

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Mašīnzinību, transporta un aeronautikas fakultāte
Biomedicīnas inženierzinātņu un nanotehnoloģiju institūts

Maksims Šneiders

Doktora studiju programmas “Inženiertehnika, mehānika un mašīnbūve”

**ACETONA TVAIKU KONCENTRĀCIJAS
NOTEIKŠANAS METODE, IZMANTOJOT P-N
PĀREJAS OPTISKO STIMULĀCIJU**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskais vadītājs
profesors *Dr. habil. phys.*
JURIJS DEHTJARS

RTU Izdevniecība
Rīga 2022

Šneiders M. Acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanas metode, izmantojot p-n pārejas optisko stimulāciju. Promocijas darba kopsavilkums. – Rīga: RTU Izdevniecība, 2022. – 28 lpp.

Iespiests saskaņā ar Promocijas padomes “RTU P-16” 2022. gada 12. aprīļa lēmumu, protokols Nr. 2.

Vāka attēla autors – Maksims Šneiders

<https://doi.org/10.7250/9789934227899>
ISBN 978-9934-22-789-9 (pdf)

PATEICĪBAS

Liels paldies manam promocijas darba vadītājam profesoram Jurijam Dehtjaram par vērtīgo padomu, vadību un izsmeltošajām konsultācijām visā darba tapšanas gaitā! Bez Jūsu nākotnes redzējuma un idejām darbs netiktu īstenots.

Izsaku pateicību maniem kolēģiem no Biomedicīnas inženierzinātņu un nanotehnoloģiju institūta – par atbalstu un sniegtajām idejām, kas nenoliedzami palīdzēja pētījuma īstenošanā.

Liels paldies manam studentam Maksimam Komaram par tvaiku nodrošināšanas aparāta prototipa projektēšanu, eksperimentālo datu ieguvu un neizsmelamo entuziasmu!

Liels paldies Fjodoram Tjuļkinam, Sabīnei Teifurovai un Komara ģimenei par darba rediģēšanu un kritiskajām piezīmēm.

Īpaša pateicība SIA “INLAB” un tās vadītājam Maksimam Poļakovam par augstprecizitātes mēriekārtas sniegšanu.

Paldies promocijas padomes “RTU P-16” sekretārei Natālijai Mozgai par konsultācijām darba noformēšanas un nodošanas jautājumos!

Paldies RTU Doktorantūras daļai!

Sirsnīgs paldies maniem draugiem, sievai un ģimenei, īpaši vectēvam Arkādijam Šneideram, kas nemitīgi atbalstīja un motivēja mani visa promocijas darba tapšanas gaitā!

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2022. gada 1. jūlijā plkst. 10 Rīgas Tehniskās universitātes Mašīnzinību, transporta un aeronautikas fakultātē, Ķīpsalas ielā 6B, 417. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors *Dr. habil. phys.* Jānis Spīgulis,
Latvijas Universitāte, Latvija

Vadošais pētnieks *Dr. phys.* Dmitrijs Bočarovs,
Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts, Latvija

Profesore *Dr.* Arzum Erdem
Ege University, Turcija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Maksims Šneiders,

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, septiņas nodaļas, secinājumi, rekomendācijas, literatūras saraksts, 40 attēlu, septiņas tabulas, viens pielikums, kopā 60 lappušu, ieskaitot pielikumu. Literatūras sarakstā ir 82 nosaukumi.

DARBĀ LIETOTIE SAĪSINĀJUMI UN APZĪMĒJUMI

Saisinājums	Skaidrojums
β	strāvas pastiprinājuma koeficients
r	relatīvais gaisa mitrums
t	apkārtējā gaisa temperatūra
v	ticamā varbūtība
ΔI	strāvas stipruma pieaugums
$\Delta \tau$	strāvas stipruma pieauguma laika intervāls
K	tvaiku koncentrācija
U	elektriskās ķēdes strāvas spriegums
Φ	optiskā starojuma intensitāte
АТН	noteiktas acetona tvaiku koncentrācijas iepludināšanas ierīce
GOS	gaistošs organisks savienojums
HgXe	dzīvsudraba-ksenona (lampa)
LED	gaismas diode
MOP	metālu oksīdu pusvadītājs
ppm	daļas no miljona (1 ppm = 0,0001 %)
UV	ultravioletais (starojums)

SATURS

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS.....	7
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	12
1.1. Gāzu un tvaiku noteikšanas metodes	12
2. P-N PĀREJAS OPTISKĀS STIMULĀCIJAS IZMANTOŠANAS FIZIKĀLIE PRIEKŠNOSACĪJUMI.....	12
3. METODOLOĢIJA UN INSTRUMENTI.....	13
3.1. Tvaiku nodrošināšanas aparāts.....	14
3.2. Pētījuma metodoloģija.....	16
3.2.1. Sensora strāvas stipruma reģistrēšana un apstrāde	16
3.2.2. Sensora pieslēgšana	18
4. SENSORA DARBĪBAS REŽĪMU UN PARAMETRU NOTEIKŠANA.....	18
4.1. Optiskā stimulācija.....	18
4.1.1. Gaismas intensitāte	18
4.1.2. Spektrālā josla.....	18
4.2. Elektriskās ķēdes spriegums.....	19
4.3. Virsmas optiskā degazācija	19
4.4. Strāvas pastiprinājuma koeficients.....	19
5. ACETONA TVAIKU KONCENTRĀCIJAS SLIEKŠŅA NOTEIKŠANA	20
5.1. Bez degazācijas un ar mazu strāvas pastiprinājuma koeficientu.....	20
5.2. Ar degazāciju un lielu strāvas pastiprinājuma koeficientu.....	21
6. ACETONA TVAIKU KONCENTRĀCIJAS NOTEIKŠANAS METODE, IZMANTOJOT SENSORU UZ P-N PĀREJAS OPTISKĀS STIMULĀCIJAS	22
6.1. Metodes salīdzinājums ar pasaulē pieejamiem analogiem.....	22
6.2. Acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanas metodes izmantošanas procedūra.....	22
7. REKOMENDĀCIJAS. METODES IZMANTOŠANAS IESPĒJAS.....	24
SECINĀJUMI.....	25
IZMANTOTĀS LITERATŪRAS SARAKSTS	27

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

Acetons ir viens no ketoniem, un tas tiek metabolizēts aknās, savukārt acetona tvaiki ir gaistošs organiskais savienojums (GOS), kas ir noteikts kā biomarkieris. Pamatojoties uz vairākiem pētījumiem, acetona koncentrācija organismā ārpus noteiktās robežas var liecināt par kādu vielmaiņas slimību [1–4].

Acetona tvaiki rodas dažādās koncentrācijās, ražojot un glabājot patēriņa preces, komercpreces, būvmateriālus utt. Palielinātā acetona tvaiku koncentrācija var negatīvi ietekmēt darba apstākļus un apkārtējo vidi, tāpēc acetona tvaiku koncentrācijas noteikšana ir pieprasīta [5–7].

Moderno sensoru klāstā vislabāk piemērotas GOS koncentrācijas noteikšanai ir pusvadītāju struktūras. Šie sensori ir mazgabarīta ierīces, kas piemērotas zemas tvaiku koncentrācijas noteikšanai [8–10], tomēr šāda tipa sensoriem ir trūkums – to darbībai ir nepieciešams uzturēt sensora jutīgo daļu (sensora daļa, kurai mainās elektriskās īpašības mērķa gāzu/tvaiku klātbūtnē) augstā temperatūrā. Lai to novērstu, pēdējos gados pusvadītāju sensorus stimulē ar UV apstarojumu, kas maina pusvadītāja, uz kura ir absorbētas gāzu/tvaiku molekulas, lādiņnesēju koncentrāciju un rezultātā sensora izejas strāvas stiprumu. Šis strāvas stiprums ir atkarīgs no absorbēto gāzu/tvaiku molekulu daudzuma. Ar šādiem sensoriem acetona tvaiku koncentrāciju var izmērīt bez sensora jutīgās daļas uzkaršēšanas, taču šai metodei ir samērā augsts noteikšanas sliekšnis, kas apgrūtina GOS noteikšanu pacienta izelpā, piemēram, kuņģa-zarnu trakta slimību, diabēta vai citu patoloģiju gadījumos.

Sensora jutīgumu var paaugstināt, izmantojot eksponenciālo sakarību starp absorbēto molekulu daudzumu un fotoģenerēto strāvu caur pusvadītāja ierīces p-n pāreju.

Šis promocijas darbs veltīts zemas acetona tvaiku koncentrācijas (mazāk par 100 ppm) noteikšanas metodes izstrādei un atbilstoša sensora izveidei, izmantojot p-n pārejas optisko stimulāciju bez sensora jutīgās daļas uzkaršēšanas.

Promocijas darba rezultātā realizēta acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanas metode, izmantojot jauno sensoru uz p-n pārejas optiskās stimulācijas, kas ļauj noteikt acetona tvaiku koncentrāciju diapazonā no 16,3 ppm līdz 13 060 ppm (attiecinot uz 1 mm² lielu jutīgo daļu no 0,636 ppm līdz 509 ppm) gaisā.

Promocijas darba mērķis

Izstrādāt acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanas metodi, izmantojot jaunu sensoru uz p-n pārejas optiskās stimulācijas.

Promocijas darba uzdevumi

1. Metodes, kas nodrošina izejas fotoģenerētās strāvas izmaiņas atkarībā no acetona tvaiku koncentrācijas gaisā, pamatojums.
2. Sensora izstrāde uz pamatotās metodes bāzes.

3. Pētījuma metodoloģijas izstrāde un tvaiku nodrošināšanas aparāta izveidošana sensora strāvas stipruma reģistrācijai laikā atkarībā no acetona tvaiku koncentrācijas gaisā.
4. Sensora strāvas stipruma pieauguma un strāvas stipruma pieauguma laika intervāla darbības režīmu izpēte un ar to saistīto parametru noteikšana:
 - optiskās stimulācijas režīms;
 - elektriskās ķēdes spriegums;
 - virsmas optiskā degazācija;
 - strāvas pastiprinājuma koeficients.
5. Sensora strāvas stipruma pieauguma un strāvas stipruma pieauguma laika intervāla atkarībā no acetona tvaiku koncentrācijas gaisā noteikšana.
6. Metodes realizācija acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanai gaisā, izmantojot jauno sensoru uz p-n pārejas optiskās stimulācijas. Metodes izmantošanas procedūra.
7. Metodes izmantošanas iespējas: sistēmas izmēru samazināšanas, sistēmas darbaspēja ārpus standartapstākļiem, selektīva sensora koncepts.

Aizstāvamās tēzes

1. Acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanai gaisā tiek izveidota metode ar jaunu sensoru, kurā p-n pāreja, kas ir bipolārs germānija sakausējums, tiek optiski stimulēta (HgXe lampas starojums, gaismas plūsma $\Phi = 4,65 \text{ mW/cm}^2$).
2. Sensors darbojas acetona tvaiku koncentrācijas diapazonā no 16,3 ppm līdz 13 060 ppm.
3. Uz p-n pārejas bāzes optiski stimulēta sensora emitera strāvas stiprums ir eksponenciāli atkarīgs no acetona tvaiku koncentrācijas gaisā.
4. Sensora acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanās sliekšnis ir 0,636 ppm (attiecinot uz jutīgās daļas laukumu 1 mm^2), izmantojot šādus darbības režīma parametrus: HgXe lampa, $\Phi = 4,65 \text{ mW/cm}^2$; $\Phi_{\text{degazācija}} = 77,5 \text{ mW/cm}^2$; $U = 12 \text{ V}$; $\beta = 152$, saslēgšanas ķēde – emitera atkārtotājs ar kopīgu bāzi, apkārtējās vides nosacījumi: $t = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $r = 45 \pm 5 \%$.
5. Jaunā metode acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanai, izmantojot sensoru uz p-n pārejas optiskās stimulācijas bāzes, ļauj noteikt acetona tvaiku minimālo koncentrāciju gaisā 0,636 ppm (attiecinot uz jutīgās daļas laukumu 1 mm^2) ar nenoteiktību 2,0 % (ticamā varbūtība 95 %).

Promocijas darba zinātniskā novitāte

1. Realizēta metode acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanai gaisā, kas, izmantojot sensoru uz p-n pārejas optiskās stimulācijas, nodrošina acetona koncentrācijas mērījumus diapazonā no 16,3 ppm līdz 13 060 ppm ar nenoteiktību 2,0 % (ticamā varbūtība 95 %, $t = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $r = 45 \pm 5 \%$), mērot strāvas stipruma pieaugumu.
2. Pierādīts, ka, veicot strāvas stipruma pieauguma laika intervāla mērījumus sensoram uz p-n pārejas optiskās stimulācijas, ir iespējams veikt acetona koncentrācijas mērījumus diapazonā

no 16,3 ppm līdz 13 060 ppm ar nenoteiktību 11 s (ticamā varbūtība 95 %, $t = 20 \pm 1$ °C, $r = 45 \pm 5$ %).

3. Pierādīts, ka uz p-n pārejas bāzes optiski stimulēta sensora emitera strāvas stiprums ir eksponenciāli atkarīgs no acetona tvaiku koncentrācijas gaisā. Acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanai gaisā ir izveidots sensors uz p-n pārejas optiskās stimulācijas bāzes, ko nevajag karsēt. Sensora acetona koncentrācijas noteikšanas apakšējais sliekšnis ir 0,636 ppm, augšējais sliekšnis ir 509 ppm, attiecinot uz jutīgās daļas laukumu 1 mm². Minimāli noteicamā koncentrācija ir 79 reizes mazāka, salīdzinot ar koncentrācijas noteikšanas metodēm, kur izmanto pašreiz tirgū pieejamus optiski stimulētus sensorus.

Promocijas darba praktiskā nozīmība

Realizēta acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanas metode, izmantojot sensoru uz p-n pārejas optiskās stimulācijas bāzes, ko var izmantot acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanai gaisā ar sliekšni līdz 0,636 ppm (attiecinot uz jutīgās daļas laukumu 1 mm²). Metodi var izmantot medicīniskiem mērķiem (biomarķieru noteikšanai), darba, apkārtējās vides, kā arī pretterorisma aizsardzības mērķiem.

Promocijas darba aprobācija

Par promocijas darba rezultātiem ziņots 11 zinātniskajās konferencēs.

1. 9th International Conference On BIONICS and PROSTHETICS BIOMECHANICS and MECHANICS MECHATRONICS and ROBOTICS, 2013. gada 17.–21. jūnijs, Rīga, Latvija.
2. Rīgas Tehniskās universitātes 54. starptautiskā zinātniskā konference, 2013. gada 14.–16. oktobris, Rīga, Latvija.
3. 55. Rīgas Tehniskās universitātes studentu zinātniskā un tehniskā konference, 2014. gada 29. aprīlis, Rīga, Latvija.
4. First European Biomedical Engineering Conference for Young Investigators, 2015. gada 28.–30. maijs, Budapest, Hungary.
5. Rīgas Tehniskās universitātes 56. starptautiskā zinātniskā konference, 2015. gada 14.–16. oktobris, Rīga, Latvija.
6. XIV Mediterranean Conference on Medical and Biological Engineering and Computing, 2016. gada 31. marts–2. aprīlis, Paphos, Cyprus.
7. Rīgas Tehniskās universitātes 57. starptautiskā zinātniskā konference, 2016. gada 14.–18. oktobris, Rīga, Latvija.
8. The joint conference of the European Medical and Biological Engineering Conference (EMBEC) and the Nordic-Baltic Conference on Biomedical Engineering and Medical Physics (NBC), 2017. gada 11.–15. jūnijs, Tampere, Finland.
9. World Congress on Medical Physics & Biomedical Engineering, 2018. gada 3.–8. jūnijs, Prague, Czech Republic.

10. Rīgas Tehniskās universitātes 59. starptautiskā zinātniskā konference, 2018. gada 10.–12. oktobris, Rīga, Latvija.
11. XV Mediterranean Conference on Medical and Biological Engineering and Computing, 2019. gada 26.–28. septembris, Coimbra, Portugal.

Publikācijas

I. Zinātniskās publikācijas un promocijas darba autora ieguldījums

1. Dekhtyar, Y., Komars, M., Sneiders, M., Selutina, M. Towards Optically Induced Semiconductor Gas Sensor: Sensing of Acetone. IFMBE Proceedings, 2015, 50, 63–65. Available from: doi:10.1007/978-981-287-573-0 (**SCOPUS**).
Šneidera, M. ieguldījums: pētījuma metode, eksperimentu veikšana, publikācijas rakstīšana.
2. Dekhtyar, Y., Selutina, M., Sneiders, M., Zunda, U. Towards Optically Induced Semiconductor Human Exhalation Gas Sensor. IFMBE Proceedings, 2016, 57, 482–485. Available from: doi:10.1007/978-3-319-32703-7 (**SCOPUS**).
Šneidera, M. ieguldījums: pētījuma metode, eksperimentu veikšana, publikācijas rakstīšana.
3. Dekhtyar, Y., Komars, M., Morozovs, F., Sneiders, M. Optically Induced Semiconductor Gas Sensor: Acetone Detection Range using Continuous and Cyclic Optical Irradiation Types. IFMBE Proceedings, 2018, 65, 330–333. Available from: doi:10.1007/978-981-10-5122-7 (**SCOPUS**).
Šneidera, M. ieguldījums: pētījuma metode, eksperimentu veikšana, publikācijas rakstīšana.
4. Dekhtyar, Y., Komars, M., Sneiders, M. Semiconductor Ethanol Sensor Inducted with Visible Light. IFMBE Proceedings, 2019, 68/3, 3–6. Available from: doi:10.1007/978-981-10-9023-3 (**SCOPUS**).
Šneidera, M. ieguldījums: pētījuma metode, eksperimentu veikšana, publikācijas rakstīšana.
5. Dekhtyar, Y., Komars, M., Sneiders, M. Optical Metrology of Novel Optically Stimulated Semiconductor Gas Sensor. IFMBE Proceedings, 2020, 76, 462–468. Available from: doi:10.1007/978-3-030-31635-8 (**SCOPUS**).
Šneidera, M. ieguldījums: pētījuma metode, eksperimentu veikšana, publikācijas rakstīšana.

II. Patents

1. RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE. *Gāzes detektēšanas sensors, izmantojot diožu optisko stimulāciju*. Jurijs Dehtjars, Maksims Komars, Maksims Šneidera (izgudrotāji). Int. Cl.: G01N 21/33; G01N 21/59; H01L 21/02; H01L 23/20; H01L 23/467. Iesniegšanas datējums 2020-12-18. LV 15569 B1. Publicēšanas datējums 2021-10-20.
Šneidera, M. ieguldījums: pētījuma metode, eksperimentu veikšana, patenta rakstīšana.

III. Konferenču tēzes

1. Dehtjars, J., Šneiders, M. Towards Optically Stimulated Semiconductor for Gas Sensing. In: *The 9th Baltic-Bulgarian Conference on Bionics and Prosthetics, Biomechanics and Mechanics, Mechatronics and Robotics (ICBBM 2013): Proceedings*, Latvia, Riga, 17–18 June, 2013. Riga: ICBBM Conference Committee, 2013, pp. 219–220. ISBN 978-9934-8409-0-6.
2. Dehtjars, J., Šneiders, M. Ethanol and Isopropanol Sensing Possibility Using Optically Stimulated Semiconductor. In: *RTU 55. Studentu zinātniskā un tehniskā konference*, Latvia, Rīga, 29 April, 2014. Rīga: RTU, 2014, pp.1–3.
3. Komars, M., Šneiders, M. Optically Stimulated Semiconductor Gas Sensitivity Dependence on Its Conductivity Type. In: *RTU 55. Studentu zinātniskā un tehniskā konference*, Latvia, Rīga, 29 April, 2014. Rīga: RTU, 2014, pp. 1–3.
4. Dekhtyar, Y., Komars, M., Sneiders, M., Selutina, M. Towards Optically Induced Semiconductor Gas Sensor: Sensing of Acetone. In: *First European Biomedical Engineering Conference for Young Investigators*, Hungary, Budapest, May 28–30, 2015. p. 20.
5. Dekhtyar, Y., Komars, M., Morozovs, F., Sneiders, M. Optically Induced Semiconductor Gas Sensor: Acetone Detection Range using Continuous and Cyclic Optical Irradiation Types. In: *Abstract book at EMBEC'17 & NBC'17*, Finland, Tampere, June 11–15, 2017. p. 304.
6. Dekhtyar, Y., Komars, M., Sneiders, M. Semiconductor Ethanol Sensor Inducted with Visible Light. In: *World Congress on Medical Physics and Biomedical Engineerin: Book of Abstracts*, Czech Republic, Prague, June 3–8, 2018. Prague, 2018, p. 676.

Promocijas darbs ir autora maģistra darba “Tranzistora elektrofizikālās īpašības atkarībā no optiskā starojuma un adsorbētām dažādu vielu gāzēm” loģisks turpinājums.

Pētījuma virzienā promocijas darba autora vadībā izstrādāti divi bakalaura darbi un trīs inženierprojekti.

- Bakalaura darbi

1. Komars, Maksims. *Optiskas stimulācijas ietekme uz tranzistoru izejas strāvu gāzes vidēs*. Rīga: [RTU], 2014. 53 lpp.
2. Zunda, Uldis. *Dažādu gāzu vides ietekme uz JMM-1 sensora strāvas signāla amplitūdu un laika konstanti*. Rīga: [RTU], 2015. 59 lpp.

- Inženierprojekti

1. Komars, Maksims. *Kamera optiski stimulēto gāzes sensoru kalibrēšanai*. Rīga: [RTU], 2015. 57 lpp.
2. Puriņš, Lauris. *Sensora testēšanas kamera ar kontrolētu iekšējo vidi*. Rīga: [RTU], 2015. 78 lpp.
3. Zunda, Uldis. *Optiski stimulētu pusvadītāju sensoru matrica gāzu detektēšanai*. Rīga: [RTU], 2016. 77 lpp.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Gāzu un tvaiku noteikšanas metodes

Ir dažādas metodes plaša GOS spektra noteikšanai un analīzei. To realizācijai izmanto sensorus, kas darbojas pēc dažādiem principiem [11–14]. Modernu acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanas metožu klāstā sensori, kas balstās uz pusvadītāju struktūrām, ir vislabāk piemēroti zemas tvaiku koncentrācijas noteikšanai. Papildu priekšrocība šai metodei ir zemāks enerģijas patēriņš un sensoru mazāki izmēri (1.1. tab.).

1.1. tabula

Gāzu/tvaiku noteikšanas metožu salīdzinājums [8, 9]

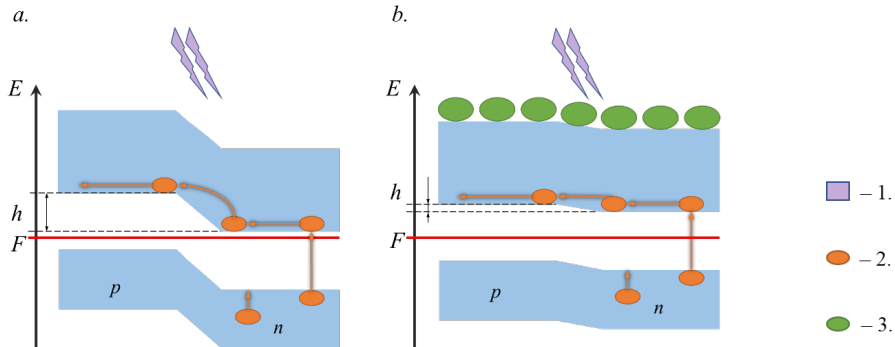
Parametrs	Gāzu/tvaiku noteikšanas metodes				
	pusvadītāja	katalītiskās sadedzināšanas	elektroķīmiska	siltuma vadoša	infrasarkan. absorbcijas
Jutība	teicami	labi	teicami	slikti	teicami
Precizitāte	labi	teicami	labi	labi	teicami
Selektivitāte	vāji	slikti	labi	slikti	teicami
Detektēšanas laiks	teicami	labi	vāji	labi	labi
Stabilitāte	teicami	labi	slikti	labi	labi
Uzturēšana	teicami	labi	slikti	labi	vāji
Izmaksas	teicami	teicami	labi	labi	vāji
Koncentrācija	daži ppm	ap 10 ppm	1–1000 ppm	1–100 %	1 ppm–100 %

Salīdzinot – tradicionāliem pusvadītāju gāzu/tvaiku sensoriem (promocijas darba 1.2., 1.3. nodaļa), jāizstrādā sensors, kas spēj noteikt zemas acetona tvaiku koncentrācijas. Viens no iespējamiem risinājumiem ir izveidot sensoru, kura strāvas stipruma vērtība mainās nelineāri atkarībā no tvaiku koncentrācijas – tvaiku koncentrācijas palielināšanās rada eksponenciālu strāvas stipruma vērtības palielināšanos. Nelineāro sakarību ir iespējams panākt, nodrošinot tuneļefektu. Pamatojoties uz literatūras apskatu, mērķa sasniegšanai tika noteikti uzdevumi (promocijas darba vispārējā raksturojuma nodaļa).

2. P-N PĀREJAS OPTISKĀS STIMULĀCIJAS IZMANTOŠANAS FIZIKĀLIE PRIEKŠNOSACĪJUMI

Polarizētas gāzu/tvaiku molekulas, nonākot kontaktā ar pusvadītāja virsmu, maina brīvo lādiņnesēju koncentrāciju pusvadītāja pieviršanas slānī (Debaī garumā). Pieņemot, ka adsorbēto molekulu lādiņš ir vienmērīgi sadalīts pa virsmu, pusvadītāja pieviršanas slānī rodas līdzvērtīgs lādiņš ar pretēju zīmi. Rezultātā pusvadītāja pieviršanas slānī notiek enerģijas zonu izliekšanās. Adsorbēto molekulu mijiedarbības dziļums pusvadītājā ir ierobežots ar Debaī garuma dziļumu.

Apstarojot pusvadītāju, notiek elektronu/caurumu pāru ģenerācija, kas nobīda Fermi līmeni pusvadītāja aizliegtās enerģijas zonas centra virzienā. Šajā gadījumā varbūtība $f(E)$ elektronam sasniegt līmeni ar enerģiju E pakļaujas Fermi–Diraka (*Fermi–Dirac*) sadalījuma funkcijai [15]. Sadales funkcijai ir divi parametri: Fermi līmenis un temperatūra.



2.1. att. Elektronu p-n pārejas potenciāla barjeras pārvarēšana: a. pie optiskās stimulēšanas; b. pie papildus adsorbētām polarizētām molekulām.

Apzīmējumi: 1. – optiskā stimulācija; 2. – brīvie lādiņnesēji;

3. – pētāmās gāzu/tvaiku molekulas; F – Fermi līmenis; h – p-n pārejas potenciāla barjeras augstums.

Polarizētas molekulas adsorbēšana izraisa p-n pārejas potenciāla barjeras augstuma izmaiņas (2.1. att.), tas maina varbūtību fotoģenerētiem elektroniem pārvarēt p-n pārejas potenciāla barjeru. Ņemot vērā iepriekš minēto, ir iespējams izveidot metodi, kas balstās uz optiski stimulētu p-n pāreju un kurai ir nelineāra (eksponenciāla) strāvas stipruma atkarība no adsorbēto molekulu skaita.

3. METODOLOĢIJA UN INSTRUMENTI

Saskaņā ar apskatītiem fizikāliem priekšnosacījumiem bija nepieciešams pusvadītājs ar p-n pāreju, kurai optiskās stimulēšanas fotoni var pārvarēt aizliegto enerģijas zonu pusvadītājā. Pusvadītāja virsma nedrīkstēja būt pārklāta ar biezu aizsargslāni, kas varētu ekranēt adsorbēto molekulu un pusvadītāja mijiedarbību, piemēram, silīcija pusvadītājiem oksīdu slāņa (SiO_2) biezums var sasniegt $0,6 \mu\text{m}$, kas pārsniedz Debaī garumu [16]. Izmantotajai optiskās stimulācijas enerģijai bija jābūt dažu eV diapazonā, bet lielākai par vidējo siltuma enerģiju, lai izvairītos no iespējamā termiskā trokšņa.

Pusvadītāja ražošanas metodi, kurā nav izveidots papildu aizsargslānis, sauc par sakausēto tehnoloģiju. Lai viss atbilstu iepriekš aprakstītajām prasībām, par sensoru tika ņemts sakausēts bipolārais tranzistors (turpmāk tekstā – sensors) [17], kam uzbūves struktūrā iekļautas pretēji

slēgtas p-n pārejas. Tranzistora izmantošana deva iespēju pastiprināt strāvas stiprumu, neizstrādājot un nekonstruējot papildu pastiprināšanas ķēdi.

Par sensora darbības noteikšanas parametriem tika pieņemti: strāvas stipruma pieaugums (turpmāk tekstā – ΔI) un strāvas stipruma pieauguma laika intervāls (turpmāk tekstā – Δt). Pirmais parametrs raksturo adsorbēto molekulu blīvumu, otrais – šīs adsorbcijas ātrumu.

Pētījumi tika veikti standartapstākļos ($t = 20 \pm 1$ °C, $r = 45 \pm 5$ %), uzturētos BIN institūta laboratorijas telpās.

3.1. Tvaiku nodrošināšanas aparāts

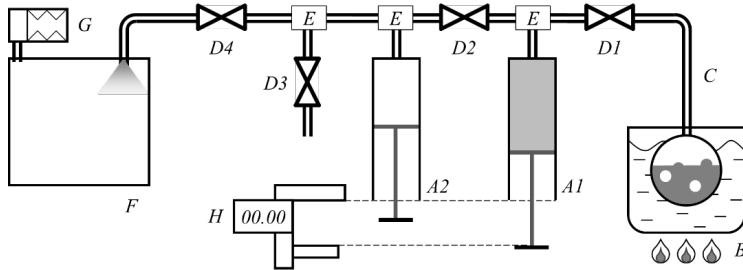
Lai sasniegtu promocijas darba mērķi, tika izveidots tvaiku nodrošināšanas aparāts (3.2. nodaļa).

Lai nodrošinātu sensora emitera strāvas stipruma (turpmāk tekstā – strāvas stiprums) reģistrāciju, tika izveidota elektriskā ķēde. Ķēde izveidota kā emitera atkārtotājs ar kopīgu bāzi. Lai ievērotu tranzistora ražotāja prasības, tika pievienots strāvas ierobežotājrezistors R4. Eksperimentāli tika noteikts, ka reģistrētās strāvas stipruma vērtības dreifs ir zemāks, ja kolektora pāreja tiek novietota emitera vietā, un otrādi. Šai ķēdei piemīt liels strāvas stipruma pastiprinājums un augsta temperatūras stabilitāte [18].

ATII (3.1. att.) tika veidots no diviem cilindriem ar brīvi pārvietojamiem virzuļiem. Digitālais bīdmērs tika izmantots virzuļa pārvietošanas noteikšanai, tālāk tas tika pārveidots par iepludināto tvaiku tilpumu (koeficients tika pārbaudīts izmantojot nosvērto ūdens destilāta masu). Acetona iztvaicēšanas sistēma tika veidota no iztvaicēšanas kolbas, kas tika ievietota ūdens vannā. Izmantojot silikona caurules, slēgvārstus un t-veida pārejas, ATII tika samontēta vienā kontūrā un pievienota testa kamerai.

Gadījumā, kad pētījumu bija nepieciešams veikt piesātināta acetona tvaiku vidē, kameras pamatnē tika ieliets (padeves ilgums $t = 5$ s) ķīmiski tīrs acetons ar tilpumu $V = 6,0$ ml (*EMSURE Acetone for analysis*). Acetona izgarošana kameras telpā nodrošināja piesātināta acetona tvaiku vidi. Šajā gadījumā darbs ar ATII nebija nepieciešams.

Noteiktās acetona tvaiku koncentrācijas iegūšana, kas ir zemāka par piesātinātu acetona tvaiku koncentrāciju, tika balstīta uz tvaiku maisījuma atšķaidīšanas metodi starp diviem cilindriem līdz vēlamās vērtības sasniegšanai [19].



3.1. att. ATII funkcionālā shēma.

Apzīmējumi: A1 – primārais cilindrs; A2 – sekundārais cilindrs; B – iztvaicēšanas kolba sildītājvannā ar ūdeni; C – caurule; D1, D2 – noslēdzošais krāns; D3 – aizspiednis; E – t-veida savienotājs; F – testa kamera; G – spiediena izlīdzināšanas mainīgais tilpums; H – digitālais bīdmērs.

Pirmkārt, tika sagatavoti acetona piesātināti tvaiki A1 cilindrā. Šim nolūkam iztvaicēšanas kolba, piepildīta ar ķīmiski tīru acetonu $V = 2,3$ ml, tika iegremdēta sildītājvannā ar ūdeni, kura temperatūra pārsniedza acetona viršanas temperatūru ($t_{\text{var}} = 56,5$ °C). Acetons, izgarojot iztvaicēšanas kolbā, sajaucās ar iepriekš sagatavoto gaisa porciju A1 cilindrā, radot ar acetonu piesātinātus tvaikus, tā koncentrācija tika noteikta, izmantojot 3.1. vienādojumu [20, 21].

$$K_0 = \frac{P(\text{piesat})}{P(\text{atm})} \cdot 10^6, \quad (3.1)$$

kur: K_0 – acetona piesātinātu tvaiku koncentrācija, ppm;
 $P(\text{piesat})$ – piesātināts acetona tvaiku spiediens, hPa;
 $P(\text{atm})$ – atmosfēras spiediens pētījumu laikā, hPa.

Piesātināts acetona tvaiku spiediens tika aprēķināts, izmantojot Antuāna vienādojumu (*Antoine equation*) [22]. Teorētisko rezultātu novirze no eksperimentāliem datiem, izmantojot šo vienādojumu, tika noteikta kā mazāka par 0,1 % (istabas temperatūrā) [23].

$$P(\text{piesat}) = 10^{\left(A - \frac{B}{T(\text{atm}) + C}\right)}, \quad (3.2)$$

kur: A, B, C – Antuāna vienādojuma (*Antoine equation*) konstantes;
 $T(\text{atm})$ – apkārtējās vides temperatūra, °C.

Lai turpinātu procedūru, tika nodrošināta piesātināto acetona tvaiku temperatūras samazināšana A1 cilindrā līdz apkārtējās vides temperatūrai (kontrolēts, mērot virsmas temperatūru A1 cilindrā un vizuāli novērojot acetona kondensāciju A1 cilindra iekšpusē). Turpmākie soļi tika paredzēti, lai sasniegtu vēlamu tvaiku koncentrāciju, atšķaidot tvaiku maisījumu starp A1 un A2 cilindriem (padeves tilpums ir mazāks nekā atšķaidītāja tilpums; maisījuma padeves ilgums $t = 5$ s) ar sagatavoto gaisa porciju mērķa cilindrā. Katra nākamā tvaiku koncentrācija tika noteikta, izmantojot 3.3. vienādojumu [24].

$$K(\text{jauna}) = K(\text{padeves}) \cdot \frac{V(\text{padeves})}{V(\text{gaiss}) + V(\text{padeves})}, \quad (3.3)$$

kur: $K(\text{padeves})$ – acetona tvaiku koncentrācija padeves cilindrā, ppm;
 $V(\text{padeves})$ – maisījuma tilpums padeves cilindrā, ml;
 $V(\text{gaiss})$ – iepriekš sagatavotais gaisa tilpums mērķa cilindrā, ml.

Vēlamā koncentrācija tika iegūta, mainot piegādātā maisījuma tilpumu un sagatavoto gaisa tilpumu cilindros. Koncentrācijas aprēķinos tika ņemts vērā, ka, padodot tvaika maisījumu testa kamerā, notiek tvaiku atšķaidīšanās.

Iepludinātās acetona tvaiku koncentrācijas maksimālā relatīvā kļūda, kas tika sasniegta pie minimālā iepludinātā acetona tvaiku tilpuma, izmantojot vienu atšķaidīšanas ciklu:

$$\varepsilon K(\text{jauna}) = 2,9 \, \%.$$

Aprēķinātā relatīvās kļūdas vērtība tika izmantota arī parējām iepludinātajām acetona tvaiku koncentrācijām.

3.2. Pētījuma metodoloģija

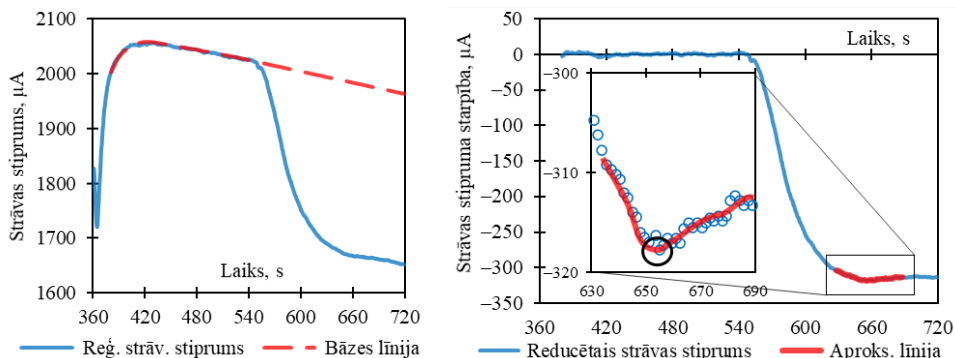
Veicot pētījuma sēriju par $\Delta\tau$, eksperimentāli tika noteikts, ka tas tiek sasniegts 180 s laikā pēc acetona iepludināšanas brīža testa kamerā [25, 26], līdz ar to katrs posms tiek izvēlēts 180 s ilgš. Pētījuma veikšanas procedūra notika piecos posmos (promocijas darba 3.3. nodaļa).

Vidējās vērtības, ticamās varbūtības, standartnovirzes izmaiņas, ΔI un $\Delta\tau$ aprēķini tika veikti, izmantojot programmu *Microsoft Excel 2016 64-bit* (versija: 16.0.11231.20122).

Veicot pētījumu, pirmie trīs mērījumi netika iekļauti rezultātos, jo ΔI un $\Delta\tau$ atradās ārpus ticamās varbūtības. Eksperimentāli tika noteikts, ka turpmākie septiņi mērījumi (4.–10.) ietilpa ticamās varbūtības robežās.

3.2.1. Sensora strāvas stipruma reģistrēšana un apstrāde

Eksperimentāli tika noteikts, ka reģistrētajam strāvas stiprumam ir nulles dreifs (3.2. att. pa kreisi). Nulles dreifa raksturs nav promocijas darba objekts, tāpēc tas netika pētīts. Pirms tika veikta sensora strāvas stipruma noteikšana, tika apstrādāti digitālā multimetra dati (strāvas stiprums).



3.2. att. Reģistrētās strāvas stiprums ar noteiktu bāzes līniju (pa kreisi);
reducētais strāvas stiprums ar pārliekuma punktu (pa labi).

Digitālā multimetra dati tika apstrādāti programmā *OriginLab OriginPro 2018 (64-bit) SRI* (versija: b9.5.1.195). Ņemot vērā datus, tika izveidots grafiks, programmā tika izvēlēta bāzes līnijas atņemšanas funkcija (*Peak Analyzer, Goal: Subtract Baseline*). Bāzes līnijas (*BSpline*) manuālai noteikšanai tika izvēlēti vismaz septiņi punkti (*Baseline Mode: User Defined*) optiskās simulācijas periodā no 380 s līdz 535 s. Laika periods no 360 s līdz 380 s netika ņemts vērā nekontrolējamo pārejas procesu dēļ. Reducētais strāvas stiprums (3.2. att. pa labi) ir reģistrētās strāvas stipruma un bāzes līnijas starpība.

Reducētā strāvas stipruma vērtības trokšņu izlīdzināšana (3.2. att. pa labi) tika veikta ar 9. kārtas polinomiālo aproksimāciju, kas konstruēta laika posmā ± 20 s no pārliekuma punkta.

ΔI ir vienāds ar strāvas stipruma vērtību pārliekuma punktā (3.2. att. pa labi), sasniegtu pēc acetona tvaiku iepludināšanas attiecībā pret reģistrēto strāvas stipruma vērtību references vidē pirms acetona tvaiku iepludināšanas brīža testa kamerā [19].

$$\Delta I = \frac{I(ac)}{I_0} \cdot 100 \%, \quad (3.4)$$

kur: I_0 – strāvas stipruma vērtība pirms acetona tvaiku iepludināšanas, μA ;
 $I(ac)$ – reducēta strāvas stipruma vērtība pārliekuma punktā, sasniegta pēc acetona iepludināšanas, μA .

Papildus tika izpētīts $\Delta\tau$ pēc acetona iepludināšanas brīža testa kamerā.

$$\Delta\tau = \tau(\text{piesat}) - \tau(\text{ieplud}), \quad (3.5)$$

kur: $\tau(\text{ieplud})$ – acetona tvaiku iepludināšanas sākums testa kamerā, s;
 $\tau(\text{piesat})$ – pārliekuma punkta sasniegšanas brīdis reducēta strāvas stipruma posmā, s.

3.2.2. Sensora pieslēgšana

Tika pētīts, kāds sensora saslēguma tips ir efektīvs izvēlētajai elektriskajai ķēdei. Rezultāti demonstrēja, ka, palielinoties koncentrācijai, palielinās strāvas stipruma pieaugums ΔI . Acetona tvaiku koncentrācijas diapazons: no 1700 ppm līdz 7100 ppm. Strāvas stipruma pieaugums ΔI , iedarbinot divas p-n pārejas, bija lielāka nekā tad, ja tika iedarbināta viena p-n pāreja.

4. SENSORA DARBĪBAS REŽĪMU UN PARAMETRU NOTEIKŠANA

4.1. Optiskā stimulācija

4.1.1. Gaismas intensitāte

Pētījumiem tika izvēlēta nepārtraukta optiskā stimulācija [26, 27, 29].

Rezultātos tika identificēti divi izteikti ekstrēmi pie optiskā starojuma intensitātes vērtībām $\Phi_1 = 3,10 \text{ mW/cm}^2$ un $\Phi_2 = 15,5 \text{ mW/cm}^2$. ΔI mainās, samazinoties acetona tvaiku koncentrācijai, kā arī pie lielām optiskā starojuma intensitātes vērtībām.

Maksimālais $\Delta\tau$ tika noteikts, kad pētāmās starojuma intensitātes minimums bija vienāds ar $\Phi = 1,55 \text{ mW/cm}^2$. $\Delta\tau$ samazinās, samazinoties acetona tvaiku koncentrācijai un palielinoties optiskās stimulācijas intensitātei.

Maksimālais ΔI tika novērots pie mazākās optiskā starojuma intensitātes $\Phi = 1,55 \text{ mW/cm}^2$, tomēr pie šīs intensitātes nebija iespējams noteikt $\Delta\tau$. Lai veiktu $\Delta\tau$ izpēti, turpmākajos pētījumos tika izvēlēta starojuma intensitātes vērtība $\Phi = 4,65 \text{ mW/cm}^2$.

4.1.2. Spektrālā josla

Analizējot rezultātus, tika konstatēts vienāds ΔI gan pie UV starojuma joslas, gan pie HgXe lampas pilnā (nefiltrētā) starojuma spektra. Starojuma ietekmē ΔI bija vienāda HgXe lampas gan infrasarkanā, gan redzamās gaismas spektra joslā, taču atšķīrās, izmantojot HgXe lampas UV spektra joslu – rezultāts bija 11 reizes mazāks.

ΔI starpība starp optiskās stimulācijas starojuma pilno spektru un UV starojuma joslu nebija nozīmīga, tāpēc turpmākie pētījumi tika veikti, izmantojot optisku stimulēšanu bez gaismas filtra.

4.2. Elektriskās ķēdes spriegums

Šo pētījumu mērķis bija atrast optimālo spriegumu, kas tika padots elektriskajai ķēdei (līdzīgi [28]). Mērķa izpildei tika veikti pieci atsevišķi pētījumi ar ķēdes spriegumiem $U = 3; 6; 9; 12; 15$ V, izmantojot līdzstrāvas avotu *IPS-1 (IITC-1)*.

Maksimālais ΔI tika atrasts pie sprieguma $U = 15$ V. Samazinot ķēdes spriegumu, ΔI samazinājās līdz $U = 6$ V un sāka palielināties pie mazāka sprieguma. Ķēdes spriegumam samazinoties, arī $\Delta\tau$ samazinājās.

Ņemot vērā to, ka $U = 15$ V ir maksimāli atļautais ekspluatācijas barošanas spriegums un tiek novērots ΔI tuvināšanās piesātinājumam, turpmākajiem pētījumiem ķēdes spriegums tika pieņemts $U = 12$ V.

4.3. Virsmas optiskā degazācija

Pētījuma veikšanas procedūra (3.2. nodaļa) tika mainīta, pievienojot papildu posmu – virsmas optisko degazāciju (turpmāk tekstā – degazācija). Degazācija norisinājās pēc sprieguma padeves ieslēgšanas, bet pirms optiskās stimulēšanas iesākšanas. Degazācijas posms tika veikts 60 s pie optiskās stimulācijas intensitātes $\Phi_{\text{degazācija}} = 77,5$ mW/cm². Par optiskās degazācijas avotu tika izmantota HgXe lampa. Tālākās 20 s lampa tika izslēgta. Sekojošs optiskās stimulācijas posms tika samazināts līdz 100 s.

Veicot degazācijas posmu, vidējais ΔI palielinās 2,6 reizes. Vidējais $\Delta\tau$ neuzrādīja statistiski nozīmīgu novirzi ($p = 0,34$).

4.4. Strāvas pastiprinājuma koeficients

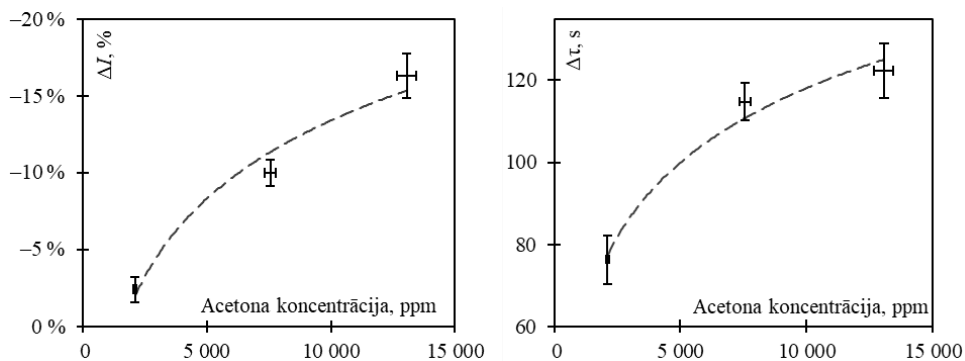
Veicot sensoru atlasī, tika ievērota strāvas pastiprinājuma koeficienta izkliede. Analizējot strāvas pastiprinājuma koeficienta izmaiņu ietekmi uz rezultātiem, tika paņemti divi vienāda zīmola tranzistori ar mazāko un lielāko atrasto strāvas pastiprinājuma koeficientu.

Izmantojot sensoru ar lielāko koeficientu ($\beta = 316$ pret $\beta = 33$), vidējais ΔI palielinājās 3,4 reizes. Vidējais $\Delta\tau$ šajā gadījumā samazinājās 3,0 reizes.

5. ACETONA TVAIKU KONCENTRĀCIJAS SLIEKŠŅA NOTEIKŠANA

5.1. Bez degazācijas un ar mazu strāvas pastiprinājuma koeficientu

5.1. attēlā redzama dažādas acetona tvaiku koncentrācijas ietekme uz ΔI un $\Delta \tau$, izmantojot šādus sensora darbības parametrus: $U = 12 \text{ V}$, $\Phi = 4,65 \text{ mW/cm}^2$. ΔI un $\Delta \tau$ atkarībā no acetona tvaiku koncentrācijas mainījās saskaņā ar eksponenciālu sakarību.



5.1. att. Acetona tvaiku koncentrācijas noteikšana, izmantojot sensoru.

Pētījumu nosacījumi: $v = 95 \%$, $\beta = 33$.

Minimālais $\Delta I = -2,4 \%$ tika sasniegts pie acetona tvaiku koncentrācijas $K = 2110 \text{ ppm}$. Pārēķinot minimālo koncentrācijas vērtību, ja sensora jutīgās daļas laukums ir 1 mm^2 , pēc 5.1. formulas tika noteikts:

$$K_{1\text{mm}^2} = \frac{S_{\text{jut}}}{1 \text{ mm}^2} \cdot K = \frac{0,0390}{1} \cdot 2110 = 82,3 \text{ ppm}, \quad (5.1)$$

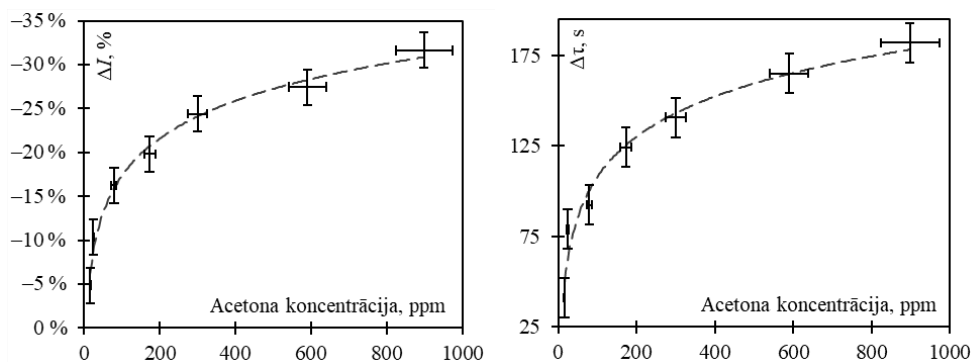
kur: S_{jut} – sensora jutīgās daļas laukums, mm^2 .

Palielinoties acetona tvaiku koncentrācijai, ΔI palielinājās eksponenciāli. Graduējot sensora ΔI , nenoteiktība nepārsniedza $1,4 \%$ (ticamā varbūtība 95%).

Palielinoties acetona tvaiku koncentrācijai, $\Delta \tau$ palielinājās eksponenciāli. Minimālais $\Delta \tau = 76 \text{ s}$ tika sasniegts pie minimālās acetona koncentrācijas vērtības. Graduējot sensora $\Delta \tau$, nenoteiktība nepārsniedza $6,7 \text{ s}$ (ticamā varbūtība 95%).

5.2. Ar degazāciju un lielu strāvas pastiprinājuma koeficientu

Vienāda zīmola tranzistoru rezultāti ar palielinātu strāvas pastiprinājuma koeficientu un iepriekš veiktu degazāciju redzami 5.2. attēlā.



5.2. att. Acetona tvaiku koncentrācijas noteikšana, izmantojot sensoru.

Pētījumu nosacījumi: $\nu = 95 \%$, $\beta = 152$.

Minimālais $\Delta I = -4,86 \%$ tika sasniegts pie acetona tvaiku koncentrācijas $K = 16,3$ ppm. Pārēķinot minimālo koncentrācijas vērtību, ja sensora jutīgās daļas laukums ir 1 mm^2 , balstoties uz 5.1. izteiksmi, tika noteikts:

$$K_{1\text{mm}^2} = 0,636 \text{ ppm.}$$

Palielinoties acetona tvaiku koncentrācijai, ΔI palielinājās eksponenciāli. Graduējot sensora ΔI , nenoteiktība nepārsniedza $2,0 \%$ (ticamā varbūtība 95%).

Palielinoties acetona tvaiku koncentrācijai, $\Delta \tau$ palielinājās eksponenciāli. Minimālais $\Delta \tau = 41,1$ s tiek sasniegts pie minimālās uzstādītās acetona koncentrācijas vērtības. Graduējot sensora $\Delta \tau$, nenoteiktība nepārsniedza 11 s (ticamā varbūtība 95%).

Līdz šim pasaulē pieejamiem uz pusvadītāja bāzes veidotiem optiski stimulētiem sensoriem (1.1. nodaļa) pārēķinātais koncentrācijas sliekšnis pie aktīvās virsmas laukuma 1 mm^2 , balstoties uz 5.1. izteiksmi, tika noteikts:

$$K_{1\text{mm}^2} \approx 50 \text{ ppm.}$$

6. ACETONA TVAIKU KONCENTRĀCIJAS NOTEIKŠANAS METODE, IZMANTOJOT SENSORU UZ P-N PĀREJAS OPTISKĀS STIMULĀCIJAS

6.1. Metodes salīdzinājums ar pasaulē pieejamiem analogiem

Ir izveidota jauna metode acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanai. Metode ir realizēta, izmantojot sensoru uz p-n pārejas optiskās stimulācijas bāzes. Metodes būtība balstās uz pusvadītāja tvaiku noteikšanas metodes pilnveidošanu ar p-n pārejas optisko stimulāciju.

Metodes fizikālie priekšnosacījumi ļauj realizēt sensoru acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanu bez pusvadītāja tvaiku noteikšanas metodes trūkuma – sensora jutīgās daļas uzkaršanās, kas ir nepieciešama metodes darbībai, līdz ar to nenotiek sensora jutīgās daļas sakušana un adsorbēto tvaiku molekulu difūzija sensora materiālā, kas ierobežo pusvadītāju tvaiku noteikšanas metodes ilgstošu vai daudzkārtēju izmantošanu. Salīdzinot ar fotostimulētiem pusvadītāju sensoriem, minimāli nosakāmās koncentrācijas sliekšnis pazeminās.

Jauno sensoru var izmantot acetona tvaiku un to koncentrācijas noteikšanai. Šādus sensorus izmanto, piemēram, atmosfēras piesārņojuma novērtēšanai, dažādu tvaiku noplūžu kontrolēšanai, kā arī medicīnas nozarē.

Acetona tvaiku minimāli nosakāmā koncentrācija ir 79 reizes mazāka (attiecinot jutīgās daļas laukumu), salīdzinot ar pašreiz tirgū pieejamiem fotostimulētiem pusvadītāju sensoriem.

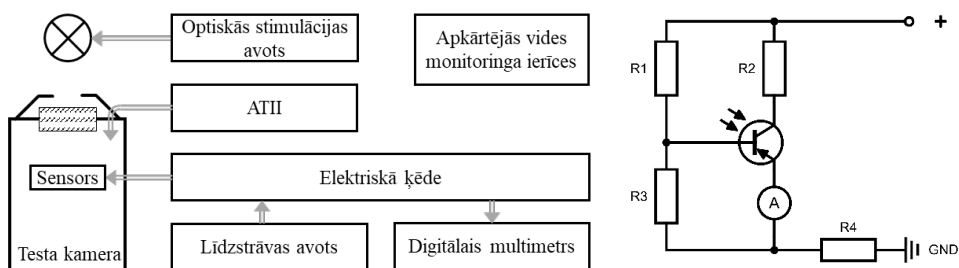
Metodi var izmantot, piemēram, atmosfēras piesārņojuma novērtēšanai, dažādu gāzu noplūdes kontrolēšanai, kā arī medicīnas nozarē, lai analizētu pacientu izelpu kuņģa-zarnu trakta slimību noteikšanai un izvērtēšanai vai organisma šūnas metabolisma izvērtēšanai u. c.

6.2. Acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanas metodes izmantošanas procedūra

Acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanas metodē tiek izmantots sensora izejas fotoģenerētās strāvas stipruma pieauguma mērījums. Jaunā metode ļauj noteikt acetona tvaiku minimālo koncentrāciju gaisā 0,636 ppm (attiecinot uz jutīgās daļas laukumu 1 mm²) ar nenoteiktību 2,0 % (ticamā varbūtība 95 %), izmantojot šādus darbības režīma parametrus: HgXe lampa, $\Phi = 4,65 \text{ mW/cm}^2$; $\Phi_{\text{degazācija}} = 77,5 \text{ mW/cm}^2$; $U = 12 \text{ V}$; $\beta = 152$, saslēgšanas ķēde – emitera atkārtotājs ar kopīgu bāzi, apkārtējās vides nosacījumi: $t = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $r = 45 \pm 5 \text{ \%}$.

Izstrādātā acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanas metode balstās uz ΔI mērīšanu, jo šis parametrs uzrāda mazāko novirzi, novērtējot acetona tvaiku koncentrāciju (5.2. nodaļa). Lai varētu novērtēt acetona tvaiku koncentrāciju, izmantojot sensoru, kas balstīts uz optiski stimulētām p-n pārejām, jāņem vērā vairāki nosacījumi.

1. Pirms sensora izmantošanas, ja sensors bija ilgstoši uzglabāts (vairāk par nedēļu), iegremdēt to vanniņā ar acetonu uz 100 s un pēc tam skalot 10 s ar acetona strūklu. Tīrīšanas procedūru jāatkārto 2–3 reizes, pēc procedūras jāpagaida divas stundas, pirms sākt turpmāko punktu izpildi.
2. Saslēgt sensora elektrisko ķēdi (6.1. att. pa labi) un sagatavot tam testa iekārtu (6.1. att. pa kreisi). Nodrošināt sensoram barošanas spriegumu $U = 12\text{ V}$, sensora virsmas optisko stimulāciju ar intensitāti $\Phi = 77,5\text{ mW/cm}^2$, izmantojot HgXe avotu. Apkārtējās vides parametriem jābūt: $t = 20 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$, $r = 45 \pm 5\%$.



6.1. att. Tvaiku nodrošināšanas aparāta funkcionālā shēma (pa kreisi) un sensora saslēgšanas elektriskā ķēde (pa labi).

Apzīmējumi: $R1 = 22\text{ k}\Omega$, $R2 = 33\text{ }\Omega$, $R3 = 100\text{ k}\Omega$, $R4 = 0,11\text{ k}\Omega$.

3. Mērījuma veikšanas procedūra.
 - 3.1. Sensora stabilizēšana. Šajā posmā elektriskās ķēdes barošanas kontakti (“+” un GND) tiek saslēgti kopā (īsslēgums). 120 s pēc izmēģinājuma sākšanas sensors tiek ievietots testa kamerā. 175 s pēc izmēģinājuma sākšanas elektropadeves kontakti tiek atvienoti.
 - 3.2. Sprieguma padeves ieslēgšana. Šajā posmā elektriskā ķēde tiek saslēgta 180. s pēc izmēģinājuma sākšanas.
 - 3.3. Virsmas optiskā degazācija (turpmāk tekstā – degazācija). Degazācijas posms tiek veikts 60 s pie optiskās stimulācijas starojuma intensitātes $\Phi_{\text{degaz.}} = 77,5\text{ mW/cm}^2$. Par optiskās degazācijas avotu tiek izmantota HgXe lampa. Tālākās 20 s lampa tiek izslēgta.
 - 3.4. Optiskās stimulācijas sākšana. Optiskā stimulācija tiek sākota 360. s pēc izmēģinājuma sākšanas.
 - 3.5. Acetona tvaiku iepludināšana. Optiskā stimulācija turpinājās. Tiek veikta noteiktās acetona tvaiku koncentrācijas iepludināšana (padeves ilgums $t = 8\text{ s}$) – notiek 540. s pēc izmēģinājuma sākšanas.
 - 3.6. Pētījumu pabeigšana. 720. s izmēģinājums tiek pārtraukts. Tiek izslēgts optiskās stimulācijas avots, atslēgta sprieguma padeve sensoram, tiek atvērta kamera.

4. Mērījumu veikšanas procedūra tiek atkārtota (3. solis) četras reizes (pirmās trīs atkārtotās reizes atrodas ārpus ticamības intervāla). Ceturtajā reizē tiek veikta strāvas stipruma reģistrācija acetona tvaiku iepludināšanas posmā.
5. Tiek veikta reģistrēto pirmdatu apstrāde programmā *OriginLab OriginPro 2018 (64-bit) SRI* (versija: b9.5.1.195), izmantojot šādu procedūru.
 - 5.1. Reģistrētās strāvas stipruma pirmdatu imports no digitāla multimetra saglabātā datu žurnāla uz programmas vidi (tiek saglabātas laika un reģistrētās strāvas stipruma vērtības).
 - 5.2. No datiem tiek izveidots grafiks. Programmā tiek izmantota bāzes līnijas atņemšanas funkcija (*Peak Analyzer, Goal: Subtract Baseline*). Bāzes līnijas (*BSpline*) manuālai noteikšanai tiek izmantoti vismaz septiņi punkti (*Baseline Mode: User Defined*).
 - 5.3. Apstrādāts reģistrētās strāvas stiprums ir reģistrētās strāvas stipruma un bāzes līnijas starpība.
 - 5.4. Apstrādātās strāvas stipruma vērtības trokšņu izlīdzināšanu jāveic ar 9. kārtas polinomiālo aproksimāciju, kas konstruēta laika posmā ± 20 s no pārliekuma punkta.
6. Tiek aprēķināta emitera strāvas stipruma izmaiņas vērtība, izmantojot šādu izteiksmi:

$$\Delta I = \frac{I(\text{ac})}{I_0} \cdot 100 \%, \quad (6.1)$$

kur: I_0 – neapstrādātā strāvas stipruma vērtība pirms acetona tvaiku iepludināšanas, μA ;
 $I(\text{ac})$ – apstrādātā strāvas stipruma vērtība pārliekuma punktā, sasniegta pēc acetona iepludināšanas, μA .

7. Izmantojot sensora tarēšanas līkni, tiek novērtēta acetona tvaiku koncentrācija, izmantojot ar 6.1. izteiksmi aprēķināto ΔI vērtību.

7. REKOMENDĀCIJAS. METODES IZMANTOŠANAS IESPĒJAS

Lai efektīvāk iesāktu jaunās metodes lietošanu praksē, ir svarīgi izvērtēt sistēmas mazos gabarītus, mainīgos ārējos apstākļus, kā arī izmantojamos gāzu/tvaiku maisījumus. Tika izvērtēti vairāki faktori.

- Sistēmas izmēru samazināšanas iespējas, aizvietojo HgXe lampu ar LED (līdzīgi [26, 29]). Šajā darbā pētāmās sensora sistēmas tilpums ir aptuveni 30 l, rekomendētās sistēmas tilpums – aptuveni 1,5 l.

Maksimālā ΔI tika noteikta pie $\lambda = 367,5$ nm, turklāt ΔI samazinājās, palielinoties optiskās stimulēšanas starojuma viļņa garumam. Palielinoties optiskās stimulēšanas starojuma krītošo fotonu skaitam (intensitātei), samazinājās arī ΔI .

Tika novērota $\Delta\tau$ samazināšanās, palielinoties optiskās stimulēšanas starojuma viļņa garumam. Optiskās stimulēšanas starojuma krītošo fotonu skaita ietekme uz $\Delta\tau$ nav skaidra.

LED starojuma ietekmes izpēte tika veikta piesātinātā acetona tvaiku vidē, jo mazākas tvaiku koncentrācijas gadījumā (piemēram, 13 000 ppm) ΔI nebija iespējams izpētīt palielinātās reģistrētās strāvas stipruma trokšņa dēļ. Pie optiskās stimulācijas ar $\lambda = 367,5$ nm ΔI bija mazāka nekā tad, ja tika izmantota HgXe lampa ar UV starojuma spektra joslu, tātad efektīvais optiskās stimulēšanas starojuma viļņa garums bija mazāks par $\lambda = 367,5$ nm.

- Sistēmas darbība dažādos apkārtējās vides apstākļos, jo sensoru izmantošana var tik īstenota ārpus apstākļiem, kuros tika veikti šī darba pētījumi.

Apkārtējās vides parametru (relatīvā mitruma un apkārtējās vides temperatūras) ietekmes izpēte ir svarīga, jo to izmaiņa ietekmē pusvadītāja sensora darbību [30–31]. Gaisa relatīvais mitrums ir proporcionāls ūdens molekulu daudzumam, kas adsorbēties uz sensora virsmas. Apkārtējās temperatūras izmaiņas ietekmē procesus, kas notiek pusvadītāja materiālā, līdz ar to šie faktori var ietekmēt acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanas rezultātus.

Līdz ar temperatūras paaugstināšanos ΔI palielinājās, savukārt $\Delta \tau$ samazinājās. Palielinoties relatīvajam mitrumam, ΔI , $\Delta \tau$ arī palielinās.

- Selektīva sensora koncepts, lai varētu īstenot metodi gāzu/tvaiku maisījumos. Galvenais pusvadītāju gāzu/tvaiku koncentrācijas noteikšanas metodes trūkums ir selektivitātes trūkums (1.1. tab.) – grūtības izmantot sensoru jauktā gāzu/tvaiku vidē.

Izpētot jauno acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanas metodi, tika izdarīti secinājumi par metodes jutības atkarību no tās galvenajiem darbības režīma parametriem (6.2. nodaļa): optiskās stimulācijas, elektriskās ķēdes strāvas sprieguma, virsmas optiskās degazācijas, strāvas stipruma pastiprinājuma koeficienta. Tika novērota korelācija starp ΔI un lietotā tvaika dipolmomentu, kas ļauj secināt, ka optiski inducēta pusvadītāja elektrofizikālās īpašības ir atkarīgas no gāzes dipolmomenta.

Selektīva sensora konceptam tika piedāvāts risinājums izmantot sensora elementu kopu (matricu), kas nodrošinās konkrētu gāzu adsorbēciju.

SECINĀJUMI

1. Izstrādāta acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanas metode, izmantojot jauno sensoru uz p-n pārejas optiskās stimulācijas.
2. Metode, kas nodrošina izejas fotoģenerētās strāvas izmaiņas atkarībā no acetona tvaiku koncentrācijas gaisā, ir pamatota.
3. Sensors ir izveidots uz pamatotas metodes.
4. Izstrādāta pētījuma veikšanas procedūra, izveidots tvaiku nodrošināšanas aparāts sensora strāvas stipruma reģistrācijai atkarībā no acetona tvaiku koncentrācijas gaisā.
5. Veikti pētījumi par sensora strāvas stipruma pieaugumu un strāvas stipruma pieauguma laika intervāla darbības režīmu un šādu parametru noteikšanu:
 - optiskās stimulācijas režīms;

- elektriskās ķēdes spriegums;
 - virsmas optiskā degazācija;
 - strāvas pastiprinājuma koeficients.
6. Veikti pētījumi par sensora strāvas stipruma pieaugumu un strāvas stipruma pieauguma laika intervāla atkarību no acetona tvaiku koncentrācijas gaisā.
 7. Sasniegta metode acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanai gaisā, izmantojot jauno sensoru uz p-n pārejas optiskās stimulācijas. Piedāvāta metodes izmantošanas procedūra.
 8. Izvērtētas metodes izmantošanas iespējas, sistēmas izmēru samazināšanas iespējas, sistēmas darbība ārpus standartapstākļiem ietvaros. Piedāvāts selektīva sensora koncepts.
 9. Acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanai gaisā izveidota metode ar jaunu sensoru, kurā p-n pāreja, kas ir bipolārs germānija sakausējums, tiek optiski stimulēta (HgXe lampas starojums, gaismas plūsma $\Phi = 4,65 \text{ mW/cm}^2$).
 10. Sensors darbojas acetona tvaiku koncentrācijas diapazonā no 16,3 ppm līdz 13 060 ppm.
 11. Uz p-n pārejas bāzes optiski stimulēta sensora emitera strāvas stiprums ir eksponenciāli atkarīgs no acetona tvaiku koncentrācijas gaisā.
 12. Sensora acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanas sliekšnis ir 0,636 ppm (attiecinot uz jutīgās daļas laukumu 1 mm^2), izmantojot šādus darbības režīma parametrus: HgXe lampa, $\Phi = 4,65 \text{ mW/cm}^2$; $\Phi_{\text{degazācija}} = 77,5 \text{ mW/cm}^2$; $U = 12 \text{ V}$; $\beta = 152$, saslēgšanas ķēde – emitera atkārtotājs ar kopīgu bāzi, apkārtējās vides nosacījumi: $t = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $r = 45 \pm 5 \%$.
 13. Jauna metode acetona tvaiku koncentrācijas noteikšanai, izmantojot sensoru uz p-n pārejas optiskās stimulācijas bāzes, ļauj noteikt acetona tvaiku minimālo koncentrāciju gaisā 0,636 ppm (attiecinot uz jutīgās daļas laukumu 1 mm^2) ar nenoteiktību 2,0% (ticamā varbūtība 95%).

IZMANTOTĀS LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Thalakkotur, L. M., Prabhahari, P., Sukhanazerin, A., Biji, P. Technologies for Clinical Diagnosis Using Expired Human Breath Analysis. *Diagnostics (Basel)*, 2015, 5 (1), 27–60. Available from: doi:10.3390/diagnostics5010027.
2. de Zwart, L. L., Meerman, J. H. N., Commandeur, J. N. M., Vermeulen, N. P. E. Biomarkers of free radical damage: Applications in experimental animals and in humans. *Free Radical Biology and Medicine*, 1999, 26 (1–2), 202–226. ISSN 0891-5849. Available from: doi:10.1016/S0891-5849(98)00196-8.
3. Wang, C., Sahay, P. Breath analysis using laser spectroscopic techniques: breath biomarkers, spectral fingerprints, and detection limits. *Sensors (Basel)*, 2009, 9 (10), 8230–8262. Available from: doi:10.3390/s91008230.
4. Wang, Z., Wang, C. Is breath acetone a biomarker of diabetes? A historical review on breath acetone measurements. *Journal of Breath Research*, 2013, 7 (3), 1–18. Available from: doi:10.1088/1752-7155/7/3/037109.
5. Jones, A.P. Indoor air quality and health. *Atmospheric Environment*, 1999, 33 (28), 4535–4564. ISSN 1352-2310. Available from: doi:10.1016/S1352-2310(99)00272-1.
6. Potyraiilo, R. A., Surman, C., Nagraj, N., Burns, A. Materials and Transducers Toward Selective Wireless Gas Sensing. *Chemical Reviews*, 2011, 111 (11), 7315–7354. Available from: doi:10.1021/cr2000477.
7. RAE Systems Inc. *The PID Handbook: Theory and Applications of Direct-Reading Photoionization Detectors*. Third edition. San Jose: RAE Systems by Honeywell, 2013. 167 pp. ISBN 0-9768162-1-0.
8. Korotcenkov, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Materials Science and Engineering: B*, 2007, 139 (1), 1–23. ISSN 0921-5107. Available from: doi:10.1016/j.mseb.2007.01.044.
9. Ishihara, T., Matsubara, S. Capacitive Type Gas Sensors. *Journal of Electroceramics*, 1998, 2, 215–228. Available from: doi:10.1023/A:1009970405804.
10. Capone, S., Forleo, A., Francioso, L., Rella, R., Siciliano, P., Spadavecchia, J., Presicce, D. S. Taurino, A. M. Solid State Gas Sensors: State of the Art and Future Activities. *ChemInform*, 2004, 35. Available from: doi:10.1002/chin.200429283.
11. Mürtz, M. Breath Diagnostics Using Laser Spectroscopy. *Optics & Photonics News*, 2005, 16 (1), 30–35. Available from: doi:10.1364/OPN.16.1.000030.
12. Moseley, P. T. Solid state gas sensors. *Measurement Science and Technology*, 1997, 8, 223–237. Available from: doi:10.1088/0957-0233/8/3/003.
13. Arshak, K., Moore, E., ÓLaughin, G., Harris, J., Clifford, S. A Review of Gas Sensors Employed in Electronic Nose Applications. *Sensor Review*, 2004, 24 (2), 181–198. Available from: doi:10.1108/02602280410525977.
14. Liu, X., Cheng, S., Liu, H., Hu, S., Zhang, D., Ning, H. A Survey on Gas Sensing Technology. *Sensors (Basel)*, 2012, 12 (7), 9635–9665. Available from: doi:10.3390/s120709635.

15. Bonch-Bruevich, V. L., Kalashnikov, S. G. *Fizika poluprovodnikov*. Moskva: Nauka, 1977. 672 lpp.
16. Moskatov, E. A. *Spravochnik po poluprovodnikovym priboram*. Izdanie 2. Taganrog. 219 lpp.
17. Stepanenko, I. P. *Osnovy teorii tranzistorov i tranzistornykh skhem*. Izdanie 4. Moskva: Energiya, 1977. 672 lpp.
18. Gershunskij, B. S. *Osnovy elektroniki i mikroelektroniki*. Izdanie 3. Kiev: Vishcha shkola, 1987. 422 lpp.
19. Wright, R. S. *EPA Traceability Protocol for Assay and Certification of Gaseous Calibration Standards*. Research Triangle Park: EPA, 2012. 174 pp.
20. Hori H., Tanaka I. Equilibrated Vapor Concentrations for Bicomponent Organic Solvents. *Journal of Occupational Health*, 1998, 40 (2), 132–136. Available from: doi:10.1539/joh.40.132.
21. Bouthphrey, S., Marshall, N. Understanding vaporizers. *Continuing Education in Anaesthesia Critical Care & Pain*, 2011, 11 (6), 199–203. ISSN 1743-1816. Available from: doi:10.1093/bjaceaccp/mkr040.
22. Green, D. W., Perry, R. H. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. Eighth Edition. New York: McGraw-Hill, 2008. 2700 pp. ISBN 978-0-07-159313-7.
23. Poling, B. E., Prausnitz, J. M., O'Connell J. P. *Properties of Gases and Liquids*. Fifth Edition. New York: McGraw-Hill, 2001. 768 pp. ISBN 978-0-07-149999-6.
24. Chou, J. *Hazardous Gas Monitors: A Practical Guide to Selection, Operation and Applications*. New York: McGraw-Hill, 2000. 258 pp. ISBN 978-0-071358-76-7.
25. Dekhtyar, Y., Komars, M., Sneiders, M., Selutina, M. Towards Optically Induced Semiconductor Gas Sensor: Sensing of Acetone. *IFMBE Proceedings*, 2015, 50, 63–65. Available from: doi:10.1007/978-981-287-573-0.
26. Dekhtyar, Y., Komars, M., Sneiders, M. Optical Metrology of Novel Optically Stimulated Semiconductor Gas Sensor. *IFMBE Proceedings*, 2020, 76, 462–468. Available from: doi:10.1007/978-3-030-31635-8.
27. Dekhtyar, Y., Komars, M., Morozovs, F., Sneiders, M. Optically Induced Semiconductor Gas Sensor: Acetone Detection Range using Continuous and Cyclic Optical Irradiation Types. *IFMBE Proceedings*, 2018, 65, 330–333. Available from: doi:10.1007/978-981-10-5122-7.
28. Dekhtyar, Y., Selutina, M., Sneiders, M., Zunda, U. Towards Optically Induced Semiconductor Human Exhalation Gas Sensor. *IFMBE Proceedings*, 2016, 57, 482–485. Available from: doi:10.1007/978-3-319-32703-7.
29. Dekhtyar, Y., Komars, M., Sneiders, M. Semiconductor Ethanol Sensor Inducted with Visible Light. *IFMBE Proceedings*, 2019, 68/3, 3–6. Available from: doi:10.1007/978-981-10-9023-3.
30. Fang, F., Futter, J., Markwitz, A., Kennedy, J. UV and Humidity Sensing Properties of ZnO Nanorods Prepared by the arc Discharge Method. *Nanotechnology*, 2009, 20 (24). Available from: doi:10.1088/0957-4484/20/24/245502.
31. Qiu, X., Tang, R., Zhu, J., Oiler, J., Yu, C., Wang, Z., Yu, H. The effects of temperature, relative humidity and reducing gases on the ultraviolet response of ZnO based film bulk acoustic-wave resonator. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 151 (2), 360–364. ISSN 0925-4005. Available from: doi:10.1016/j.snb.2010.07.052.