceramics International*, vol. 21, pp. 403–406, 1995.
- [29] Y. Fu, H. Du and S. Zhang, "Deposition of TiN layer on TiNi thin films to improve surface properties," *Surface and Coatings Technology*, vol. 167, pp. 129–136, 2003.
- [30] K. L. Chopra, P. D. Paulson and V. Dutta, "Thin-Film Solar Cells: An Overview," *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 12, pp. 69–92, 2004.
- [31] M. V. Orna, *The Chemical History of Color.*: Springer Briefs, 2013.
- [32] D. M. Mattox, *The Foundations of Vacuum Coating Technology*. Berlin: Springer-Verlag, 2003.
- [33] O. Wiener, "Ueber die Phasenänderung des Lichtes bei der Reflexion und Methoden zur Dickenbestimmung dünner Blättchen," *Annalen der Physik*, vol. 267, p. 629, 1887.
- [34] I. H. Fullmer, "Measurement of thickness of thin films," in *Dimensional Metrology, Subject-classified with Abstracts Through 1964*. Washington: U.S. Department of

Commerce, National Bureau of Standards, 1966.

- [35] W. Berge and E. Geffcken, "Anti-Reflective Coating," Jenaer Glasswerk Schott, German Patent 736411 1943.
- [36] M. A. Anderson, A. Tinsley-Bown, P. Allcock, E. A. Perkins, P. Snow, M. Hollings, R. G. Smith, C. Reeves, D. J. Squirrell, S. Nicklin, and T. I. Cox, "Sensitivity of the optical properties of porous silicon layers to the refractive index of liquid in the pores," *phys. stat. sol. (a)*, vol. 197, pp. 528-533, 2003.
- [37] K. K. Saini, S. D. Sharma, Chanderkant, M. Kar, D. Singh and C.P Sharma, "Structural and optical properties of TiO₂ thin films derived by sol-gel dip coating process," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 353, pp. 2469-2473 , 2007.
- [38] N. Ben Sedrine, R. Chtourou and R. Bensaha R. Mechiakh, "Correlation between microstructure and optical properties of nano-crystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 275, pp. 670-676, 2010.
- [39] P. Wang, G. Brambilla, M. Ding, Y. Semenova, Q. Wu, and G. Farrell, "High-sensitivity evanescent field refractometric sensor based on a tapered, multimode fiber interference," *Opt. Lett.*, vol. 36, pp. 2233-2235 , 2011.
- [40] A. Matthias, N. Raicevic, R. D. Tchana, D. Kip, J. Deubener, "Density dependence of refractive index of nanoparticle-derived titania films on glass," *Thin Solid Films*, vol. 558, pp. 86–92, 2014.
- [41] A. Maluckov, and J. Petrovic N. Raicevic, "Evanescent-wave optical gas sensor with a porous thin-film coating," *Phys. Scr.*, vol. T162, p. 014037, 2014.
- [42] A. Maluckov and J. Petrovic N. Raicevic, "Multimode Sensor of Fluids Based on a Porous Thin Film," *Optofluidics, Microfluidics and Nanofluidics Journal*, 2014.
- [43] R. Frieden, *Science from Fisher Information. A unification.*: Cambridge University Press, 2004.
- [44] N. Hosaka, T. Sekiya, C. Satoko and S. Kurita , "Optical properties of single-crystal anatase TiO₂ ," *Journal of physical society of Japan*, vol. 66, pp. 877-880, 1997.
- [45] K. Prasad, R. Sanjinbs, P. E. Schmid, and F. Levy H. Tang, "Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films," *Appl. Phys.*, vol. 75, p. 2042, 1994.

- [46] C. Suresh, V. Biju, P. Mukundan and K.G. K. Warriar, "Anatase to rutile transformation in sol-gel titania by modification of precursor," *Polyhedron*, vol. 17, pp. 3131–3135, 1998.
- [47] D.-W. Kim, H. S. Jung and K. S. Hong J. Y. Kim, "Influence of anatase–rutile phase transformation on dielectric properties of sol–gel derived TiO₂ thin films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, p. 6148, 2005.
- [48] F. Lequevre, J. Mugnier, C. Bovier, J. Dumas, and J. C. Plenet A. Brioude, "Densification and nanocrystallisation of sol-gel ZrO₂ thin films studied by surface plasmon polariton-assisted Raman spectroscopy," *Eur. Phys. J. B*, vol. 26, pp. 115–119, 2002.
- [49] P. V Braun and E. P. Giannelis J. I. Keddie, "Interrelationship between densification, crystallization and chemical evolution in sol-gel titania thin films," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 77, pp. 1592-1596, 1994.
- [50] K. Seshan, Ed., *Handbook of thin-film deposition process and techniques*. New York: WILLIAM ANDREW PUBLISHING, 2002.
- [51] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*.: William Andrew, 2010.
- [52] M. Laube, R. Rauch, C. Ottermann, O. Anderson, K. Bange, "Density of thin TiO₂ films," *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, vol. 113, p. 288, 1996.
- [53] D. Mergel, "Modeling of TiO₂ films of various densities as an effective optical medium," *Thin Solid Films*, vol. 397, p. 216, 2001.
- [54] J. Jerman and D. Mergel, "Structural investigation of thin TiO₂ films prepared by evaporation and post-heating," *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 6904, 2007.
- [55] G. Bräuer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder and A. Zmelty J. Szczyrbowski, "Some properties of TiO₂ layer prepared by medium frequency reactive sputtering," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 112, p. 261, 1999.
- [56] A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki, R. Saidur M.M. Hasan, "Influence of substrate temperatures on structural, morphological and optical properties of rf-sputtered anatase TiO₂ films," *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 148, p. 147, 2010.

- [57] S.S. Cetin, B. Kinaci, B. Sarikavak, A. Bengi, H. Altuntas, M.K. Öztürk, S. Özcelik I. Kars, "Influence of thermal annealing on the structure and optical properties of d.c. magnetron sputtered titanium dioxide thin films," *Surf. Interface Anal.*, vol. 42, p. 1247, 2010.
- [58] Jong-Hee Park, T. S. Sudarshan, *Chemical Vapor Deposition*.: ASM International, 2001.
- [59] P.J. Martin and H. Takikawa A. Bendavid, "Deposition and modification of titanium dioxide thin films by filtered arc deposition," *Thin Solid Films* , vol. 360, p. 241, 2000.
- [60] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science. The Physics and Chemistry of sol-gel processing*. San Diego: Academic press, Inc. , 1990.
- [61] S. M. Attia, J. Wang, G. Wu, J. Shen and J. Ma, "Review on sol-gel derived coatings: process, techniques and optical applications," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 18, p. 211, 2002.
- [62] S. K. Young, "Overview of Sol-Gel Science and Technology," Army Research Laboratory , 2002.
- [63] J. L. Hostetler, D. Stewart, C. E. Daitch, C. S. Ashley and P. M. Norris, "Optical polarized reflectance characterization of thin aerogel and xerogel films," , *J. Non-Cryst. Solids* , vol. 225, p. 19, 1998.
- [64] Z. Wang, U. Helmersson and P.O. Käll, "Optical properties of anatase TiO₂ thin films prepared by aqueous sol-gel process at low temperature," *Thin Solid Films* , vol. 405, p. 50, 2002.
- [65] Y. U. Ahn, E. J. Kim, H. T. Kim and S.H. Hahn, "Variation of structural and optical properties of sol-gel TiO₂ thin films with catalyst concentration and calcination temperature," *Mater. Lett.* , vol. 57, p. 4660, 2003.
- [66] N. R. Mathews, E. R. Morales, M. A. Corte's-Jacome and J. A. Toledo Antonio, "TiO₂ thin films – Influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties," *Sol. Energy*, vol. 83, p. 1499, 2009.
- [67] E. Haimi, H. Lipsonen, J. Larismaa, M. Kapulainen, J. Krzak-Ros and S. P. Hannula, "Optical and structural properties of nanocrystalline anatase (TiO₂) thin films

- prepared by non-aqueous sol-gel dip-coating," *Thin Solid Films* , vol. 519., p. 5882, 2011.
- [68] G. San Vicente, A. Morales and M.T. Gutierrez, "Preparation and characterization of sol-gel TiO₂ antireflective coatings for silicon," *Thin Solid Films* , vol. 391, p. 133, 2001.
- [69] Y. Lin and Z. Zhang Z.L. Wang, Ed., *Handbook of nanophase and nanostructured materials: Volume 3, Materials Systems and Applications.*: Springer, 2002.
- [70] The Rietveld method, , R.A. Young, Ed.: Oxford University Press, 2002.
- [71] P. Scherrer, "Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen," *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, pp. 98-100, 1918.
- [72] A. A. Gibb AND J. F. Bandield, "Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂ ," *American Mineralogist*, vol. 82, pp. 717–728 , 1997.
- [73] R. A. Spurr , H. Myers, "Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer," *Anal. Chem.*, vol. 29 , pp. 760–762, 1957.
- [74] M. Horn and C.F. Schwerdtfeger, "Refinement of the structure of anatase at several temperatures," *Zeitschrift für Kristallographie* , , vol. 136, pp. 273-281, 1972.
- [75] S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, "Rutile: Normal Probability Plot Analysis and Accurate Measurement of Crystal Structure," *J. Chem. Phys.* , vol. 55, p. 3206 , 1971.
- [76] A. L. Patterson, "The Scherrer Formula for I-Ray Particle Size Determination," *PHYSICAL REVIEW* , vol. 56, pp. 978-982, 1939.
- [77] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, "Atomic Force Microscope," *Phys. Rev. Lett.* , vol. 56, p. 930, 1986.
- [78] M. Young, *Optics and lasers: including fibers and optical waveguides*. Erlangen : Springer, 2000.
- [79] P. K. Tien and R. Ulrich, "Theory of prism-film coupler and thin-film light guides. ," *J. Opt. Soc. Am.* , vol. 60, p. 1325 , 1970.

- [80] J. Cardin and D. Leduc, "Determination of refractive index, thickness, and the optical losses of thin films from prism–film coupling measurements," *Applied Optics*, vol. 47, pp. 894-900 , 2008.
- [81] E. Hecht, *Optics*, 3rd ed.: Addison Wesley, 1998.
- [82] W.C. Liu, Y. B. Yao, C. Y. Lam, S. Ng, C. L. Mak, K. H. Wong, W. Zhou and R. Sooryakumar, "Epitaxial $\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ thin films waveguides grown by pulsed laser deposition: Optical properties and microstructure," *Journal of applied physics*, vol. 106, p. 07352, 2009.
- [83] J. I. Cisneros, "Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data," *Applied Optics*, vol. 37, pp. 5262-5270 , 1998.
- [84] DR. T. Baeck, *Evolutionary algorithms in theory and practice. Evolution strategies, evolutionary programming, genetic algorithm*. New York: Oxford university press, 1996.
- [85] (2014) mathworks. [Online]. <http://www.mathworks.com/help/matlab/ref/eig.html>
- [86] W. Sellmeier, "Zur Erklärung der abnormen Farbenfolge im Spectrum einiger Substanzen," *Annalen der Physik und Chemie* , vol. 219, pp. 272-282, 1871.
- [87] B. Harbecke, "Coherent and Incoherent Reflection and Transmission of Multilayer Structures," *Appl. Phys. B* , vol. 39, pp. 165-170, 1986.
- [88] R. Swanepoel, "Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films," *J. Phys. E: Sci. Instrum.* , vol. 17, p. 896, 1984.
- [89] X. K. Zhao and J. H. Fendler, "Size quantization in semiconductor particulate films," *J. Phys. Chem.* , vol. 95, p. 3716, 1991.
- [90] Y. Wang , N. Herron, "Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, pp. 525–532, 1991.
- [91] A. L. Linsebigler , Guangquan. Lu , J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chem. Rev.*, vol. 95 , pp. 735–758, 1995.

- [92] X. Kang Zbao and J. H. Fendler, "Size Quantization in Semiconductor Particulate Films," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, pp. 3716-3723, 1991.
- [93] J.M. Mwabora, E. Avendano, J. Jonsson, A. Hoel, C-G. Granqvist, S-E. Lindquist T. Lindgren, "Photoelectrochemical and optical properties of nitrogen doped Titanium Dioxide Films prepared by reactive DC magnetron sputtering," *Jou. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 5709-5716, 2003.
- [94] M. Larsson, S-E. Lindquist T. Lindgren, "Photoelectrochemical characterisation of indium nitride and tin nitride in aqueous solution," *Solar Energy Mat. & Solar Cells*, vol. 73, pp. 377-389, 2002.
- [95] W.Q. Hong, "Extraction of extinction coefficient of weak absorbing thin films from special absorption," *Jou. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 22, pp. 1384-1385, 1989.
- [96] J. Tauc, R. Grigorovic, and A. Vancu, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium," *Phys. Stat. Sol.*, vol. 15, p. 627, 1966.
- [97] M.A. Butler, "Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO₃," *Jou. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 5, pp. 1914-1920, 1977.
- [98] M. H. Habibi, N.Talebian, Jong-Ha Choi, "The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films," *Dyes and Pigments*, vol. 73, pp. 103-110, 2007.
- [99] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, "Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase TiO₂ Particles: Size Quantization versus Direct Transitions in This Indirect Semiconductor?," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, pp. 16646–16654, 1995.
- [100] B. Enright and D. Fitzmaurice, "Spectroscopic Determination of Electron and Hole Effective Masses in a Nanocrystalline Semiconductor Film," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 1027–1035, 1996.
- [101] In-Sun Cho, Jun-Hong Noh, K. S. Hong, G. S. Han, H. S. Jung, S. Jeong, C. Lee and H. Shin S. Lee, "Correlation of anatase particle size with photocatalytic properties," *physica status solidi (a)*, vol. 207, pp. 2288–2291, 2010.
- [102] B. N. Taylor and D. B. Newell P. J. Mohr, "CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006," *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, vol. 80,

p. 633, 2008.

- [103] S. Monticone, R. Tufeu, A.V. Kanaev, E. Scolan, C. Sanchez, "Quantum size effect in TiO nanoparticles: does it exist?," *Applied Surface Science* , vol. 162–163, pp. 565–570, 2000.
- [104] H.-S. Lee, C.-S. Woo, B.-K. Youn, S.-Y. Kim, S.-T. Oh, Y.-E. Sung, and H.-I. Lee, "Bandgap modulation of TiO₂ and its effect on the activity in photocatalytic oxidation of 2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinol," *Topics in Catalysis* , vol. 35, pp. 255-260, 2005.
- [105] M.C. Ferrara, L. Pilloni¹ S. Mazzarelli and L. Tapfer, "Hydrophilic and optical properties of nanostructured titania prepared by sol-gel dip coating," *Journal of Physics D: Applied Physics* , vol. 43, 2010.
- [106] R. C. Suciú, E. Indrea, T. D. Silipas, S. Dreve, M. C. Rosu, V. Popescu, G. Popescu and H. I. Nascu, "TiO₂ thin films prepared by sol - gel method," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 182, p. 012080, 2009.
- [107] J. Y. Yang, W. S. Li, H. Li, Y. Sun, R. F. Dou, "Grain size dependence of electrical and optical properties in Nb-doped anatase TiO₂," *Appl. Phys. Lett.* , vol. 95, p. 213105 , 2009.
- [108] B. J. Hoenders, "The Painful Derivation of the Refractive Index from Microscopical Considerations," in *Proceedings of Light-Activated Tissue Regeneration and Therapy Conference*, 2008, pp. 297-305.
- [109] J. C. Maxwell Garnett, "Colours in Metal Glasses and in Metallic Films," *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* , vol. 203, pp. 359-371, 1904.
- [110] D. A. G. Bruggeman, "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen," *Annalen der Physik*, vol. 416, pp. 636-664, 1935.
- [111] L. Lorenz, "Ueber die refractionsconstante," *Ann. Phys. Chem*, vol. 247, 1880.
- [112] H. A. Lorentz, "Ueber die Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der Körperdichte," *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 245, pp. 641–665, 1880.

- [113] D.E. Aspens, "Local-Field effects and effective medium theory: A microscopic perspective," *Am. J. Phys*, vol. 580 , 1982.
- [114] Thomas Coquil, Ashcon Navid, Laurent Pilon Neal J. Hutchinson, "Effective optical properties of highly ordered mesoporous thin films," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 2141–2146, 2010.
- [115] P. V. Rysselberghe, "Remarks concerning the Clausius–Mossotti Law," *J. Phys. Chem.* , vol. 36, pp. 1152–1155, 1932.
- [116] A. Tejeda and J. M. Cabrera J. Rams, "Refractive indices of rutile as a function of temperature and wavelength," *J. Appl. Phys.*, vol. 82 , p. 994, 1997.
- [117] D. Mergel, D. Buschendorf, S. Eggert, R. Grammes and B. Samset, "Density and refractive index of TiO₂ films prepared by reactive evaporation," *Thin Solid Films*, vol. 371, p. 218, 2000.
- [118] M. S. Thijssen, R. Sprik, J. E. G. J. Wijnhoven, M. Megens, T. Narayanan, A. Lagendijk and W. L. Vos, "Inhibited Light Propagation and Broadband Reflection in Photonic Air-Sphere Crystals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, p. 2730, 1999.
- [119] Y. Liu and P.H. Daum, "Relationship of refractive index to mass density and self-consistency of mixing rules for multicomponent mixtures like ambient aerosols," *J. Aerosol Sci.*, vol. 39, p. 974, 2008.
- [120] C. Henrist, J. Dewalque, F. Mathis and R. Cloots, "Control of the porosity of anatase thin films prepared by EISA: Influence of thickness and heat treatment," *Micropor. Mesopor. Mat.*, vol. vol. 117, pp. 292–296, 2009.
- [121] F. Horowitz, E. J. C. Dawnay, M. A. Fardad, M. Green and E. M. Yeatman, ", "Towards better control of sol-gel film, processing for optical device applications," ", *J. Nonlinear Opt. Phys*, vol. 6, pp. 1-18, 1997.
- [122] H. Choi, E. Stathatos and D. D. Dionysiou, "Sol–gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂/Al₂O₃ composite membranes for environmental applications," *Appl. Catal. B-Environ.*, vol. 63, pp. 60–67 , 2006.
- [123] J. E. Lofgreen and G. A. Ozin, "Controlling morphology and porosity to improve performance of molecularly imprinted sol–gel silica," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp. 911-933, 2014.

- [124] K. Iizuka , *Elements of photonics, Volume II, For fiber and Integrated Optics*. New York: John Willey & Sons, 2002.
- [125] P. Moon, D.E. Spencer, *FIELD THEORY HANDBOOK Including Coordinate Systems, Differential Equations and Their Solutions.*: Springer, 1971.
- [126] Kawano K and Kitoh T, *Introduction to optical waveguide analysis*. New York: John Wiley & Sons, INC., 2001.
- [127] P. Moon and D. E. Spencer, *Field theory handbook including coordinate systems, differential equations and their solutions.*: Springer, 1971.
- [128] Arieh Iserles, *The first course in the numerical analysis of differential equations.*: Cambridge university press, 1996.
- [129] Anthony Ralson and Philip Rabinpiz, *A first course in numerical analysis*. New York: Dover Publications Inc., 2001.
- [130] M. Stern, "Semivectorial polarized finite difference method optical waveguides with arbitrary index profiles," *IEE Proc. J.*, vol. 135, pp. 56-63, 1988.
- [131] M. Stern, "Semivectorial polarized H field solutions for dielectric waveguides with arbitrarz index profiles," *IEE. Proc.*, vol. 135, pp. 333-338, 1088.
- [132] C. L. Xu and W. P. Huang, "Finite-Difference beam propagation method for guide-wave optics," *Progress in electromagnetics research, PIER*, vol. 11, pp. 1-49, 1995.
- [133] D. F. Swinehart, "The Beer-Lambert Law," *J. Chem. Educ.*, vol. 39 , p. 333, 1962.
- [134] Lauri H. J. Lajunen, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1992.
- [135] G. Stewart, F. A. Muhammad and B. Culshaw, "Sensitivity improvement for evanescent-wave gas sensors," *Sensors and Actuators B*, vol. II, pp. 521-524, 1993.
- [136] Grattan L S, Meggitt B T Grattan K T V, *Optical fiber sensor technology: chemical and environmental sensing.*: Springer Science & Business Media, 1999, vol. 4.
- [137] B. Culshaw G. Stewart, "Optical waveguide modelling and design for evanescent

- field chemical sensors," *Optical and Quantum Electronics* , vol. 26 , pp. 249-259, 1994.
- [138] A. D. McNaught and A. Wilkinson., Ed., *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Oxford : Blackwell Scientific Publications , 1997. [Online]. <http://goldbook.iupac.org/A00296.html>
- [139] (2013, October) <https://www.cfa.harvard.edu/hitran/>.
- [140] J. Hodgkinson and R. P. Tatam, "Optical gas sensing: a review," *Meas. Sci. Technol.* , vol. 24, pp. 012004- 012063, 2013.
- [141] (2009) International Telecommunication Union. [Online]. http://www.itu.int/dms_pub/itu-t/opb/hdb/T-HDB-OUT.10-2009-1-PDF-E.pdf#search=telecommunication%20L%2Dband
- [142] Laurent Pilon Matthew M Brown, "Effective optical properties of non-absorbing nanoporous thin films.," *Thin Solid Films*, pp. 505-514 , 2006.
- [143] Z. Wu, X. Yu, E. Gu, Z. Kong, W. Li, "Characteristics Analysis of Chemical Concentration Sensor Based on Three-layer FBG," *Optics and Photonics Journal*, vol. 3, pp. 268-271, 2013.
- [144] N. Raicevic, A. Maluckov and J. Petrovic, "Theoretical Analysis of a Mach-Zehnder interferometer with a Porous-Film Waveguide," vol. XYZ, no. XYZ, 2015.
- [145] Jon Juel Thomsen, *Vibrations and Stability: Advanced Theory, Analysis, and Tools*. Germany: Springer Science & Business Media, 2003.
- [146] K. Kim and T. E. Murphy, "Porous silicon integrated Mach-Zehnder interferometer waveguide for biological and chemical sensing," *OPTICS EXPRESS* , vol. 21, p. 19488, 2013.
- [147] James S. Wilkinson, Jacob Piehler, Uwe Hollenbach, Jan Ingenhoff, and Norbert Fabricius B. J. Luff, "Integrated Optical Mach–Zehnder Biosensor," *JOURNAL OF LIGHTWAVE TECHNOLOGY*, vol. 16, 1998.
- [148] B. J. Smith, D. Kundys, N. Thomas-Peter, P. G. R. Smith, and I. A. Walmsley, *Optics Express* , vol. 17, pp. 13516-13525 , 2009.

- [149] Susana O. Silva, Carlos Gouveia , Paula Tafulo, Luis Coelho, Paulo Caldas, Diana Viegas, Gaspar Rego, José M. Baptista, José L. Santos and Orlando Frazão Pedro A. S. Jorge 1, "Fiber Optic-Based Refractive Index Sensing at INESC Porto," *Sensors*, vol. 12, pp. 8371-8389, 2012.
- [150] Dell'Olio F and Passaro V M, "Optical sensing by optimized silicon slot waveguides," *Opt. Express*, vol. 15, pp. 4977-93, 2007.
- [151] T. Gssibl and H. Giessen S. Kedenburgm M. Vieweg, "Linear refractive index and absorption measurement of nonlinear optical liquids in the visible and near infra-red spectral region," *Opt. Mater. Express* , vol. 2, pp. 1588-1611 , 2012.
- [152] F.-G. Tseng C.-J. Lin, "A micro Fabry–Perot sensor for nano-lateral displacement sensing with enhanced sensitivity and pressure resistance," *Sensor. Actuator. A-phys*, vol. 113 , pp. 12-19 , 2004.
- [153] Gelest product information, "SILICONE FLUIDS Property Profile Guide, Gelest Incorporated, Tullytown," pp. 8-8, 1998.
- [154] Joint Committee for Guides in Metrology, "Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement," JCGM 100:2008 , 2008.
- [155] J. R. Taylor, *An introduction to error analysis. The study of uncertainties in physical measurements*, II ed.: University Science Books, 1997.
- [156] Rice, John A., *Mathematical Statistics and Data Analysis.*: Duxbury Press , 1995.
- [157] P. A. S. Jorge, S. O Silva, C. Gouveia, P. Tafulo, L. Coelho, P. Caladas, D. Viegas, G- Rego, J. M. Baptista, J. L. Santos and O.Frazo, *Sensorss*, vol. 12, pp. 8371-89, 2012.
- [158] C. M. Caves , "Quantum-mechanical noise in an interferometer," *Phys. Rev. D*, vol. 23, p. 1693, 1981.
- [159] Pezze L and Smerzi A, "Mach-Zehnder Interferometry at the Heisenberg Limit with Coherent and Squeezed-Vacuum Light," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 073601, 2008.

RADOVI

1. Theoretical Analysis of Mach-Zehnder Interferometer with a Porous-Film Waveguide

N. Raicevic, A. Maluckov and J. Petrovic

Prihvaćen za objavljivanje u časopisu: Journal of Optics

2. Multimode sensor of fluids based on a porous thin film

N. Raicevic, A. Maluckov and J. Petrovic

Optofluidics, Microfluidics and Nanofluidics Journal 1, 4955(2014)

doi: [10.2478/optof-2014-0006](https://doi.org/10.2478/optof-2014-0006)

3. Evanescent-wave optical gas sensor with a porous thin-film coating

N. Raicevic, A. Maluckov and J. Petrovic,

Physica Scripta, T162, 014037 (2014)

doi:[10.1088/0031-8949/2014/T162/014037](https://doi.org/10.1088/0031-8949/2014/T162/014037)

4. Density dependence of refractive index of nanoparticle-derived titania films on glass,

A. Matthias, **N. Raicevic**, R. D. Tchana, D. Kip and J. Deubener

Thin Solid Films 558, 86–92(2014)

doi: [10.1016/j.tsf.2014.02.078](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.078)

5. Characterization of Optical Sensors Using Fisher Information

J. Petrovic, **N. Raicevic**, M. Petrovic and A. Maluckov

8. radionica Fotonike, Kopaonik, Srbija (2015)

6. Optimization of an Integrated Mach-Zehnder interferometer using the Fisher Information,

Raicevic, N., Maluckov, A., Petrovic, J.,

XXIII International Workshop on Optical Waveguide Theory and Numerical Modelling OWTNM, London, UK, 2015

7. Development of optical fibre-grating sensors for medical applications and evanescent field sensors of fluid concentration,

J. Petrovic, M. Petrovic, **N. Raicevic** and Lj. Hadzievski,

COST Action MP 1205 Advances in Optofluidics, General Meeting, Dublin, Ireland (2014)

8. Optical sensors based on resonant absorption and surface plasmon resonance,

N. Raicevic, S. Maluckov and J. Petrovic

11th Mediterranean Workshop and Topical Meeting on Novel Optical Materials and Applications - NOMA, Cetraro, Italy (2013)

9. The use of Swenpoel-Method for characterization of sol-gel derived film,

A. Matthias, **N. Raicevic**, R. Donfeu Tchana, C. Schultz, J. Deubener and D. Kip

11th ESG conference, Maastricht, The Netherlands (2012)

10. Evanescent field fiber-optics gas sensor using high index sol-gel nanoporous layer,

N. Raičević, A. Matthias, D. Kip and J. Deubener

Photonica2011 – III International School and Conference on Photonics, Book of Abstracts, pp. 135, Belgrade, Serbia (2011)

BIOGRAFIJA

Kandidatkinja Nevena Raičević je rođena 05.01.1985. godine u Beogradu. Osnovnu i srednju školu je završila u Beogradu, nakon čega je upisala Elektrotehnički fakultet Univerziteta u Beogradu 2003. godine, gde je diplomirala 2007. godine na odseku za Fizičku elektroniku sa prosečnom ocenom 8.29 odbranom diplomskog rada sa temom "Unutarzonska rezonantna generacija viših harmonika u kvantnim jamama". Iste godine upisala je i diplomatske akademske (master) studije na Grupi za nanoelektroniku, optoelektroniku i lasersku tehniku, gde je završila 2009. godine sa prosečnom ocenom 9.71. odbranom master rada sa temom "Uticaj naprezanja na spin-orbitnu interakciju u poluprovodničkim nanostrukturama". Od 2009. godine ja zaposlena kao istraživač pripravnik u Institutu za nuklearne nauke "Vinča", u laboratoriji za atomsku fiziku, pri čemu je 2010. godine unapređena u zvanje istraživač saradnik.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Невена Раичевић
број уписа 5056/08

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Оптички сензори концентрације флуида
на бази еванесцентног поља

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 02.04.2015

Невена Раичевић

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора НЕВЕНА РАИЧЕВИЋ

Број уписа 5056/08

Студијски програм НАНОЕЛЕКТРОНИКА И ФОТОНИКА

Наслов рада Оптички сензори концентрације флуида на бази ЕВАНЕСЦЕНТНОГ ПОЈА

Ментор ЈЕЛЕНА РАДОЈАНОВИЋ

Потписани НЕВЕНА РАИЧЕВИЋ

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 02.04.2015

Nevena Raicevic

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Оптички сензори концентрације флуида
на бази еванесцентног поља

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 02.04.2015

Јована Рајић