

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ  
ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ**

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ**  
**Մանուկյան Արամ Լևոնի**

***Ֆեռոէլեկտրական բազմաֆունկցիոնալ կենսաբժշկական  
տվիչներում ընթացող ֆիզիկա-քիմիական գործընթացների  
մոդելավորումը և հետազոտումը***

**ԱՏԵՆԱԽՈՍՈՒԹՅՈՒՆ**

Ե.11.17 - «Բժշկական նշանակության սարքեր, համակարգեր,  
արտադրատեսակներ» մասնագիտությամբ տեխնիկական գիտությունների  
թեկնածուի գիտական աստիճանի  
հայցման համար

Գիտական ղեկավար՝  
Տեխնիկական գիտությունների դոկտոր, պրոֆեսոր,  
Վահե Վազգենի Բունիայան

ԵՐԵՎԱՆ 2017

## ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ .....	5
Գ Լ ՈՒ Խ 1	
ԳԻՏԱՏԵՆՆԻԿԱԿԱՆ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԿԵՐԼՈՒԾԱԿԱՆ ԱԿՆԱՐԿ .....	13
1.1. Կենսատվիչների հիմնական բնութագրերը.....	13
1.2 Ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթնային pH-տվիչներ.....	16
1.3 Լուսահասցեունակ կենսաբժշկական տվիչներ.....	22
1.4 Էլեկտրոլիտիկ լուծույթների հաղորդականության չափման ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթային տվիչներ.....	28
1.4.1 Միկրոշերտավոր էլեկտրոդներով ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթային ծածկույթով հաղորդականության տվիչի հիմնական բնութագրերը.....	29
1.5. 1. “Տեղային” կապերի ձևավորման երևույթները և տեսությունը.....	34
1.5.2. Տեղային կապի մոդելը.....	36
1.5.3. Կրկնակի էլեկտրական շերտի ձևավորման տեսությունը և ունակությունը.....	38
Եզրակացություններ և խնդրի դրվածքը.....	43
ԳԼՈՒԽ 2	
ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻ ՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԶՎՆԱՍՈՂ ԶԱՓՄԱՆ ՏՎԻԶՆԵՐ.....	45
2.1 BST պաշտպանիչ թաղանթով պատված հաղորդականության երկէլեկտրոդ տվիչի համարժեք սխեման եվ չափման հաճախությունների շերտի գնահատման մեթոդիկան.....	45
2.2 . Երկէլեկտրոդ հաղորդականության տվիչի համարժեք սխեման.....	50
2.3 Մոդելավորման արդյունքները.....	54
2.4 BST պաշտպանիչ թաղանթով պատված հաղորդականության քառէլեկտրոդ տվիչի համարժեք սխեման և հիմնական պարամետրերը.....	58
2.5 Մոդելավորման արդյունքները.....	62
Եզրակացություններ երկրորդ գլխի վերաբերյալ.....	66
Գ Լ ՈՒ Խ 3.....	68

3.1. Ամպերա/պոտենցիոմետրական համատեղված սենսորային համակարգեր.....	68
3.2. Իոնների տարածաժամանակային բաշխվածությունը ամպերա/պոտենցիոմետրական համատեղված սենսորային համակարգերում.....	68
3.2.1. Աշխատանքի սկզբունքը.....	70
3.2.2 Տեսական առնչություններ .....	72
3.3. Իոնների բաշխման օրինաչափությունների քանակական հետազոտությունները ամպերա/պոտենցիոմետրական համատեղված սենսորային համակարգում .....	78
Եզրակացություններ երրորդ գլխի վերաբերյալ.....	85
ԳԼՈՒԽ 4.....	87
4.1. Ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթային pH-տվիչներում զգայնության մեխանիզմի հետազոտություններ.....	87
4.1.1. Տեսական մոդելը.....	92
4.2. Ֆեռոէլեկտրիկ նանոթաղանթի մակերևութային ակտիվ վիճակների խտության որոշման մեթոդը .....	104
4.2.1 ԷՖՄԿ pH-տվիչի պարամետրերի հաշվարկման ընթացակարգը.....	105
Եզրակացություններ չորրորդ գլխի վերաբերյալ.....	113
ԳԼՈՒԽ 5.....	115
5.1. Լուսահասցեունակ բազմագործության կենսատվիչների ինֆորմացիայի գրանցման-ընթերցման հետազոտություններ.....	115
5.2. Լուսահասցեունակ պոտենցիոմետրական բազմաչափ տվիչների պարամետրերի մոդելավորում .....	115
5.3. Տվիչների ավտոմատացված նախագծման համակարգ.....	124
Եզրակացություններ հինգերորդ գլխի վերաբերյալ.....	125
ԱՏԵՆԱԽՈՍՈՒԹՅԱՆ ԱՄՓՈՓՈՒՄ ԵՎ ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ.....	126
ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ.....	129
Հավելված 1.....	145
Հավելված 2.....	149
Հավելված 3.....	151
Հավելված 4.....	155

## ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ

Ներկայում կենսաքիմիական և կենսաբժշկական տվիչները տեխնոլոգիական և կիրառական տեսակետներից առավել պահանջարկված կառուցվածքներն են:

Շրջակա միջավայրի պահպանության, բժշկության և առողջապահության, քիմիական նյութերի, դեղագործության և սննդի արտադրությունների, անվտանգության ու ռազմական պաշտպանության համար գիտնականներից և ճարտարագետներից պահանջվում են նոր և հուսալի սարքերի մշակումներ: Դրանք կիրականացնեն երկարատև հսկողություն և մոնիտորինգ կենդանի օրգանիզմների գոյության պայմանների, ինչպես նաև օրգանիզմի վրա տարատեսակ արտաքին ֆիզիկական և քիմիական գործոնների ազդեցությունների գնահատում: Արդեն ստեղծվել են բարձր զգայնությամբ կենսաքիմիական կենսաբժշկական տվիչներ և տարաբնույթ սարքավորումներ, ինչը թույլ է տալիս խոսել նոր գիտության՝ նանոկենսատեխնոլոգիայի առաջացման մասին, որը հսկայական ներուժ ունի արհեստական հյուսվածքների, օրգանների մշակման, հիվանդությունների ախտորոշման ու բուժման և վերը նշված բնագավառներում գործնական կիրառությունների համար:

Նանոտեխնոլոգիաների օգտագործումը կենսաբանության մեջ և կենսատեխնոլոգիայում արդեն հնարավորություն է տվել ստեղծել ԴՆԹ չիփեր, բազմաբնույթ կենսաբանական տվիչներ ու վերլուծիչներ, որոնք ունեն օգտագործման փայլուն հեռանկարներ բժշկության և դեղագործության մեջ: Կենսաբանության մեջ նանոտեխնոլոգիաների և նանոնյութերի բազմաթիվ կիրառություններից նշենք քվանտային կետերի օգտագործումը՝ որպես կենսաբանական օբյեկտների լուսարձակող նանոնշիչներ, որոնցով հնարավոր է ուսումնասիրել օրգանիզմում անցանկալի ձևավորումների առաջացման գործընթացները: Սինթետիկ նյութերի նախագծման հնարավորությունները, նանոմասշտաբից դեպի կենսաբանորեն կարևոր մոլեկուլների մոլեկուլային ճարտարապետությունը, ի վերջո, կնպաստեն արհեստական և կենսաբանական նյութերի ինտեգրմանը:

**Ատենախոսության արդիականությունը:** Մարդու առողջության, շրջակա միջավայրի հսկման ու պահպանման, սննդի և դեղագործության արտադրության ու

դրանց որակի պահպանության խնդիրները եղել և մնում են ամենահրատապ խնդիրները: Նշված բնագավառներում կիրառվող և հետագայում ստեղծվող գրեթե բոլոր սարքերի ամենակարևոր բաղադրիչներն են միկրոէլեկտրոնային համապատասխան ինֆորմացիայի կրիչը, ձևափոխիչն ու զգայուն տարրը (տվիչը), որոնց հիմնական բնութագրերն են՝ ընտրողականությունը, զգայնությունը, ճշգրտությունը, հուսալիությունը և այլն:

Էլեկտրական, քիմիական, բնապահպանական, կենսաբժշկական ինֆորմացիայի մշակման միկրոէլեկտրոնային տեխնիկայի ոլորտի խնդիրների համալիր լուծման գործընթացում առանձնահատուկ նշանակություն են ստանում նոր նյութերի, տեխնոլոգիական նոր մեթոդների, նոր սարքերի մշակումն ու ներդրումը: Ավելին, տեխնոլոգիաների ժամանակակից դինամիկ զարգացման փուլում առանձնահատուկ կարևորություն է ստանում սուբմիկրոնային չափերով միկրո- և նանոչափային կերամիկական (ծավալային) ու բարակ թաղանթների և այդ տարրային հենքի վրա կենսաբժշկական, կենսաքիմիական ու էկոլոգիական նոր տվիչների պատրաստման տեխնոլոգիական գործընթացների օպտիմալ ռեժիմների, սարքերի հիմնական բնութագրերի մոդելավորման, հաշվարկման միջոցների մշակումն ու ներդրումը: Նանոգիտությունը և նանոտեխնոլոգիաները լայնամաշտաբ հորիզոններ են բացում մարդկությանը հուզող բազմաթիվ և տարաբնույթ համընդհանուր առողջական խնդիրների լուծման համար: Դրանց թվին են դասվում առայժմ անբուժելի հիվանդությունները (չարորակ ուռուցքները, ՁԻԱՀ-ը, շաքարախտը և այլն), բնապահպանությունը, մթնոլորտի անընդհատ տաքացման միտումը (ջերմոցային երևույթը), որը հղի է կործանարար հետևանքներով:

Մյուս կողմից՝ անալիտիկական (վերլուծական, վիճակագրական) և կենսաքիմիական տեղեկատվության աճող հսկայական պահանջները (յուրաքնչյուր օր անհրաժեշտ է իրականացնել մեկ միլիարդից ավելի անալիզ և որն անընդհատ աճման միտում ունի), ինչպես նաև քանակական ու որակյալ ստուգման, հսկման պահանջը, որն արդեն կրում է համամարդկային բնույթ, համապատասխան խնդիրներ են առաջադրում առողջապահության և այդ վերլուծություններն իրականացնող բժշկական ու ճարտարագիտական լուծումներին ու մոտեցումներին: Մասնավորապես, որպես վերո-

նշյալի լուծում, տասնամյակներ առաջ հիմք են դրվել կենսաբժշկական ինֆորմացիայի ստացման, անալիզների իրականացման “էլեկտրոնային քիթ”, իսկ վերջերս արդեն՝ “Լաբորատորիա-չիպի վրա” (Lab-on chip) կամ ամբողջական միկրո-անալիզային համակարգերի ( $\mu$ -TAS), “ինտելեկտուալ տվիչների” համակարգերի նախագծումն ու կիրառումը, որոնք գերազանցապես հիմնված են ժամանակակից միկրո և նանոտեխնոլոգիաների և ինֆորմացիայի ստացման ու մշակման միկրոպրոցեսորային, միկրոկոնտրոլերային սկզբունքներով աշխատող միկրո-նանո-տվիչների վրա: Նման համակարգերում առկա են բազմաթիվ կենսատվիչներ և ազդանշանների մշակման էլեկտրոնային հանգույցներ: Այս բաղադրիչներից կարևորը, ինչպես նշվեց, համապատասխան ինֆորմացիայի զգայուն տարրն է (տվիչը կամ կրիչ-կերպափոխիչը): Կենսաքիմիական, կենսաբժշկական տվիչների նախագծման ու մշակման՝ այս ուղղությամբ առաջարկված սկզբունքներից ու մոտեցումներից ամենահեռանկարայինն են համարվում և ինտենսիվ հետազոտման փուլում են գտնվում քիմիական ու կենսաբանական ակտիվ նյութերի և ժամանակակից կիսահաղորդչային Si-ային մետաղ-մեկուսիչ-կիսահաղորդիչ (ՄՄԿ) տեխնոլոգիաների հետ համատեղված (ինտեգրված) պինդմարմնային կառուցվածքները, մասնավորապես, էլեկտրոլիտ-մեկուսիչ-կիսահաղորդիչ (ԷՄԿ) ունակային կառուցվածքները, իոնազգայուն դաշտային տրանզիստորները, լուսահասցեունակ (ԼՀՈՒ) պոտենցիոմետրական համակարգերը, որոնք ներառում են միկրոէլեկտրոնային սարքերին հատկանշական բոլոր առավելությունները՝ մեծ արագագործություն, չափազանց փոքր երկրաչափական չափեր ու կշիռ, նվազագույն էներգածախս, մեծ հուսալիություն, ծրարման մեծ խտություն և այլն: Նման կառուցվածքների ու համակարգերի հետ կապված խնդիրների արդյունավետ լուծումը պահանջում է համատեղել մի շարք գիտական ուղղությունների ու մասնագետների ջանքերը, մասնավորապես՝ դասական բժշկության, կենսաքիմիայի և էլեկտրաքիմիայի, ֆիզքիմիայի, կենսաբժշկական ճարտարագիտության, մակերևույթների ու հեղուկների ֆիզիկայի, պինդմարմնային միկրոէլեկտրոնային ու նանոէլեկտրոնային, ինչպես նաև ինտեգրալ սխեմաների մշակման տեխնոլոգիաների, հաշվողական տեխնիկայի, հեռահաղորդակցության,

ինֆորմացիայի մշակման ծրագրային միջոցների կիրառման բնագավառներում ստացված ժամանակակից արդյունքները:

Ներկայումս, ֆեռոէլեկտրական կերամիկական ծավալային և բարակ նանոթաղանթային կառուցվածքները, շնորհիվ իրենց առանձնահատկությունների (արտաքին տարբեր ազդակների նկատմամբ բարձր զգայունության, դիէլեկտրիկական, պիեզոէլեկտրական, պիրոէլեկտրական, էլեկտրաօպտիկական և այլն), հսկայական ուշադրության են արժանացել որպես քիմիական ու կենսաբժշկական տարբեր միջավայրերի տվիչների բաղկացուցիչ բաղադրիչներ: Ֆեռոէլեկտրական կերամիկական և բարակ թաղանթային կառուցվածքների հիման վրա արդեն պատրաստվել և հետազոտվել են արտադրական գազային ( $\text{CO}$ , մեթան, էթանոլ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  գոլորշիներ, ացետոն և այլն) և հեղուկ միջավայրերի հաղորդականությունների, ծանր մետաղական իոնների,  $\text{pH}$ -ի, խոնավության, ֆերմենտների, սպիտակուցների,  $\text{F}_2\text{O}$ -ի լիցքավորված մակրոմոլեկուլների շերտառշերտ ադսորբման մեխանիզմների բացահայտման, շաքարների, խմորիչների, ածխի, սպիրտների, ֆենոլային միացությունների և տարբեր բջիջների նկատմամբ զգայնություն ցուցաբերող արագագործ և արդյունավետ տվիչներ: Սակայն ինչպես հայտնի է գիտական գրականության վերլուծությունից, ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթային (ՖԷՆ) տվիչների ուղղությամբ հետազոտությունները ներկա փուլում հիմնականում, կրում են փորձարարական բնույթ, որը հատուկ է յուրաքանչյուր նոր զարգացող գիտական ուղղությանը: Մինչ այժմ, օրինակ, շատ քիչ են հետազոտված կենսաբանական միջավայրերի տարբեր իոնների նկատմամբ զգայնություն ցուցաբերող ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթային տվիչներում ընթացող էլեկտրաֆիզիկական, ֆիզիկաքիմիական, կենսաքիմիական երևույթների տեսական վերլուծություններն ու այդ երևույթների ճարտարագիտական, սխեմատիկական ու մաթեմատիկական մոդելավորման խնդիրները, որոնք հետագա տեսական ու փորձնական հետազոտությունների կարիք ունեն: Մասնավորապես, դա վերաբերում է ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթային  $\text{pH}$ -ի տվիչներում, ՖԷՆ էլեկտրոլիտիկական լուծույթների հաղորդականության տվիչներում և ամպերապոտենցիոմետրական համատեղված բազմաֆունկցիոնալ տվիչներում, ինչպես նաև բազմամեմբրանային լուսահասցեունակ համակարգերում ընթացող երևույթներին: Այս հարցերի

լուսաբանմանն է նվիրված սույն ատենախոսությունը, որում փորձ է արվել լրացնել այդ բացը: Ըստ վերը նշված գործոնների ու զարգացման միտումների, սույն աշխատանքը, որը նվիրված է ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթային տարբեր տվիչներում ընթացող ֆիզիկաքիմիական երևույթների բացահայտմանն ու հետազոտմանը, ներկայանում է որպես խիստ արդիական և հեռանկարային:

**Աշխատանքի նպատակը:** Հետազոտության նպատակն է՝ վերլուծել փորձնական-լաբորատոր հետազոտման փուլն անցած ՖԷՆ pH-ի, ՖԷՆ էլեկտրոլիտիային լուծույթների հաղորդականության և ամպերապոտենցիոմետրական համատեղված բազմաֆունկցիոնալ տվիչներում ընթացող էլեկտրաֆիզիկական ու ֆիզիկաքիմիական երևույթները, վերարտադրել այդ երևույթները միկրոէլեկտրոնիկայի ճարտարագիտական համապատասխան էլեկտրական շղթաների և համարժեք սխեմաների միջոցով, մշակել դրանց բնութագրերի հաշվարկման ու մաթեմատիկական մոդելավորման մեթոդիկաներ և ստեղծել համապատասխան ծրագրային փաթեթ:

Նշված նպատակին հասնելու համար աշխատանքում առաջադրվել և լուծվել են հետևյալ խնդիրները.

1. Մշակել ՖԷՆ-ային ծածկույթով միկրոշերտավոր երկէլեկտրոդ և քառէլեկտրոդ հաղորդականության տվիչների (ՖԷՆՄՀՏ) ճշգրիտ համարժեք սխեմաները:
2. Մշակել ՖԷՆՄՀՏ-ի աշխատանքային հաճախությունների ու զգայնության վերին և ներքին շեմերի գնահատման մեթոդիկա:
3. Բացահայտել ՖԷՆ պոտենցիոմետրական pH-ի տվիչների զգայնության ցուցաբերման մեխանիզմները և էլեկտրոլիտ-ՖԷՆ մակերևույթում ընթացող ֆիզիկաքիմիական երևույթները:
4. Բացահայտել ՖԷՆ-ային ամպերապոտենցիոմետրական համատեղված տվիչներում ընթացող էլեկտրաֆիզիկական երևույթները, մոդելավորել իոնների տարածաժամանակային գործընթացները և մշակել զգայնության գնահատման մեթոդիկա:
5. Առաջարկել լուսահասցեունակ պոտենցիոմետրական բազմամեմբրանային տվիչների պարամետրերի հաշվարկման մոդել:

6. Ստեղծել լուսահասցեունակ պոտենցիոմետրական բազմամեմբրանային տվիչների, ամպերա/պոտենցիոմետրական համատեղված և հաղորդականության ՖԷՆ-ային տվիչների բնութագրերի հաշվարկման և մոդելավորման ծրագրային փաթեթ:

**Հետազոտման առարկան եվ մեթոդները.** Հետազոտման առարկաներն են՝ ՖԷՆ-ային (հիմնականում հիմնված  $(Ba,Sr)TiO_3$ -ի վրա) pH-ի տվիչները, ՖԷՆ-ային ծածկույթով միկրոշերտավոր երկէլեկտրոդ և քառէլեկտրոդ հաղորդականության տվիչները, ՖԷՆ-ային ամպերապոտենցիոմետրական համատեղված տվիչներն ու դրանց բնութագրերի ու պարամետրերի փորձարարական հետազոտման տվյալները: Հետազոտման մեթոդներն են՝ էլեկտրական շղթաների համարժեք սխեմաների կազման եղանակները, իմպեդանսային սպեկտրոսկոպիայի մոտեցումները, կիսահաղորդիչների, պինդմարմնային և մակերևույթի ֆիզիկայի (Պուասոնի, հոսանքի խտության, Ֆիկի, լապլասյան ձևափոխության և այլն) հավասարումներն ու մեթոդները:

#### **Գիտական նորույթը**

- Մշակվել են ՖԷՆ-ային ծածկույթով միկրոշերտավոր երկէլեկտրոդ և քառէլեկտրոդ հաղորդականության տվիչների (ՖԷՆՄՀՏ) փորձական արդյունքների հետ համադրելի ճշգրիտ համարժեք սխեմաները:
- Մշակվել է ՖԷՆՄՀՏ-ի աշխատանքային հաճախությունների ու զգայնության վերին և ներքին շեմերի գնահատման մեթոդիկա:
- Բացատրվել են ՖԷՆ պոտենցիոմետրական pH-ի տվիչներում զգայնության ցուցաբերման մեխանիզմները, մշակվել է մակերևույթային ակտիվ վիճակների խտության և բուֆերային ունակության հաշվարկման մեթոդ:
- Բացատրվել են ՖԷՆ-ային ամպերապոտենցիոմետրական համատեղված տվիչում ընթացող էլեկտրաֆիզիկական երևույթները, մոդելավորվել իոնների տարածաժամանակային գործընթացները և մշակվել է բնութագրերի գնահատման մեթոդիկա:
- Առաջարկվել է լուսահասցեունակ պոտենցիոմետրական բազմամեմբրանային տվիչների պարամետրերի հաշվարկման մոդել:

- Ստեղծվել է վերը նշված տվիչների բնութագրերի ընդհանրացված հաշվարկման և մոդելավորման ծրագրային փաթեթ:

**Ստացված արդյունքների կիրառական նշանակությունը.** Մշակված տեսական մոտեցումները և պարամետրերի գնահատման մեթոդիկան կարող են կիրառվել ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթային տարբեր տվիչներում ընթացող էլեկտրաֆիզիկա-քիմիական երևույթների բացատրման, կենսաքիմիական կենսաբժշկական, էկոլոգիական տվիչների մշակման և դրանց բնութագրերի լավարկման ու նոր տվիչների նախագծման ու մշակման բնագավառներում: Ստացված արդյունքները համընդհանուր բնույթի են և կիրառելի են նաև այլ զգայուն նյութական թաղանթների վրա տվիչների մշակման համար: Ստացված արդյունքները կարող են օգտագործվել նաև ֆեռոէլեկտրական նյութերի հիման վրա էներգամանկախ հիշասարքերի, ակուստիկական ռեզոնատորների, լարումով կառավարվող կոնդենսատորների մշակման ոլորտներում:

#### **Պաշտպանության ներկայացվող հիմնական դրույթները**

1. Ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթային ծածկույթով միկրոշերտավոր հաղորդականության երկէլեկտրոդ և քառէլեկտրոդ տվիչների համարժեք սխեման, չափման հաճախականային վերին և ներքին սահմանների գնահատման մեթոդիկան, մոդելավորման և փորձնական հետազոտությունների համեմատական արդյունքները:

2. Ամպերապոտենցիոմետրական համատեղված տվիչներում գեներացված իոնների դիֆուզիոն երևույթների հաշվարկման մեթոդիկան և գործընթացների մոդելավորման արդյունքները:

3. Պոտենցիոմետրական ֆեռոէլեկտրական pH-տվիչներում թաղանթի մակերևույթում ընթացող ֆիզիկաքիմիական երևույթների բացատրման առաջարկված մեխանիզմները:

4. Ֆեռոէլեկտրական զգայուն թաղանթով պոտենցիոմետրական pH-տվիչներում մակերևութային գործընթացների գնահատման մեթոդիկան և համեմատումը փորձնական արդյունքների հետ,

5. Լուսահասցեունակ բազմամեմբրանային և բազմագործութային տվիչների համակարգի պարամետրերի հաշվարկման մոդել:

6. Վերը նշված ֆեռոէլեկտրական թաղանթային տվիչների բնութագրերի ընդհանրացված հաշվարկման և մոդելավորման ծրագրային փաթեթը:

#### **ԱՐԴՅՈՒՆՔՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՀՐԱՏԱՐԱԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Աշխատանքի հիմնական արդյունքները ներկայացվել են հետևյալ գիտաժողովներում և սեմինարներում.

1. ՀԱՊՀ Տարեկան գիտաժողովում (2015, Երևան, Հայաստան),
2. ՀԱՊՀ Միկրոէլեկտրոնիկայի և կենսաբժշկական սարքերի ամբիոնի գիտական սեմինարներում (2015-2016, Երևան, Հայաստան):

Ատենախոսության արդյունքները հրատարակվել են 6 գիտական աշխատանքներում, որոնք բերված են օգտագործված գրականության ցանկի հետևյալ հղումներով՝ [167, 168, 169, 171, 172, 184]:

## Գ Լ ՈՒ Խ 1

### ԳԻՏԱՏԵԽՆԻԿԱԿԱՆ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՎԵՐԼՈՒԾԱԿԱՆ ԱԿՆԱՐԿ

#### 1.1. Կենսատվիչների հիմնական բնութագրերը

Բժշկությունը, առողջապահությունը, բնապահպանությունը, սննդի ու դեղագործության արդյունաբերությունը գիտնականներից ու ճարտարագետներից անընդհատ պահանջում են նախագծել հուսալի և արագագործ սարքավորումներ, որոնք ընդունակ լինեն իրականացնելու կենդանի օրգանիզմների գոյության պայմանների, ինչպես նաև օրգանիզմի վրա արտաքին ֆիզիկական, քիմիական, և այլ ազդեցությունների հետևանքների երկարատև հսկում և մոնիտորինգ[1-6]: Ներկայում ամենատարբեր սկզբունքներով աշխատող տվիչներն լայնորեն կիրառվում են գտել նաև շրջակա միջավայրի պահպանության խնդիրների լուծման գործում: Գոյություն ունեն բազմաթիվ նյութեր, որոնց առկայությունը պահանջվում է որոշել օդում, ջրում, հողում և այլ միջավայրերում: Այսպես, ջրում անհրաժեշտ է որոշել թթվածնի կենսաբանական պահանջը (ԹԿՊ), թթվայնությունը, աղիությունը, նիտրատների, ֆոսֆատների, կալցիումի և ֆտորիդների մակարդակը, պեստիցիդների և պարարտանյութերի առկայությունը, ինչպես նաև արտադրական և ստորգետնյա ջրերի աղտոտվածությունը [7-11]: Ներկայում մեծ վտանգ են ներկայացնում հորմոնալ-ակտիվ նյութերի խառնուրդները, որոնք կարող են ազդել նույնիսկ շատ փոքր կոնցենտրացիաներով: Դրանցից շատերն իրենց գործողությամբ նման են էստրոգեններին: Որոշ նյութերի բաղադրությանը պետք է հետևել անընդհատ, իսկ որոշ նյութերինը կարելի է չափել ժամանակ առ ժամանակ: Հնարավոր աղտոտվածությունները վերահսկելու համար տվիչների կիրառումն անհրաժեշտ է նաև գյուղատնտեսությունում, այգեգործությունում, անասնաբուժությունում և երկրաբանությունում [2,4,12,13]:

Քիմիական և կենսատվիչների կիրառման հիմնական բնագավառը կլինիկական ախտորոշումն է (դիագնոստիկան), սննդի ու դեղագործության արտադրությունները, շրջակա միջավայրի պարամետրերի հսկումն ու չափումը [1,2,7,8,10], կենսաքիմիա-

կան պրեպարատների (այդ թվում նաև արյան մեջ լուծված գազերի, իոնների և տարբեր մետաբոլիկների կոնցենտրացիաները) վերահսկումը և այլն: Օրինակ, մինչ այժմ կիրառվող մեթոդներով արյան և մեզի սովորական կենսաքիմիական անալիզի արդյունքների ստացման համար կարող են պահանջվել ժամեր և նույնիսկ օրեր: Ժամանակակից միկր-նանոէլեկտրոնային տվիչները թույլ են տալիս ստանալ այդ արդյունքները րոպեների և նույնիսկ վայրկյանների ընթացքում: Օրինակ, գլյուկոզայի որոշման նորագույն ExacTech-տվիչը արդյունքները տալիս է 12 վայրկյանի ընթացքում: Այդպիսի տվիչների կիրառությունը հնարավորություն կտա ժամանակի ընթացքում իջեցնել նաև լաբորատորիաներում բարձր որակավորում ունեցող մասնագետների անհրաժեշտությունը: Ժամանակակից «խելացի» տվիչները թույլ են տալիս միաժամանակ չափել մի քանի պարամետր: Օրինակ՝ իոնասելեկտիվ էլեկտրոդի վրա հիմնված դաշտային տրանզիստորը թույլ է տալիս միաժամանակ չափել նատրիումի, կալիումի, կալցիումի և pH-ի, մեզի բաղադրիչների, կրեատինի և այլ նյութերի մակարդակները [14-31]: Փորձեր են կատարվում ստեղծել կոմբինացված կենսատվիչներ, օրինակ՝ գլյուկոզայի, լակտատի և միզանյութի միաժամանակ որոշման համար [32-36]:

Աղյուսակ 1.1-ում բերված են կլինիկական վերլուծությունների (անալիզների) այն տեսակները, որոնց համար կիրառվում են պինդմարմնային (միկրոէլեկտրոնային) տվիչներ:

Աղյուսակ 1.1

<b>Անալիզ</b>	<b>Տվիչի տիպը</b>
Գլյուկոզա	Ամպերոմետրիկ կենսատվիչ
Միզանյութ	Պոտենցոմետրիկ կենսատվիչ
Հեպատիտ B-ի վիրուս	Քիմիալյումինեսցենտային իմունոանալիզ
Իոլեաստերին	Ամպերոմետրիկ կենսատվիչ
Պենիցիլիններ	Պոտենցոմետրիկ կենսատվիչ
Նատրիում	Ապակյա իոնասելեկտիվ էլեկտրոդ
Կալիում	Իոնափոխանակող սելեկտիվ էլեկտրոդ
Կալցիում	Իոնաֆոր իոնասելեկտիվ էլեկտրոդ
Թթվածին	Տվիչ հիմնված ֆլյուրոսցենցիայի մարման վրա
pH	Ապակյա իոնասելեկտիվ էլեկտրոդ

Տվիչների ևս մեկ հնարավոր, բայց դեռ չիրականացված կիրառություն կա՝ իմպլանտներ կոնկրետ մետաբոլիտի անընդհատ հսկման համար: Միտքը կայանում է իմպլանտացված տվիչի և մաշկի տակ տեղադրված դեղամիջոցը ներարկող համակարգի միացումն է: Այս միջոցները հատկապես օգտակար կարող են լինել այնպիսի խրոնիկական հիվանդությունների ժամանակ, ինչպիսին է, օրինակ, դիաբետը: Տվիչը կարող է անընդհատ հսկել հիվանդի արյան մեջ գլյուկոզի մակարդակը, և այն կրիտիկական արժեքի հասնելու դեպքում ինսուլինի ներարկման ազդանշան տալ: Այս տիպի համակարգերը, որոնք երբեմն անվանում են արհեստական ենթաստամոքսային գեղձ, կարող են ազատել հիվանդին մատից անընդհատ արյուն վերցնելու անհրաժեշտությունից և յուրաքանչյուր մի քանի ժամը մեկ ներարկել մեծ քանակություններով ինսուլին:

Ներկայում առցանց մոնիտորինգը սահմանափակվում է հիմնականում ջերմաստիճանի, pH-ի, ինչպես նաև ածխաթթու գազի և թթվածնի բաղադրության չափմամբ: Դրա հետ մեկտեղ կան տվիչներ մի շարք ռեագենտների և նյութերի, մասնավորապես՝ շաքարների, խմորիչների, ածիկի, սպիրտների, ֆենոլային միացությունների և այլ նյութերի որոշման համար: Ինչպես և ցանկացած գիտական սարքավորում, յուրաքանչյուր տվիչ ունի զգայնության, ընտրողականության, ջերմաստիճանի, ճնշման և pH-ի թույլատրելի միջակայք: Բացի այդ, յուրաքանչյուր տվիչ, որը ոչ միայն հաստատում է անալիտի առկայությունը, այլև չափում է դրա կոնցենտրացիան, ակնհայտ է, որ բնութագրվում է այնպիսի պարամետրերով, ինչպիսիք են ճշգրտությունը և վերարտադրելիությունը: Կարևոր պարամետրեր են՝ աշխատանքային միջակայքը (կոնցենտրացիաների այն միջակայքը, որում աշխատում է չափումների մեթոդը) և գծային միջակայքը: Տվիչների ժամանակային բնութագրերից են պատասխանի կամ արձագանքի ժամանակը, կյանքի տևողությունը և վերա-կանգնման (ռեգեներացիայի) ժամանակը [4,5,8-10]: Պատասխանի ժամանակն անհրաժեշտ է անալիզի ենթարկվող փորձանմուշի և ռեգեպտորային շերտի միջև հավասարակշռության հասնելու համար: Այլ կերպ՝ ռեգեներացիայի ժամանակը այն ժամանակն է, որը պահանջվում է ընկալող տարրի աշխատունակության վերականգնման համար: Չնայած՝ այն պետք է հասցնել նվազագույնի, որոշ մեթոդների դեպքում այն կազմում է մի քանի ժամ: Կյանքի

տևողությունը տվիչի վերարտադրելիության ժամկետն է, որը սահմանափակված է ռեցեպտորային շերտի քայքայումով: Երբեմն (օրինակ՝գլյուկոզայի որոշման կոմերցիոն տվիչներում) օգտագործում են միանգամյա օգտագործման ընկալող տարրեր:

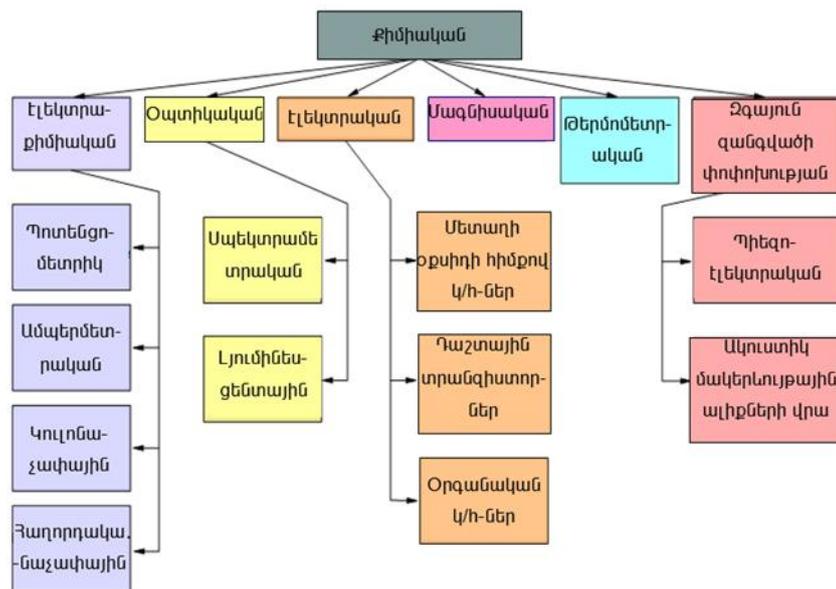
Պարզ է, որ անընդհատ մոնիտորինգի համար պահանջվում է պատրաստել հոսքային բջիջներով կամ զոնդերով տվիչներ, որոնք ներդրվում են անալիզվող նյութի հոսքի մեջ:

Ժամանակակից կենսաքիմիական տվիչները բաղկացած են երեք հիմնական տիպական կառուցվածքներից. ա)ամպերամետրական, որոնցով անցնող հոսանքը պայմանավորված է օքսիդավերականգնման ռեակցիաներին մասնակցող էլեկտրոններով, բ)պոտենցիոմետրական, որոնք չափում են էլեկտրոդների պոտենցիալի փոփոխությունը իոնների կլանման կամ էլեկտրոդների վրա քիմիական ռեակցիաների հետևանքով, գ)հաղորդականության կենսատվիչները, որոնք չափում են երկու էլեկտրոդների միջև իոնների խտության փոփոխման հետևանքով առաջացած հաղորդականության փոփոխությունը[10,28,30,31]: Ամպերամետրական կենսատվիչների կիրառության ամենահեռանկարային օրինակը ֆերմենտների կատալիզի օքսիդավերականգնման ռեակցիաներն (ՕՎՌ) են, որոնցում ՕՎՌ-ի արդյունարար էլեկտրոնային հոսանքը չափվում է աշխատանքային էլեկտրոդի միջոցով: Կենսաքիմիական տվիչների ընդհանուր դասակարգման բլոկ-սխեման ներկայացված է նկ.1.1.1-ում:

## **1.2 Ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթնային pH-տվիչներ**

Միկրո և նանոհամակարգային տեխնիկայի և տվիչների տեխնոլոգիայի զարգացումները կբերեն միկրոանալիտիկ համակարգերի ստեղծմանը և ներդրմանը, ինչը թույլ կտա հասնել սարքավորումների փոքրացման և չափումների ճշտության նոր մակարդակի: Վերջին տասնամյակում, շնորհիվ իրենց եզակի և բազմաֆունկցիոնալ (ֆեռոէլեկտրական, պիրոէլեկտրական, պիեզոէլեկտրական և էլեկտրաօպտիկական) հատկությունների, մեծ և էլեկտրական դաշտից ոչ գծային կախվածությամբ դիէլեկտրիկական թափանցելիության, շատ փոքր կորուստների անկյան տանգենսի, աշխատանքային հաճախության մեծ միջակայքի, արտաքին ազդակների ու քիմիական

ռեագենտների նկատմամբ բարձր կայունության, ինչպես նաև, հատկապես, բարձր կատալիտիկ ակտիվության,  $ABO_3$  տիպի բարդ պերովսկիտ օքսիդները չափազանց մեծ հետաքրքրություն են առաջացրել որպես ածխածնի մոնօքսիդի (CO) և ածխաջրածինների [37,38], ջրածնի [39] էթանոլի[40], ացտոնի գոլորշու[41], խոնավության [42], ամոնիումի[43], կենսաքիմիական միջավայրերի pH-ի [44-51], էլեկտրոլիտիկական լուծույթների հաղորդականության [52-61], ջրածնի պերօքսիդի[62], ջրածնի պերօքսիդի գոլորշու [63,64,65], զգայուն տվիչներ:

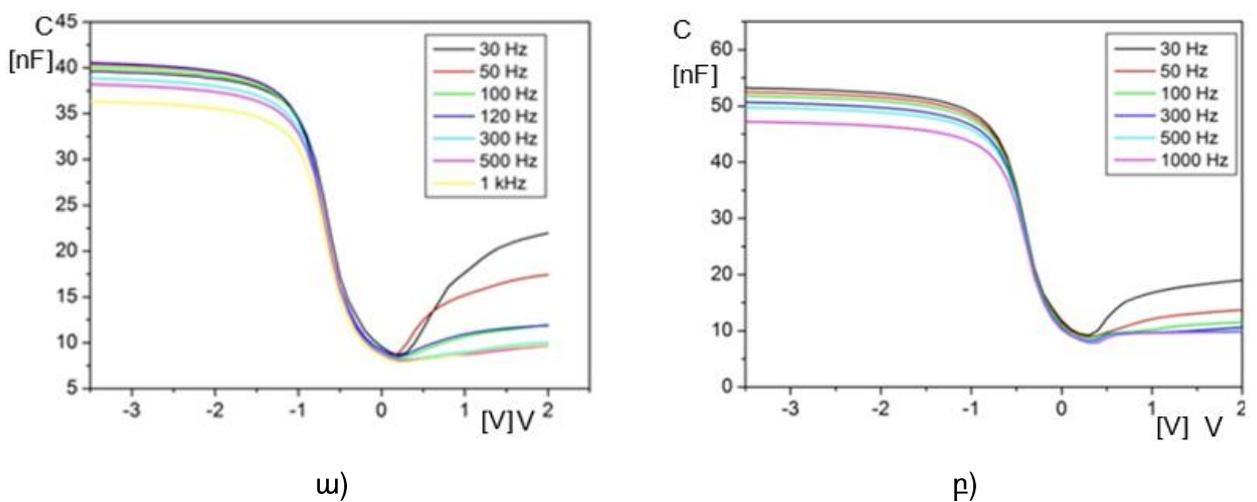


Նկ.1.1.1. Կենսաքիմիական տվիչների ընդհանուր դասակարգման բլոկ-սխեման

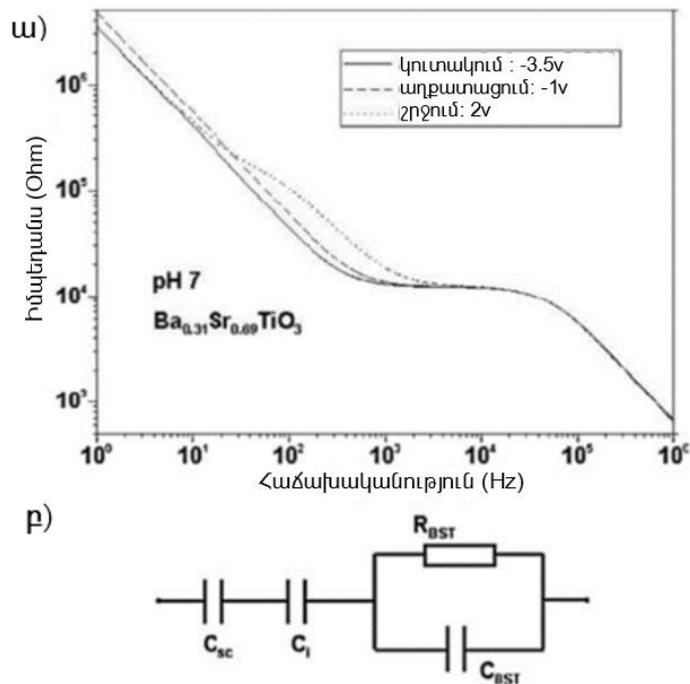
Դրանց աշխատանքի սկզբունքը հիմնականում կապված է պերովսկիտ օքսիդների թթվածնի վականսիաներով պայմանավորված կամ դրանցում ադսորբված միացությունների կատալիտիկ օքսիդացման հետ: Վերջին տարիներին այդ նյութերի վրա հիմնված տարբեր տվիչների բնութագրերի ուղղությամբ հետազոտություններն ու արդյունքների վերլուծությունները թույլ են տալիս հաստատել, որ շնորհիվ վերը նշված բազմաֆունկցիոնալ հատկությունների և օքսիդների բաղադրության, ստիխիոմետրական կառուցվածքի, ինչպես նաև թթվածնի վականսիաների խտության և A ու B տարրերի լայն ընտրության հնարավորության, պերովսկիտ օքսիդները կարող են կիրառվել որպես բազմագործոյթային և խիստ հեռանկարային քիմիական կենսատվիչներ, որոնք կարող են աշխատել ինչպես օդում, հեղուկներում, բարձրաջերմաս-

տիճանա և վտանգավոր քիմիական միջավայրերում, այնպես էլ տարբեր ճառագայթային միջավայրերում [66-72], շնչառական հիվանդությունների ախտորոշման ոլորտներում [73-75]: Բարիում-ստրոնցիում-տիտանատ ( $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ), այսուհետ՝ BST, պերովսկիտ օքսիդները պատկանում են ամենահայտնի և մանրակրկիտ հետազոտված ֆեռոէլեկտրական նյութերի շարքին և հաջողությամբ կարող են կիրառվել ոչ միայն վերը նշված բոլոր տվիչներում, այլև ԳԲՀ միկրոէլեկտրոնիկայի, էներգամեքանակա հիշող միջավայրերի, մեմրիստորային հիշող սարքերի, միկրոէլեկտրամեխանիկական համակարգերի, ակուստիկ և ռեզոնանսային ալիքատարների, էլեկտրաօպտիկական, պիեզոէլեկտրական ու պիրոէլեկտրական սարքերի մշակման բնագավառներում: Դրանք արդեն փորձնականորեն հետազոտվել են որպես միջավայրի pH-ի զգայնության և էլեկտրոլիտիկ լուծույթների հաղորդականության չափման տվիչներ: Այն դեպքում, երբ դրանց “շահեկան” հատկությունները լավ ուսումնասիրված են վերը նշված բնագավառների կիրառության պահանջների տեսակետից, մինչև այժմ շատ քիչ գիտական տեղեկություն և արդյունքներ են հայտնի BST նանոթաղանթների մակերևույթի, կատալիտիկ ակտիվության մեխանիզմների և թաղանթի վարքագծի մասին էլեկտրոլիտների լուծույթում որպես կենսա-և քիմիական տվիչներ: Մասնավորապես, [46,51-53]-ում, առաջին անգամ, BST բարակ թաղանթային ՄՄԿ կառուցվածքները ուսումնասիրվել են որպես pH-զգայնության տվիչներ: Դրանցում որպես զգայուն թաղանթ օգտագործվել են ինքնատարածվող բարձրաջերմաստիճանային սինթեզի (ԻԲՍ) եղանակով [76-86] ստացված թիրախները: Սինթեզված կերամիկական BST թիրախներից իմպուլսային լազերային փոշեցրման (ԻԼՓ) մեթոդով [87-95] ձևավորվել են նանոթաղանթներ, որոնք հետազոտվել են ունակային էլեկտրոլիտ-BST-դիէլեկտրիկ կիսահաղորդիչ (EBSTIS) կառուցվածքի օգնությամբ: Էլեկտրոլիտիկական լուծույթում  $H^+$ -ի կամ  $OH^-$  իոնների խտությունների փոփոխման և թաղանթի կողմից այդ իոնների կլանման արդյունքում փոփոխվում է տվիչի մակերևույթի զգայուն թաղանթի պոտենցիալը, որն, իր հերթին, հանգեցնում է լարման առանցի վրա կիսահաղորդչի աղքատացած ծավալային շերտի հաստության և, կառուցվածքի ընդհանուր ունակության շեղման: Այդ շեղումը տեղի է ունենում ՄՕԿ ունակության հարթ գոտիների լարման նկատմամբ: Արդյունքում, ունակության մեծությունը կախված է լինում

միջավայրի pH-ից, որը և վաղուց օգտագործվում է տվիչներում: Վերը նշված տեխնոլոգիաներով պատրաստված p-Si-SiO<sub>2</sub>-BST ունակային դաշտային կառուցվածքները բնութագրվել են տարբեր pH բուֆերային լուծույթներում ունակություն-լարում/(C-V) կախվածության, հաստատուն ունակության (ConCap) և իմպեդանսային սպեկտրոսկոպիայի (1Հց-1ՄՀց հաճախականային միջակայքում) օգնությամբ: Նկ.1.2.1- ում բերված են մի խումբ C-V կորերը՝ համապատասխանաբար p-Si-SiO<sub>2</sub>-Ba<sub>0.31</sub>Sr<sub>0.69</sub>TiO<sub>3</sub>(ա) և p-Si-SiO<sub>2</sub>-Ba<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>TiO<sub>3</sub>(բ) կառուցվածքների համար՝ որպես հաճախության ֆունկցիա (այսպես կոչված ունակություն-լարում/սպեկտրոսկոպիա կամ հաճախականությունից կախված C-V կորեր)՝ չափված pH7-ի մաքուր և չեզոք բուֆերային լուծույթում 30Հց-ից մինչև 1կՀց հաճախականությունների տիրույթում: Ինչպես տեսնում ենք, պարզ մետաղ-դիէլեկտրիկ-կիսահաղորդիչ կամ EIS կոնդենսատորների համար, կախված ելքային լարման (V<sub>g</sub>) մեծությունից և բևեռայնությունից, BST հիմքով տվիչների C-V կորերը բաժանվում են 3 տարբեր գոտիների՝ կուտակում (V<sub>g</sub>>1.5Վ), աղքատացում (-1 և 0Վ-ի շրջանում) և շրջում (V<sub>g</sub>>0.5Վ, Նկ.1.2.2): Սակայն, ի տարբերություն p-Si-SiO<sub>2</sub> կառուցվածքի, p-Si-SiO<sub>2</sub>BST-ի C-V կորերը և լարման հարթ գոտիները տեղաշարժված են դեպի ելքային լարման ավելի բացասական արժեքների կողմը: Այդ հանգամանքն առաջինն է վկայում EBSTIS կառուցվածքում լրացուցիչ դրական լիցքերի առկայությունը, մասնավորապես BST շերտում և/կամ, համենայնդեպս, BST/SiO<sub>2</sub> և էլեկտրոլիտ/BST սահմանին:



Նկ.1.2.1 C-V կորերը p-Si-SiO<sub>2</sub>-Ba<sub>0.31</sub>Sr<sub>0.69</sub>TiO<sub>3</sub> (ա) և p-Si-SiO<sub>2</sub>-Ba<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>TiO<sub>3</sub> (բ) կառուցվածքների համար [46.47, 53]



Նկ.1.2.2 (ա) դիմադրության սպեկտրը  $p-Si-SiO_2-Ba_{0.31}Sr_{0.69}TiO_3$  կառուցվածքի համար՝ արձանագրված է  $pH=7$  բուֆերային լուծույթի կուտակման, աղքատացման և շրջման գոտիներում՝ համապատասխանաբար -3.5Վ, -1Վ և 2Վ բևեռացման լարումների դեպքում, (բ) EBSTIS համակարգի պարզեցված շրթան [46,47,53]

Կուտակման գոտում EBSTIS կառուցվածքի լրիվ ունակությունը որոշվում է դիէլեկտրիկի շեմային երկրաչափական ունակությամբ, այսինքն՝  $SiO_2$ -ի և BST-ի ունակությունների հանրագումարն է: Ունակային դաշտային տվիչի կիրառման համար առավել օգտակար և ինֆորմատիվ միջակայք C-V կորի աղքատացման ռեժիմի գոտին: Քանի որ BST թաղանթները սովորաբար ցուցաբերում են որոշակի իոնային կամ խառը հաղորդականություն, ուստի դրանք կարող են նկարագրել որպես BST-ի երկրաչափական դիմադրության ( $R_{BST}$ ) և ունակության ( $C_{BST}$ ) զուգահեռ միացում, որը հաջորդաբար է միացված  $p-Si-SiO_2$  կառուցվածքի ունակությանը [10,46,47,-51-53]: Մեծ դիէլեկտրական հաստատունի, և հետևաբար, BST թաղանթների մեծ ունակության շնորհիվ, ի տարբերություն պարզ  $p-Si-SiO_2$  կառուցվածքի, կուտակման ռեժիմին համապատասխանող առավելագույն ունակությունը կախված չէ BST շերտից: Մյուս կողմից՝ հաճախականության մեծացմանը զուգընթաց C-V կորերը մի փոքր տեղափոխվում են ունակության առանցքի երկայնքով՝ դեպի ունակության ավելի փոքր արժեքներ, ինչը պայմանավորված է  $R_{BST}$  դիմադրությամբ: Նման վարքագիծ է

դիտվում նաև լրացուցիչ իոնա-զգայուն թաղանթով ծածկված EIS կառուցվածքներում: Նկ.1.2.3-ում բերված է  $Ba_{0.31}Sr_{0.69}TiO_3$  թաղանթներով տվիչի C-V կորերի խումբը, որոնք ստացվել են pH-ի տարբեր արժեքների դեպքում՝ pH3-ից մինչև pH11:

Այստեղից հետևում է, որ EBSTIS կառուցվածքի C-V կորերը կախված են pH-ից՝ BST/էլեկտրոլիտ սահմանին ներկառուցված պոտենցիալի հաշվին: pH-ի նվազման հետ C-V կորերը տեղաշարժվում են լարման առանցքի երկայնքով՝ դեպի հարթ գոտիների ավելի բացասական արժեքներ, ինչը կապված է BST/էլեկտրոլիտ սահմանին լրացուցիչ պոտենցիալի փոփոխության հետ:

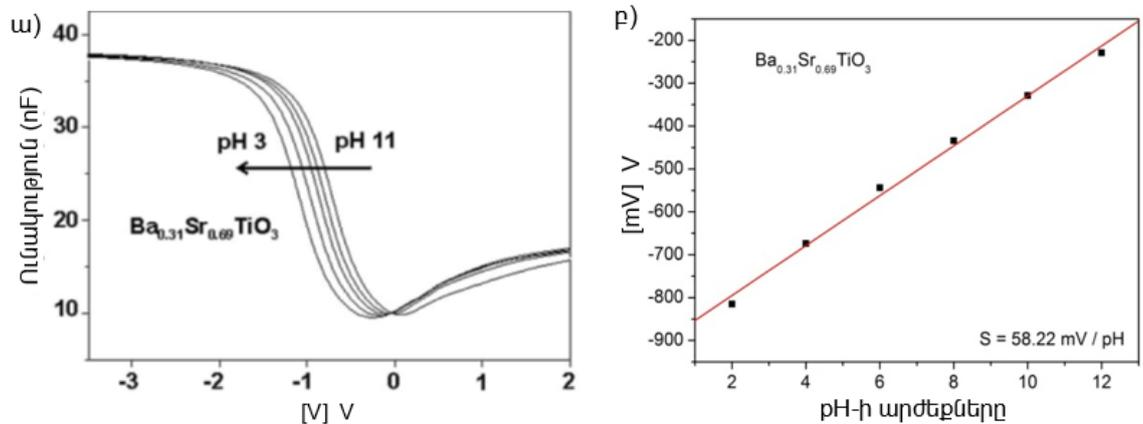
Նման վարքագիծ դիտվում է նաև  $Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO_3$  թաղանթով pH-զգայնության EBSTIS տվիչներում: Ե՛վ  $Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO_3$ , և՛  $Ba_{0.31}Sr_{0.69}TiO_3$  թաղանթներով EBSTIS տվիչները ցուցաբերում են միջին pH-զգայնություն՝ 46-58մՎ/pH, pH3-pH11 միջակայքում (Նկ.1.2.3)[46,47,51-53]: Նկ.1.2.2 (բ)-ում ներկայացված է EBSTIS համակարգի պարզեցված շղթան: Այնուհետև EBSTIS-ի կառուցվածքի փորձնական ճանապարհով չափված  $C_{meas}$  ունակությունը ներկայացվում է հետևյալ ձևով.

$$C_{meas} = C \frac{1 + R_{BST}^2 C_{BST}^2 \omega^2}{1 + R_{BST}^2 (C C_{BST} + C_{BST}^2) \omega^2}, \quad (1.2.1)$$

որտեղ C-ն իրական EIS կառուցվածքի ունակությունն է առանց BST<sub>2</sub>երտի,  $\omega = 2\pi f$  և f-ը չափվող հաճախականությունն է: Այսպիսով, չափվող ունակության վրա ազդում է BST-ի դիմադրությունը: Մյուս կողմից՝ համեմատած հաճախ օգտագործվող այնպիսի pH-զգայուն նյութերի հետ, ինչպիսիք են  $Si_3N_4$  և  $Ta_2O_5$ , BST տվիչների հիստերեզիսը համեմատաբար մեծ է: Բացի այդ, անհասկանալի է, որ ConCap կորերից ստացված pH-զգայնության արժեքները ավելի փոքր են, քան C-V կորերով ստացվածները:

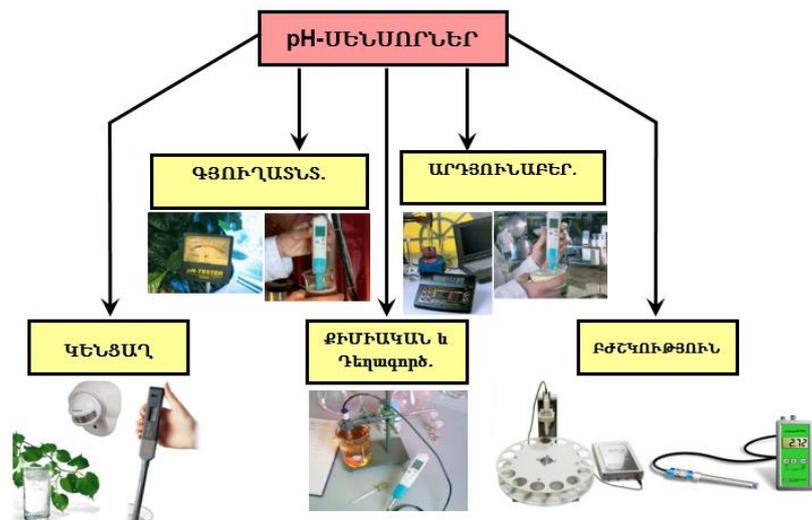
Իրականացված փորձերով հնարավոր չէ բացատրել այդ երևույթը, քանի որ այդ երևույթը դիտարկվում է pH-զգայուն նյութերի մեծամասնության մոտ, ինչպես, օրինակ  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Ta_2O_5$ , ապա դա կարող է բերել հնարավոր բևեռային երևույթների BST-ում, BST/էլեկտրոլիտ կամ BST/ $SiO_2$  սահմաններին և/կամ ցիկլի ընթացքում համեմատաբար մեծ հիստերեզիսի[46,47]: BST հիմքով տվիչների pH զգայնության ստացված արժեքները հանգեցնում են այն եզրակացության, որ BST թաղանթները բավականին գրավիչ են քիմիական և կենսատվիչներում կիրառման տեսակետից, շնորհիվ իրենց մեծ

կատալիտիկ ակտիվության և բազմաֆունկցիոնալ հատկությունների [29,37,38,40,44-61]:



Նկ.1.1.2.3  $Ba_{0.31}Sr_{0.69}TiO_3$  թաղանթներով սովորյալ C-V կորերի խումբը pH-ի՝ 3-ից մինչև 11 արժեքների դեպքում (ա) և զգայնությունը (բ)[46,47, 51,53]:

Նկ.1.1.2.4-ում պատկերված են pH տվիչների կիրառման որոշ բնագավառները:



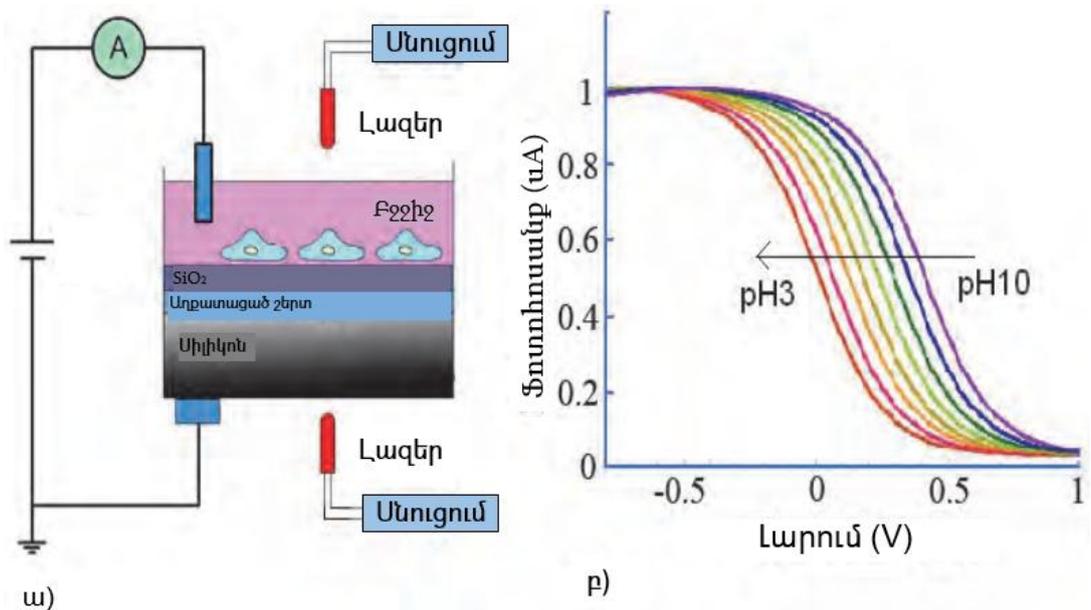
Նկ.1.1.2.4. pH-տվիչների կիրառման բնագավառները

### 1.3 Լուսահասցեունակ կենսաբժշկական տվիչներ

Լուսահասցեունակ պոտենցիոմետրական տվիչը(ԼՀՊՍ) կիսահաղորդչային հիմքով սարք է, որն առաջարկվել է Հեյֆմանի կողմից 1988-ին[94], որում սկզբնական շրջանում օգտագործվում էր իոնազգայուն-դաշտային տրանզիստորի հոսանքի փոփոխությունն առանձին լույսի աղբյուրից տրանզիստորի փականի վրա մոդուլացված

լուսային ազդանշանի ազդեցության հետևանքով: Այնուհետև պարզվեց, որ լուսային ազդանշանի նկատմամբ մեծ զգայնություն են ցուցաբերում նաև պոտենցիոմետրական սկզբունքով աշխատող, օրինակ, նախորդ բաժնում քննարկված էլեկտրոլիտ-մեկուսիչ-կիսահաղորդիչ կառուցվածքով տվիչները  $p\text{-Si-SiO}_2$ ,  $p\text{-Si-SiO}_2\text{-Ba}_{0.31}\text{Sr}_{0.69}\text{TiO}_3$ ,  $p\text{-Si-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ,  $p\text{-Si-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $p\text{-Si-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  և բազմաթիվ այլ բարդ-օքսիդային թաղանթների վրա հիմնված նման կառուցվածքները[94-126]: ԼՀՊՍ-ը լինելով կիսահաղորդչային՝ միևնույն հարթակի վրա տարբեր անալիտների նկատմամբ զգայնություն ցուցաբերող բազմաթիվ տվիչներից բաղկացած համակարգ, ներկայում լայնորեն կիրառվում է՝ գրանցելու, դետեկտելու, հսկելու տարբեր հեղուկ միջավայրերում ընթացող էլեկտրաքիմիական, կենսաքիմիական ու ֆիզիկա-քիմիական ռեակցիաների կինետիկան, այդ գործընթացների արդյունքում ձևավորվող տարբեր նյութերի, իոնների կոնցենտրացիաները և այլ պարամետրեր: Օրինակ, [118]-ում, առաջարկվել է 16-մեմբրանային ձեռքի գրչանման («էլեկտրոնային քիթ») ԼՀՊՍ, որը կարող է գտնել մակերեսի 16pH (նյութի մեջ թթուների և ալկալիների պարունակության ցուցիչ) կետեր: ԼՀՊՍ-ի առավելություններից մեկը նաև դրա հեշտ շահագործումն ու ամբողջովին համատեղելիությունն է ժամանակակից միկրոէլեկտրոնային տեխնոլոգիաների հետ: Համակարգը կարող է իր մեջ ներառել տարբեր անալիտների նկատմամբ զգայնություն ցուցաբերող մեմբրաններ, օրինակ, pH-ի, խոնավության, ջրածնի պերօքսիդի գոլորշու,  $\text{CO}_2$ , ծանր մետաղների իոնների ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  և  $\text{Zn}^{2+}$ ), ինչպես նաև տարբեր կենդանի բջիջների պարամետրերի, արտաբջջային ու գործողության պոտենցիալների փոփոխության նկատմամբ զգայուն մեմբրաններ: Այսպիսով, ԼՀՊՍ-ը դառնում է բազմաֆունկցիոնալ, բազմաբնագավառային կիրառմամբ համակարգ, մեկ ամբողջական կենսաբժշկական լաբորատորիա, որում ներառված են, օրինակ, արյան, մեզի, իոնների, վիրուսների, կենսաբժշկական այլ անալիտների ստուգման, հսկման, որոշման, չափման և ստացված տվյալների միաժամանակյա մշակման հանգույցներ ու էլեկտրոնային բաղադրիչներ: Հետևաբար, ԼՀՊՍ-ները մեծ կիրառում կգտնեն կենսաբժշկության, բջջի կենսաբանության, թունաբանության, հիվանդությունների ախտորոշման ու բուժման, սննդի ու դեղերի արտադրության ոլորտներում: Աշխատանքի սկզբունքը հետևյալն է՝ եթե էլեկտրոլիտ-մեկուսիչ-կիսահաղորդիչ կառուցվածքի վրա, որը գտն-

վում է կիսահաղորդչի ենթամակերևութային շերտի աղքատացման ռեժիմում (տես նախորդ բաժինը) ազդի որոշակի հաճախությամբ մոդուլացված լույս, որն ընդունակ է գեներացնելու ավելցուկային էլեկտրոն-խոռոչ ֆոտոլիցքակիրներ, ապա դրանք բաժանվելով ներքին ներկառուցված էլեկտրական դաշտի կողմից, կբերեն այդ տիրույթում արդյունարար պոտենցիալի և, հետևաբար, աղքատացած շերտի ունակության փոփոխման: Պոտենցիալի այդ փոփոխությունը արտաքին շղթայում կմակաժի լույսի մոդուլման հաճախությամբ փոփոխվող ֆոտոհոսանք: Ֆոտոհոսանքի լայնույթը կախված կլինի տեղային մակերևութային պոտենցիալի մեծությունից: Գրանցելով ֆոտոհոսանքը կարող ենք վերարտադրել պոտենցիալի փոփոխությունը (նկ.1.3.1):

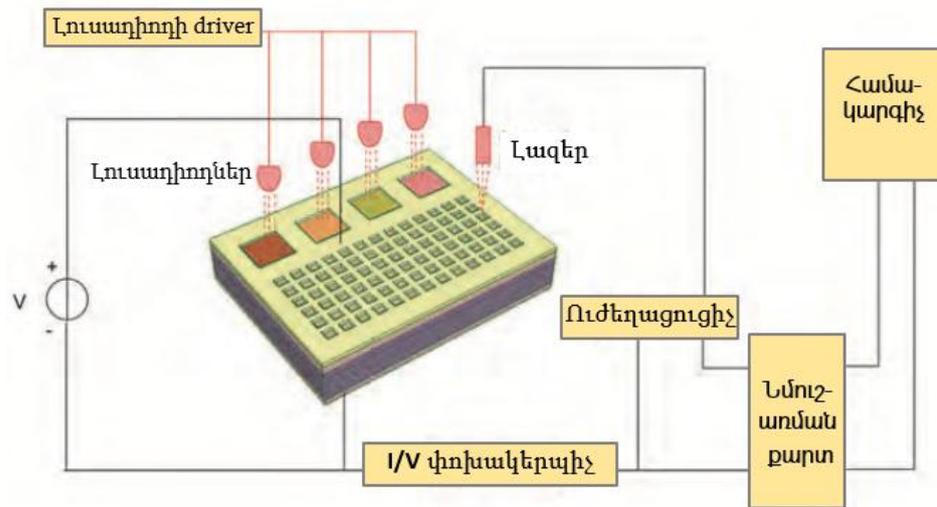


Նկ.1.3.1. (ա) ԼՀՊՍ տվիչի աշխատանքի սկզբունքը և (բ) տվիչի  $n$  տեսակի  $I-V$  կորերը[10,25,26]:

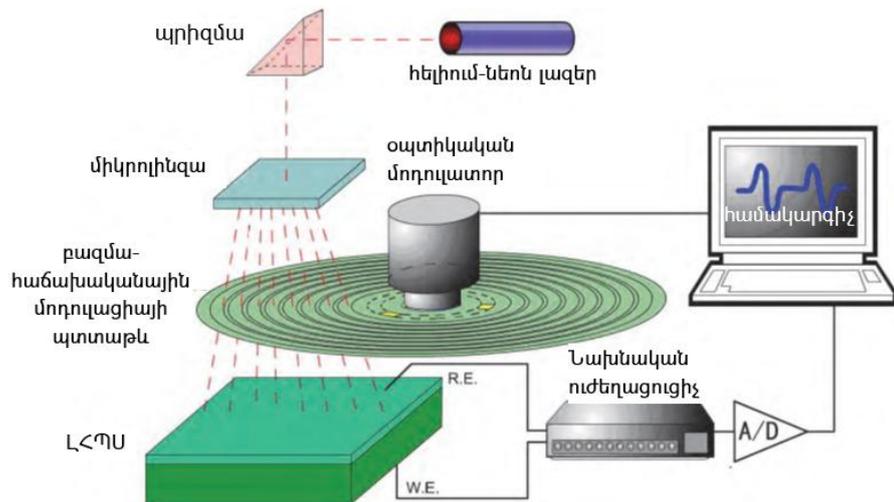
Իսկ պոտենցիոմետրական սկզբունքով աշխատող տվիչների հիմքում ընկած էր հենց նման պոտենցիալների փոփոխությունը զգալու(գրանցելու) ընդունակությունը, նրա մակերևութային ընթացող ու ազդող արտաքին գործոնների, կամ ընթացող ռեակցիաների ու գործընթացների հետևանքով: Եթե այժմ միևնույն կիսահաղորդչային հարթակի վրա ինտեգրված են տարբեր անալիտների նկատմամբ զգայուն տվիչներ, ապա վերը նշված գործընթացների արդյունքում տեղի ունեցած առանձին մեմբրաններում առաջացած պոտենցիալների փոփոխությունը գրանցելու և միմյանցից տարածականորեն ու ժամանակային առումով տարանջատելու համար, դրանցից յուրաքան-

չյուրը մինչև պրոցեսը և դրանից հետո ենթարկվում է որոշակի սևեռված հաճախությանը մոդուլված լուսային ազդանշանի ազդեցությանն ու հետագա համակարգչային մշակմամբ որոշվում յուրաքանչյուրի համապատասխան պոտենցիալի փոփոխությունը: Այդ պոտենցիալների փոփոխությունը “պատասխանատու” էր որոշակի կենսաքիմիական, էլեկտրաքիմիական, ներքին/արտաբջջային պոտենցիալի փոփոխության, որոնց արտապատկերման, վերծանման և վերլուծության արդյունքում հնարավոր է դառնում որոշելու այս կամ այն անալիտի մեծությունը կամ փոփոխությունը: Չնայած այս համակարգերի ուղղությամբ կատարված բազմաթիվ հետազոտությունների ու գրանցված շատ հուսադրող արդյունքերի [10,25,26,108,112,119-126], այս ոլորտում դեռևս առկա են մի շարք հարցեր, որոնք կարիք ունեն բարձ գիտական ու տեխնոլոգիական մակարդակի լուծումների ու բարելավումների: Դրանք կրում են հիմնականում ինչպես սարքային, այնպես էլ ծրագրային բնույթ: Մասնավորապես, այդ հարցերից են պատկանում համակարգի ճշգրիտ հասցեականության, ելքային ֆոտոհոսանքի և աղմուկների ցանկալի հարաբերության ապահովումը, տարբեր մեմբրանների վրա լուսային ազդանշանների կիրառման հաճախությունների ճշգրիտ պահպանումը, տարանջատումը, լույսի աղբյուրի տեսակը, քանակը, լուսային ազդանշանի լուծողականությունը, կիսահաղորդչային նյութի հետ փոխազդեցության մեխանիզմները, ելքային ֆոտոհոսանքի ուժեղացումը, ապամոդուլումը և այլն, որոնց համար պահանջվում են էլեկտրական ազդանշանների մշակման լրացուցիչ համալիր բաղադրիչներ, դրանց կառավարման միջոցներ ու տեխնոլոգիաներ: Օրինակ, յուրաքանչյուր մեմբրան կարող է ենթարկվել լուսային ազդանշանի առանձին լազերի կամ լուսադիոդի կողմից [108,112,119,123,126] (նկ.1.3.2), կամ կարելի է օգտագործել մեկ լազեր, բայց օպտիկական համակարգերի ու սկզբունքների կիրառմամբ դրանք նախ բաժանել տարբեր “լազերների” (նկ.1.3.3), իսկ, այնուհետև, դրանցից յուրաքանչյուրը մոդուլել իր հաճախությամբ և ճշգրիտ ուղղել դեպի համապատասխան մեմբրան ու դրանց ելքային ֆոտոհոսանքի “ընթերցելն” իրականացնել տեսածրման սկզբունքի կիրառմամբ [108,112,119,123,126]: Այստեղ խնդիրներ կան տեղեկատվական արդյունքների գրանցման, տարանջատման և լուսային ազդանշանի ուղղորդման և առանձին ելքային ֆոտո-ազդանշանների փուլային տեղեկատվության ճշգրտության բնագավառում: Այս

Խնդիրների լուծման համար պահանջվում են ոչ միայն սարքային իրագործումներ, այլև, հիմնականում ծրագրային միջոցների ճշգրիտ կիրառում տարբեր հաճախություններով լույսը մոդուլացնելու և դրանց արձագանքը կամ տարբերությունը, որն առաջացել է համապատասխան ռեակցիաների ու փոխազդեցությունների արդյունքում, “կարդալու-գրանցելու” համար:



Նկ.1.3.2. Բազմալուսային աղբյուրներով բազմաֆունկցիոնալ ԼՀՊՍ-ային համակարգի կառուցվածքային սխեման [108,112]:

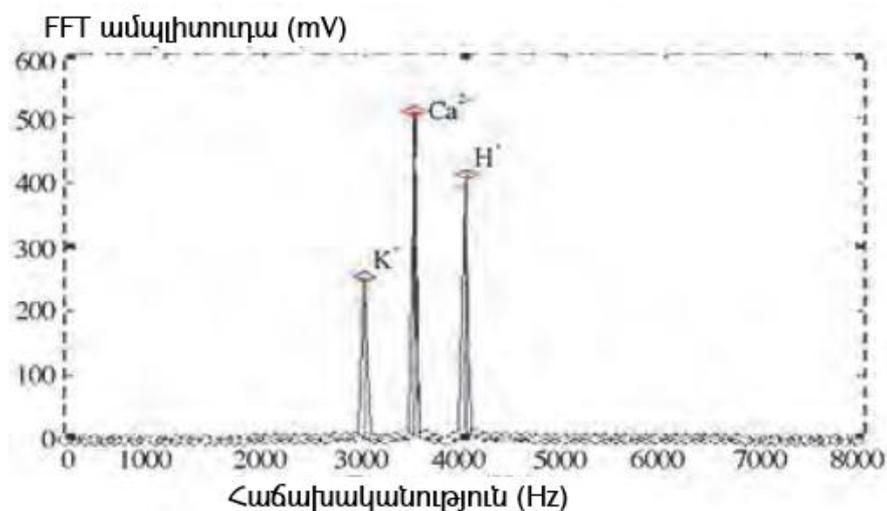


Նկ.1.3.3. Լույսի միկրոսպնյակների միջոցով փարանջատման և լուսային աղբյուրների գծային սկանավորման սխեման [108,112]:

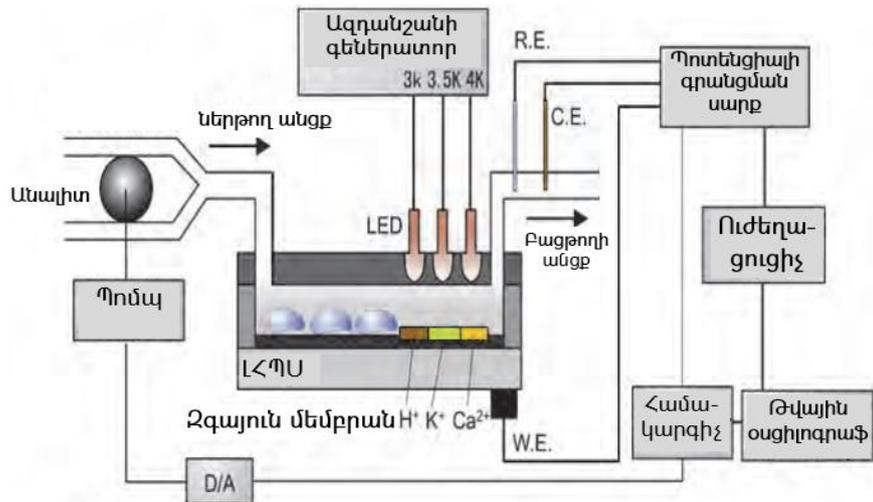
Բացի այդ, ընդհանուր, խառը ազդանշանների միջից, առանձին ազդանշաններն առանձնացնելու համար անհրաժեշտություն է առաջանում կիրառել Ֆուրյեի արագ

փոխակերպման տեխնիկան (FFT–Fast Fourier Transform): Լուսավորելով յուրաքանչյուր մեմբրան առանձին հաճախությամբ մոդուլված լույսով, կարելի է միաժամանակ չափել լուսավորված տիրույթների մակերևութային պոտենցիալները՝ վերլուծելով դրանց համապատասխան ֆոտոհոսանքները:

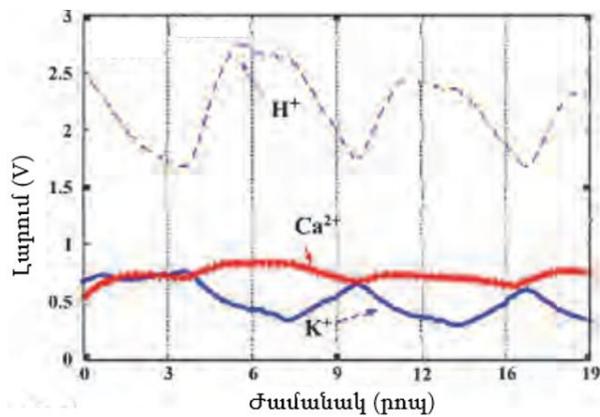
Հետևաբար, բազմամեմբրանային ԼՀՊՍ-ի համակարգը ենթադրում կամ պահանջում է յուրաքանչյուր մեմբրանի համար առանձին լուսային ազդանշանի գեներատոր, որը հանգեցնում է ճառագայթման և ապամոդուլման թվային համակարգի բարդացման և վերլուծության ժամանակի մեծացման: Այս խնդրի լուծման հնարավորություններից մեկը հենց նկ.1.3.3-ում ներկայացված մոտեցումն է, որը հնարավորություն է տալիս օգտագործել մեկ լազեր և միաժամանակ ուղղել ճառագայթները զուգահեռաբար մի քանի մեմբրանների վրա, այնուհետև տեսածրման մեթոդով գրանցել դրանց արձագանքները: Նկ.1.3.4-ում ներկայացված է տարբեր իոնների նկատմամբ զգայուն մեմբրաններով ԼՀՊՍ-ի աշխատանքային սխեման (ա), Յ զգայուն թաղանթների միաժամանակյա վերլուծումը Յ լուսային աղբյուրներով՝ արտահայտված տարբեր հաճախականություններով (բ) և (գ) ֆոտոհոսանքի կորերը տարբեր իոնների զգայուն մեմբրանների վրա [108,112]:



(ա)



(բ)



(գ)

Նկ.1.3.4 Բազմամենբրանային ԼՀՊՍ համակարգի կառուցվածքային սխեման ( $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) տարբեր իոնների նկատմամբ զգայուն քիչներով (ա), 3 զգայուն թաղանթների միաժամանակյա վերլուծումը առանձին լուսային աղբյուրներից տարբեր հաճախականություններով լուսավորելիս (բ) և ֆոտոհոսանքի կորերը տարբեր իոնների զգայուն մենբրանների վրա (գ) [108,112]:

#### 1.4 Էլեկտրոլիտիկ լուծույթների հաղորդականության չափման ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթային տվիչներ

[52-61] աշխատանքներում առաջին անգամ առաջարկվել, մշակվել և հետազոտվել են միկրոչափային, էլեկտրոլիտ լուծույթների հաղորդականության ոչ կոնտակտային չափման նոր տվիչներ: Որպես մետաղական էլեկտրոդները ծածկող մեկուսիչ շերտ, առաջին անգամ, առաջարկվել է տարբեր բաղադրությամբ, մեծ դիէլեկտրիկ թափանցելիությամբ  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ -ային նանոթաղանթները: Տվիչի իրականացման

համար օգտագործվել է երկու տեխնոլոգիական մոտեցում. ԻԲՍ-ը՝ տարբեր բաղադրությամբ ( $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ) ֆեռոէլեկտրիկ թիրախներ ստանալու և իմպուլսային լազերային փոշեցրման մեթոդը՝ մետաղական(Pt) էլեկտրոդների վրա ֆեռոէլեկտրիկ նուրբ թաղանթներ ստանալու համար: Գիտական հիմնավորումն այն է, որ, շնորհիվ մեծ դիէլեկտրիկ թափանցելիության ( $\epsilon_{SrTiO_3} \approx 300$ ), փոքր դիէլեկտրիկ կորուստների, ու կորստյան հոսանքների, էլեկտրական համալարման ընդունակության, բարձրջերմային, էլեկտրական և մեխանիկական կայունության, կոռոզիակայունության, ֆեռոէլեկտրիկական նուրբ թաղանթները կբերեն էլեկտրոդ-էլեկտրոլիտ համակարգի իմպեդանսի զգալի նվազման և չափման հաճախությունների միջակայքի մեծացման, որը խիստ ցանկալի է շատ փոքր կոնցենտրացիաներով էլեկտրոլիտի հաղորդականության ճշգրիտ չափման համար:

#### **1.4.1 Միկրոշերտավոր էլեկտրոդներով ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթային ծածկույթով հաղորդականության տվիչի հիմնական բնութագրերը**

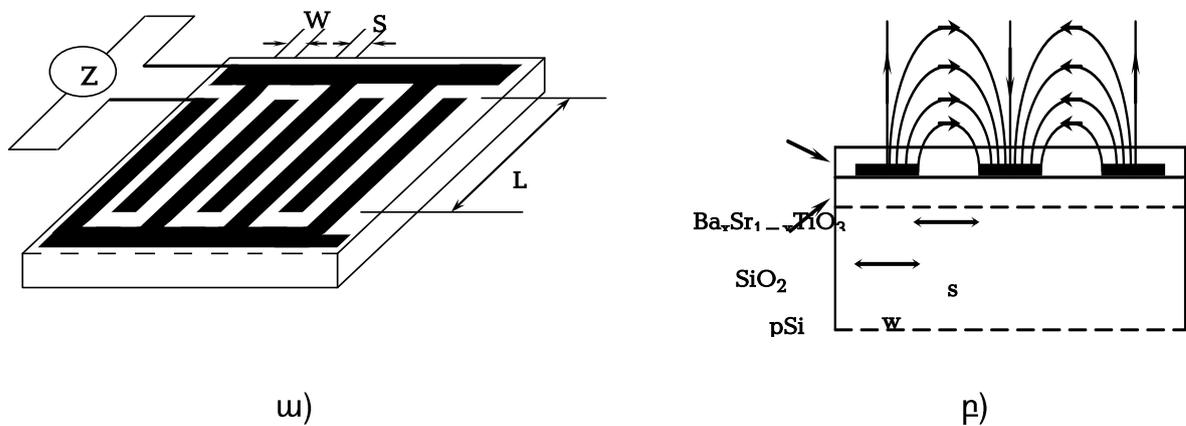
Վաղուց հայտնի է հաղորդականության չափման երկու մոտեցում՝ կոնտակտային և ինդուկտիվ (ոչ կոնտակտային)[127-128]: Այս մեթոդներն ունեն իրենց առավելություններն ու թերությունները: Իր հերթին, ոչ կոնտակտային չափման մեթոդը հիմնված է երկէլեկտրոդ և քառաէլեկտրոդ մոտեցումների վրա: Ընդ-որում, երկէլեկտրոդ եղանակով փոքր կոնցենտրացիաներով էլեկտրոլիտի դիմադրության ճշգրիտ չափման համար էլեկտրոդ/էլեկտրոլիտ իմպեդանսը առավելագույնս նվազեցնելու խիստ անհրաժեշտություն է զգացվում: Այս խնդրի լուծման լավագույն տարբերակը մետաղական (սովորաբար՝ պլատինե) էլեկտրոդների կիրառումն է [127], որը էլեկտրոդ-էլեկտրոլիտ իմպեդանսը նվազեցնում է մինչև անտեսելու աստիճան: Սակայն, երբ անհրաժեշտ է լինում չափել էլեկտրոլիտի դիմադրությունը շատ ցածր կոնցենտրացիաների և հաճախությունների տակ, արդեն մետաղական(Pt-ե) էլեկտրոդների իմպեդանսն անտեսելի չէ դառնում: Ավելին, որոշ կիրառություններում, մասնավորապես, կենսաբանական հեղուկ միջավայրերի դիմադրության չափման ժամանակ

անցանկալի է մետաղական (Pt-ե) էլեկտրոդների օգտագործումը: Օրինակ, արյան հաղորդականության չափման ժամանակ Pt-ե էլեկտրոդների մակերևույթի հարաբերական անհարթությունները (խորդուբորդությունները) արագորեն առաջացնում են տրոմբանման զանգված: Այս տեսակետից կարևորվում է և ցանկալի է ունենալ ողորկ մակերևույթներով էլեկտրոդներ: Սակայն այս տեսակի էլեկտրոդները ցուցաբերում են էլեկտրոդ-էլեկտրոլիտ իմպեդանսի մեծ արժեքներ: Մյուս կողմից, ողորկ մակերևույթով Pt-ացումը հանգեցնում է էլեկտրոդի արդյունարար մակերեսի մեծացման և կրկնակի էլեկտրական շերտի ունակությամբ պայմանավորված իմպեդանսի փոքրացման: Այս մոտեցումն, իր հերթին, նպատակահարմար չէ տվիչի միկրոանրակերտման տեսակետից: Երկէլեկտրոդ համակարգում մետաղական (Pt-ե) էլեկտրոդների կիրառման մյուս թերությունը կապված է էլեկտրոդների բևեռացման հետևանքով առաջացող սխալների հետ: Էլեկտրոդների բևեռացմամբ պայմանավորված դժվարությունը կարելի է շրջանցել՝ չափումները կատարելով բարձր հաճախությունների տակ: Այս խնդրի մյուս լուծումը չորս էլեկտրոդների համակարգի կիրառումն է, որում էլեկտրոլիտով անցնում է հաստատուն իոնային հոսանքը, իսկ համակարգի մյուս երկու կետերի միջև չափվում է պոտենցիալների տարբերությունը երկրորդային (հենակային) էլեկտրոդներով, որոնք միացված են էլեկտրոմետրին: Այսպիսի դասավորության դեպքում հոսանքի փոփոխությունը կարելի է կարգաբերել հենակային էլեկտրոդների բևեռացման պոտենցիալի փոփոխմամբ: Բևեռացման անցանկալի ազդեցության շրջանցմա մյուս մոտեցումը շատ փոքր հոսանքներով աշխատելն ու բևեռացման պոտենցիալի փոփոխության չափումն է: Pt-ե էլեկտրոդների կիրառման ժամանակ առաջացող մյուս խնդիրը կապված է անընդհատ աշխատանքի ընթացում էլեկտրոդների (տվիչի) “կեղտոտման” հետ, որը հանգեցնում է ծառայության ժամկետի կրճատման:

Մյուս կողմից՝ մանրակերտ, օպտիմալ բնութագրերով անալիտիկ համակարգերի մշակման ու իրականացման համար պահանջվում են միջգիտական բնույթի մոտեցումներ՝ ժամանակակից միկրոէլեկտրոնային տեխնոլոգիաների, սխեմատեխնիկական ճարտարագիտության ու վերլուծական քիմիայի նուրբ համակցում: Քիմիական վերլուծական համակարգերը, ինչպիսիք են հեղուկ քրոմատագրաֆիայի(HPLC)[129,130]

կամ կաթիլային էլեկտրոֆորեզի (CE) համակարգերը վերն ասվածի ապացույցն են: Էլեկտրոդ-էլեկտրոլիտ իմպեդանսի ազդեցության շահեկան կառավարման մյուս ճանապարհը միկրոշերտավոր էլեկտրոդի մակերևույթի պատումն է հատուկ մեկուսիչ շերտով[131-139], որը հնարավորություն կտա սևեռել էլեկտրոդի իմպեդանսը և շրջափակել դրա կախվածությունը էլեկտրոլիտի խտությունից (Նկ.1.4.1):

Էլեկտրոլիտական լուծույթներում մեկուսիչ-պինդ մարմին մակերեվույթներում ընթացող էլեկտրաքիմիական պրոցեսների տեսական վերլուծությունների[138-150], BST թաղանթի՝ որպես պաշտպանիչ շերտ օգտագործելու հնարավորությունների[149-159] և ֆեռոէլեկտրական նյութերում առկա թթվածնի վականսիաների երկակի դերի[159-166] մասին կդիտարկենք քիչ ավելի ուշ:



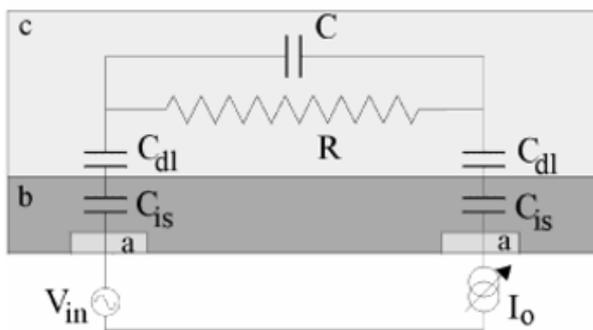
Նկ.1.4.1 (ա) Միկրոշերտավոր էլեկտրոդների դասավորությունը փոփոխի մակերևույթում.  $w$ ,  $L$ ,  $s$ -ը, համապատասխանաբար, ներկայացնում են մետաղական(Pt-ե) էլեկտրոդների լայնությունը, երկարությունը և դրանց միջև հեռավորությունը, (բ) փոփոխի լայնական հարույթը, որում  $pSi$ -ային հարթակը պատված է  $SiO_2$  շերտով, վերջինիս վրա նստեցված են միկրոշերտային Pt-ե էլեկտրոդները, որոնք ծածկված են  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  ֆեռոէլեկտրական( $\sim 30-100$  նմ) նուր թաղանթով[131-139]:

Ոչ կոնտակտային սկզբունքի հիմնական թերությունը դրա համեմատաբար փոքր զգայնությունն է էլեկտրաքիմիական մյուս (ամպերամետրական, կոնտակտային) մեթոդների համեմատ:

Հաջորդ կարևոր խնդիրը հաղորդականության՝ միկրոշերտավոր, հարթ ինտեգրված տվիչների մշակման խնդրում, էլեկտրոդների և մեկուսիչ շերտի նյութի խելամիտ և հիմնավորված ընտրությունն է: Մինչև այժմ ընտրվել և փորձարկվել են տարբեր էլեկտրոդային մետաղներ՝ Pt, Au, Ag, C, Al, Ni, Cu, Ti,Cr, ինչպես նաև որպես ծածկող

մեկուսիչ՝ Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> և այլն: Ընդհանուր առմամբ, այս բոլոր նյութերը հարմար են նշված նպատակի համար, հատկապես՝ երբ չափումը կատարվում է բարձր հաճախականության տակ: Սակայն նախընտրելի են թանկարժեք մետաղները: Հաստատվել է, որ Ti, Gr և Al էլեկտրոդները անցանկալի են կենսաբժշկական լուծույթների համար, քանի որ դրանք թույլ զգայուն են լուծույթներում իոնների խտության փոփոխման նկատմամբ և հասնում են հաղորդականության հագեցման կարճ ժամանակահատվածում: Ինչ վերաբերում է միկրոշերտավոր թաղանթային էլեկտրոդների չափային բնութագրերին (էլեկտրոդների “մատների” քանակին, դրանց լայնությանը, հաստությանը, միմյանցից ունեցած հեռավորությանը), ապա՝ [133-136,139]-ում կատարված հետազոտություններն ու ստացված տվյալները վկայում են, որ տվիչի մանրակերտման համար անհրաժեշտ չէ մեծացնել “մատների” քանակը՝ դրանց չափերի համապատասխան փոքրացման հաշվին, ինչպես դա արվում էր նախկինում: Մանրակերտման կարելի է հասնել միաժամանակ փոքրացնելով էլեկտրոդների աշխատանքային մակերեսն ու դրանց բնութագրիչ չափերը, այսինքն՝ իրականացնել մասշտաբավորում, կիսահաղորդչային - ՄՕԿ տեխնոլոգիաներին համանման: Մյուս կողմից, նպատակահարմար չէ ունենալ էլեկտրոդների լայն “մատներ” (չնայած զգայնությունը կարող է մեծանալ), որովհետև այս դեպքում, որոշ կիրառությունների համար, կարևոր դեր է խաղում կենսաբանորեն ակտիվ թաղանթների (մեմբրանների) հաստությունը [153-156]: Տվիչի արդյունարար հիմնական չափը որոշվում է թաղանթի հաստության, էլեկտրոդների բնութագրիչ չափերի, դրանց ակտիվ մակերեսների միջև օպտիմալացման արդյունքում ստացված մեծությունը: [133-136,139]-ում կատարված հետազոտություններն ու ստացված արդյունքները հաստատում են այս մոտեցման ճշմարտացիությունը: Օրինակ, ինչպես հայտնի է [133-136,139], բջջի հաստատումը կարելի է լավարկել (օպտիմալացնել) տվիչի երկրաչափության (էլեկտրոդների “մատների” քանակի, դրանց *W* լայնության, *L* երկարության, “մատների” միջև *S* հեռավորության) և հաճախականային պարամետրերի միջոցով (Նկ.1.4.1): Սակայն պարզվում է, որ միկրոշերտավոր ինտեգրացված, մեկուսիչ թաղանթով պատված էլեկտրոդների կիրառումը (օրինակ՝ Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [132-136,139]) չի լուծում բոլոր խնդիրները: Դրա պատճառներից մեկը հետևյալն է. հայտնի է, որ էլեկտրոդ-լուծույթ միջմակերևութային շերտում անխուսափելիորեն առաջացող կրկնա-

կի էլեկտրական շերտի  $C_{dl}$  ունակությունը զգալիորեն կարող է նվազել էլեկտրոլիտի խտության նվազմանը զուգընթաց և խնդիրը, որը կապված է շատ փոքր կոնցենտրացիաներով էլեկտրոլիտների հաղորդականության չափման հետ մնում է խիստ դժվար լուծելի (այսինքն, կրկին էլեկտրոդ-էլեկտրոլիտ իմպեդանսի նվազագույն արժեք ունենալը դառնում է խիստ անհրաժեշտ): Հաշվի առնելով վերը նշված հանգամանքները և գործոնները, [52-61]-ում առաջարկվել, մշակվել և փորձարկվել է էլեկտրոլիտների հաղորդականության ոչ կոնտակտային տվիչի նոր կառուցվածք, որում միկրոշերտավոր մետաղական էլեկտրոդները պատված են ֆեռոէլեկտրիկական բարակ թաղանթով (օրինակ՝  $Ba_xS_{1-x}TiO_3$ , Նկ.1.4.1): Առաջարկված և մշակված հաղորդականության ոչ կոնտակտային տվիչի պարզեցված համարժեք էլեկտրական սխեման պատկերված է Նկ.1.4.2-ում: Մետաղական(a) էլեկտրոդները ծածկված են ֆեռոէլեկտրական (b) բարակ նանոթաղանթով:



Նկ.1.4.2 Ոչ կոնտակտային հաղորդականության տվիչի էլեկտրական համարժեք մոդելը, ներառյալ չափման շղթան: (a)-մետաղական էլեկտրոդներ, (b)-մեկուսիչ թաղանթ, որը ներառում է  $SiO_2$  և ֆեռոէլեկտրիկ հաջորդական թաղանթները (Նկ.1.4.1բ), (c)-հաղորդիչ լուծույթ,  $C_{is}$ ,  $C_{dl}$ ,  $C$ ,  $LR$ -ը, համապատասխանաբար, ներկայացնում են՝ մեկուսիչ  $SiO_2$  և ֆեռոէլեկտրիկ թաղանթների ունակությունները, կրկնակի էլեկտրական շերտի ունակությունը, լուծույթի ունակությունը և ակտիվ դիմադրությունը[52-61]:

Այս շերտը  $SiO_2$ -ի շերտի հետ ձևավորում է համարժեք  $C_{is}$  ունակություն , որի մեծությունը կախված է ինչպես շերտերի հաստությունից, մակերեսից, այնպես էլ ֆեռոէլեկտրիկ բաղադրությունից: Կրկնակի էլեկտրական շերտով (պայմանավորված Շտերնի տիրույթով և դիֆուզիոն շերտով՝ ըստ Գոյ-Չապմանի մոդելի, տես 1.5. և Հավելված 1-ը) ձևավորված  $C_{dl}$  ունակությունը հաջորդաբար միացվում է մեկուսիչ շերտերի  $C_{is}$  ունակությանը: Այս երկու ունակությունները ձևավորում են այսպես կոչված “էլեկտրոդային իմպեդանսը”: Էլեկտրոլիտիկ լուծույթի  $R$  դիմադրությունն ու  $C$  ունակու-

թյունը միացված են միմյանց զուգահեռ, իսկ էլեկտրոդային իմպեդանսին՝ հաջորդաբար: Չափման փոքր հաճախությունների դեպքում լուծույթի դիէլեկտրիկի լուման անտեսելու չափ փոքր է [132-136,139]: Միկրոշերտավոր էլեկտրոդներով տվիչի համար հարթակ է ծառայում խոռոչային հաղորդականությամբ՝ բորով լեգիրված սիլիցիումային՝ ~200մկմ հաստությամբ բյուրեղը ( $pSi, B, <100>, \rho = 100 \dots 1000 \Omega \cdot cm$ ), որի մակերևույթին ջերմային եղանակով օքսիդացվել է 30..50 նմ հաստությամբ  $SiO_2$ , իսկ վերջինիս վրա՝ իմպուլսային լազերային փոշեցրման եղանակով նստեցվել ֆեռոէլեկտրական թաղանթը (նկ.1.4.3)[52-61]: Տվիչի էլեկտրաֆիզիկական բնութագրերի հետազոտումն իրականացվել է իմպեդանսային սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով (Նայքվիստի, Բոդեի կորերի օգնությամբ), որպես կենսաբժշկական համակարգերի բնութագրերի ուսումնասիրման հեռանկարային և լավագույն եղանակ [128,140]: Սկզբնական հետազոտություններն ու չափումները կատարվել են էլեկտրաքիմիայում լավ հայտնի, մոդելային KCl, NaCl էլեկտրոլիտների լուծույթների նկատմամբ:

### 1.5.1. “Տեղային” կապերի ձևավորման երևույթները և տեսությունը

Կոլոիդ քիմիայում վաղուց մշակվել են բազմաթիվ տեսություններ և հետազոտվել էլեկտրոլիտիկ լուծույթներում ընկղմված մետաղօքսիդի մակերևույթի լիցքավորման մեխանիզմները և որպես դրա հետևանք՝ ենթամակերևութային շերտում առաջացող կրկնակի լիցքավորված էլեկտրական շերտի հատկություններն ու փոխազդեցության արդյունքում ընթացող ֆիզիկաքիմիական երևույթներն ու դրանցով պայմանավորված ունակության ձևավորումը (մեծությունը): Համաձայն այդ տեսությունների, մետաղօքսիդ-էլեկտրոլիտ համան մակերևույթում առաջացող (ձևավորվող) էլեկտրաստատիկ պոտենցիալը հետևանք է կրկնակի լիցքավորվող շերտի դիֆերենցիալ ունակության և ներքին (բուֆերային) շերտի փոփոխության: Եվ կոլոիդ քիմիայում և, մասնավորապես, ժամանակակից միկրոէլեկտրոնային պինդմարմնային կենսաքիմիայում տվիչների կիրառման տեխնիկայի տեսանկյունից խիստ հետաքրքրություն է ներկայացնում մետաղօքսիդային մակերևույթի լիցքավորման երևույթը էլեկտրոլիտիկ լուծույթներում, որը չի կորցրել իր հրատապությունը նաև ներկայումս: Կոլոիդ քիմիայից հայտնի է [141-

148] երկու հիմնական մոտեցում մետաղ-օքսիդների տիտրման գործընթացները նկարագրելու խնդրում: Առաջինն առաջարկվել է Լուկլեմայի կողմից [141,142]: Դրա հիմնական էությունը ծակոտկեն դոնորոլ(զել) մոդելն է՝ բացատրելու որոշ օքսիդների տիտրման ընթացքում բարձր լիցքավորումը: Այս մոդելի ամբողջական վերլուծությունը կատարվել է Պերամի կողմից[143]: Գաղափարն այն էր, որ  $H^+$ ,  $OH^-$  և հաշվարկվելիք իոնները կարող են ներթափանցել օքսիդի մակերևույթի ծակոտկեն շերտերը և ձևավորել բավականաչափ մեծ թվով լիցքեր ծակոտկենության հետևանքով, մինչդեռ անհրաժեշտ է ունենալ նաև լիցքավորված խմբերի տարանջատում, որն ըստ տեսության հնարավոր չէր ապահովել: Բացի այդ, այս մոդելը չի ցուցաբերում ընդհանրություն մեծ թվով ծակոտկենություն ունեցող մետաղ-օքսիդների նկատմամբ, բացի սիլիցիումի օքսիդից, որի պատճառով մոդելը մեծ կիրառում չստացավ: Երկրորդ մոտեցումը, որն ավելի կենսունակ գտնվեց և լուրջ արդյունքներ է արձանագրել ու լայնորեն կիրառվում է նաև ներկայումս, հայտնի պինդմարմնային միկրոէլեկտրոնիկային տարբեր կենսաքիմիական տվիչների կիրառման տեխնիկայում (որը օգտագործվել է նաև սույն աշխատանքում) դա մետաղ-օքսիդների մակերևույթային լիցքավորման մեխանիզմն է մակերևույթում ընթացող էլեկտրաքիմիական ռեակցիաների միջոցով(կամ տեղային կապի -  $SC$  մոդելը): Այս մեխանիզմը հաստատվել է նաև բազմաթիվ փորձնական աշխատանքներով ամենատարբեր տվիչների ու կառուցվածքների համար[144-148]: Իր հերթին այս երկրորդ մոտեցումը հիմնված է մի քանի տեսական մոդելների վրա որպես մակերևույթային փոխազդեցության հետևանք: Այս տեսությունների սկզբունքային առանձնահատկությունները կարելի է ներկայացնել հետևյալ կերպ:

ա)փոխազդեցությունները (ռեակցիաները) ընթանում են առանձնահատուկ տեղերում (կապերում, վիճակներում),

բ)փոխազդեցությունները կարելի է նկարագրել զանգվածի պահպանության օրենքներով,

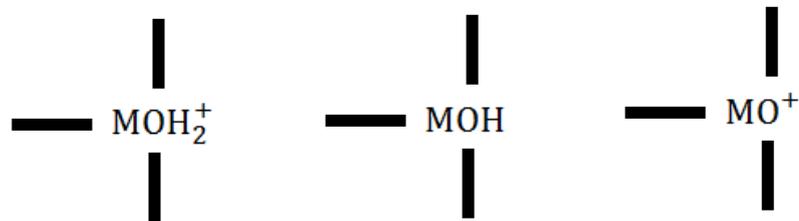
գ)մակերևույթի լիցքավորումն արդյունք է այս փոխազդեցությունների, որում լիցքավորման ազդեցությունն այդ փոխազդեցությունների վրա անհրաժեշտ է հաշվի առնել, կիրառելով կրկնակի լիցքավորված շերտի տեսությունը: Վերը նշված երկրորդ

մոտեցումը (ա, բ, գ, առանձնահատկություններով հանդերձ) գիտական գրականության մեջ հայտնի է որպես տեղային-դիսոցիացման (site-dissociation) կամ տեղային կապի (S<sub>4</sub>) մոդել:

Սույն աշխատանքում ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթային զգայուն մակերևույթների զգայնության և մակերևութային վիճակների գնահատման համար օգտագործվել է տեղային կապի մոդելը[145], որը բավականաչափ ճշգրիտ է վերարտադրում էլեկտրոլիտ-ֆեռոէլեկտրոլիտ մակերևութային ընթացող ֆիզիկաքիմիական երևույթները:

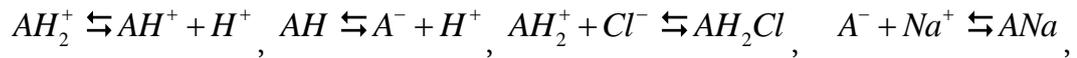
### 1.5.2. Տեղային կապի մոդելը

Այս մոդելով օքսիդ-էլեկտրոլիտ մակերևութի լիցքավորման պարզագույն մեխանիզմը կարող ենք ներկայացնել որպես պրոտոնների (H<sup>+</sup>) կամ հիդրօքսիլ (OH<sup>-</sup>) իոնների կլանումը (ադսորբցիան) մակերևութի հիդրօքսիլ խմբերի կողմից, ձևավորելով դրական կամ բացասական վիճակներ (sites), ըստ հետևյալ սխեմայի՝



այսինքն արդյունաբար մակերևութային լիցքը, որը կախված է մի տեսակի լիցքավորված վիճակի (տեղի) գերակշռությամբ մյուսի նկատմամբ, ֆունկցիա է լուծույթի pH-ից (կախված է H<sup>+</sup>-ի կամ OH<sup>-</sup>-ի կոնցենտրացիայից): Ահա այս պատճառով է, որ H<sup>+</sup> և OH<sup>-</sup> իոնների խտությունները դառնում են անհրաժեշտ որոնելի (հաշվարկային) իոններ: Ըստ S<sub>4</sub> մոդելի, եթե նշանակենք մետաղօքսիդի մակերևութի դրական լիցքավորված վիճակները AH<sub>2</sub><sup>+</sup>, (Ti, Ba, Sr-ը և թթվածնի վականսիաները ֆեռոէլեկտրական պերովսկիտ տեսակի Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> թաղանթի մակերևութային), AH-ով նշանակենք չեզոք վիճակները (կապերը) և A<sup>-</sup>բացասական լիցքավորված վիճակները (O<sub>2</sub>-ը ֆեռոէլեկտրական թաղանթում) և որպես էլեկտրոլիտ լուծույթ օգտագործենք NaCl-ի 1:1 հարաբերությամբ լուծույթը, ապա օքսիդի մակերևութային ընթացող դիսոցիացման-կլանման

(միավորման) գործընթացները կներկայացվեն հետևյալ չորս ռեակցիաների օգնությամբ՝



որտեղ  $AH_2Cl$  և  $ANa$ -ը ներկայացնում են մակերևութային իոնական զույգերը:

Այս հավասարումների (ռեակցիաների) հիման վրա, կիրառելով տեղային կապի տեսությունը, ֆեռոէլեկտրիկ-էլեկտրոլիտ մակերևութային առաջացող պոտենցիալի փոփոխության գնահատությամբ լուծույթի pH-ի համար ստացվում է ([145])՝

$$\Delta pH = -\frac{q\psi_0}{kT} - \frac{1}{2} \ln \left[ \frac{(V+U)\gamma_-}{(V-U)\gamma_+} \right], \quad (1.5.1)$$

որտեղ  $\Delta pH = pH - pH_{pzc}$ ,  $pH_{pzc}$ -ն զրոյական լիցքավորված (չեզոք) կետի pH-է,  $pH_{pzc} = \log(K_+K_-)^{1/2}$ ,  $K_+$ ,  $K_-$ ,  $K'$ ,  $K''$ -ը համապատասխանաբար ուղիղ և հակառակ ռեակցիաների դիսոցման հաստատուններն են,  $\psi_0$ -ն միջին էլեկտրաստատիկ պոտենցիալն է օքսիդի (սույն աշխատանքում՝ ֆեռոէլեկտրիկի) լիցքավորված վիճակների մակերևութային էլեկտրոլիտի ծավալի նկատմամբ,  $q$ -ն՝ էլեկտրոնի տարրական լիցքը,  $T$ -ն բացարձակ ջերմաստիճանը,  $k$ -ն՝ Բոլցմանի հաստատունը,  $M$ -ը ներկայացնում է էլեկտրոլիտի ակտիվությունը (որն ընդունվում է որպես անչափ մեծություն միավոր մոլարությամբ լուծույթների ստանդարտ վիճակների համար),  $(\gamma_+ - 1)$  և  $(\gamma_- - 1)$ -ը ներկայացնում են  $AH_2^+$  (դրական) և  $A^-$  (բացասական) չլրացված (չկապված) վիճակների մասնաբաժինները,

$$\gamma_+ = 1 + \frac{M}{K'} \exp\left(\frac{pE + q\psi_0}{kT}\right), \quad \gamma_- = 1 + \frac{M}{K''} \exp\left(-\frac{pE + q\psi_0}{kT}\right),$$

իսկ  $U$  և  $V$  մեծությունները որոշվում են որպես

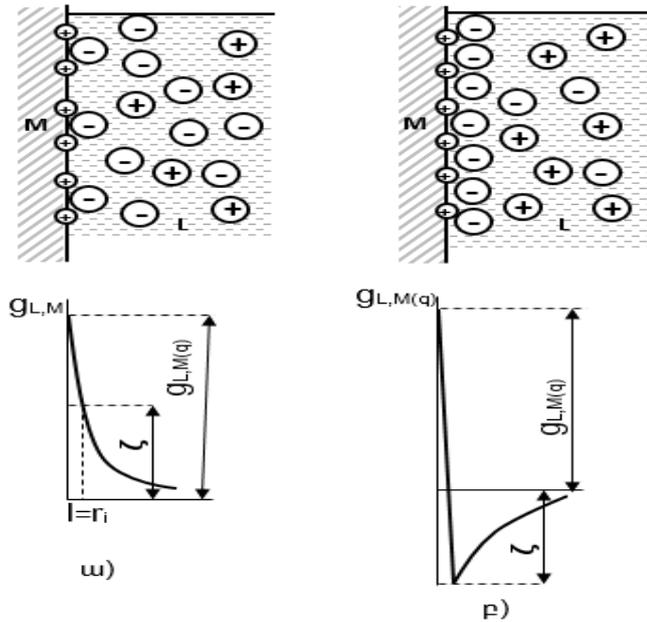
$$\theta_+ - \theta_- = \frac{\sigma_0}{qN_s} = \gamma_+ \theta'_+ - \gamma_- \theta'_- = U, \quad V = \theta_+ - \theta_- = \gamma_+ \theta'_+ + \gamma_- \theta'_- :$$

Ստացանք, որ  $K_+$ ,  $K_-$ ,  $K'$ ,  $K''$  և  $M$  պարամետրերի արժեքների հավաքածուով կարող ենք որոշել (հետազոտել)  $\Delta pH$ -ի կախվածությունը  $\psi_0$  պոտենցիալից,  $U$ -ից և այլ պարամետրերից: (1.5.1) արտահայտությունը Ներնստի դասական արտահայտության ձևափոխությունն է տեղային դիսոցման տեսությամբ, որն ավելի ընդհանուր և համապիտանի մոտեցում է:

### 1.5.3. Կրկնակի էլեկտրական շերտի ձևավորման տեսությունը և ունակությունը

Ինչպես նշվեց, էլեկտրոլիտում առաջացող  $\sigma_{DL}$ -լիցքը պայմանավորում էր  $C_{dif}$  ունակությունը (տես Հ.2): Կոլոիդ քիմիայի, էլեկտրոլիտ լուծույթների դիսոցման տեսության, և մասնավորապես, պինդմարմին-էլեկտրոլիտ մակերևույթում ընթացող երևույթների և միկրոէլեկտրոնային սենսորային տեխնիկայի շրջանակներում առաջարկվել, մշակվել և փորձարկվել են կրկնակի էլեկտրական շերտում (ԿԷՇ) ընթացող երևույթների բացատրման բազմաթիվ մոտեցումներ և մոդելներ, որոնք հիմնականում հանգում են  $C_{dif}$  ունակության որոշմանը: Ըստ ժամանակագրության, մետաղ-էլեկտրոլիտ մակերևույթում ձևավորվող կրկնակի էլեկտրական շերտի բնութագրերն առաջին անգամ քննարկվել է Հելմհոլցի կողմից դեռևս 1853թ.-ին: Ըստ այս մոդելի, կրկնակի լիցքավորված էլեկտրական շերտը կարելի է նմանացնել հարթ կոնդենսատորի, որի նիստերից մեկն անցնում է մետաղի մակերևույթային լիցքերի հարթությամբ, իսկ մյուս նիստը համընկնում է հեղուկում լիցքերի (իոնների) ծանրության կենտրոնները միացնող հարթությունով, երբ լուծույթի իոնները էլեկտրաստատիկ ուժերով ձգվում են մետաղի մակերևույթի լիցքերի կողմից: Ըստ Հելմհոլցի, այդ լիցքերը բաշխված են «նիստերի» վրա հավասարաչափ, սակայն իոնների ադսորբցիայի դեպքում, որը բխում էր դրանց դիսկրետ բնույթից, դա ճիշտ մոտեցում չէր: Ըստ Հելմհոլցի տեսության ստացվում էր, որ ԿԷՇ-ի ունակությունը հաստատուն մեծություն է, մինչդեռ փորձը ցույց է տալիս, որ այն կախված է իոնների կոնցենտրացիաներից և ակտիվությունից: Կրկնակի էլեկտրական շերտի  $\Lambda$  հաստությունը (կոնդենսատորի թիթեղների միջև հեռավորությունը) ընդունվում էր իոնի  $r_a$  շառավղի չափ: Սակայն Հելմհոլցի տեսությունը ամբողջությամբ չէր բացատրում փորձնական արդյունքները, մասնավորապես Z-պոտենցիալի (զետա) և էլեկտրոդային  $\downarrow$  պոտենցիալի միջև կապը, ինչպես նաև չէր բացատրում մետաղի մակերևույթի լիցքի փոփոխությունը մակերևութաակտիվ նյութի առկայության ժամանակ տվյալ սևեռված էլեկտրոդային պոտենցիալի դեպքում [148,160,165]: Այս տեսությունը չէր բացատրում նաև ունակության փոփոխությունը էլեկտրոդի պոտենցիալի և լուծույթում իոնների կոնցենտրացիոն փոփոխությունից,

ինչպես նաև ջերմաստիճանի փոփոխությունից: Հելմհոլցի տեսությունը կատարելագործվեց Գոյի և Չապմանի կողմից[166], համաձայն որի կրկնակի էլեկտրական շերտի մեջ իոնների սևեռված (ֆիքսված) հարթություն առանձնացնելը իրականում ճշգրիտ մոտեցում չէ: Քանի որ լուծույթում գտնվող իոնները, միաժամանակ, անխուսափելիորեն գտնվում են ջերմային մոլեկուլյար շարժման մեջ, ապա մետաղի հետ էլեկտրաստատիկ ձգման ուժերի և ջերմային շարժման արդյունքում լուծույթի իոնները մետաղի մակերևույթի նկատմամբ կբաշխվեն դիֆուզիոն սկզբունքով՝ նվազելով դրանց խտությունը մակերևույթից դեպի լուծույթի խորքը: Փորձը և վերլուծությունները ցույց են տվել, որ այդ մոդելներից ամենակիրառելին և համեմատական համալիր մոդել են հանդիսանում Գոյ-Չապման-Շտերնի [146] կամ Գոյ-Չապմանի պարզեցված մոդելը (Նկ.1.5.1), որոնք ավելի լիարժեք են նկարագրում կրկնակի էլեկտրական շերտի ձևավորման ու ընթացող երևույթները և, հետևաբար, թույլ են տալիս ավելի ճշգրտորեն որոշել կրկնակի էլեկտրական շերտի պարամետրերն ու դրանց կախվածությունը էլեկտրոլիտի իոնական ակտիվությունից: Մասնավորապես, [147]-ում, համադրելով և վերլուծելով մոտ հինգ մոտեցումներ, հանգել են այն եզրակացության, որ, ընդհանուր առմամբ, օքսիդների տիտրացիոն գործընթացների նկարագրման համար դրանք բոլորն էլ ընդունելի են, միայն անհրաժեշտ է, որ յուրաքանչյուր դեպքում ճշգրիտ ընտրվի համապատասխան պարամետրերը: Սակայն, ինչպես պարզվել է բազմաթիվ օքսիդների կոլոիդ սուսպենզիաներում տիտրման կորերի վերլուծության արդյունքում, հիմնական էլեկտրոլիտը մեծ ազդեցություն է ունենում մակերևույթային լիցքի վրա, որը հանգեցնում է կրկնակի էլեկտրական շերտի ունակության փոփոխման[148]: Օրինակ, [148,149]-ում ցույց է տրվել, որ, ISFET-ի (իոնա-զգայուն դաշտային տրանզիստորների) դինամիկ բնութագրերը զգայուն են էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիայի նկատմամբ: Դա նշանակում է, որ կրկնակի էլեկտրական շերտի Հելմհոլցի դասական մոտեցումը ամբողջապես չի նկարագրում օքսիդների տիտրման կորերը և, մասնավորապես ISFET-ի զգայնության փոփոխությունը: Ըստ Գոյ-Չապմանի մոդելի դիֆերենցիալ ունակության համար, ստացվում է (տես Հավելված 1)՝



Նկ.1.5.1. Կրկնակի էլեկտրական շերտի կառուցվածքը ըստ Գոյ-Չապմանի (ա) և պոպենցիայի փոփոխությունը մետաղի մակերևույթի նկատմամբ (բ)[145]

$$C_{dif} = \frac{d\sigma^M}{d\psi_0} = \left( \frac{2Z_{ion}^2 q^2 \epsilon_0 \epsilon n^0}{kT} \right)^{1/2} \cosh\left( \frac{Z_{ion} q \psi_0}{2kT} \right),$$

որը, ջրային լուծույթի և 25°C-ի դեպքում կներկայացվի  $C_{dif} \cong 228 Z_{ion} C^{*1/2} \cosh(19.5 Z_{ion} \psi_0)$  տեսքով, որտեղ  $C_{dif}$ -ը [մկՖ/սմ<sup>2</sup>] տեսակարար ունակությունն է: Գոյ-Չապմանի մոդելը, բավականաչափ համապիտանի լինելով և բացատրելով մեծ թվով փորձնական արդյունքներ, այնուամենայնիվ, զեղծ չէր թերություններից: Մասնավորապես, ընդունելությունը, որ լիցքերը (իոնները) ներկայացվում էին որպես կետային լիցքեր, իրական չէ և, բացի այդ, ըստ այդ տեսության մեծ  $\psi_0$ -ի դեպքում ստացվում էր, որ իոնների խտությունը էլեկտրոդի մակերևույթի մոտ շատ մեծ է, հետևաբար շատ մեծ կլինի դիֆերենցիալ  $C_{dif}$  ունակությունը: Իոններն ունեն վերջավոր չափեր և չեն կարող մոտենալ էլեկտրոդի մակերևույթին իրենց շառավղից փոքր հեռավորության վրա:

Այս թերությունը որոշ չափով վերացվեց Շտերնի կողմից ԿԷՇ-ի ադսորբցիոն-դիֆուզիոն տեսությամբ: Այս մոտեցմամբ, Շտերնը, կարծես թե «հաշտեցրեց» Հելմհոլցի և Գոյ-Չապմանի մոդելները, ներգրավելով դրանց մի ընդհանուր տեսության

մեջ: Ըստ Շտերնի, իոնների որոշակի մասը «մոտենում» է էլեկտրոդի մակերևույթին՝ Հելմհոլցի մոդելի՝  $r_{ion}$  -շառավղի չափով (ձևավորելով Հելմհոլցյան կամ կոնդենսացված լիցքերի շերտ, որը «կառուցում» է ԿԷՇ-ի մի նիստը): Լիցքերի (իոնների) մնացած մասը, որոնք «ամուր» չեն պահված էլեկտրոդի մակերևույթի կողմից, բաշխվում են դիֆուզիոն օրինաչափությամբ, նվազելով դեպի լուծույթի խորքը: Դիֆուզիոն տիրույթի իոնները Շտերնը նույնպես ընդունում է որպես կետային լիցքեր: Ըստ Շտերնի, ԿԷՇ-ի խիտ մասում (Հելմհոլցի շերտում) իոնները պահվում են ոչ միայն էլեկտրաստատիկ ուժերի շնորհիվ, այլև առանձնահատուկ ադսորբցիոն ուժերի շնորհիվ, այսինքն, ոչ կոլոնյան ծագմամբ փոխազդեցության արդյունքում: Ըստ Շտերնի տեսության, ԿԷՇ-ում լրիվ պոտենցիալի անկումը ներկայացվում է՝

$$\psi_0 = \psi_2 - \left( \frac{d\psi}{dx} \right)_{x=x_2} x_2,$$

որտեղ  $x_2$  -ը Հելմհոլցի արտաքին նիստի հեռավորությունն է,  $x_1$ -ը՝ ներքին (նկ.1.5.2):

ԿԷՇ-ի մակերևութային լիցքը կարտահայտվի՝

$$\sigma^M = -\sigma^S = -\varepsilon_0 \varepsilon \left( \frac{d\psi}{dx} \right)_{x=x_2} = (8\varepsilon_0 \varepsilon n^0 kT)^{1/2} \sinh\left( \frac{Z_{ion} q \psi_2}{2kT} \right),$$

իսկ արդյունարար դիֆերենցիալ ունակությունը՝

$$C_{dif} = \frac{d\sigma^M}{d\psi_0} = \frac{(2Z_{ion}^2 q^2 \varepsilon_0 \varepsilon n^0 / kT)^{1/2} \cosh(Z_{ion} q \psi_2 / 2kT)}{1 + (x_2 / \varepsilon_0 \varepsilon) (2Z_{ion}^2 q^2 \varepsilon_0 \varepsilon n^0 / kT)^{1/2} \cosh(Z_{ion} q \psi_2 / 2kT)} \cosh(Z_{ion} q \psi_2 / 2kT),$$

որտեղ՝  $\sigma^M = (8kT\varepsilon_0 \varepsilon n^0)^{1/2} \sinh\left[ \frac{Z_{ion} q}{2kT} \left( \psi_0 - \frac{\sigma^M x_2}{\varepsilon_0 \varepsilon} \right) \right]$ :

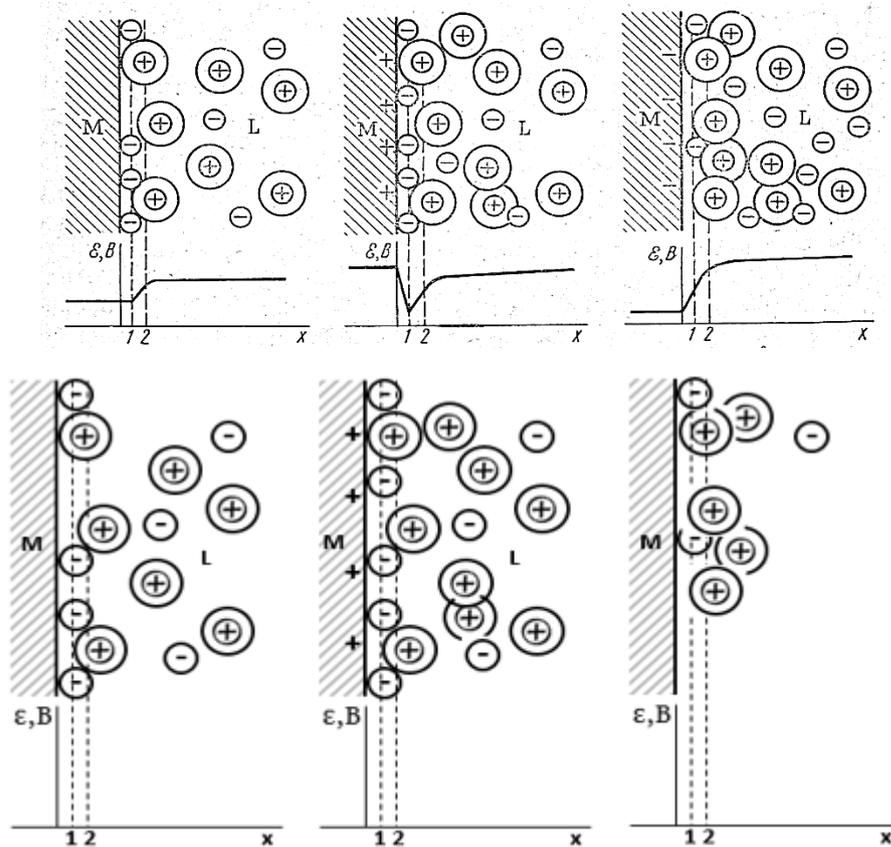
Վերջին արտահայտությունը կարելի է ներկայացնել նաև՝

$$\frac{1}{C_{dif}} = \frac{x_2}{\varepsilon_0 \varepsilon} + \frac{1}{(2Z_{ion}^2 q^2 \varepsilon_0 \varepsilon n^0 / kT) \cosh(Z_{ion} q \psi_2 / 2kT)}.$$

Այս արտահայտությունից երևում է, որ ունակությունը կազմված է երկու բաղադրիչներից, որոնք միմյանց միացված են հաջորդաբար (հանդիպակաձ): Համաձայն Շտերնի, ԿԷՇ-ի լրիվ ունակությունը ներկայացված է որպես լիցքերի «խիտ» տիրույթի  $C_1$ , և դիֆուզիոն տիրույթի  $C_2$ ՝ հաջորդաբար միացված ունակություն՝

$$\frac{1}{C_{dif}} = \frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2} :$$

Ընդ որում,  $c_1 > c_2$  և հիմնական ունակությունը պայմանավորված կլինի Հելմհոլցյան ունակությամբ:



Նկ.1.5.2 ԿԷՇ-ի շերտերի հաջորդականությունը պինդ-մարմին-էլեկտրոլիտ բաժանման սահմանում, [141]:

Շտերնի տեսության մյուս թերություններից են որոշ փորձնական ունակային կորերի շեղումը տեսական հաշվարկներից, հատկապես զրոյական պոտենցիալի արժեքներից հեռու տիրույթներում: ԿԷՇ-ի տեսության հետագա կատարելագործմամբ, օրինակ, Գրեմի մոդելում [141], ԿԷՇ-ի ունակության նիստը, որը գտնվում է լուծույթում, բաղկացած է ոչ թե երկու շերտերից (Հելմհոլցի և դիֆուզիոն), այլ՝ երեք: Ընդ որում, Հելմհոլցի շերտն այստեղ բաժանվում է երկու՝ ներքին և արտաքին ենթաշերտերի:

Ըստ այս մոտեցման ընդունվում է, որ ԿԷՇ-ի կոնդենսացված տիրույթի (Հելմհոլցի ներքին տիրույթի) ունակությունը կախված է միայն էլեկտրոդի լիցքից և ոչ

էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիայից: Ելնելով այս մոտեցումից, մակերևութային  $\psi_0$  պոտենցիալի և դիֆուզիոն շերտի  $\psi_2$  պոտենցիալի միջև կապը կարտահայտվի [145]

$$\psi_0 = \frac{\sigma_0}{C_{x_2}} + \frac{\sigma_0}{C_{x_1}} = \psi_2 + \frac{(8kT\varepsilon_0 \varepsilon n^0)^{1/2} \sinh(Z_{ion} q \psi_2 / 2kT)}{C_{x_1}}$$

### Ֆորակացություններ և խնդրի դրվածքը

Ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթային հիմքով տարբեր կենսաբժշկական (քիմիական) տվիչներում ընթացող ֆիզիկա-քիմիական, կենսաբանական երևույթների բացահայտման, քանական բնութագրման, պարամետրերի մոդելավորման տեսական ու փորձարարական հետազոտությունների նկատմամբ ներկայում աճող հետաքրքրությունը պայմանավորված է դրանց հետագա կիրառելիության հեռանկարայնությամբ, կենսաբժշկական ու քիմիական նոր բնույթի տվիչների նախագծման ու մշակման բնագավառում այս կառուցվածքների առկա լայն և օրստորե ընդլայնվող պահանջով: Ինչպես նշվեց նախաբանում, մինչ այժմ, օրինակ, շատ քիչ են հետազոտված կենսաբանական միջավայրերի տարբեր իոնների նկատմամբ զգայնություն ցուցաբերող ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթային (ՖԷՆ) տվիչներում ընթացող էլեկտրա-ֆիզիկական, ֆիզիկա-քիմիական, կենսաքիմիական երևույթների տեսական վերլուծություններն ու այդ երևույթների ճարտարագիտական, սխեմատիկական ու մաթեմատիկական մոդելավորման խնդիրները, որոնք կարիք ունեն հետագա տեսական ու փորձնական հետազոտությունների: Մասնավորապես, դա վերաբերում է ՖԷՆ pH-ի տվիչներում, ՖԷՆ էլեկտրոլիտիկական լուծույթների հաղորդականության տվիչներում, ամպերա-պոտենցիոմետրական համատեղված բազմաֆունկցիոնալ ՖԷՆ տվիչներում և բազմամեմբրանային լուսահասցեունակ համակարգերում ընթացող երևույթներին:

Թվարկված նպատակներին հասնելու համար առաջադրվել են հետևյալ խնդիրները.

1. բացահայտել արդեն փորձնական-լաբորատոր հետազոտման փուլն անցած հեռանկարային ՖԷՆ պոտենցիոմետրական pH-ի տվիչների զգայնության

մեխանիզմները, էլեկտրոլիտ-ՖԷՆ մակերևույթում ընթացող ֆիզիկա-քիմիական երևույթները, մշակել մակերևութային ակտիվ վիճակների խտության և բուֆերային ունակության հաշվարկման մեթոդը՝ հիմնված փորձնական տվյալների վրա,

2. մշակել ՖԷՆ-ային ծածկույթով միկրոշերտավոր երկէլեկտրոդ և քառէլեկտրոդ հաղորդականության տվիչների (ՖԷՆՄՀՏ) հնարավոր և փորձնական արդյունքների հետ համադրելի ճշգրիտ համարժեք սխեմաները,

3. մշակել ՖԷՆՄՀՏ-ի աշխատանքային հաճախությունների ու զգայնության վերին և ներքին շեմերի գնահատման մեթոդիական,

4. բացահայտել ՖԷՆ-ային ամպերա-պոտենցիոմետրական համատեղված տվիչում ընթացող էլեկտրա-ֆիզիկական երևույթները, մոդելավորել իոնների տարածաժամանակային գործընթացները և մշակել բնութագրերի (զգայնության) գնահատման մեթոդիական,

5. մշակել լուսահասցեունակ բազմամենբրանային և բազմագործութային տվիչների համակարգի պարամետրերի հաշվարկման մոդել:

6. Կազմել վերը նշված տվիչների բնութագրերի ընդհանրացված հաշվարկման և մոդելավորման ծրագրային փաթեթ:

## ԳԼՈՒԽ 2

### ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻ ՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՉՎՆԱՍՈՂ ՉԱՓՄԱՆ ՏՎԻՉՆԵՐ

#### 2.1 BST պաշտպանիչ թաղանթով պատված հաղորդականության երկէլեկտրոդ տվիչի համարժեք սխեման եվ չափման հաճախությունների շերտի գնահատման մեթոդիկան

Ինչպես նշվեց առաջին գլխում, էլեկտրոլիտիկ լուծույթների հաղորդականությունը ճշգրիտ որոշելը կարևոր է դեղագործության և սննդի արտադրության, անալիտիկ քիմիայի և կենսաքիմիայի, լուծույթների մաքրության որոշման, լուծույթներում իոնների խտության (ներառյալ իոնային քրոմատոգրաֆիայի, լաբորատորիա-չիպի վրա, կաթիլային էլեկտրաֆորեզի), լուծման կինետիկայի հսկման, որոշ ֆերմենտային ռեակցիաների ընթացքը հետևելու, էլեկտրոլիտիկ լուծույթների ջերմադինամիկ տվյալների ապահովման, ինչպես նաև գյուղատնտեսության, շրջակա միջավայրի հսկման և այլ բնագավառներում կիրառելու համար[1-10]: Վերջին տարիներին, միկրո- և նանոէլեկտրոնային տեխնոլոգիաների բուռն զարգացմանը զուգընթաց մեծ ուշադրություն է դարձվում նուրբ թաղանթային (միկրոշերտավոր) կենսատվիչների, ներառյալ ոչ կոնտակտային հաղորդականության տվիչների մշակման հարցերին, որը համատեղելի է ժամանակակից սիլիցիումային տեխնոլոգիայի հետ [24-27,31,38,39,52-62,129-139]: Հաղորդականության ոչ կոնտակտային տվիչները քայքայող չեն և հաջողությամբ դրանք կարելի է համակցել դետեկտման այլ սարքերի հետ միաժամանակյա չափումների դեպքում:

Նուրբ թաղանթային կառուցվածքով հաղորդակունության չափման սկզբունքը ներառում է հետևյալ առավելությունները.

- 1) նուրբ (միկրո-և նանոմետրական) էլեկտրոդները հարմար են մանրակերտման և ոչ թանկ, բայց լայնածավալ արտադրության համար,

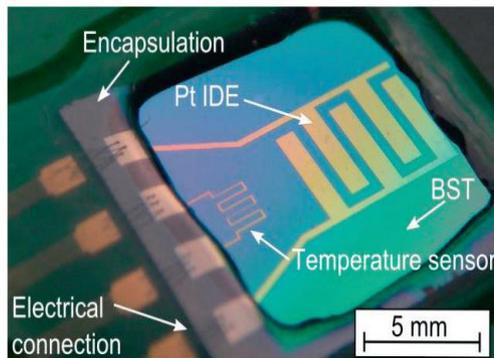
- 2) դրանց համար հենակային էլեկտրոդներ չեն պահանջվում, էլեկտրոդ-էլեկտրոլիտ համակարգի իմպեդանսային բնութագրերն ավելի փոքր են,
- 3) դրանց վրա հիմնված կերպափոխիչները լուսազգայուն չեն,
- 4) կիրառվող լարումները կարող են լինել չափազանց փոքր՝ նվազեցնելով ծախսվող հզորությունը,
- 5) ունակ են արձագանքելու (չափելու) տարբեր բնույթի իոնների խտության փոփոխություններին լայն միջակայքում:

Ավելին, բարակ թաղանթային հարթ-ինտեգրացված միկրոտվիչները հնարավորություն են տալիս օգտագործել դիֆերենցիալ չափման սխեմաներ, որոնք արագագործության, ճշգրտության տեսակետից շրջանցում են որոշակի առկա բարդությունները՝ թույլ տալով չեզոքացնել հողանցման հաղորդականությունը, ջերմաստիճանի փոփոխություններով և այլ գործոններով պայմանավորված անճշտությունները [128-138]: Ոչ կոնտակտային էլեկտրաքիմիական դետեկտման սկզբունքը նույնպես օժտված է առավելություններ ունի՝ ֆարադեական մեթոդների համեմատությամբ: Նախ՝ էլեկտրոդները էլեկտրոլիտի լուծույթից էլեկտրականապես մեկուսացնելը վերացնում է կոնտակտային չափման եղանակի հետ կապված դժվարություններն ու անցանկալի երևույթները (գազագոյացում, էլեկտրոլիզ, բևեռացում և այլն) [129-139]: Երկրորդ՝ մետաղի մակերևույթի քայքայման, նոր գոյացումների, աղտոտվածության բացակայությունը հնարավոր է դարձնում օգտագործել տարբեր մետաղներ, հատկապես՝ ոչ թանկարժեք:

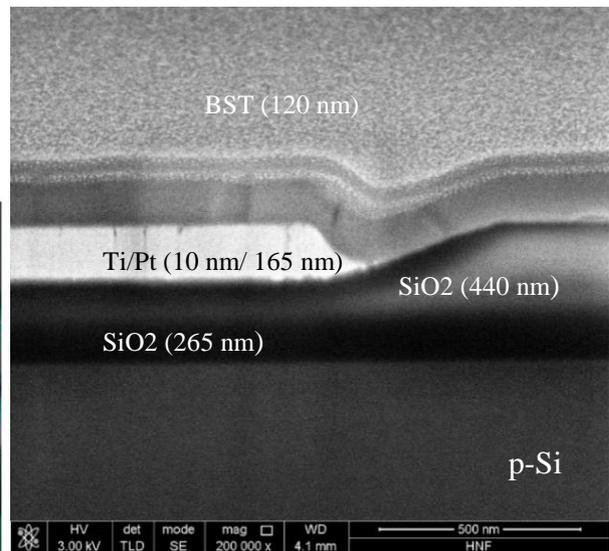
Ինչպես նշվել է, որպեսզի նվազեցվի էլեկտրոդ-էլեկտրոլիտ իմպեդանսը, ավելի նպատակահարմար է կիրառել միկրոշերտավոր մետաղական էլեկտրոդներ [133,135,-139]: Բայց այս մոտեցումն էլ ունի իր թերությունները, այն է՝ մեծանում է կառուցվածքի ընդհանուր պարազիտային ունակությունը:

Երկէլեկտրոդ հաղորդականության տվիչի արտաքին տեսքը, շերտերի փոխադարձ դասավորությունը և երկրաչափական չափերը ներկայացված են նկ.2.1.1-ում, իսկ նկ.1.4.2-ում պատկերված է չափման էլեկտրական համակարգը: Չափման համակարգի ամբողջական էլեկտրական համարժեք սխեմայի կազմման համար հաշվի է առնվել ինչպես տվիչի, չափմանը նպաստող (ապահովող) օբյեկտի և չափվող

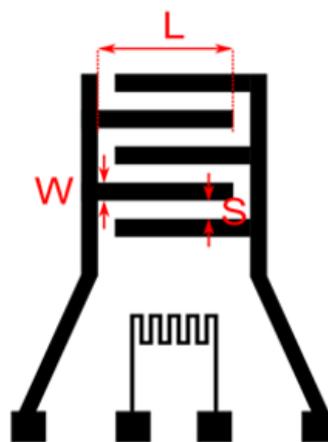
տարրերի էլեկտրական պարամետրերի (դիմադրություն, ունակություն), այնպես էլ համակարգի օժանդակ հանգույցների պարազիտային էլեկտրական հանգույցները: Քանի որ չափումները կատարվում են ցածր հաճախականային ազդանշանի միջակայքում, տվիչի և չափման շղթայի տարրերի ինդուկտիվությունները անտեսվել են: Հայտնի է [30,132,133,135,139], որ էլեկտրոլիտ լուծույթ պարունակող ցանկացած համակարգ, որում առկա են մետաղական էլեկտրոդներ, ըստ հաղորդականության (հմպեդանսի) բնութագրվում է բջջի հաստատուն կոչվող մեծությամբ ( $K_{p2}$ , [սմ<sup>-1</sup>]), որը որոշվում է որպես էլեկտրոլիտի տեսակարար դիմադրություն ( $\rho$ , [կՕմ.սմ]) և չափվող  $R_m$  [կՕմ] դիմադրության միջև համեմատական գործակից՝  $R_m = K_{p2} \rho$ : Բջջի հաստատունը կախված է տվիչի երկրաչափությունից:



ա)



բ)



գ)

Նկ.2.1.1. ՖԷՆԹ-ային հաղորդականության տվիչի լուսանկարը ( $\omega$ ), Si-SiO<sub>2</sub>-Ti-Pt-BST շերտերի դասավորության SEM պատկերը ( $\rho$ ) և միկրոշերտավոր էլեկտրոդի չափերը ( $q$ ) [52,53,56]:

$R_m$ -ի գնահատման համար, օգտվելով էլեկտրամագնիսական դաշտի և շղթաների տեսության այն դրույթից, որ եթե երկու հաղորդիչների միջև ունակությունը հայտնի է, ապա դրանց միջև առկա դիմադրությունը կարելի է որոշել՝ օգտվելով Օհմի և Մաքսվելի հավասարումներից հետևյալ կերպ՝

$$R_m C_m = \frac{\iint_S \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot E \cdot ds}{\iint_S \sigma \cdot E \cdot ds}, \quad (2.1.1)$$

որտեղ, ընդունվում է որ միջակայքի  $\sigma$  [մԱ.սմ<sup>-1</sup>] հաղորդականությունը ( $\sigma = 1/\rho$ ) և  $\varepsilon_r$  հարաբերական դիէլեկտրիկ թափանցելիությունը իզոտրոպ են  $R_m$  դիմադրության և  $C_m$  ունակության միջև, իսկ  $\varepsilon_0$ -ն վակուումի դիէլեկտրիկ հաստատունն է:

Համասեռ միջավայրի համար (2.1.1) արտահայտությունը պարզեցվում է միևնչև՝

$$R_m C_m = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\sigma}$$

Օրինակ,  $A$  մակերեսով և  $d$  հեռավորությամբ թիթեղների համար

$$C_m = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d}, \quad R_m = \frac{d}{\sigma A} (= \rho d / A) \quad \text{և} \quad R_m C_m = \varepsilon_0 \varepsilon_r / \sigma :$$

Հետևաբար, բջջի հաստատունը կարող ենք արտահայտել ունակության միջոցով՝

$$K_{բջ} = \frac{R_m}{\rho} = R\tau = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{C_{բջ}}, \quad C_{բջ} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{K_{բջ}} :$$

Համարժեք սխեմայի կազմման համար հաշվի է առնվել նաև տվիչին հաջորդաբար միացված  $R_L$  պարազիտային դիմադրությունը, որն իր մեջ ներառում է միացման լարերի, հաղորդման գծերի և կոնտակտային հրապարակների, ինչպես նաև Pt -ե էլեկտրոդների սեփական դիմադրությունը: Կրկնակի էլեկտրական շերտի  $C_{dl}$  ունակությունը, որն իր մեջ ներառում է (Հելմհոլցի, Գոյ-Չապմանի և Շտեռնի տեսությունների համաձայն), երկու հիմնական բաղադրիչ՝ ադսորբցիոն՝  $C_{ադ}$  և դիֆուզիոն՝  $C_{դիֆ}$ : (Շտեռնի շերտի հաստությունը  $\approx 10 \div 20 \text{ \AA}$ , իսկ  $C_{ադ} \approx 20 \text{ մՖ սմ}^{-2}$ ) [30,133,135,139,152 ]:

Մյուս կողմից՝ վաղուց հայտնի է [129-139], որ փոքր խտությամբ լուծույթների հաղորդականության չափումը խիստ դժվար լուծելի խնդիր է: Այդ լուծույթների տեսակարար դիմադրությունը շատ մեծ է, որն իր հերթին դժվարություններ է ստեղծում

չափման գործընթացն իրականացնող էլեկտրոնային սարքերի համապատասխան պարամետրերի նկատմամբ: Հետևաբար, ավելի նախընտրելի է ունենալ փոքր  $K_{p2}$  մեծությամբ տվիչ:

$K_{p2}$  մեծությունը, ըստ էության, իր հերթին կարող ենք որոշել նաև հետևյալ ձևով.

$$K_{p2} = \frac{R_m}{\rho} = \frac{K_{tL}}{\sigma} = \frac{\sum_i \lambda_i C_i}{\sigma},$$

որտեղ  $K_{tL}$  [ $\text{սմ}^{-1}$ ]-ը ներկայացնում է բոլոր տեսակի իոնների  $C_i$  խտության և դրանց  $\lambda_i$  ( $\text{Ս}^2\text{մոլ}^{-1}$ ) հաղորդականության արտադրյալը, իսկ  $\sigma$  -ն [ $\text{Ս}$ ] տեսակարար հաղորդականությունն է:  $C_m$  ունակությունը, որը մետաղական միկրոշերտային կառուցվածքի սեփական ունակությունն է և բնութագրում է  $K_{p2}$  հաստատունի մեծությունը, մեր քննարկվող տվիչը (բաղկացած 5 “մատներից”, նկ.1.4.3 և նկ.2.1.1) հաշվարկելու համար կօգտվենք [81]-ում ներկայացված մոդելից, որի հիմքում ընկած է կոնֆորմ տրանսֆորմացիայի ձևափոխման (քարտեզավորման) մեթոդը [150]: Եթե մետաղական էլեկտրոնների քանակը  $n_m$  է, դրանց երկարությունը  $L$ , ապա  $C_m$ -ը, որը կներկայացնի բոլոր “մատներով” պայմանավորված ունակությունը, կարտահայտվի [81,132,133,139].

$$C_m = (n_m - 1)L \cdot C_{im}, \text{ որտեղ } C_{im} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{2} \cdot \frac{K[(1 - k^2)^{1/2}]}{K(k)},$$

որտեղ  $K(k)$ -իրենից ներկայացնում է  $k$ -մոդուլով առաջին կարգի էլիպսային ինտեգրալ՝

$$K(k) = \int_{t=0}^1 \frac{dt}{[(1 - t^2)(1 - k^2 t^2)]^{1/2}}:$$

Երբ  $n_m > 2$ ,  $k$ -ն հաշվարկվում է  $k = \cos\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{W}{S + W}\right)$  արտահայտությամբ [81,132,133,139], որտեղ  $W$ -ն մետաղական միկրոշերտերի լայնությունն է, իսկ  $S$ -ը՝ դրանց միջև հեռավորությունը (նկ.1.4.3 և նկ.2.1.1): Միավորելով այս արտահայտությունը  $K_{p22}$ -ի արտահայտության հետ, կստանանք՝

$$K_{p2} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{C_m} = \frac{1}{(n_m - 1)L} \cdot \frac{2K(k)}{K[(1 - k^2)^{1/2}]}:$$

Էլեկտրոլիտի հետ մետաղական թաղանթի հպման (կոնտակտի) ժամանակ այն լիցքավորվում է՝ կախված էլեկտրոդ-էլեկտրոլիտ մակերևույթում էլեկտրոնների ավելցուկից կամ պակասից, այսինքն՝ մակերևույթում ընթացող էլեկտրաքիմիական (օքսիդա-

վերականգնման) ռեակցիայի բնույթից: Լիցքավորված մասնիկները (մոլեկուլները) էլեկտրոլիտի կողմից կուտակվում են էլեկտրոդի վրա էլեկտրաչեզոքության ապահովման համար և այդ կուտակված լիցքերը հենց առաջացնում են կրկնակի լիցքավորված էլեկտրական շերտը: Ադսորբցիոն շերտի ունակությունը կախված չէ էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիայից, իսկ դիֆուզիան կախված է, և

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_{ադ}} + \frac{1}{C_{դիֆ}}:$$

Նոսր էլեկտրոլիտի լուծույթներում  $C_{ադ} \gg C_{դիֆ}$  և  $C_{dl} \cong C_{դիֆ}$ , իսկ խիտ լուծույթների դեպքում  $C_{ադ} \ll C_{դիֆ}$  և  $C_{dl} \cong C_{ադ}$  և կախված չէ լուծույթի իոնական խտությունից, մինչդեռ  $C_{դիֆ}$ -ը կախված է:  $C_{դիֆ}$ -ը, որը ձևավորվում է կրկնակի էլեկտրական շերտի չեզոքության պայմանից, կախված է դիֆուզիոն շերտի (Դեբայի երկարություն) հաստությունից [161,165] և կազմում է  $\lambda \approx 1/L_D$  [սմ]:

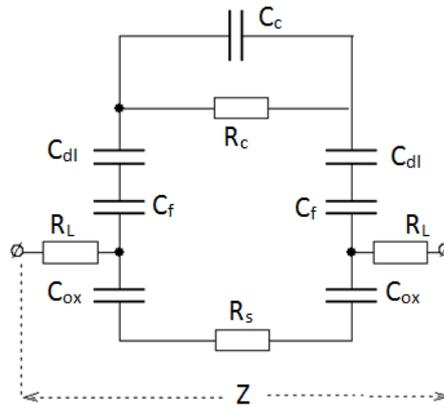
Դիֆուզիոն ունակությունը կարող ենք արտահայտել իոնների  $C_i$  կոնցենտրացիայով հետևյալ արտահայտությամբ [132,133,139].

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 L_D = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-3} Z^2 q^2 \varepsilon_r \varepsilon_0 C_i N}{kT}},$$

որտեղ  $z$ -ը իոնի վալենտականությունն է,  $q$ -ն՝ էլեկտրոնի լիցքը,  $\varepsilon_r$ -ը ջրի դիէլեկտրիկ հաստատունը,  $C_i$ -ն իոնների մոլյար խտությունը,  $N_A$ -ն Ավոգադրոյի թիվը,  $k$ -ն Բոլցմանի հաստատունը,  $T$ -ն՝ բացարձակ ջերմաստիճանը:  $C_{դիֆ}$  արտահայտությունից կարող ենք որոշել դրա կախվածությունը իոնների խտությունից, որն ունի  $C_i^{1/2}$  տեսքը:

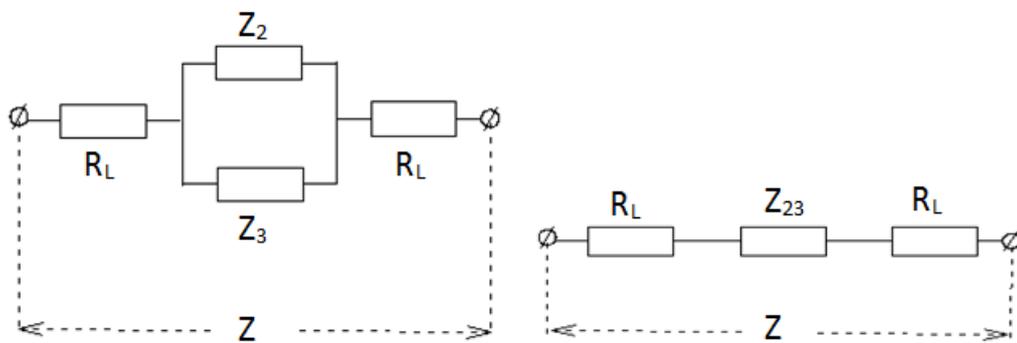
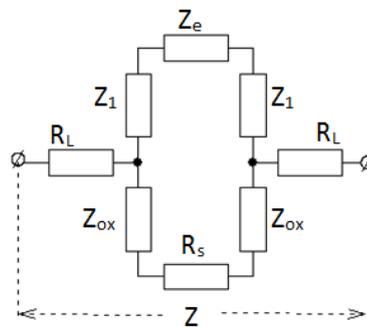
## 2.2. Երկէլեկտրոդ հաղորդականության տվիչի համարժեք սխեման

Ելնելով տվիչի կառուցվածքից և հիմնական պարամետրերի՝ վերը նշված վերլուծությունից, մեր կողմից երկէլեկտրոդ կառուցվածքի համար կազմվել է հետևյալ էլեկտրական սխեման (նկ.2.2.1): Սխեմայում  $C_{dl}$ -ը կրկնակի էլեկտրական շերտի ունակությունն է,  $C_F$ -ը՝ ֆեռոէլեկտրական պաշտպանիչ թաղանթով պայմանավորված ունակությունը,  $R_e$  -ն ( $R_m$ ) էլեկտրոլիտի դիմադրությունն է,  $C_{ox}$  -ը օքսիդի ( $SiO_2$ ) շերտի ունակությունը,  $R_s$ -ը սիլիցիումային հարթակի դիմադրությունը,  $R_L$  -ը չափիչ համակարգի պարազիտային ընդհանուր դիմադրությունը:



Նկ. 2.2.1 Երկէլեկտրոդի փոխիչի էլեկտրական համարժեք սխեմա

Համարժեք սխեմայի ձևափոխության արդյունքում այն կարող ենք ներկայացնել հետևյալ տեսքով.



որտեղ՝  $Z_1 = \frac{(C_{dl} + C_t)}{j\omega(C_{dl} \cdot C_t)}$ ,  $Z_e = \frac{R_e}{1tj\omega R_e C_{cel}}$ ,  $Z_{ox} = \frac{1}{j\omega C_{ox}}$ ,  $Z_2 = 2Z_1 + Z_e$ ,

$Z_3 = R_s + 2Z_{ox}$ ,  $Z = \frac{Z_2 Z_3}{Z_2 + Z_3} R_L$ ,  $\alpha = \frac{C_{dl} + C_t}{C_{dl} \cdot C_t}$ :

Առաջին մոտավորությամբ անտեսենք հարթակի  $R_s$ -ը մնացած ակտիվ դիմադրությունների ( $R_L$ ,  $R_e$ -ի) նկատմամբ, որը հաստատվել է նաև այլ հեղինակների կողմից փորձական արդյունքների վերլուծությամբ: Այս ռեժիմում չափիչ համակարգի լրիվ իմպեդանսի համար կունենանք՝

$$Z_1 = \frac{\alpha}{j\omega}, \quad Z_2 = 2Z_1 + \frac{R_e}{1 + j\omega R_e C_{cel}} = \frac{2\alpha + j\omega\gamma_1}{\omega^2\gamma_2 + j\omega^2}, \quad Z_3 = \frac{2}{j\omega C_{ox}}, \quad \gamma = R_e(1 + 2\alpha C_{cel}),$$

$$\gamma_2 = -R_e C_{cel} Z_2 \cdot Z_3 = \frac{4\alpha + 2j\omega\gamma_1}{-\omega^2 C_{ox} + j\omega^3 C_{ox}\gamma_2}, \quad Z_2 + Z_3 = \frac{2j\omega(1 + \alpha C_{ox}) + \omega^2(2\gamma_2 - C_{ox}\gamma_1)}{-\omega^2 C_{ox} + j\omega^3\gamma_2 C_{ox}}$$

$$Z = \frac{Z_2 Z_3}{Z_2 + Z_3} = \frac{4\alpha + 2j\omega\gamma_1}{2j\omega(1 + \alpha C_{ox}) + \omega^2(2\gamma_2 - C_{ox}\gamma_1)} + 2R$$

$$Z = 2R_L + \frac{(4\alpha + 2j\omega\gamma_1)(\omega j^2 - j\omega\gamma_4)}{\omega^4\gamma_3^2 + \omega^2\gamma_4^2}, \quad \gamma_3 = 2\gamma_2 - C_{ox}\gamma_1, \quad \gamma_4 = 2(1 + \alpha C_{oc})$$

$$Z = 2R_L + \frac{4\alpha\gamma_3 + 2\gamma_1\gamma_4}{\omega^2\gamma_3^2 + \gamma_4^2} + j \frac{(2\omega^2\gamma_1\gamma_3 - 4\alpha\gamma_4)}{\omega^3\gamma_3^2 + \gamma_4^2\omega}, \quad Z = R_\Sigma + jX_\Sigma, \quad R_\Sigma = 2R_L + \frac{4\alpha\gamma_3 + 2\gamma_1\gamma_4}{\omega^2\gamma_3^2 + \gamma_4^2}$$

$$X_\Sigma = \frac{2\omega^2\gamma_1\gamma_3 - 4\alpha\gamma_4}{\omega^3\gamma_3^2 + \gamma_4^2\omega}, \quad |Z| = \sqrt{R_\Sigma^2 + X_\Sigma^2} :$$

Այն հաճախականությունը, որից սկսած համակարգի իմպեդանսը փոխում է իր ունակային բնույթը և դառնում ակտիվ դիմադրություն և որը գրեթե կախված չէ հաճախականությունից, կարող ենք որոշել հետևյալ պայմաններից՝  $|Z| \approx X_\Sigma \geq R_\Sigma$ , կամ՝

$$\frac{2\omega^3\gamma_1\gamma_3 - 4\alpha\omega\gamma_4}{\omega^4\gamma_3^2 + \omega^2\gamma_4^2} \geq \frac{4\alpha\omega^2\gamma_3 + 2\omega^2\gamma_1\gamma_4}{\omega^4\gamma_3^2 + \omega^2\gamma_4^2}, \quad (2.2.1)$$

որը բերում է  $\omega^2 - b\omega - c \geq 0$ , քառակուսային անհավասարման, որտեղ

$$b = \frac{(2\alpha\gamma_3 + \gamma_1\gamma_4)}{\gamma_1\gamma_3} :$$

(2.2.1) հավասարման լուծումը, հնարավոր երկու դեպքի համար, այն է՝  $\frac{4c}{b^2} \leq 1 (f_{l01})$  և  $\frac{4c}{b^2} \geq 1 (f_{l02})$ , ունեն հետևյալ տեսքերը.

$$f_{l01} \cong \frac{1}{\pi R_e (C_{dl} + 2C_{cel})}, \quad f_{l02} \cong \frac{1}{2\sqrt{2}\pi R_e C_{dl}}, \quad (2.2.2)$$

ընդ որում, երկու լուծումներն էլ ( $f_{l01,2}$ ) ցույց են տալիս, որ ցածր հաճախականային տիրույթում իմպեդանսի մեծությունը գերազանցապես պայմանավորված է էլեկտրոլիտ-տվիչ ենթամակերևութային տիրույթի կրկնակի էլեկտրական շերտի (Հելմհոլցի, Շտերնի դինամիկ ունակությունը, որը, ինչպես հայտի է, կախված է լուծույթի կոնցենտրացիայից)  $C_{dl}$  ունակությամբ մինչև այն պահը, երբ այս “կոնդենսատորի” իմպեդանսը դառնում է ավելի փոքր, քան էլեկտրոլիտի դիմադրությունը և տվիչի արդյու-

նարար իմպեդանսը դառնում է հաճախականությունից անկախ, այսինքն ցուցաբերում է միայն ակտիվ դիմադրության բնույթ և որը հենց չափման ենթակա էլեկտրոլիտի հաղորդականությունն է: Բարձր հաճախությունների տիրույթում  $C_{dl}$ -ը դառնում է շատ փոքր, քանի որ կրկնակի էլեկտրական շերտի դիպոլները չեն հասցնում հետևել դաշտի արագ փոփոխությանը: Տվիչի գործողության (կիրառման) հաճախական վերին սահմանը դա այն հաճախականությունն է, որից սկսած ակտիվ դիմադրությունը խիստ նվազում է, տվիչը ցուցաբերում է գրեթե “մաքուր” ունակային բնույթի դիմադրություն և սկսում արագ նվազել հաճախության մեծացումից: Բարձր հաճախական տիրույթի եզրը, որտեղ  $C_{cell}$ - իմպեդանսը դառնում է ավելի փոքր, քան  $R_e$ -ը և ամբողջ համակարգի ընդհանուր իմպեդանսը նորից կսկսի նվազել հաճախության աճից կախված և կցուցաբերի մաքուր «ունակային» բնույթ, կարելի է որոշել հետևյալ պայմաններից:

Եթե  $R_\Sigma$ -ը ընդունենք որպես էլեկտրոլիտիկ լուծույթի  $R_e$  ակտիվ դիմադրությունը, ապա, պահանջելով, որ տեղի ունենա՝  $|Z| \leq R_\Sigma$ , կամ  $R_\Sigma \rightarrow 0$  (Հավելված 2), կստանանք՝

$$R_e = 2R_L + \frac{4\alpha\gamma_3 + 2\gamma_1\gamma_4}{\omega^2\gamma_3^2 + \gamma_4^2} \rightarrow 0$$

և, նորից անտեսելով չափիչ համակարգի ու լարերի, կոնտակտների և այլ պարագիտային  $R_L$  պարամետրերը, ընդունելով որ դրանք փոքր են  $R_e$ -ի համեմատ,  $\omega$ -ի համար կստանանք(Հավելված 2)՝

$$\begin{aligned} \omega^2 R_e \gamma_3^2 + R_e \gamma_4^2 &\cong 4\alpha\gamma_3 + 2\gamma_1\gamma_4 : \\ \omega &\cong \frac{2\alpha C_{ox}}{2R_e C_{cel} + C_{ox} R_e (1 + 2\alpha C_{cel})} \cong \frac{2\alpha C_{ox}}{R_e [2C_{cel} + C_{ox} + 2\alpha C_{ox} C_{cel}]}, \\ f_{hi,2} &\cong \frac{2\alpha C_{ox}}{\pi R_e [2C_{cel} + C_{ox} + 2\alpha C_{ox} C_{cel}]} . \end{aligned}$$

Հաշվի առնելով, որ  $C_{dl} \gg C_{ox}$ ,  $C_f \gg C_{ox}$ ,  $C_{dl} \gg C_f$ ,  $\alpha = \frac{C_{dl} + C_f}{C_{dl} \cdot C_f} \approx \frac{1}{C_f}$ ,

կստանանք

$$f_{hi} \cong \frac{\alpha C_{ox}}{\pi R_e C_{ox} (1 + 2\alpha C_{cel})} \cong \frac{\alpha}{\pi R_e (1 + 2\alpha C_{cel})} \cong \frac{1}{\pi R_e (C_f + 2C_{cel})}, \quad (2.2.3)$$

Ինչպես հետևում է  $f_{h1}$ ,  $f_{h2}$  -ի արտահայտություններից, դրանք համընկնում են և թվային գործակցի ճշտությունը պայմանավորված էր կատարված ընդունելությամբ

(մոտավորություններով): Ստացանք, որ չափման հաճախականությունների վերին սահմանը նորից կախված է ֆեռոէլեկտրիկ թաղանթի  $C_f$  ունակությանից հակադարձ համեմատական կերպով և կախված է էլեկտրոլիտի հաղորդականությունից ( $R_e$ ) ու պայմանավորված է բջջի  $C_{cel}$  ունակությամբ երբ տեղի ունեն հետևյալ պայմանները՝

$$C_{dl} \gg C_{ox}, C_f \gg C_{ox}, C_{dl} \gg C_f, \alpha = \frac{C_{dl} + C_f}{C_{dl} \cdot C_f} \approx \frac{1}{C_f}$$

$$f_{hi} \cong \frac{\alpha C_{ox}}{\pi R_e C_{ox} (1 + 2\alpha C_{cel})} \cong \frac{\alpha}{\pi R_e (1 + 2\alpha C_{cel})} \cong \frac{1}{\pi R_e (C_f + 2C_{cel})} : \quad (2.2.4)$$

Ինչքան մեծ լինի  $C_f$ -ը, այնքան չափման հաճախականային շերտի եզրը կծգոտի դեպի փոքր հաճախությունների տիրույթ:

Տվիչի աշխատանքային օգտակար հաճախանային շերտը կորոշենք՝

$$\Delta f \cong \log \frac{f_{hi}}{f_{lo}} \approx \log \frac{C_{dl}}{(C_f + 2C_{cel})} :$$

$\Delta f$ -ի արտահայտությունից հետևում է, որ մեծ դիէլեկտրիկ թափանցելիությամբ ( $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ) պաշտպանիչ շերտի առկայությունը, որը պայմանավորում է մեծ արժեքով  $C_f$  ունակություն, որոշակի պայմաններում, հանգեցնում է չափման հաճախության շերտից դեպի փոքր հաճախությունների տիրույթ, ինչպես նաև կարող է էապես ազդել էլեկտրոլիտի չափելի  $R_e$  դիմադրության մեծության վրա, որոնք երկուսն էլ խիստ կարևոր և ցանկալի հանգամանք են նմանօրինակ տվիչների համար դրանց զգայնության լավարկման տեսակետից:  $f_{hi}$  հաճախությունը երկու մասնավոր դեպքերի համար էլ կնվազի նաև էլեկտրոլիտի հաղորդականության մեծացման հետևանքով: Անհրաժեշտ է նշել, որ (2.2.2) և (2.2.4) արտահայտությունները համընկնում են այլ հեղինակների կողմից ստացված արդյունքների հետ, մասնավորապես՝ [30,150-153,155-159], երբ մետաղական էլեկտրոդները ծածկված են այլ տեսակի դիէլեկտրիկ թաղանթներով:

### 2.3 Մոդելավորման արդյունքները

Ըստ համարժեք սխեմայի (նկ.2.2.1) իմպեդանսի համար ստացված (2.2.3, 2.2.4) արտահայտությունների, հաշվարկվել է իմպեդանսի բաղադրիչների կախվածությունը հաճախությունից, էլեկտրոլիտիկական լուծույթի տարբեր հաղորդականությունների (դիսոցված իոնների տարբեր խտությունների համար, որպես բազային ստանդարտ լուծույթ ընդունելով NaCl-ի, KCl-ի հայտնի կոնցենտրացիաներով լուծույթները, ինչպես դա կատարվել է փորձնական հետազոտությունների ընթացքում [52-61]): Քննարկվող հաղորդականության իմպեդանսի սպեկտրի տեսական հաշվումները կատարվել են (2.2.1)-(2.2.4) հավասարումների հիման վրա, ընդունելով, որ բջջի հաստատունը՝

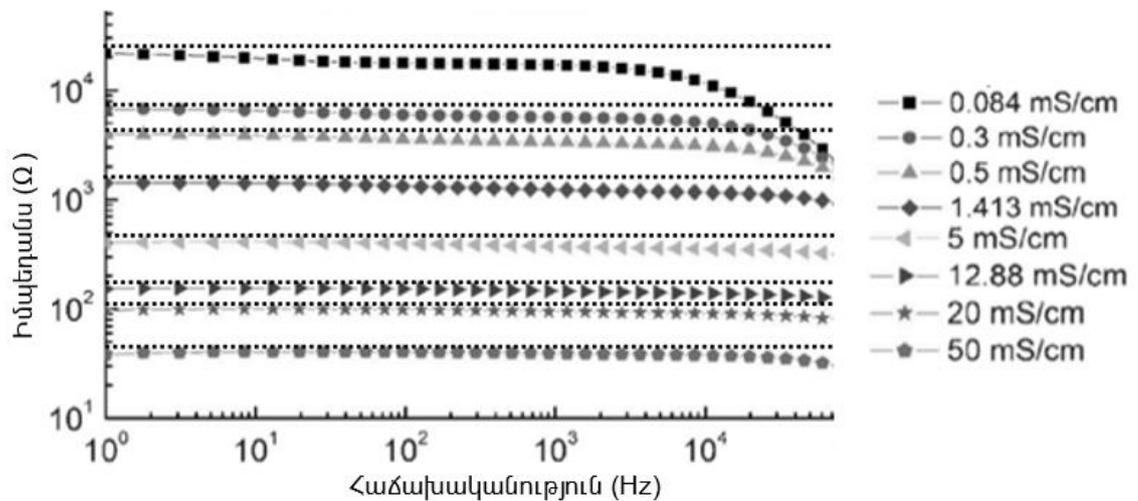
$$k_{cell} = R_{el}\sigma = \frac{\varepsilon_0\varepsilon_s}{C_{cel}}, \quad k_{cell} \equiv 1,25 [52,53,56],$$

որտեղ  $\sigma$ -ն էլեկտրոլիտի տեսակարար հաղոր-

դականությունն է, իսկ  $R_e$ -ն չափվող դիմադրությունը:  $\varepsilon_0$ -ն և  $\varepsilon_s$ -ը, համապատասխանաբար վակումի և էլեկտրոլիտի դիէլեկտրիկ թափանցելիություններն են: Տեսական հաշվարկները ցույց են տվել, որ համակարգի իմպեդանսը ցուցաբերում է հաճախականությունից անկախ վարք (ակտիվ դիմադրություն) փորձնականորեն չափված հաղորդականությունների 0.3մՍ/սմ և 50 մՍ/սմ միջակայքում, երբ  $C_{dl}$ -ը փոփոխվում է(հաճախությունից և լուծույթի բաղադրիչի կոնցենտրացիայից, այսինքն՝ հաղորդականությունից կախված) (2000000÷15000)բF,  $C_f$ -ը(4678.62÷7478.99)բF, իսկ  $C_{cel}$ -ը (2808.31÷3000)բF համապատասխան արժեքների միջակայքերում՝ փաստելով այն հանգամանքը, որ կրկնակի էլեկտրական շերտի ունակությունը նվազում է՝ ինչպես էլեկտրոլիտի հաղորդականությունից, այնպես էլ հաճախականությունից կախված: Ինչպես հետևում է մոդելավորման արդյունքներից, ամենամեծ փոփոխությունը կրում է կրկնակի էլեկտրական շերտի  $C_{dl}$  ունակությունը՝ փոփոխվելով մի քանի կարգ, միկրոֆարադներից մինչև պիկոֆարադներ, իսկ Ֆեռոէլեկտրիկ պաշտպանիչ թաղանթի ունակությունն աճում է, իսկ  $C_{cel}$ -ը թույլ նվազում է՝ լուծույթի հաղորդականությունից կախված: Ֆեռոէլեկտրիկ թաղանթի ունակության աճը կարելի է բացատրել դրա մակերևույթի քիմիական ակտիվությամբ, այն է՝թաղանթը կարող է ցուցաբերել տարբեր իոնների նկատմամբ կլանման մեծ ակտիվություն, ինչպես նշվել է բազմակի անգամ այս աշխատանքում, իսկ բջջի ունակության փոփոխությունը, թեկուզև փոքր, պայմանավորված է, հիմնականում, չափման համակարգի պարամետրերի նկատմամբ

մեր կատարած մոտավորություններով, որն իհարկե տարբերվում է իրական փորձնական վիճակից: Պարամետրերի այս բոլոր փոփոխությունները համաձայնության մեջ են էլեկտրոլիտական լուծույթներում մեկուսիչ-պինդ մարմին մակերեվույթներում ընթացող էլեկտրաքիմիական պրոցեսների տեսական վերլուծությունների ու արդյունքների հետ (տես Գլ.1)[138-150]:

Նկ.2.3.1-ում ներկայացված են տեսական մոդելավորման (ընդհատ գծեր) և փորձնական Բոդե կորերի չափման արդյունքները [52, 53,56] երկէլեկտրոդ ՀՍ-ի համար:

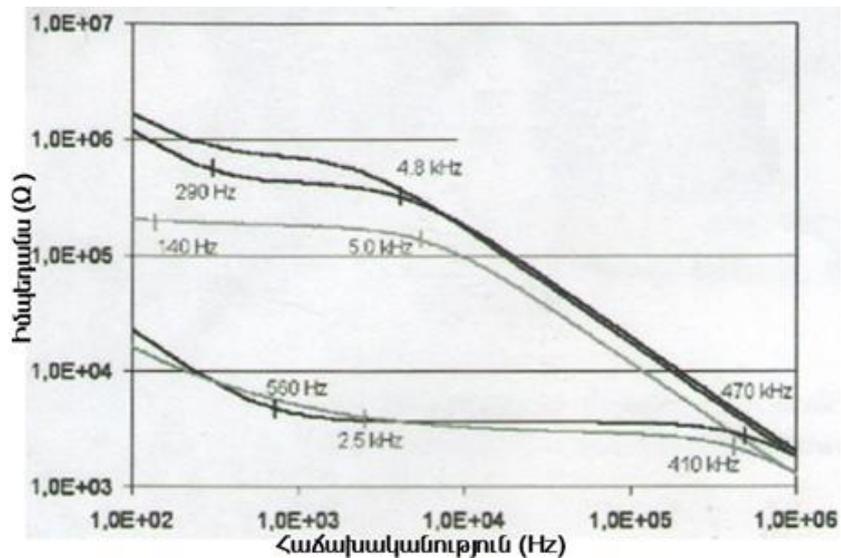


Նկ.2.3.1. Երկէլեկտրոդ ՀՍ-ի իմպեդանսի մոդուլի տեսական հաշվարկված (ընդհատ գծեր) և փորձնական Բոդե կորերը (մաթեմատիկական պարկերներ) 485 նմ հաստությամբ պաշտպանիչ BST թաղանթի առկայության և էլեկտրոլիտի տարբեր սրանդարտ հաղորդականությունների դեպքում [52, 53,56]:

Համեմատության համար նկ.2.3.2-ում բերված են  $Ta_2O_5$  պաշտպանիչ շերտով տվիչների համապատասխան չափման արդյունքները [133,135,139]:

Ըստ է նկ.2.3.2-ի, տեսական և փորձնական արդյունքները բավականաչափ համընկնում են, որն, իր հերթին, հաստատում է կազմված համարժեք սխեմայի և ընթացող երևույթների մոդելի բավարար համապատասխանությունը:

Հետևում է նաև, որ BST-ով ծածկված տվիչի ցածր հաճախականությունն սկսում է մոտ  $f \cong 1 < g$ -ից, մինչդեռ  $Ta_2O_5$  պաշտպանիչ շերտով տվիչների համար այն սկսվում է  $f \cong 100 < g$ -ից (նկ.2.3.3),[133,135,139] այլ հավասար պայմանների դեպքում, որը սույն



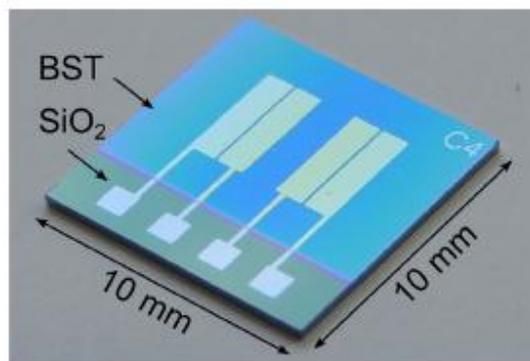
Նկ.2.3.2. C-f չափման արդյունքները  $100 <g < -1U <g$  միջակայքում [133,135,139]:

տվիչի առավելություններից մեկն էր և կարևոր նման տվիչների կիրառելիության տեսանկյունից: Այսպիսով, բարձր դիէլեկտրիկ թափանցելիությամբ պաշտպանիչ նյութերի կիրառումը հանգեցնում է համակարգի՝ միայն ակտիվ դիմադրություն ցուցաբերելու հաճախության շեմի շեղման դեպի ցածր հաճախությունների տիրույթ, ինչպես դա կանխատեսվել և հիմնավորվել էր անալիտիկորեն (ըստ համարժեք սխեմայի և իմպեդանսի արտահայտության վերլուծության) և ստացվել նաև փորձնական ճանապարհով: Կրկնակի էլեկտրական շերտի  $C_{d1}$  ունակությունը նվազում է զգալիորեն էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիայի նվազմանը զուգընթաց, և որպես հետևանք աճում է ֆեռոէլեկտրիկ թաղանթի ունակության դերը: Փորձնական և տեսական արդյունքների չնչին շեղումը, ենթադրում ենք, որ պայմանավորված է այն ընդունելիություններով և մոտարկումներով, որոնք կատարվել են մոդելավորման և համարժեք սխեմայի կազմման ժամանակ: Այսպիսով, օգտագործելով բարձր դիէլեկտրիկ թափանցելիությամբ BST թաղանթը որպես պաշտպանիչ շերտ միկրոշերտային ինտեգրացված հաղորդականության տվիչներում, հնարավոր կլինի, նախ, էլեկտրոդները էլեկտրականապես մեկուսացնել էլեկտրոլիտի լուծույթից, խուսափել թանկարժեք ազնիվ մետաղական էլեկտրոդների մաշվածությունից և, բացի այդ, լուծել ավելի կարևոր խնդիր, վերացնել կոնտակտային չափման եղանակի հետ կապված դժվարություններն ու անցանկալի երևույթները (գազագոյացում, էլեկտրոլիզ, բետոացում և այլն)[149-159], որոնք ուղղակի կոնտակտային տվիչներին հատուկ անխուսափելի թերություններն

էին: Երկրորդ՝ BST-ի կիրառմամբ մետաղի մակերևույթի քայքայման, նոր գոյացումների, աղտոտվածության բացակայությունը հնարավոր է դարձնում օգտագործել տարբեր մետաղներ, հատկապես՝ ոչ թանկարժեք, որը նույնպես կարևոր հարց է տվիչի շահագործողական և ինքնարժեքի տեսակետներից:

## 2.4 BST պաշտպանիչ թաղանթով պատված հաղորդականության քառէլեկտրոդ տվիչի համարժեք սխեման և հիմնական պարամետրերը

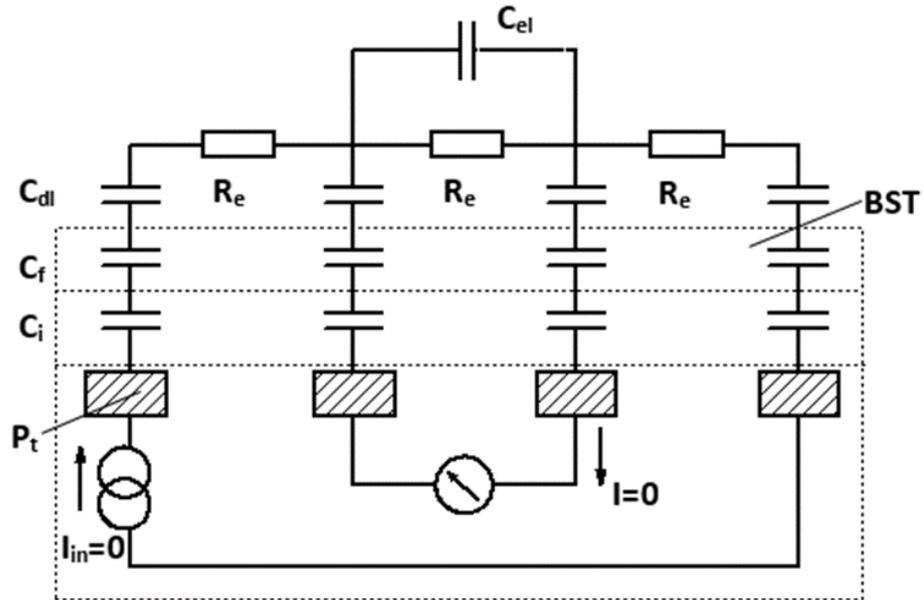
Ինչպես հաստատվել է փորձական հետազոտություններով [52-61], երկէլեկտրոդ համակարգում մետաղական (Pt-ե) էլեկտրոդների կիրառման մյուս թերությունը կապված էր էլեկտրոդների բևեռացման հետևանքով առաջացող սխալների հետ: Էլեկտրոդների բևեռացմամբ պայմանավորված դժվարությունը կարելի է շրջանցել՝ չափումները կատարելով բարձր հաճախությունների տակ, որը որոշ նկատառումներով նույնպես ցանկալի չէ: Այս խնդրի մյուս լուծումը չորս էլեկտրոդների կիրառումն է(նկ.2.4.1), որում էլեկտրոդիտով անցնում է հաստատուն իոնային հոսանքը, իսկ համակարգի երկու կետերի միջև չափվում է պոտենցիալների տարբերությունը երկրորդային (հենակային) էլեկտրոդներով, որոնք միացված են էլեկտրոմետրին (նկ.2.4.2):



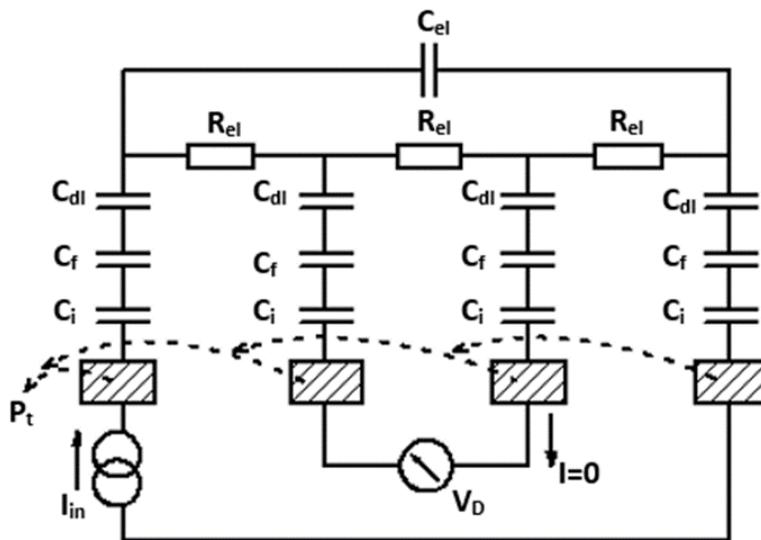
Նկ.2.4.1 Փորձարկված  $C^4D$  քառէլեկտրոդ տվիչի տեսքը վերևից[52,53, 54,56 ]

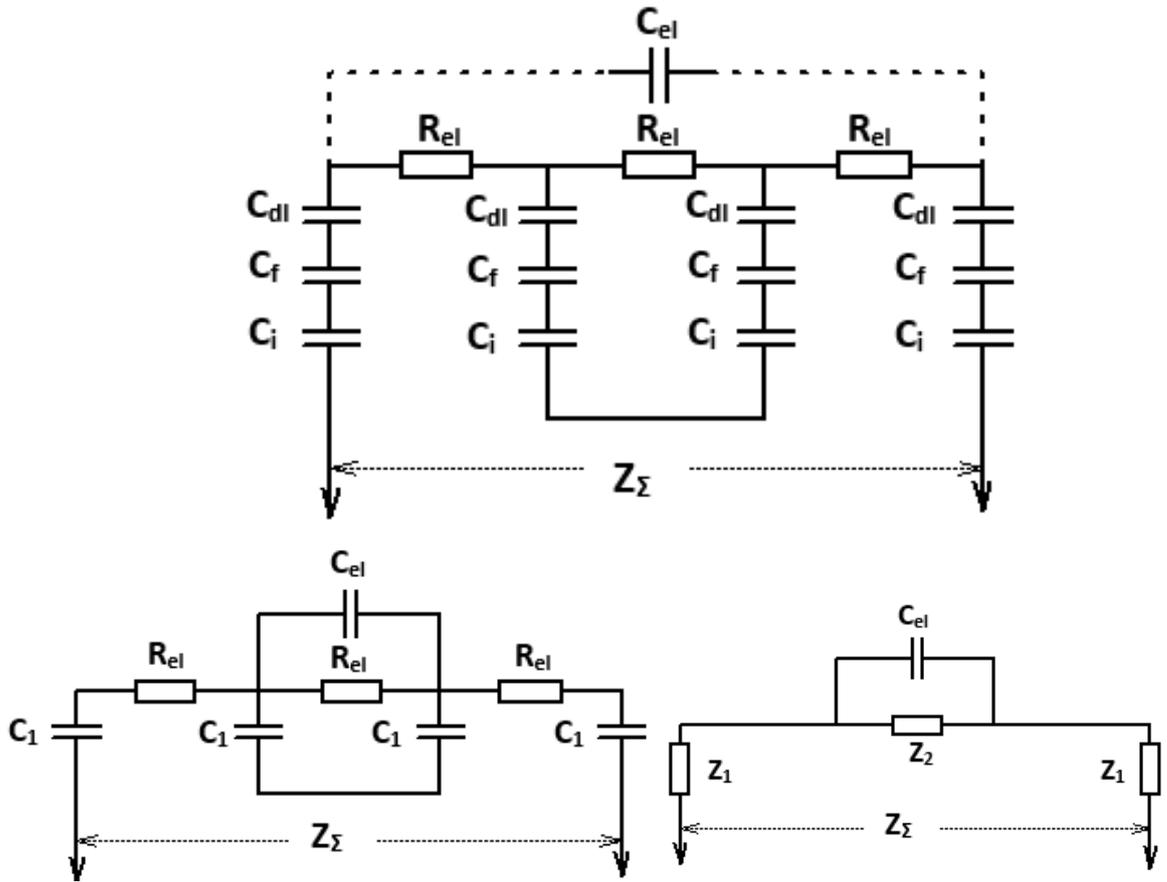
Այսպիսի դասավորության դեպքում հոսանքի փոփոխությունը կարելի է կարգաբերել հենակային էլեկտրոդների բևեռացման պոտենցիալի փոփոխմամբ[127-131,141]: Բևեռացման անցանկալի ազդեցության շրջանցման մյուս մոտեցումը շատ փոքր հոսանքներով չափում կատարելն ու բևեռացման պոտենցիալի փոփոխության

չափումն է: Համարժեք սխեմայում (նկ.2.4.2)  $C_{dl}$ -ը,  $C_f$ -ը և  $C_i$ -ն ներկայացնում են, համապատասխանաբար, կրկնակի էլեկտրական շերտի, ֆեռոէլեկտրական թաղանթի և օքսիդային շերտի ունակությունները,  $C_{el}$ -ը էլեկտրոլիտի ունակությունն է,  $R_e$ -ն՝ էլեկտրոլիտի ակտիվ դիմադրությունը, իսկ հարթակի, հպակների, Pt-ե էլեկտրոդների և հաղորդալարերի պարազիտային ակտիվ դիմադրությունները, պարզության համար անտեսվել են  $R_e$ -ի նկատմամբ փոքրության հետևանքով [167]:



Նկ.2.4.2 Չորս էլեկտրոդանի փոխիչի համարժեք էլեկտրական սխեման  
Պարզեցնենք համարժեք սխեման.





Համարժեք սխեմայի պարզեցման արդյունքում կստանանք.

$$Z_{\Sigma} = 2Z_1 + Z_2$$

որտեղ՝  $Z_2' = \frac{2R_e}{2 + j\omega C_1}$ ,  $Z_2 = \frac{Z_2' \frac{1}{j\omega C_{el}}}{Z_2' + \frac{1}{j\omega C_{el}}} = \frac{\frac{2R_e}{2 + j\omega R_e C_1} \frac{1}{j\omega C_{el}}}{\frac{2R_e}{2 + j\omega R_e C_1} + \frac{1}{j\omega C_{el}}}$ ,

$$Z_2 \cong \frac{2R_e}{2R_e j\omega C_{el} + 2 + j\omega R_e C_1} = \frac{2R_e}{2 + R_e j\omega(2C_{el} + C_1)} \quad C_1 = \frac{C_e C_f C_{dl}}{C_f C_{dl} + C_i C_{dl} + C_i C_f},$$

$$Z_1 = R_e + \frac{1}{j\omega C}, \quad Z_{\Sigma} = 2R_e + \frac{2}{j\omega C_1} + \frac{2R_e}{2 + R_e j\omega(2C_{el} + C_1)}: \quad (2.4.1)$$

Ներկայացնենք  $Z_{\Sigma} = R_{\Sigma} - jX_{\Sigma}$  տեսքով, որտեղ  $R_{\Sigma} \cong \frac{2\omega^2 R_e^3 (2C_{el} + C_1)^2 + 12R_e}{\omega^2 R_e^2 (2C_{el} + C_1)^2 + 4}$ ;

$$X_{\Sigma} = \frac{4 \left[ \omega^2 R_e^2 (2C_{el} + C_1) - \frac{2}{\omega(2C_{el} + C_1)} \right]}{\omega^2 R_e^2 (2C_{el} + C_1)^2 + 4}: \quad (2.4.2)$$

Ինչպես և երկէլեկտրոդ կառուցվածքի դեպքում չափման հաճախությունների ներքին և վերին շեմերը կորոշենք այն դատողություններից, որ ցածր հաճախությունների դեպքում երբ  $C_{dl}$ -ը մեծ է մյուս բաղադրիչներից և հաճախության ներքին շեմը սկսվում է, երբ տեղի ունենա հետևյալ պայմանը՝  $f = f_{\min}$ , երբ  $Z_{\Sigma} \rightarrow R_{\Sigma} \cong R_{el}$ :

Այս ռեժիմի համար կստանանք՝

$$f_{\min} \cong \frac{4}{\pi R_e (2C_{el} + 1)} = \frac{4}{\pi R_e \left( 2C_{el} + \frac{C_i C_f C_{dl}}{C_f C_{dl} + C_i C_{dl} + C_i C_f} \right)}: \quad (2.4.3)$$

Քանի որ,  $C_{el} < C_f$ ,  $C_{el} \ll C_{dl}$ ,  $C_i \ll C_{dl}$ ,  $C_i < C_f$ , կստանանք՝

$$f_{1\min} \cong \frac{4}{\pi R_e (C_f + C_{dl})}:$$

Եթե բացակայում է ֆեռոէլեկտրիկ թաղանթը՝  $f_{1\min} \cong \frac{4}{\pi R_e C_{dl}}$ , այսինքն՝

հաճախությունը որոշվում է կրկնակի էլեկտրական շերտի  $C_{dl}$  ունակությամբ և որը համընկնում է այլ հեղինակների [132,129-139] կողմից հաստատված փաստի հետ:

Իսկ ֆեռոէլեկտրական թաղանթի առկայության դեպքում,  $f_{1\min}$ -ը շեղվում է դեպի փոքր հաճախությունների տիրույթ, որը և կանխատեսվում էր մեր վերլուծությամբ: Եթե,

մասնակի դեպքում  $C_f \cong C_{dl}$ , ապա՝  $f_{1\min} \cong \frac{2}{\pi R_e C_{dl}}$ , և որը հանդիսանում է

առաջարկվող կառուցվածքի առավելությունը: Հաճախական վերին շեմը կստանանք հետևյալ պայմանից՝  $X_{\Sigma} \rightarrow Z_{\Sigma} (R_{\Sigma} \rightarrow 0)$ : Այս պայմանից  $\omega$ -ի համար կստանանք

խորանարդ աստիճանի  $\omega^3 - 4a\omega^2 + 4a^2\omega + 8a^3 = 0$  հավասարում, որի իրական (դրական) արմատներից մեկը կազմում է՝  $\omega = 1.9a$ ,  $a = \frac{1}{R_e (2C_{el} + C_1)}$

հետևաբար՝

$$f_{1m} \cong \frac{1.9}{2\pi R_e \left( 2C_{el} + \frac{C_i C_f C_{dl}}{C_f C_{dl} + C_i C_{dl} + C_i C_f} \right)}: \quad (2.4.4)$$

Ընդունելով, որ  $C_{dl} \ll C_f$ ,  $C_i \ll C_f$ , կստանանք՝  $f_{1\max} \cong \frac{1.9}{2\pi R_e (2C_{el} + C_f)}$ :

Եթե բացակայում է ֆեռոթաղանթը, ապա

$$f_{1\max} \cong \frac{1}{2\pi R_e C_{el}},$$

որը նույնպես համընկնում է այլ հեղինակների [152,149-159] կողմից ստացված արդյունքների հետ: Տեղադրելով  $f_{1\max} \cong \frac{4}{\pi R_e (C_f + C_{dl})}$  արժեքը  $R_\Sigma$ -ի արտահայտության մեջ, կատանանք ակտիվ դիմադրության մեծությունը, որը կախված չէ չափման հաճախությունից:

## 2.5 Մոդելավորման արդյունքները

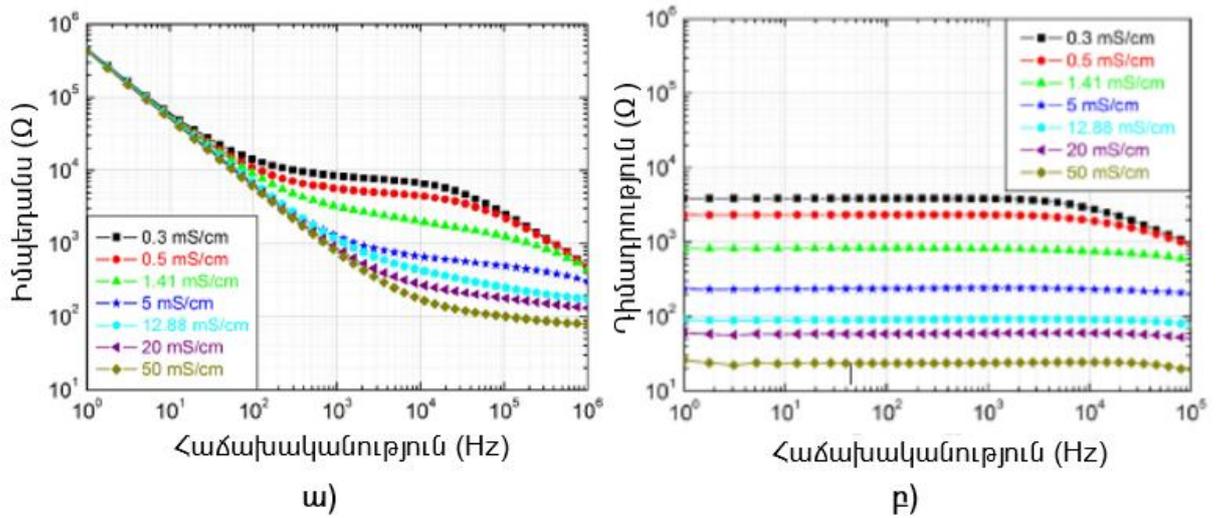
Ըստ համարժեք սխեմայի (նկ.2.4.2) իմպեդանսի համար ստացված արտահայտությունների, հաշվարկվել է իմպեդանսի բաղադրիչների կախվածությունը հաճախությունից, էլեկտրոլիտիկական լուծույթի տարբեր հաղորդականությունների (դիսոցված իոնների տարբեր խտությունների համար, որպես բազային ստանդարտ լուծույթ ընդունելով NaCl-ի, KCl-ի հայտնի կոնցենտրացիաներով լուծույթները, ինչպես դա կատարվել է փորձնական հետազոտությունների ընթացքում [52-61]): Քննարկվող հաղորդականության իմպեդանսի սպեկտրի տեսական հաշվումները կատարվել են (2.4.1-2.4.4) հավասարումների հիման վրա, ընդունելով, որ բջջի հաստատունը՝

$$k_{cell} = R_{el} \sigma = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s}{C_{cel}}, \quad k_{cell} \cong 2,86 [52,53,56]:$$

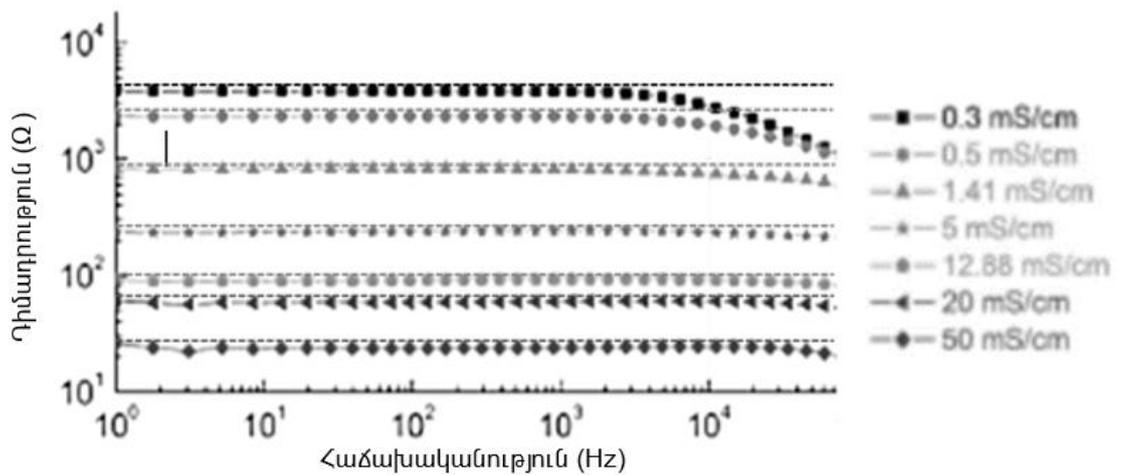
Տեսական հաշվարկները ցույց են տվել, որ

համակարգի իմպեդանսը ցուցաբերում է հաճախականությունից անկախ վարք (ակտիվ դիմադրություն) փորձնականորեն չափված հաղորդականությունների 0.3 մՍ/սմ և 50 մՍ/սմ միջակայքում, երբ  $C_{dl}$ -ը փոփոխվում է (հաճախությունից և լուծույթի բաղադրիչի կոնցենտրացիայից, այսինքն՝ հաղորդականությունից կախված) (299000...7200)պՖ,  $C_f$ -ը փոփոխվում է (2678.62...3478.99)պՖ, և  $C_{cel}$  փոփոխվում է (808.31...1000)պՖ, համապատասխան արժեքների միջակայքերում, փաստելով այն հանգամանքը, որ կրկնակի էլեկտրական շերտի ունակությունը նվազում է ինչպես էլեկտրոլիտի հաղորդականությունից, այնպես էլ հաճախականությունից կախված: Ինչպես հետևում է մոդելավորման արդյունքներից, կրկին ամենամեծ փոփոխությունը կրում է կրկնակի էլեկտրական շերտի  $C_{dl}$  ունակությունը՝ փոփոխվելով մի քանի կարգ՝

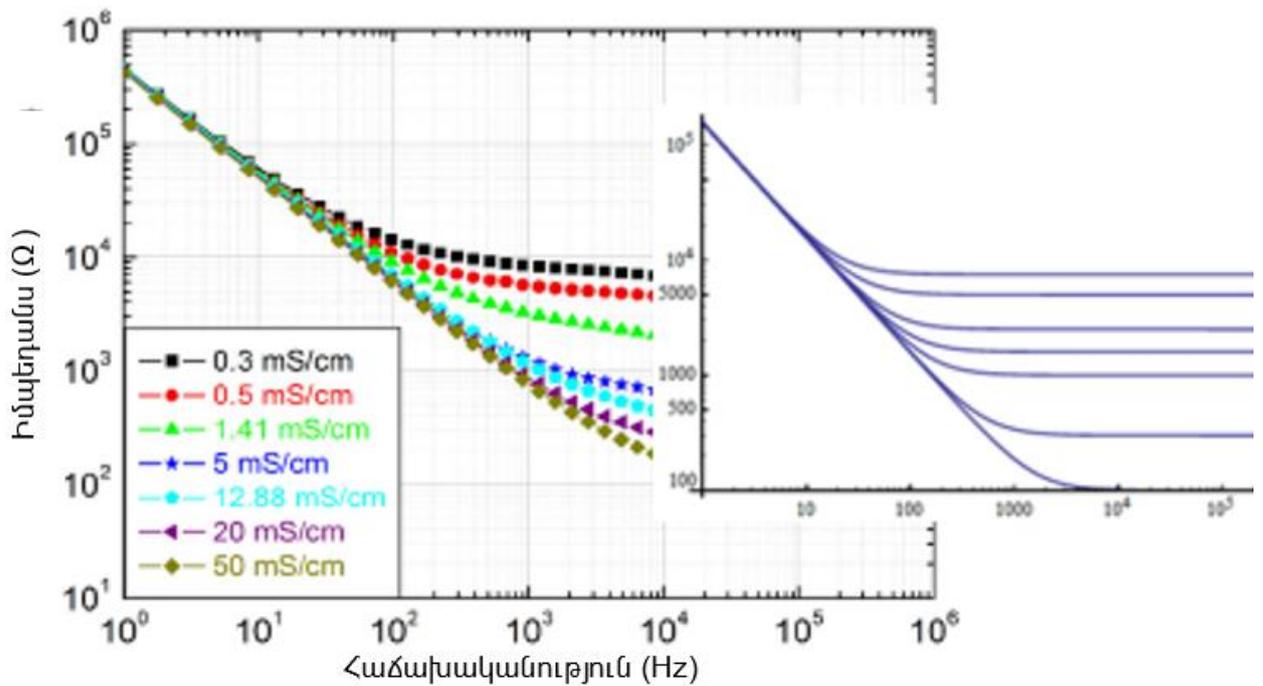
միկրոֆարադներից մինչև պիկոֆարադներ, իսկ ֆեռոէլեկտրիկ պաշտպանիչ թաղանթի ունակությունն աճում է, իսկ  $C_{cel}$ -ը թույլ նվազում է լուծույթի հաղորդականությունից կախված: Նկ.2.5.1.-ում ներկայացված է քառէլեկտրոդ սվիչի իմպեդանսի փորձնական Բոդե կախվածությունը( $\omega$ ) և փորձնականորեն հետազոտված ակտիվ դիմադրության միջակայքի արժեքները( $\rho$ ), իսկ նկ.2.5.2-ում ներկայացված է տեսական մոդելավորման և հաշվարկման արդյունքները էլեկտրոլիտ լուծույթի տարբեր հաղորդականությունների դեպքում [167]:



Նկ.2.5.1. Քառէլեկտրոդ ՀՄ-ի Բոդե( $\omega$ ) և ակտիվ դիմադրության( $\rho$ ) փորձնական կորերը լուծույթի տարբեր հաղորդականությունների դեպքում [52,53,56,58,59,61]



ա)



բ)

Նկ.2.5.2 Ակտիվ դիմադրության ( $\omega$ ) և Քոդե կախվածության տեսական ( $\rho$ ) և փորձական արդյունքների համադրումը ( $\omega$ -ում տեսական արդյունքները ներկայացված են կետագծերով, փորձականը՝ երկրաչափական նշաններով)[167] :

Աղյուսակ 2.1 –ում բերված է քառէլեկտրոդ սենսորի փորձական և տեսական արդյունքների սխալները:

Աղյուսակ 2.1

Քառէլեկտրոդ տվիչ, $\sigma=50$ մՍ/սմ, նկ 2.5.1.բ, [53,56,59]				
		Իմպեդանս(Օհմ)		
-	Հաճախ(Հց)	Փորձական	Տեսական	Սխալանք(%)
1	1,0000e+00	2,8167E+01	23,8271	15,4077
2	1,7783e+00	2,5771E+01	23,9670	7,0001
3	3,0409e+00	2,4321E+01	24,1458	0,7204
4	4,9097e+00	2,3884E+01	24,1367	1,0470
5	7,4853e+00	2,3498E+01	25,3404	7,2706
6	1,0860e+01	2,3668E+01	24,5217	3,4814
7	1,5123e+01	2,3452E+01	24,8062	5,4591
8	2,0370e+01	2,3362E+01	24,5235	4,7363
9	2,6698e+01	2,3541E+01	25,5605	7,9009
10	3,4209e+01	2,3228E+01	25,8983	10,3107
11	4,3011e+01	2,3429E+01	25,2364	7,1619
12	5,3218e+01	2,3486E+01	25,2789	7,0925
13	6,4948e+01	2,3590E+01	25,1936	6,3651
14	7,8325e+01	2,3587E+01	25,8462	8,7409
15	9,4629e+01	2,3641E+01	25,8381	8,5033
16	1,1433e+02	2,3661E+01	25,1382	5,8763
17	1,3812e+02	2,3644E+01	25,3688	6,7989
18	1,6687e+02	2,3685E+01	25,4022	6,7600

Աղյուսակ 2.1-ի շարունակությունը

19	2,0161e+02	2,3703E+01	25,6746	7,6792
20	2,4357e+02	2,3746E+01	25,6271	7,3403
21	2,9428e+02	2,3804E+01	25,5182	6,7176
22	3,5553e+02	2,3842E+01	25,9716	8,1997
23	4,2953e+02	2,3893E+01	25,1564	5,0222
24	5,1894e+02	2,3944E+01	25,7301	6,9417
25	6,2696e+02	2,3975E+01	25,7765	6,9889
26	7,5747e+02	2,4004E+01	25,4012	5,5005
27	9,1514e+02	2,4023E+01	25,2374	4,8119
28	1,1056e+03	2,4038E+01	25,5752	6,0105
29	1,3358e+03	2,4038E+01	25,5515	5,9233
30	1,6138e+03	2,4032E+01	25,9599	7,4265
31	1,9497e+03	2,4012E+01	25,1787	4,6337
32	2,3556e+03	2,3973E+01	25,0136	4,1601
33	2,8459e+03	2,3910E+01	25,9248	7,7717
34	3,4383e+03	2,3785E+01	25,8233	7,8933
35	4,1540e+03	2,3664E+01	25,9082	8,6621
36	5,0186e+03	2,3546E+01	25,0148	5,8717
37	6,0633e+03	2,3457E+01	25,0506	6,3615
38	7,3253e+03	2,3406E+01	25,1027	6,7590
39	8,8501e+03	2,3365E+01	25,0951	6,8942
40	1,0692e+04	2,3327E+01	25,2022	7,4406
41	1,2918e+04	2,3314E+01	25,3688	8,0997
42	1,5607e+04	2,3323E+01	25,5610	8,7555
43	1,8856e+04	2,3335E+01	25,7178	9,2652
44	2,2780e+04	2,3335E+01	25,8767	9,8223
45	2,7522e+04	2,3370E+01	25,9997	10,1143
46	3,3251e+04	2,3327E+01	25,1266	7,1621
47	4,0172e+04	2,3338E+01	25,2471	7,5617
48	4,8534e+04	2,3326E+01	25,3705	8,0586
49	5,8637e+04	2,3298E+01	25,4367	8,4079
50	7,0842e+04	2,3181E+01	25,5516	9,2777
51	8,5588e+04	2,3079E+01	25,5948	9,8293
52	1,0340e+05	2,2959E+01	25,6591	10,5230
53	1,2493e+05	2,2802E+01	25,7694	11,5152
54	1,5093e+05	2,2612E+01	25,7319	12,1246
55	1,8235e+05	2,2469E+01	25,6874	12,5291
56	2,2030e+05	2,2316E+01	25,7070	13,1910
57	2,6616e+05	2,2170E+01	28,5605	22,3753
58	3,2156e+05	2,2092E+01	25,0593	11,8411
59	3,8850e+05	2,2051E+01	25,4430	13,3318
60	4,6937e+05	2,2073E+01	25,6226	13,8534
61	5,6707e+05	2,2217E+01	25,7901	13,8545
62	6,8510e+05	2,2590E+01	25,9410	12,9178
63	8,2771e+05	2,2921E+01	28,0875	18,3943
64	1,0000e+06	2,3408E+01	28,3237	17,3554

## Եզրակացություններ երկրորդ գլխի վերաբերյալ

1. Հեղուկ միջավայրերի հաղորդականության ճշգրիտ որոշելը շատ կարևոր է հիվանդությունների ախտորոշման ու բուժման, դեղագործության և սննդի արտադրության, անալիտիկ քիմիայի և կենսաքիմիայի, լուծույթների մաքրության ու իոնների խտության որոշման (իոնային քրոմոտոգրաֆիայի, կաթիլային էլեկտրաֆորեզի), լուծման կինետիկայի հսկման, որոշ ֆերմենտային ռեակցիաների ընթացքի հետևման, ինչպես նաև գյուղատնտեսության, շրջակա միջավայրի հսկման համար: Միկրո- և (նանոէլեկտրոնային) տեխնոլոգիաների բուռն զարգացմանը զուգընթաց խիստ հետաքրքրության է արժանանում նուրբ թաղանթային (միկրոշերտավոր) կենսատվիչների, ներառյալ ոչ կոնտակտային հաղորդականության տվիչների մշակման հարցերը, որը համատեղելի է ժամանակակից սիլիցիումային տեխնոլոգիայի հետ:

2. Օգտագործելով բարձր դիէլեկտրիկ թափանցելիությամբ BST թաղանթը որպես մետաղյա էլեկտրոդները ծածկող պաշտպանիչ շերտ միկրոշերտային ինտեգրացված հաղորդականության տվիչներում, հնարավորություն է տալիս, նախ, էլեկտրոդները էլեկտրականապես մեկուսացնել էլեկտրոլիտի լուծույթից, խուսափել թանկարժեք ազնիվ մետաղական էլեկտրոդների մաշվածությունից և վերացնել կոնտակտային չափման եղանակի հետ կապված դժվարություններն ու անցանկալի երևույթները (գազագոյացում, էլեկտրոլիզ, բևեռացում և այլն), որոնք ուղղակի կոնտակտային տվիչներին հատուկ անխուսափելի թերություններն էին:

3. BST-ի կիրառմամբ մետաղի մակերևույթի քայքայման, նոր գոյացումների, աղտոտվածության բացակայությունը հնարավոր է դարձնում օգտագործել տարբեր մետաղներ, հատկապես՝ ոչ թանկարժեք, որը նույնպես կարևոր հարց է տվիչի շահագործողական և ինքնարժեքի տեսակետներից:

4. Շնորհիվ BST թաղանթների մեծ դիէլեկտրիկ թափանցելիության և դրանով պայմանավորված ֆեռոթաղանթի համեմատաբար մեծ ունակության, որը հաջորդաբար է միացվում տվիչի մակերևույթում էլեկտրոլիտի կրկնակի էլեկտրական շերտով պայմանավորված ունակությանը, լուծույթի հաղորդականության չափման հաճախությունը շեղվում է դեպի փոքր հաճախությունների կողմը, և միաժամանակ,

մեծանում է չափման հաճախությունների շերտի լայնությունը, որտեղ լուծույթը ցուցաբերում է մաքուր ակտիվ դիմադրության բնույթ, որը կանխատեսվել էր նաև տեսական վերլուծությամբ: Բնութագրերի վերոնշյալ երկու լավարկումներն էլ խիստ կարևոր և ցանկալի հանգամանք են նմանօրինակ տվիչների համար՝ դրանց զգայնության մեծացման տեսակետից:

5. Տեսական մոդելավորման և փորձնական արդյունքների բարձր ճշգրտությամբ համընկնումը (1...17 %, Աղյուսակ 2.1) փաստում է տվիչներում ընթացող էլեկտրա-ֆիզիկական և էլեկտրաքիմիական գործընթացների խորը վերլուծության, և սխեմատիկական տեսակետից՝ համարժեք սխեմայի բարձրակ համապատասխանության և կազմման մասին:

## Գ Լ ՈՒ Խ 3

### **3.1. Ամպերա/պոտենցիոմետրական համատեղված սենսորային համակարգեր**

«Լաբորատորիա չիպի վրա» տեխնոլոգիական լուծումների զարգացումներն ու դրանց կատարելագործման ուղղությամբ որոնումները հետազոտողներին հանգեցրեց բազմագործությային, համատեղված տվիչների գաղափարին և իրագործմանը, որն իր գործառույթներով բավականաչափ ճշգրտորեն վերարտադրում է կենդանի օրգանիզմներում, բջիջներում ընթացող կենսաքիմիական երևույթները, այն է՝ բջջի որևէ մասում գեներացված տարատեսակ իոնները կամ կենսաքիմիական ռեակցիաների արդյունքում առաջացած էլեկտրոնները (իոնները) որոշակի օրինաչափությամբ (հիմնականում դիֆուզիայի) տարածվում են՝ ձևավորելով իոնական կամ էլեկտրոնային հոսանքներ, և, այնուհետև այդ պրոցեսների նոր արգասիքն ընդունվում է բջջի այլ տիրույթի (ընդունող «տվիչի») կողմից: Դա հենց ճարտարագիտական լուծումների տեսակետից ներկայացնում է ամպերա/պոտենցիոմետրական տվիչի աշխատանքի սկզբունքը:

Սույն բաժնում, առաջին անգամ, տեսականորեն ուսումնասիրվել են ամպերմետրական/պոտենցիոմետրական համատեղված տվիչային համակարգում (ԱՊՀՍՀ) գեներացված իոնների դիֆուզիոն երևույթները, ըստ ժամանակի և կոորդինատի իոնների բաշխման օրինաչափությունները:

### **3.2. Իոնների տարածաժամանակային բաշխվածությունը ամպերա/պոտենցիոմետրական համատեղված սենսորային համակարգերում**

Իոնների միգրացիոն և դիֆուզիոն երևույթներն ընկած են կենդանի օրգանիզմներում (բջիջներում) ընթացող բոլոր կենսաքիմիական փոխակերպումների, դեղագործության և սննդի արտադրության, անալիտիկ քիմիայի և կենսաքիմիայի, լուծույթների տիտրման, լուծույթներում իոնների խտության (ներառյալ իոնային քրոմոտոգրաֆիայի,

լաբորատորիա-չիպի վրա, կաթիլային էլեկտրաֆորեզի), լուծման պրոցեսների կինետիկայի հսկման, որոշ ֆերմենտային ռեակցիաների ընթացքը հետևելու, էլեկտրոլիտային լուծույթների ջերմադինամիկ տվյալների ապահովման, ինչպես նաև գյուղատնտեսության ու շրջակա միջավայրի հսկման համար նախատեսված գրեթե բոլոր սարքերի և համակարգերի աշխատանքի հիմքում [1-13]: Վերջին տարիներին, լաբորատորիա-չիպի վրա տեխնոլոգիայի առաջընթացի շարժիչ ուժը դարձել է միևնույն չիպի մեջ պինդամարմնային քիմիական (ֆիզիկական, կենսաբանական) տվիչների և տարբեր իոնների կոլոնոմետրական առաքիչի (գեներատորի) ինտեգրումը, որը հնարավորություն է տալիս դինամիկ ռեժիմում գնահատել միջավայրի pH-ի և իոնների խտության փոփոխությունները, իրականացնել լուծույթների տիտրում, կառավարել անոդային-կաթոդային ռեակցիաները, էլեկտրոլիզային, էլեկտրաֆորեզային և գազալուծման գործընթացները, հսկողություն իրականացնել տարբեր էլեկտրաքիմիական երևույթների նկատմամբ: Այս աշխատանքները հիմնականում ունեն փորձարարական բնույթ և փորձնական արդյունքների մեկնաբանությունները կատարվում են իոնների միգրացիայի կամ դիֆուզիայի դասական պարզ մոդելների հիպոթետիկ ենթադրությունների հիման վրա, առանց ճշգրիտ մաթեմատիկական առնչություններով հիմնավորման [59,63,128,148,149,151]:

Մինչդեռ, էլեկտրոլիտիկական լուծույթներում իոնների գեներացիան, միգրացիան, դիֆուզիան “բազմաչափ”-ային պարամետրական մեծություններ են և, պրոցեսների կառավարման, արդյունքների մեկնաբանման ու վերարտադրելիության, ընթացող երևույթների ճշգրիտ գնահատման տեսակետից անհրաժեշտություն է առաջանում, կախված համակարգի կառուցվածքից, ֆունկցիոնալ նշանակությունից, իոնների առաքման աղբյուրի և տվիչի փոխադարձ դիրքից, ընթացող էլեկտրաքիմիական ռեակցիաների բնույթից, յուրաքանչյուր մասնավոր դեպքի համար ունենալ ընթացող էլեկտրաքիմիական երևույթները բնութագրող անալիտիկ կապերի ողջ սպեկտրը:

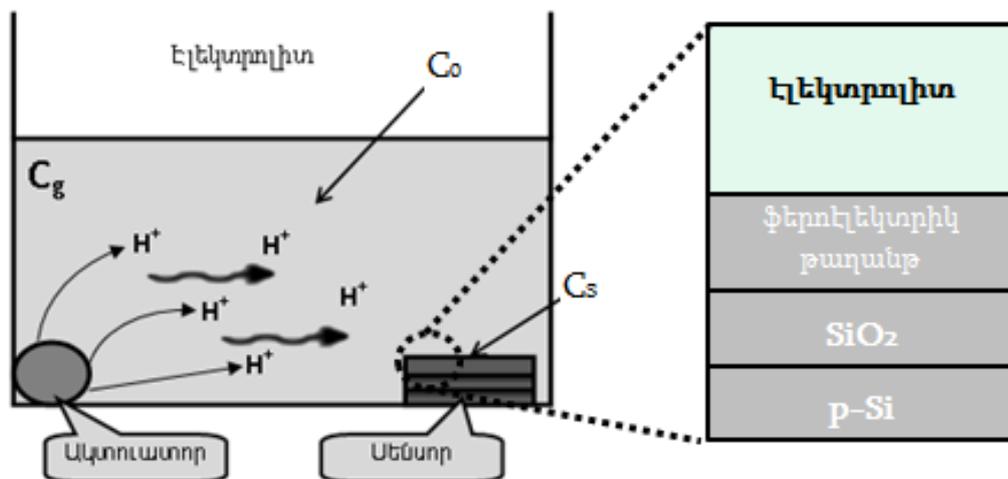
Մասնավորապես, [151,152] աշխատանքներում փորձնական ճանապարհով քննարկված ամպերմետրական/պոտենցիոմետրական համատեղված սենսորային համակարգերում, որոնք նախատեսված էին էլեկտրոլիտիկական լուծույթում ջրածնի

լուծման և իոնների դիֆուզիայի երևույթներն ուսումնասիրելու և երևույթների ճշգրիտ գնահատման համար, անհրաժեշտ է ունենալ իոնների գեներատորի, գեներացիայից հետո իոնների դիֆուզիան բնութագրող պարամետրերի ժամանակա-կոորդինատային կախվածությունները:

Սույն գլխում ներկայացվել է [168,169]-ում փորձնական հետազոտված ամպերմետրական/պոտենցիոմետրական համատեղված համակարգում իոնների առաքիչից արձակված իոնների, մասնավորապես  $H^+$ -ի իոնների դիֆուզիայի տարածաժամանակային տեսական առնչություններն ու օրինաչափությունները, տվիչի մակերևույթ իոնների հասնելու ժամանակը և այլ բնութագրեր:

### 3.2.1. Աշխատանքի սկզբունքը

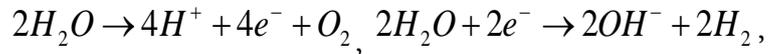
Ամպերմետրական/պոտենցիոմետրական համատեղված սենսորային համակարգի կառուցվածքը կարելի է առաջին մոտավորությամբ ներկայացնել հետևյալ կերպ (նկ.3.2.1) [168]:



Նկ.3.2.1 ԱՊՀՍՀ –ի մոդելավորման կառուցվածքային սխեմատիկ պատկերները

Էլեկտրոլիտիկական լուծույթում, որն ընդհանուր դեպքում կարող է լինել չեզոք, թթվային/հիմնային բնույթի, ակտուատոր-առաքիչում ամպերմետրական (կուլոնամետրական) եղանակով գեներացվում են համապատասխան իոններ, որոնք այնուհետև դիֆուզվում են հեղուկի խորքը և հասնելով տվիչին գրանցվում վերջինիս կողմից: Օրինակ, թթուների (հիմքերի) տիտրման ժամանակ, օգտագործելով այս սկզբունքը,

ամպերմետրական եղանակով գեներացվում են հիդրօքսիլ իոններ (պրոտոններ) ազնիվ մետաղական կաթոդի էլեկտրոդի վրա ջրի էլեկտրոլիզի միջոցով, որտեղ, կախված ակտուատորի հոսանքի ուղղությունից տեղի է ունենում հետևյալ ռեակցիաներից մեկը՝



և pH-ի լոկալ բնույթի փոփոխությունը գրանցվում է տվիչի կողմից:

Իսկ գեներացված իոնների  $Cg$  խտությունը գնահատվում է՝  $Cg = \frac{It}{FSd}$ , արտա-

հայտությամբ, որտեղ  $t$ -ն հոսանքի իմպուլսի տևողությունն է,  $F$ -ը Ֆարադեի հաստատունը,  $S$ -ը և  $d$ -ն համապատասխանաբար էլեկտրոդի աշխատանքային մակերեսն ու հաստությունը:

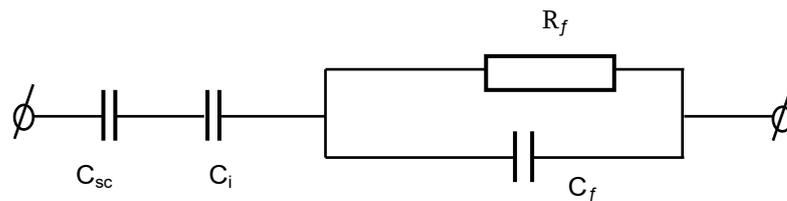
Որպես pH-ի տվիչ օգտագործվել է պոտենցիոմետրական սկզբունքով աշխատող, ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթային էլեկտրոլիտ-ֆեռոէլեկտրիկ-մեկուսիչ կիսահաղորդիչ կառուցվածքը (էՖՄԿ), որի տեսությունը մշակված է վաղուց բարձր մակարդակով [10,25,45,46,133]: ԷՖՄԿ պոտենցիոմետրական pH-տվիչի աշխատանքի հիմքում ընկած է կիսահաղորդչային էլեկտրոնիկայից հայտնի մետաղ-օքսիդ-կիսահաղորդիչ (ՄՕԿ) դաշտային սկզբունքով աշխատող ունակության մոդուլման երևույթը փականի պոտենցիալի փոփոխմամբ: Համեմատման էլեկտրոդին p-Si հարթակի նկատմամբ պոտենցիալի կիրառմամբ այնուհետև այդ պոտենցիալի փոփոխմամբ, կառուցվածքի արդյունաբար ունակությունը (տես Գլուխ1, նկ.1.2.3) կարելի է գրանցել երեք՝ հարստացման, աղքատացման և ինվերսիոն ռեժիմներում [10,25,26,45,133]: Սովորաբար, այս կառուցվածքը որպես pH-ի տվիչ օգտագործվում է աղքատացման ռեժիմում: Էլեկտրոլիտիկական լուծույթում  $H^+$ -ի կամ  $OH^-$  իոնների խտությունների փոփոխման դեպքում փոփոխվում է տվիչի մակերևույթի զգայուն թաղանթի պոտենցիալը իոնների կլանման արդյունքում, որն, իր հերթին, հանգեցնում է կիսահաղորդչի աղքատացած ծավալային շերտի հաստության և, կառուցվածքի ընդհանուր ունակության շեղման լարման առանցքի վրա: Այդ շեղումը տեղի է ունենում ՄՕԿ ունակության հարթ գոտիների լարման նկատմամբ: Արդյունքում, ունակության մեծությունը կախված է լինում միջավայրի pH-ից և որը վաղուց օգտագործվում է սենսորային տեխնիկայում [10,25,27, 46-51,61]:

Մեր կողմից առաջարկվել և հետազոտվել է ԷՖՄԿ տվիչ, որում որպես զգայուն թաղանթ օգտագործվում է բազմաֆունկցիալ հատկություններով օժտված ֆեռոէլեկտրական (BaSr)TiO<sub>3</sub> նանոթաղանթը [51-61]:

Աղքատացման ռեժիմում ՄՕԿ ունակության համարժեք սխեման ներկայացված է նկ. 3.2.2-ում, իսկ ունակությունն արտահայտվում է՝

$$C(\varphi) = \frac{C_i C_{sc}(\varphi)}{C_i + C_{sc}(\varphi)} = \frac{C_i}{(1 + (\varepsilon_i w_d / \varepsilon_s d))},$$

որտեղ  $C(\varphi)$ -ը ներկայացնում է SiO<sub>2</sub>-օքսիդային շերտով պայմանավորված  $C_i$  ունակության և pSi-աղքատացած տիրույթի ծավալային լիցքի շերտով պայմանավորված  $C_{sc}$  ունակությունների հաջորդաբար միացված ընդհանուր ունակությունը,  $\varepsilon_i$  և  $\varepsilon_s$ -ը,  $d$  - ն և  $w_d$ -ն համապատասխանաբար SiO<sub>2</sub>-օքսիդային շերտի և pSi-աղքատացած տիրույթի դիէլեկտրիկական թափանցելիություններն ու հաստություններն են:



Նկ.3.2.2 Ֆեռոէլեկտրական թաղանթով ՄՕԿ կառուցվածքի համարժեք սխեման

Սեղմակների միջև չափվող ընդհանուր  $C_m$  ունակությունը որոշվում է՝

$$C_m = C(\varphi) \frac{1 + R_f^2 C_f^2 \omega^2}{1 + R_f^2 (C(\varphi) \cdot C_f + C_f^2) \omega^2}$$

արտահայտությամբ,  $C_f$ -ը և  $R_f$ -ը, համապատասխանաբար, ներկայացնում են ֆեռոթաղանթի ունակությունն ու դիմադրությունը:

### 3.2.2 Տեսական առնչություններ

Ինչպես նշվեց վերևը, ԱՊՀԱՀ համակարգը կարելի է օգտագործել տիտրման գործընթացների պարամետրերի գնահատման, միջավայրի pH-ի փոփոխությունների հսկման, pH-ֆերմենտ փոխազդեցության վիճակի դետեկտման, լուծույթում H<sub>2</sub>-ի լուծ-

ման երևույթների գնահատման և այլ գործընթացներում: Մասնավորապես, վերը նշված փորձնական աշխատանքներում նպատակ է հետապնդվել գնահատել ջրածնի իոնների լուծման գործընթացը էլեկտրոլիտիկական լուծույթում: Դրա համար ակտուատոր հանդիսացող Pt-ե աշխատանքային էլեկտրոդին կիրառվել է պոտենցիալ համեմատման էլեկտրոդի նկատմամբ (հոսանքի իմպուլս), և էլեկտրոդի մակերևույթում էլեկտրաքիմիական օքսիդացման արդյունքում առաջանում են պրոտոններ,



որոնք այնուհետև դիֆուզվում են մինչև pH-ի տվիչի մակերևույթ և գրանցվում:

Տվիչի մակերևույթում լուծույթի արդյունարար pH-ի նվազումը հանգեցնում է  $C_{sc}(\varphi)$ -ի և արդյունարար  $C_m$ -ի փոփոխման: Հետևաբար, ԱՊՀՍՀ համակարգի ելքային ազդանշանը կարող ենք գրանցել որպես “H<sub>2</sub> ազդանշան”, եթե ազդանշանի փոփոխությունները ամպերմետրական և պոտենցիոմետրական տվիչում տեղի են ունենում մոտավորապես միաժամանակ (ընդունելով հապաղման ժամանակը, որը ակտուատորի մակերևույթից մինչև տվիչի մակերևույթ գեներացված  $H^+$ -ի իոնների դիֆուզիայի տևողությունը, շատ փոքր է): Արդյունքում պոտենցիոմետրական տվիչի ելքային ազդանշանը շեղվում է դեպի ավելի բացասական պոտենցիալի կողմը, որը համապատասխանում է  $H^+$ -ի իոնների խտության աճին:

Հետևաբար, խնդիրը հանգում է ակտուատորի կողմից գեներացված  $H^+$ -ի իոնների խտության տարածաժամանակային փոփոխության երևույթի քանակական գնահատմանը, որը և սույն բաժնի հիմնական նպատակն է:

Ընդունենք, որ լուծույթում, տվյալ դեպքում  $H^+$ , սկզբնական իոնների կոնցենտրացիան բաշխված է հավասարաչափ (հավասարակշռության վիճակում) և հավասար է  $C_0(x, t) = const = C_0$ :

Եթե ունենք իոնների գեներացիայի աղբյուր, որը տվիչից գտնվում է L հեռավորության վրա և որը  $t = \tau$  ժամանակահատվածում կարող է գեներացնել  $C_g$  կոնցենտրացիայով նոր իոններ, ապա լուծույթում հավասարակշռությունը կխախտվի:

Ընդունենք, որ գեներացված իոնների դիֆուզիան լուծույթում ենթարկվում է Ֆիկի 2-րդ օրենքին[148,154]: Նոր իոններ գեներացվելուց հետո իոնների աղբյուրի մոտ (մակերևույթում) ընդհանուր կոնցենտրացիան կդառնա՝  $C_g(x, t) + C_0 = C(x, t)$ :

Ֆիկի 2-րդ օրենքը, երբ դիֆուզիայի  $D$  գործակիցը հաստատուն է, ունի հետևյալ տեսքը[154].

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} : \quad (3.2.1)$$

(3.2.1) հավասարման լուծման համար որպես սկզբնական և եզրային պայմաններ, ընդունենք հետևյալը [168].

$$C(x, 0) = C_0, \quad (1) \quad C(0, \tau) = C_0 + C_g, \quad (2)$$

$$\left. \frac{dC(x, t)}{dx} \right|_{\substack{x=L \\ t=t_x + \tau}} = j / FD : \quad (3)$$

Արդյունքում (3.2.1) հավասարման լուծումը փոփոխականների անջատման եղանակով կընդունի հետևյալ տեսքը.

$$C(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} [A_n \sin(\lambda x) + B_n \cos(\lambda x)] \cdot e^{-\lambda^2 D t} \quad (3.2.2)$$

որտեղ  $A_n, B_n, \lambda$  գործակիցները կորոշվեն սկզբնական և եզրային պայմաններից:

Ըստ սկզբնական (1) պայմանի.

$$\sum_{n=1}^{\infty} [A_n \sin(\lambda x) + B_n \cos(\lambda x)] = C_0:$$

Ըստ սկզբնական (2) պայմանի.

$$\sum_{n=1}^{\infty} B_n \cdot e^{-\lambda^2 D \tau} = C_0 + C_g, \quad \sum_{n=1}^{\infty} B_n = (C_0 + C_g) e^{\lambda^2 D \tau}$$

Հետևաբար (3.2.2)-ը կընդունի հետևյալ տեսքը՝

$$C(x, t) = \left[ \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \sin(\lambda x) + (C_0 + C_g) e^{\lambda^2 D \tau} \cos(\lambda x)) \right] \cdot e^{-\lambda^2 D t} \quad (3.2.3)$$

Օգտվելով (3) եզրային պայմանից՝

$$\left. \frac{dC(x, t)}{dx} \right|_{\substack{x=L \\ t=t_x + \tau}} = \left[ \sum_{n=1}^{\infty} A_n \lambda \cos(\lambda L) - (C_0 + C_g) e^{\lambda^2 D \tau} \cdot \lambda \sin(\lambda L) \right] \cdot e^{-\lambda^2 D (t_x + \tau)} = j / FD,$$

որտեղ  $F$ -ը Ֆարադեյի թիվն է,  $D$ -ն՝ գեներացված իոնների դիֆուզիայի գործակիցը,  $j$ -ն՝

սովիչի մուտքում չափված հոսանքի խտությունը,  $t_x$ -ը  $x = 0$  (իոնների աղբյուրի) մակերևույթից մինչև սովիչի  $x = L$  մակերևույթ գեներացված իոնների դիֆուզիայի ժամանակն է, (3.2.3)-ի համար կստանանք՝

$$C(x, t) = \left\{ \left[ \frac{j e^{\lambda^2 D (t_x + \tau)}}{FD \lambda \cos(\lambda L)} + \frac{(C_0 + C_g) e^{\lambda^2 D \tau} \sin(\lambda L)}{\cos(\lambda L)} \right] \sin(\lambda x) + (C_0 + C_g) e^{\lambda^2 D \tau} \cos(\lambda x) \right\} \cdot e^{-\lambda^2 D t} \quad (3.2.4)$$

$\lambda$ -ն և  $t_x$ -ը կորոշենք հետևյալ եզրային պայմանից: Եթե սովիչի մուտքում  $t = t_x + \tau$  ժամանակ անց և  $x = L$  հեռավորության դեպքում  $C(x, t) = C_{sens}(L, t_x + \tau)$ , ապա

(3.2.4)-ից կստանանք՝

$$C_s(L, t_x + \tau) = \left\{ \left[ \frac{j e^{\lambda^2 D (t_x + \tau)}}{FD \lambda \cos(\lambda L)} + \frac{(C_0 + C_g) e^{\lambda^2 D \tau} \sin(\lambda L)}{\cos(\lambda L)} \right] \sin(\lambda L) + (C_0 + C_g) e^{\lambda^2 D \tau} \cos(\lambda L) \right\} \cdot e^{-\lambda^2 D (t_x + \tau)}$$

$$C_s = \left\{ \frac{j \sin(\lambda L)}{FD \lambda \cos(\lambda L)} + \frac{(C_0 + C_g) \sin^2(\lambda L) e^{-\lambda^2 D t_x}}{\cos(\lambda L)} + (C_0 + C_g) \cos(\lambda L) \cdot e^{-\lambda^2 D t_x} \right\}.$$

Եթե՝  $e^{\lambda^2 D t_x} \approx 1 + \lambda^2 D t_x$ ,  $\cos(\lambda L) \approx 1$ ,  $\sin(\lambda L) \approx \lambda L$ ,

$(1 + \lambda^2 D t_x)[C_s F D \lambda - j L] \cong (C_0 + C_g) F D \lambda$ , ապա՝

$$\lambda^2 = \left[ \frac{(C_0 + C_g) F D}{C_s F D - j L} \right] \frac{1}{D t_x} - \frac{1}{D t_x}, \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{D t_x}} \cdot \sqrt{a_1 - 1}, \quad a_1 = \frac{(C_0 + C_g) F D}{C_s F D - j L}.$$

$\lambda$ -ի արտահայտությունը տեղադրելով (3.2.4)-րդ արտահայտության մեջ  $C(x, t)$ -ի համար կստանանք՝

$$C(x, t) = \left\{ \frac{j \exp\left[\left(a_1 - 1\right)\left(1 + \frac{\tau}{t_x}\right)\right] \cdot \beta \cdot \sin(\lambda x)}{F \cdot \cos(\lambda L)} + (C_0 + C_g) \exp\left[\frac{\tau}{t_x} (a_1 - 1)\right] \cdot [t g(\lambda L) \sin(\lambda x) + \cos(\lambda x)] \right\} \exp\left[-(a_1 - 1) \frac{t}{t_x}\right], \quad \beta = \sqrt{\frac{t_x}{D(a_1 - 1)}}. \quad (3.2.5)$$

(3.2.5) արտահայտությունից հետևում է, որ ինչքան մեծ է գեներացված  $C_g$  իոնների կոնցենտրացիան և գեներացման  $\tau$  տևողությունը, այնքան մեծ կլինի ըստ  $x$ -ի (ըստ  $t$ -ի) իոնների խտությունը լուծույթում և որն ըստ ժամանակի փոխվում է

էքսպոնենցիալ օրենքով: Ըստ կորդինատի՝  $C(x,t)$ -ն փոխվում է  $\sin$ -ի և  $\cos$ -ի օրենքով[168]:

$$\text{Երբ } x=0, \quad L=0, \quad t=\tau, \quad (3.2.7)\text{-ից կստանանք,}$$

$C(0,\tau) \cong \{0 + (C_0 + C_g)[0 + 1] \cdot 1\} \equiv C_0 + C_g$ , որը հանդիսանում է 2-րդ սկզբնական պայմանը:

(3.2.5) արտահայտության վերլուծության համար ընդունենք, որ  $\tau \leq t_x$  և կստանանք 2 դեպք.

$$1) \quad \tau \ll t_x,$$

$$C_1(x,t) \cong \left\{ \frac{j\beta \sin(\lambda x) \cdot \exp\left[(a_1-1)\left(\frac{t_x-t}{t_x}\right)\right]}{F \cdot \cos(\lambda l)} + (C_0 + C_g)[\operatorname{tg}(\lambda L) \cdot \sin(\lambda x) + \cos(\lambda x)] \exp\left[-(a_1-1) \cdot \frac{t}{t_x}\right] \right\},$$

այսինքն՝ իոնների կոնցենտրացիան  $t$ -ի աճմանը զուգընթաց նվազում է էքսպոնենցիալ օրենքով՝ ըստ ժամանակի, իսկ ըստ կորդինատի, այն փոփոխվում է  $\sim(\sin y + \cos y)$

օրենքով:

$$2) \quad \tau = t_x,$$

$$C_2(x,t_x)$$

$$\cong \left\{ \frac{j\beta \sin(\lambda x) \cdot \exp\left[(a_1-1)\left(\frac{2t_x-t}{t_x}\right)\right]}{F \cdot \cos(\lambda l)} + (C_0 + C_g)[\operatorname{tg}(\lambda L) \cdot \sin(\lambda x) + \cos(\lambda x)] \exp\left[(a_1-1) \frac{t_x-t}{t_x}\right] \right\},$$

այսինքն՝ իոնների կոնցենտրացիան նվազում է  $\sim \exp\left[\frac{t_x-t}{t_x}\right]$  օրենքով՝ ըստ ժամանակի:

$$\text{Երբ } t = t_x,$$

$$C_1(x,t_x) \cong \left\{ \frac{j\beta \sin(\lambda l)}{F \cdot \cos(\lambda l)} + (C_0 + C_g)[\operatorname{tg}(\lambda L) \cdot \sin(\lambda L) + \cos(\lambda L)] \cdot \exp[-(a_1-1)] \right\};$$

$$C_2(x,t_x) \cong \left\{ \frac{j\beta \sin(\lambda l) \cdot \exp[(a_1-1)]}{F \cdot \cos(\lambda l)} + (C_0 + C_g)[\operatorname{tg}(\lambda L) \cdot \sin(\lambda L) + \cos(\lambda L)] \right\}:$$

$t_x$ -ի որոշման համար ընդունենք, որ  $X = L$ ,  $t_x + \tau$  ժամանակ անց տվիչի մուտքում իոնների կոնցենտրացիան  $C_s(L, t_x + \tau)$ -է, այսինքն,  $\lambda$ -ի արտահայտությունը

տեղադրենք (3.2.5)-ում, ընդունելով  $\sin(\lambda l) \approx \lambda l$ ,  $\cos(\lambda l) \approx 1$ , կորոշենք  $t_x$ -ը: Արդյունքում կստանանք՝

$$C_s - \frac{jL\sqrt{Dt_x}}{FD\sqrt{a_1-1}} \approx (C_0 + C_g)(1 + \lambda^2 L^2)(1 - \lambda^2 t_x D),$$

$$C_s - \frac{jL\sqrt{Dt_x}}{FD\sqrt{a_1-1}} \approx (C_0 + C_g)(1 - \lambda^4 L^2 t_x D + \lambda^2 L^2 - \lambda^2 t_x D).$$

Անտեսելով  $\lambda^4$  պարունակող անդամը, կստանանք՝

$$\frac{C_s}{C_0 + C_g} - \frac{jL\sqrt{Dt_x}}{FD(C_0 + C_g)\sqrt{a_1-1}} \approx (2 - a_1) + \frac{L^2(a_1 - 1)}{Dt_x},$$

$$\left[ C_s - \frac{jL\sqrt{t_x}}{F\sqrt{D(a_1-1)}} \right] \frac{1}{(C_0 + C_g)} - \frac{L^2(a_1 - 1)}{Dt_x} \cong 2 - a_1,$$

$$\frac{C_s}{C_0 + C_g} = b_1, \quad \frac{jL}{F(C_0 + C_g)\sqrt{D(a_1-1)}} = b_2, \quad \frac{L^2(a_1-1)}{D} = b_3, \quad 2 - a_1 = b_4,$$

$$b_1 - b_2\sqrt{t_x} - \frac{b_3}{t_x} = b_4 b_1 t_x - b_2 t_x^{3/2} - b_3 = b_4 t_x,$$

$$(b_1 - b_4)t_x - b_2 t_x^{3/2} \cong b_3, \quad (3.2.6)$$

Հարկ է նշել, որ  $t_x^{3/2}$  աստիճանի կախվածությունը նկատվել է նաև այլ հեղինակների մոտ [128,154]:

Առաջին մոտավորությամբ, եթե (3.2.6)-ի  $t_x^{3/2}$ -ը անտեսենք, ապա կստացվի՝

$$t_x \cong \frac{b_3}{b_1 - b_4} \cong \frac{L^2(a_1-1)(C_0+C_g)}{D\{C_s - (2-a_1)(C_0+C_g)\}}, \quad t_x \cong \frac{L^2(C_0+C_g)[(C_0+C_g-C_s)FD+jL]}{D\{(C_0+C_g)^2FD+(C_sFD-jL)[C_s-2(C_0+C_g)]\}}: \quad (3.2.7)$$

Ըստ է (3.2.7) արտահայտությունից, ինչքան մեծ լինի դիֆուզիայի  $D$  գործակիցը, այնքան փոքր կլինի  $t_x$ -ը, ինչքան մեծ է իոնների աղբյուրից տվիչը եղած  $L$  հեռավորությունը, մեծ կլինի  $t_x$ -ը: Սահմանային դեպքում, եթե տվիչի մակերևույթում

$C_s(t_x + \tau, L) \cong C_g$ ), այսինքն՝ լուծույթում կորուստներ կամ վերամիավորումներ չունենք, ապա գեներացված իոնների՝ տվիչի մակերևույթին հասնելու  $t_{xl}$  ժամանակը կորոշվի՝

$$t_{xl} = \frac{L^2(C_0 + C_g)[C_0FD + jL]}{D\{(C_0 + C_g)^2FD - (C_gFD - jL)[2C_0 + C_g]\}}$$

Քանի որ  $C_0 \ll C_g$ , ապա՝

$$t_{xl} \cong \frac{L^2(C_0 + C_g)[C_0FD + jL]}{D\{(C_0 + C_g)FD - C_gFD + jL\}} \cong \frac{L^2(C_0FD + jL)}{D(C_0FD + jL)} \approx \frac{L^2}{D},$$

որը դասական (հայտնի) առնչությունից տարբերվում է  $\frac{1}{2}$  գործակցով:

Այս տարբերությունը կարող է հետևանք լինել բազմաթիվ այն մոտավորությունների, որ կատարվեց հավասարման լուծման և վերլուծությունների ընթացքում: Այս վերլուծությունը և  $t_x$ -ի համար ստացված արտահայտությունը, անգամ բազմաթիվ մոտավորությունների կիրառմամբ, վստահություն է ներշնչում, որ առաջարկված մոդելը և ստացված արդյունքները կարող են ճիշտ վերարտադրել ԱՊՀՍՀ-ում ընթացող երևույթները: Իսկ այս հարցի ճշգրիտ պատասխանը կարող ենք ստանալ փորձնական մանրակրկիտ հետազոտություններից հետո:

### **3.3. Իոնների բաշխման օրինաչափությունների քանակական հետազոտությունները ամպերա/պոտենցիոմետրական համատեղված սենսորային համակարգում**

Սույն բաժնում ներկայացվել է ամպերմետրական/պոտենցիոմետրական համատեղված սենսորային համակարգում գեներացված իոնների, մասնավորապես  $H^+$  -ի իոնների դիֆուզիայի՝ նախորդ բաժնում ստացված տեսական առնչությունների քանակական գնահատության և դրանք փորձնական որոշ արդյունքների հետ համեմատման արդյունքները [59,63,128,148,149,151]:

Քանակական հաշվումները կատարվել են ըստ (3.2.5) և (3.2.7) արտահայտությունների, համապատասխանաբար իոնների կոնցենտրացիայի տարածաժամանակային

նակային  $C(x, t)$  բաշխվածության և ակտուատորի մակերևույթից տվիչի մակերևույթ դիֆուզիայի  $t_x$  տևողության համար, ընդունելով, որ իոնների գեներացիան իրականացվում է կետային աղբյուրից կարճատև հոսանքի իմպուլսի միջոցով և  $\tau \ll t_x$ :

Հաշվարկները կատարվել են նկ.3.3.1-ում պատկերված համակարգի համար ըստ [169]-ում ստացված (3.2.5) և (3.2.7) արտահայտությունների մեջ մտնող պարամետրերի իրական գրանցված արժեքների համախմբի համար, իսկ որոշ տվյալների համար օգտագործվել են այլ հեղինակների կողմից [59,63,128,148,149,151] իրականացված հետազոտություններում կիրառված մեծությունները՝  $D_H=9.33 \cdot 10^{-5}$  սմ<sup>2</sup>վ<sup>-1</sup>,  $F=964874 \cdot$  մոլ<sup>-1</sup>,  $j=(1...50)$  մԱ $\cdot$ սմ<sup>2</sup>,  $L=(0.5...10)$  մկմ,  $\tau=0.05$ վ, գեներացված իոնների  $C_g$ , լուծույթում սկզբնական իոնների  $C_0$  և տվիչի մակերևույթում  $C_s$  խտությունների մեծություններն արտահայտված են հարաբերական միավորներով:

Քանակական հաշվարկներում ընդունվել է, որ լուծույթում ջրածնի իոնների որոշ քանակի վերամիավորման, կամ այլ ուղղություններով դիֆուզման հետևանքով (քանի որ խնդիրը լուծվել է միաչափ դեպքի համար) տվիչի մակերևույթ հասած իոնների  $C_s$  կոնցենտրացիան կազմում է գեներացված  $C_g$  իոնների 0.6...0.8 մասը:

Պարամետրերի վերոնշյալ արժեքների համար համակարգչային մոդելավորման արտահայտություններն ունեն հետևյալ տեսքը՝

$$C(x, t) = \left\{ \left[ \frac{j e^{\lambda^2 D(t_x + \tau)}}{FD \lambda \cos(\lambda L)} + \frac{(C_0 + C_g) e^{\lambda^2 D \tau} \sin(\lambda L)}{\cos(\lambda L)} \right] \sin(\lambda x) + (C_0 + C_g) e^{\lambda^2 D \tau} \cos(\lambda x) \right\} \cdot e^{-\lambda^2 D t}$$

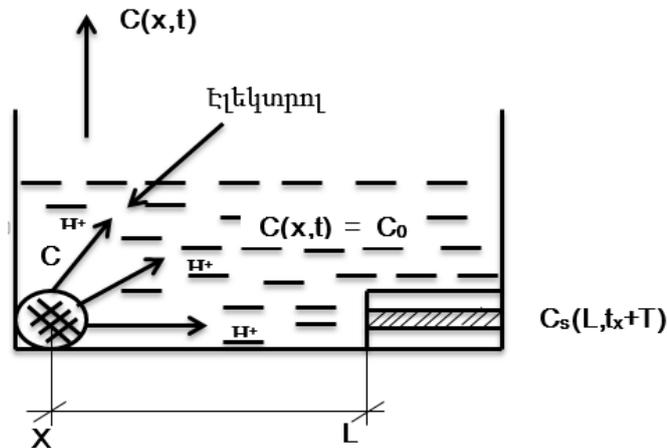
$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{D t_x}} \cdot \sqrt{a_1 - 1}, \quad a_1 = \frac{(C_0 + C_g) F D}{C_s F D - j L}:$$

$$C(x, t) = \left\{ \frac{j \exp\left[\left(a_1 - 1\right)\left(1 + \frac{\tau}{t_x}\right)\right] \cdot \beta \cdot \sin(\lambda x)}{F \cdot \cos(\lambda L)} + (C_0 + C_g) \exp\left[\frac{\tau}{t_x} (a_1 - 1)\right] \cdot [tg(\lambda L) \sin(\lambda x) + \cos(\lambda x)] \right\} \exp\left[-\left(a_1 - 1\right) \frac{t}{t_x}\right]$$

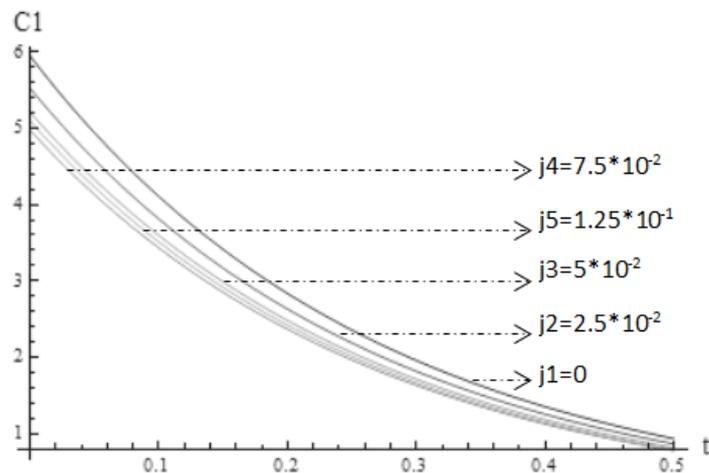
,

$$\beta = \sqrt{\frac{t_x}{D(a_1 - 1)}} \cdot t_x \cong \frac{L^2 (C_0 + C_g) [(C_0 + C_g - C_s) F D + j L]}{D \{(C_0 + C_g)^2 F D + (C_s F D - j L) [C_s - 2(C_0 + C_g)]\}}; \quad (3.3.1)$$

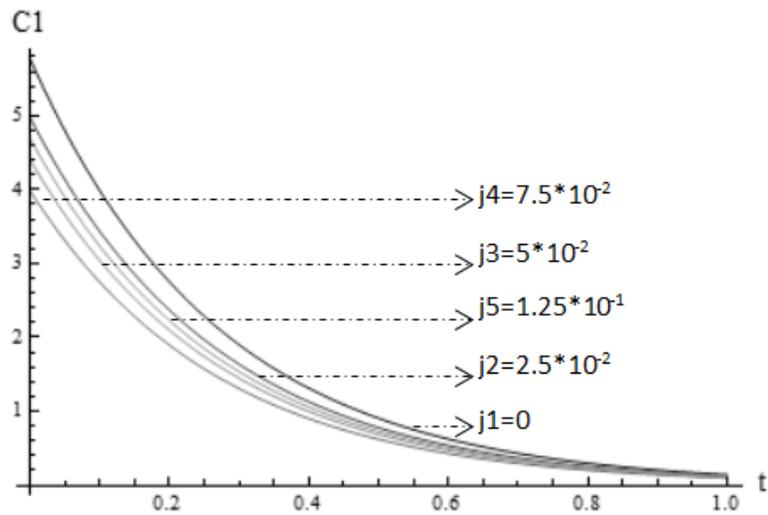
Ըստ (3.3.1) արտահայտության, ինչքան մեծ լինի դիֆուզիայի  $D$  գործակիցը, այնքան փոքր կլինի  $t_x$ -ը, ինչքան մեծ է իոնների աղբյուրից տվյալ եղած  $L$  հեռավորությունը, մեծ կլինի  $t_x$ -ը: Տեսական մոդելավորման և քանակական հաշվարկների արդյունքները բերված են նկ.3.3.2 - 3.3.8-ում[169]:



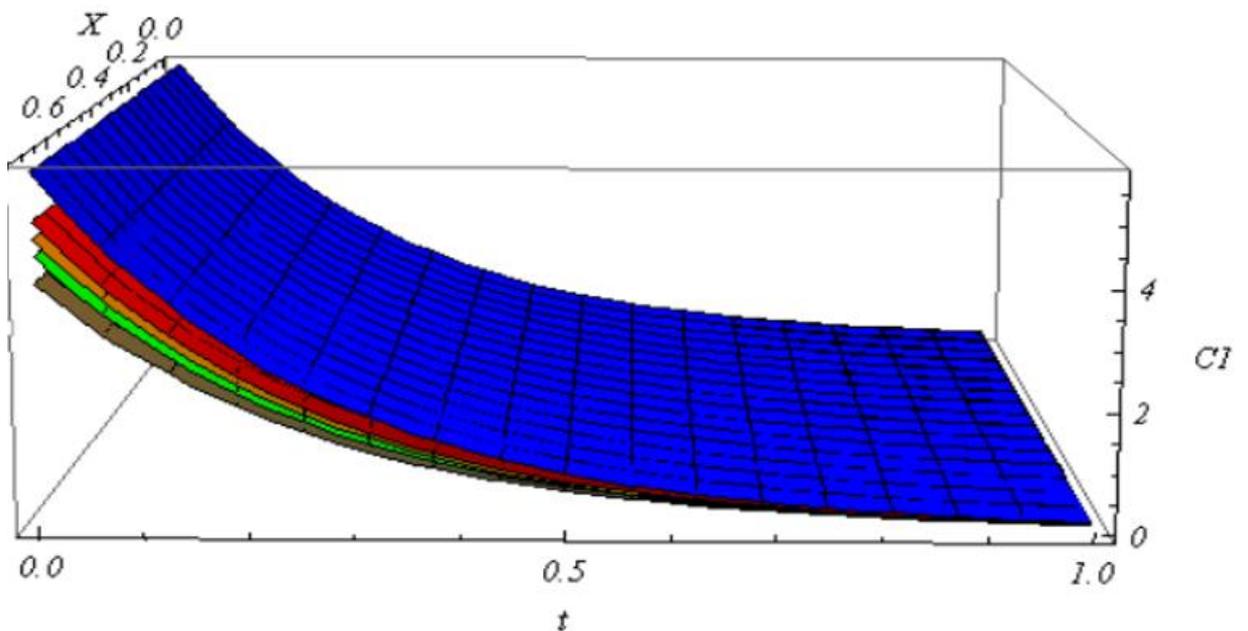
Նկ.3.3.1. Ակտուատոր-տվիչ համատեղված համակարգի սխեմատիկ պատկերը



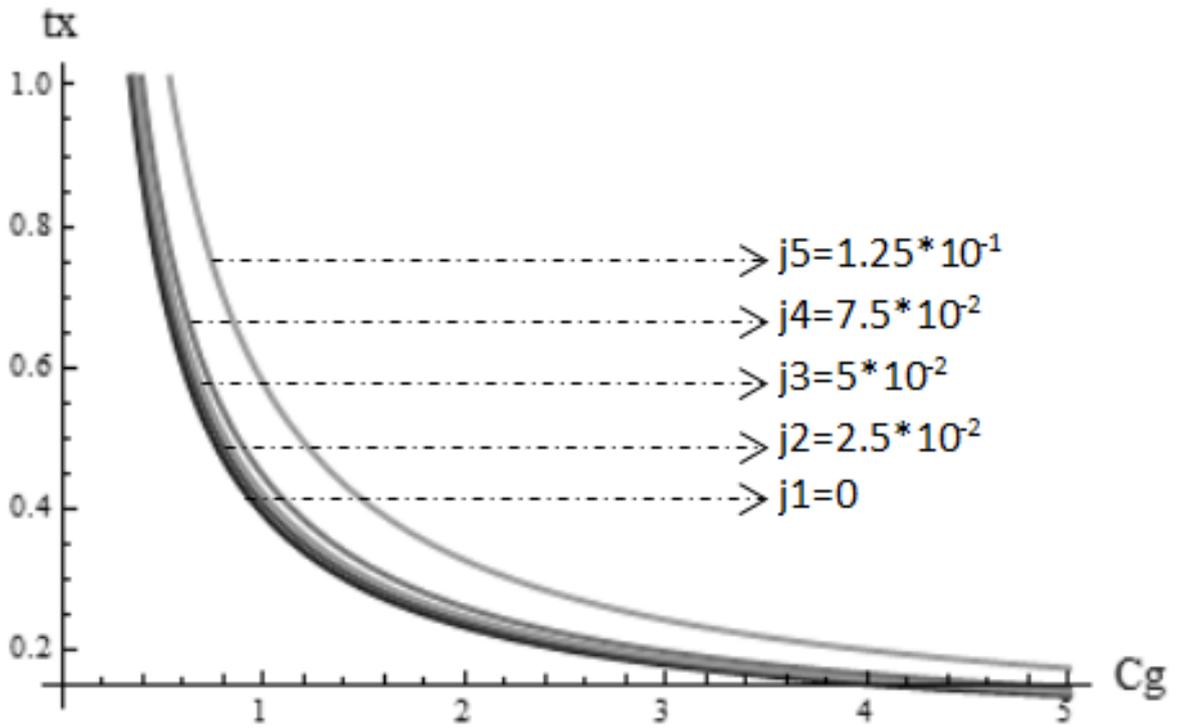
Նկ. 3.3.2. Գեներացված իոնների խտության բաշխումն ըստ  $t(t)$  ժամանակի իոնային դիֆուզիոն  $j$  ( $U/սմ^2$ ) հոսանքի փարբեր արժեքների դեպքում ( $D_H=9,3 \cdot 10^{-5} սմ^2/վ$ ;  $C_0=1,0$ ;  $C_s=5,0$ ;  $C_s=0,8 \cdot C_g$ ;  $F=964874 \cdot մոլ^{-1}$ ,  $L=1,5 սմ$ ;  $x=0,25 սմ$ ;  $\tau=0,05 վ$ ) [168,169]:



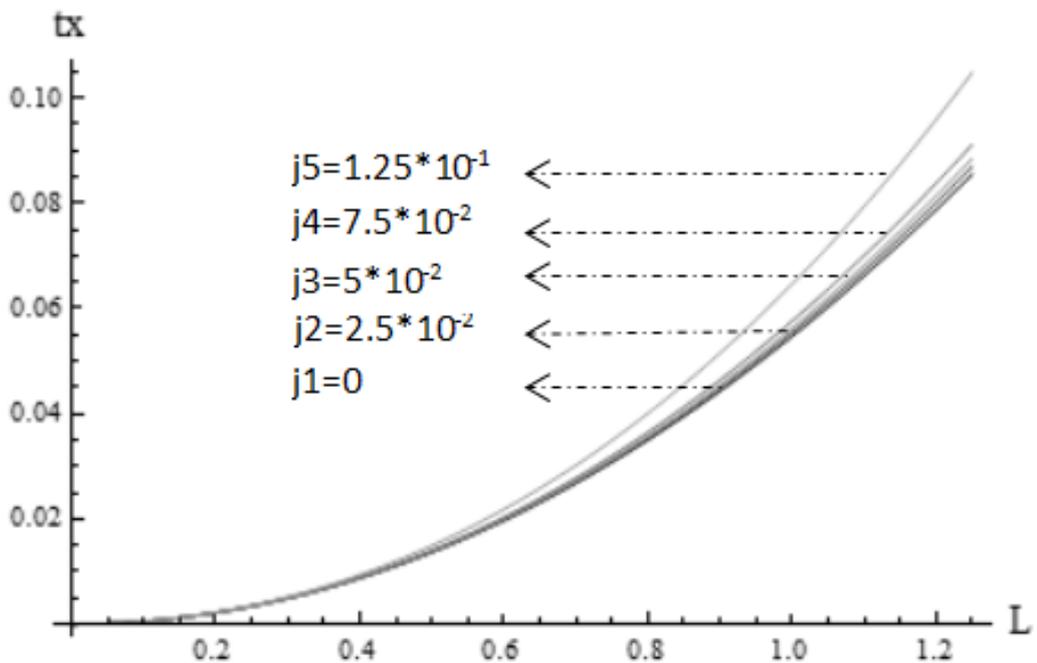
Նկ.3.3.3. Գեներացված իոնների խտության բաշխումն ըստ ժամանակի իոնային դիֆուզիոն  $j$  հոսանքի փարբեր արժեքների դեպքում ( $x=0,75$ սմ, մյուս պարամետրերը ինչպես նկ.3.3.2-ում) [168,169]:



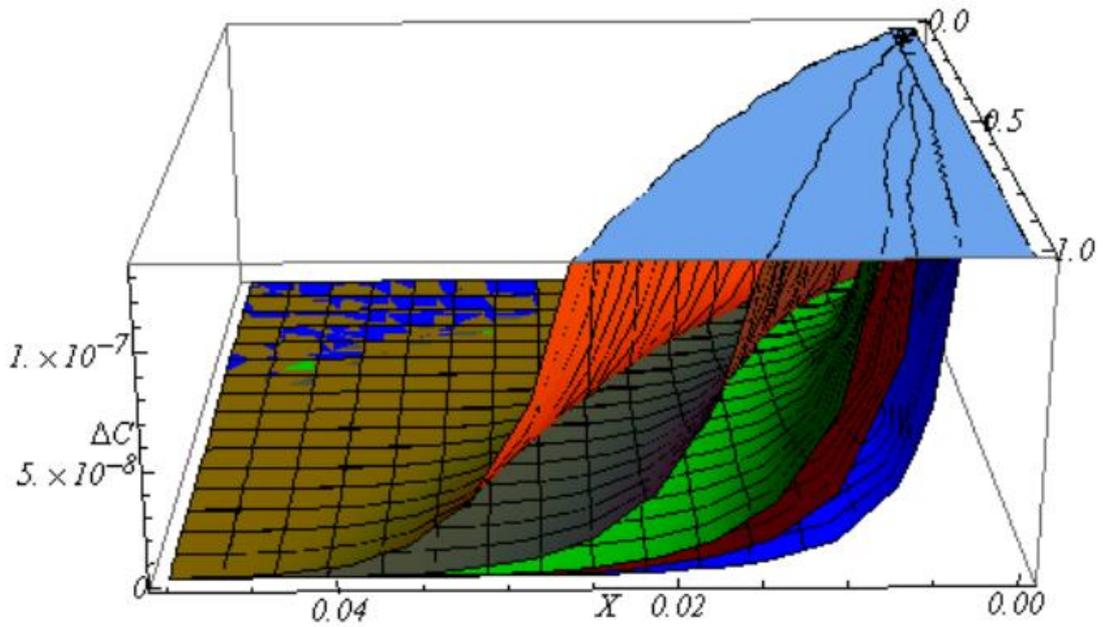
Նկ.3.3.4. Գեներացված իոնների խտության բաշխումն ըստ ժամանակի և կոորդինատի, իոնային դիֆուզիոն  $j$  հոսանքի փարբեր արժեքների դեպքում (մյուս պարամետրերը ինչպես նկ.3.3.2-ում) [168,169]:



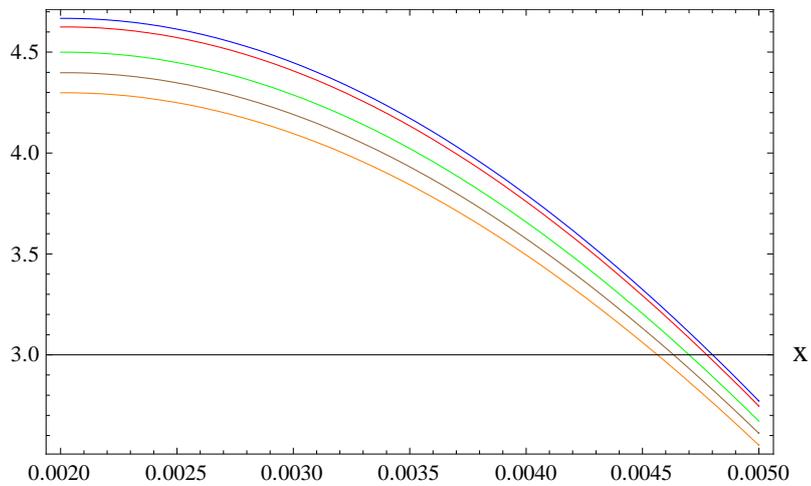
Նկ.3.3.5. Ակտուատորից մինչև փվիչի մակերևույթ իոնների դիֆուզիայի  $t_x$  ժամանակի կախումը գեներացված իոնների  $C_g$  խտությունից իոնային դիֆուզիոն  $j$  հոսանքի փարբեր արժեքների դեպքում (մյուս պարամետրերը ինչպես նկ.3.3.2-ում) [168,169]:



Նկ.3.3.6. Ակտուատորից մինչև փվիչի մակերևույթ իոնների դիֆուզիայի  $t_x$  ժամանակի կախումը ակտուատոր-փվիչ  $L$  (սմ) հեռավորությունից իոնային դիֆուզիոն  $j$  հոսանքի փարբեր արժեքների դեպքում (մյուս պարամետրերը ինչպես նկ.3.3.2-ում) [168,169]:



Նկ.3.3.7.Ակտուալորից մինչև փվիչի մակերևույթ իոնների դիֆուզիայի տարածա-  
 ժամանակային եռաչափ կախվածությունը իոնային դիֆուզիոն  $j$  հոսանքի տարբեր արժեքների  
 դեպքում (մնացած պարամետրերը ինչպես նկ.3.3.2-ում, կապույտ-  $j_1=10^{-8}$  Ա/սմ<sup>2</sup>, կարմիր-  
 $j_2=0.25 \times 10^{-7}$  Ա/սմ<sup>2</sup>, կանաչ-  $j_3=0.5 \times 10^{-7}$  Ա/սմ<sup>2</sup>, շագանակագույն-  $j_4=0.25 \times 10^{-6}$  Ա/սմ<sup>2</sup>,  
 նարնջագույն-  $j_5=2.5 \times 10^{-6}$  Ա/սմ<sup>2</sup>) [168,169]:



Նկ.3.3.8. Գեներացված իոնների խտության տարածական կախվածությունը դիֆուզիոն  
 ժամանակի տարբեր արժեքների դեպքում (մնացած պարամետրերը ինչպես նկ.3.3.2-ում,  
 կապույտ- $t_1=10^{-3}$ վրկ, կարմիր- $t_2=2 \times 10^{-3}$ վրկ, կանաչ- $t_3=0.005$  վրկ, շագանակագույն-  $t_4=0.0075$   
 վրկ, նարնջագույն-  $t_5=0.01$ վրկ,  $\tau=0.05$  վրկ,  $j=2.5 \times 10^{-7}$  Ա/սմ<sup>2</sup>, մյուս պարամետրերը ինչպես  
 նկ.3.3.2-ում)[168,169]:

Ամպերապոտենցիոմետրական համատեղված տվիչներում կինետիկ երևույթ-  
 ների վերոնշյալ նկարագրության հիման վրա, եթե, օրինակ, pH-ի տվիչը ցուցաբերում

է գծային զգայնություն լուծույթի ծավալային  $[H^+]_{x,t}$  պրոտոնների և տվիչի մակերևութային  $H^+_s$  կոնցենտրացիաների փոփոխման միջակայքում, ապա [128]

$$[C_s - C_{(x,t)}] \rightarrow [H^+_s - H^+_{(x,t)}] = \gamma(H^+)$$

որտեղ  $\gamma$ -ն համակարգի ֆիզիկա-քիմիական պարամետրերից կախված զգայնության գործոնն է:

Քանի որ, ըստ pH -ի սահմանման, տվիչի ելքային պոտենցիալի դիֆերենցիալ մեծությունը կախված էր տվիչի մակերևութային և լուծույթի ծավալում պրոտոնների կոնցենտրացիաների լոգարիթմների տարբերությունից, ընդունելով, որ տվիչը ցուցաբերում է Ներնստյան արձագանք, ապա՝

$$\Delta E = \frac{RT}{F} (\ln[H^+_s] - \ln[H^+(x,t)]) = \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{H^+_s}{H^+(x,t)} \right], \quad \Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left[ 1 + \frac{\gamma[H^+_s]}{H^+(x,t)} \right];$$

Եթե  $\gamma(H^+_s)/[H^+(x,t)] \gg 1$ ,

$$\Delta E \cong \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{\gamma(H^+)}{H^+(x,t)} \right],$$

Եթե  $\Delta E$  և  $\gamma(H^+)$  -ը հայտնի են փորձնական հետազոտություններից, և, համաձայն Բուլցմանի տեսության.

$$H^+(x,t) = \gamma(H^+) e^{-F\Delta E/RT}.$$

Մյուս կողմից, եթե հայտնի է  $t_x$  -ը, ապա, ընդունելով, օրինակ, տեսականից ստացված

$$t_x \cong \frac{(\pi L + \alpha)^2}{16D}, \quad \alpha_1 = \pi L + \alpha, \quad \alpha = \frac{\sqrt{\pi} (C_g + C_0 - C_s) FDn}{j},$$

կամ  $t_{x1} \cong \frac{L^2 (C_0 + C_g) [C_0 FD + jL]}{D \{ (C_0 + C_g) FD - C_g FD + jL \}} \cong \frac{L^2 (C_0 FD + jL)}{D (C_0 FD + jL)} \approx \frac{L^2}{D}$ , կարող ենք որոշել  $C_g, C_0$  և

այլ պարամետրեր:

## Եզրակացություններ երրորդ գլխի վերաբերյալ

Վերջին տարիներին, լաբորատորիա-չիպի վրա տեխնոլոգիայի առաջընթացի շարժիչ ուժը դարձել է միևնույն չիպի մեջ պինդամարմնային քիմիական (ֆիզիկական, կենսաբանական) տվիչների և տարբեր իոնների կուլոնոմետրական առաքիչի (գեներատորի) ինտեգրումը, որը հնարավորություն է տալիս դինամիկ ռեժիմում գնահատել միջավայրի pH-ի և իոնների խտության փոփոխությունները, իրականացնել լուծույթների տիտրում, կառավարել անոդային-կաթոդային ռեակցիաները, էլեկտրոլիզային, էլեկտրաֆորեզային և գազալուծման գործընթացները, հսկողություն իրականացնել տարբեր էլեկտրաքիմիական երևույթների նկատմամբ:

1. Այս աշխատանքները հիմնականում ունեն փորձարարական բնույթ և փորձնական արդյունքների մեկնաբանությունները կատարվում են իոնների միգրացիայի կամ դիֆուզիայի դասական պարզ մոդելների հիպոթետիկ ենթադրությունների հիման վրա առանց ճշգրիտ մաթեմատիկական առնչություններով հիմնավորման:

Մինչդեռ, էլեկտրոլիտիկական լուծույթներում իոնների գեներացիան, միգրացիան(տեղաշարժը), դիֆուզիան “բազմաչափ”-ային պարամետրական մեծություններ են և, պրոցեսների կառավարման, արդյունքների մեկնաբանման ու վերարտադրելիության, ընթացող երևույթների ճշգրիտ գնահատման տեսակետից անհրաժեշտություն է առաջանում, կախված համակարգի կառուցվածքից, ֆունկցիոնալ նշանակությունից, իոնների առաքման աղբյուրի և տվիչի փոխադարձ դիրքից, ընթացող էլեկտրաքիմիական ռեակցիաների բնույթից, յուրաքանչյուր մասնավոր դեպքի համար ունենալ ընթացող էլեկտրաքիմիական երևույթները բնութագրող անալիտիկ կապերի ողջ սպեկտրը:

2. Ըստ նկ.3.3.2-3.3.8-ի, ըստ ժամանակի և կոորդինատի գեներացված իոնների խտությունը նվազում է գրեթե էքսպոնենցիալ օրենքով, որը հատուկ էր նյութական բոլոր փուլերում ընթացող դիֆուզիոն երևույթներին:

3. Որքան մեծ է ակտուատոր-տվիչ հեռավորությունը, այնքան մեծ է դիֆուզիայի ժամանակը, և որքան մեծ է գեներացված իոնների խտությունը, հետևաբար՝ խտության գրադիենտը, այնքան փոքր է դիֆուզիայի ժամանակը:

4. Գեներացված իոնների կոնցենտրացիայի և  $t_x$ -ի համար ստացված քանակական կախվածություններն ու վերլուծությունները, որոնք, ընդհանուր առմամբ, համապատասխանության մեջ են դիֆուզիոն երևույթների նկարագրման հայտնի տվյալներ հետ, վերջնական ճշգրտում և հաստատում կարող են ստանալ իրական համակարգերի փորձնական մանրակրկիտ հետազոտություններից հետո, որը հետագա աշխատանքների խնդիր է:

## ԳԼՈՒԽ 4

### 4.1. Ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթային pH-տվիչներում զգայնության մեխանիզմի հետազոտություններ

Վերջին տասնամյակում կենսաքիմիական սենսորային տեխնիկայի բնագավառում փորձարկվել և հետազոտվել են տարբեր իոնների (մանավորապես pH-ի) նկատմամբ բարձր զգայնություն ցուցաբերող բավականաչափ մեծ թվով նյութեր, ինչպիսիք են՝  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{Li}_{2x}\text{Ca}_{0.5-x}\text{TaO}_3$ ,  $\text{GdTi}_x\text{O}_y$ ,  $\text{AlN}$ , և այլն [10,13,29]: Այդ ընթացքում ստեղծվել է այս նյութերի վրա հիմնված բազմատեսակ տվիչներում ընթացող էլեկտրաֆիզիկական ու էլեկտրաքիմիական երևույթների, մեխանիզմների, տվիչների զգայնության ու այլ պարամետրերի գնահատման ու հաշվարկման լուրջ գիտակիրառական բազա: Նշված ֆեռոէլեկտրական նյութերի թվում առանձնահատուկ տեղ է զբաղեցնում բարիում-ստրոնցիում տիտանատի (BST) բարդօքսիդային միացությունը, որպես լավագույն, բազմաֆունկցիոնալ (ֆեռոէլեկտրական, պիրոէլեկտրական, պիեզոէլեկտրական, էլեկտրաօպտիկական, կենսա(քիմիական)-սենսորային, ԳԲՀ և այլն) հատկություններով օժտված և նշված հատկությունների ուսումնասիրման տեսակետից բավականաչափ մանրակրկիտ հետազոտված նյութի, սակայն, այդ հետազոտություններում չկան  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ / էլեկտրոլիտ համակարգի վրա հիմնված տվիչների համար քիմիական ակտիվության և սենսորային զգայնության մեխանիզմների, մակերևութային վիճակների մշակված մոտեցումներ:

Սույն բաժնում ներկայացված են  $\text{H}^+$  ( $\text{OH}^-$ ) իոնների հնարավոր կլանման մեխանիզմները դաշտային սկզբունքով աշխատող  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -ային ունակային էլեկտրոլիտ-մեկուսիչ-կիսահաղորդիչ կառուցվածքով pH տվիչներում:

Հիմնավորվել է, որ նման pH- տվիչների զգայնության բացատրման համար, ի լրացումն մինչ այդ հայտնի վերը թվարկված մեկուսիչների վրա հիմնված նմանօրինակ տվիչների, մասնավորապես,  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ -այինի համար անհրաժեշտ է հաշվի առնել որոշ նոր գործոններ, որոնք են.

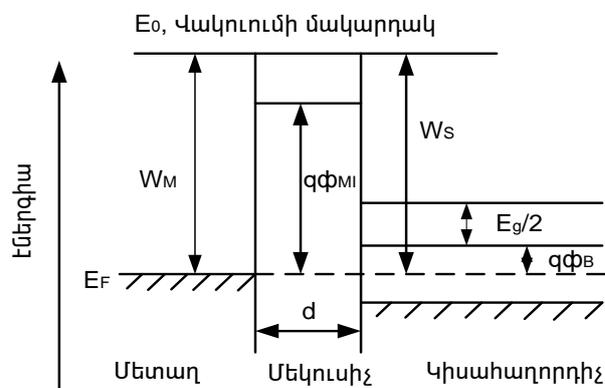
ա) ֆեռոթաղանթներում անխուսափելիորեն առկա թթվածնային վականսիաները, որոնք մեկուսիչ թաղանթին հաղորդում են ո տեսակի կիսահաղորդչային հատկություններ և որոնք ամենաշարժունակ արատներն են այդ նյութերում[155-158],

բ) անհրաժեշտ է հաշվի առնել ֆեռոէլեկտրական բյուրեղի զգայուն մակերևույթի (հարթության) բյուրեղական կողմնորոշվածությունը (Ba-ի, Sr-ի, O-ի, Ti-ի դասավորությունները և խտությունը տվյալ հարթությունում),

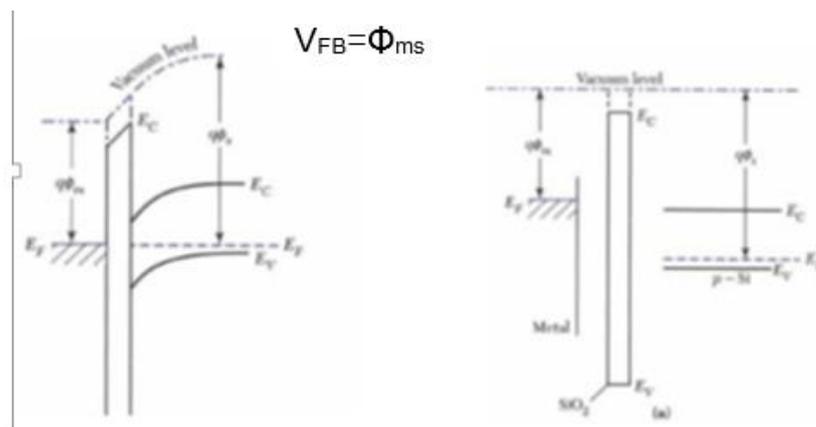
գ) BST նանոթաղանթի սկզբնական բևեռացվածությունը[37-48, 170]:

Ինչպես նշվել է առաջին գլխում, առանձին անալիտների առկայության չափումն ու քանակական կառավարումը լուծույթներում առանցքային ու հրատապ խնդիր է ոչ միայն բժշկության, հիվանդությունների ախտորոշման ու բուժման, այլև միջավայրային և արտադրական հսկման, կենսաբանագյուղատնտեսական, ռազմական և այլ կիրառությունների տեսակետից: Վաղուց հայտնի է, որ լուծույթների համար ամենահնֆորմացիոն պարամետրը միջավայրի pH-ը, որը բնութագրում է նաև լուծույթի քիմիական վիճակն ու ակտիվությունը տարբեր կենսաքիմիական փոխազդեցությունների տեսանկյունից: Մեծ զգայնությամբ և արդյունավետությամբ նոր նյութերի մշակումն ու կիրառումը, որոնք ընդունակ են զգալ, ընդունել, կենսաազդանշանները ձևափոխել ու դարձնել մատչելի հայտնի, չափման ենթակա էլեկտրոնային բնույթի մեծությունների, կենսատվիչների բնագավառի ամենահիմնական ու առանցքային խնդիրն է: Այս բնագավառի հետազոտողների կողմից արդեն վաղուց ընդունվել է, որ մինչ այժմ էլեկտրոլիտիկ լուծույթների pH-ի չափման համար մշակած և կիրառվող տվիչներից ամենահեռանկարայինն ու գրավիչը քիմիապես կամ կենսաբանորեն ակտիվ նյութերի ինտեգրման տարբերակն է կիսահաղորդչային դաշտային երևույթների վրա աշխատող միկրոէլեկտրոնային սարքերի հետ, այն է՝ էլեկտրոլիտ-մեկուսիչ-կիսահաղորդիչ (ԷՄԿ-EIS) համակարգն է կամ դրա տարատեսակը՝ իոնազգայուն փականով դաշտային տրանզիստորի վրա հիմնված սենսորային համակարգը[10,13-29]: ԷՄԿ սենսորային համակարգի աշխատանքի սկզբունքը հիմնված է մետաղ-մեկուսիչ-կիսահաղորդիչ կոնդենսատորային կառուցվածքի վրա, որում ընթացող երևույթների տեսական ու գործնական բնութագրերի հաշվարկման, կառավարման ողջ սպեկտրը վաղուց մշակվել է գիտական ու սարքային ամենաբարձր մակարդակով,

քանի որ այն կազմում է նաև ժամանակակից ողջ միկրոէլեկտրոնիկայի հիմնարար տեխնոլոգիայի՝ CMOS տեխնոլոգիայի բազային հիմքը[45,153]: Այստեղ ընդամենը մետաղական փականի փոխարեն հանդես են գալիս էլեկտրոլիտիկ լուծույթն ու նրա մեջ ընկղմված հենակային էլեկտրոդը(RE): Էլեկտրոլիտիկական լուծույթում  $H^+$ -ի կամ  $OH^-$  իոնների խտությունների փոփոխման դեպքում փոփոխվում է տվիչի մակերևույթի զգայուն թաղանթի պոտենցիալը իոնների կլանման արդյունքում, որն, իր հերթին, հանգեցնում է կիսահաղորդչի աղքատացած ծավալային շերտի հաստության և, կառուցվածքի ընդհանուր ունակության շեղման լարման առանցի վրա [10,13-29,37-51,153]: Այդ շեղումը տեղի է ունենում ՄՕԿ ունակության հարթ գոտիների լարման նկատմամբ (նկ.4.1.1, 4.1.2, 4.1.3):



ա)

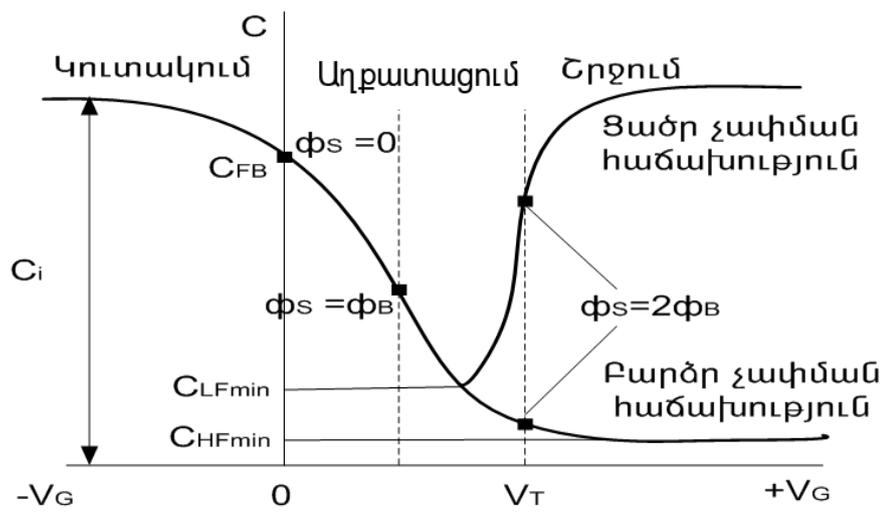


բ)

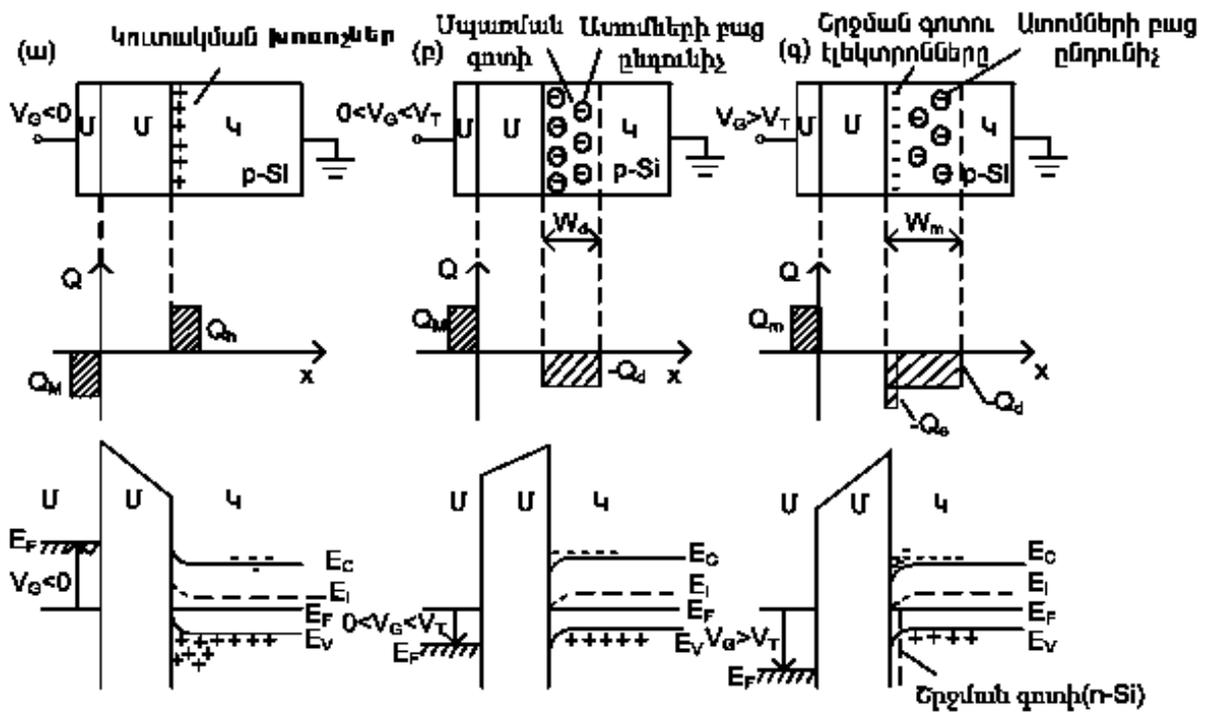
Նկ.4.1.1. Իդեալական մետաղ-օքսիդ-կիսահաղորդիչ կառուցվածքի էներգիական գոտիական ուրվագիծը (ա), երբ  $V=0$ , լարում չի կիրառված և հարթ գոտիների լարման ուրվագիծը(բ ) [45,153]

Արդյունքում ունակության մեծությունը կախված է լինում միջավայրի pH-ից, որը վաղուց օգտագործվում է սենսորային տեխնիկայում[10,13-29,37-51,153]: Այլևս հաստատված գիտական փաստ է, որ ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթները, շնորհիվ իրենց հատուկ իոնական հաղորդականության և դրանցում անխուսափելիորեն առկա թթվածնային վականսիաների, ցուցաբերում են քիմիական մեծ կատալիտիկ ակտիվություն թթվածնի օքսիդացման կամ վերականգնման նկատմամբ և դրանով իսկ գրավիչ են ամեննատարբեր սենսորային կիրառությունների՝ մագնիսական, պիրոէլեկտրական, պիեզոէլեկտրական, էլեկտրաօպտիկական, ԳԲՀ և այդ թվում, հատկապես, նաև որպես pH-ի տվիչների, որոնց ցուցաբերած Նեյկվիստյան բավականաչափ գծային զգայնությունը pH-ի նկատմամբ գտնվում է 48...59մՎ/pH միջակայքում (անգամ 60մՎ/pH որոշ նմուշներում ) [41,51,53]:

Իդեալական  $p$  տեսակի ՄՄԿ կառուցվածքի տեսական ունակություն-վոլտային (C-V) կորի բնորոշ ձևը տրված է նկ. 4.1.2-ում: Ինչպես երևում է նկ. 4.1.2-ից, կախված փականին կիրառված  $V_G$  լարման մեծությունից և բևեռականությունից՝ ՄՄԿ կոնդենսատորի համար ցույց են տրված երեք տարբեր աշխատանքային ռեժիմներ (ո տեսակի ՄՄԿ կառուցվածքը ցույց է տալիս նույնատեսակ C-V կոր, սակայն լարման բևեռականությունը շրջված է, դրական լարումն առաջացնում է կուտակում, իսկ բացասական լարումը՝ շրջում):



Նկ.4.1.2. Ունակության-վոլտային (C-V) կորը[45,153]



Նկ.4.1.3. Լիցքի բաշխումը և էներգիական գոտիների դիագրամը ՄՄԿ կառուցվածքի համար համապատասխանաբար կուտակված (ա), աղքատացման (բ) և շեղման (գ) ռեժիմներում:  $Q_m$ - մետաղական փականի վրա լիցքը,  $Q_n$ -կուտակված խոռոչների լիցքը,  $Q_d$ -աղքատացված գոտու լիցքը (ազատ ակցեպտորների լիցքը),  $W_d$ -աղքատացման տիրույթի լայնությունը,  $W_m$ -աղքատացման տիրույթի առավելագույն լայնությունը,  $Q_c$ -շրջան տիրույթում էլեկտրոնային լիցքը: Կիսահաղորդիչ-մեկուսիչ միջև մակերևույթին վալենտային գոտու մոտ (+) նշանները ցույց են տալիս կուտակված խոռոչները: (-) նշանը հաղորդականության գոտու մոտ ցույց է տալիս էլեկտրոնները մեկուսիչ շերտում[45,153]:

Վերը նշված աշխատանքներում հաստատվել է, որ իրենց ցուցաբերած զգայնությամբ և այլ բնութագրերով ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթները լավագույններից են ԷՄԿ սենսորային համակարգերում որպես զգայուն մեմբրան-փական օգտագործման համար: Չնայած բարդօքսիդային BST կերամիկաների ու թաղանթների ֆեռոէլեկտրական, պիրոէլեկտրական, պիեզոէլեկտրական, դիէլեկտրիկ ու ակուստաէլեկտրա-օպտիկական, ԳԲՀ և սենսորային հատկությունները բարձր գիտակիրառական մակարդակով վաղուց հետազոտվել են [14-23,26-29,46,65,76-81] և ինտենսիվորեն շարունակվում է նաև ներկայումս, սակայն գրեթե տեղեկություններ չկան ֆեռոէլեկտրիկ թաղանթների մակերևութային շերտի և էլեկտրոլիտիկ լուծույթների փոխազդեցության մեխանիզմների ու ընթացող ֆիզիկաքիմիական երևույթների, մասնավորապես BST թաղանթների pH-ի նկատմամբ զգայնության մեխանիզմների վերաբերյալ:

Սույն աշխատանքում, առաջին անգամ, փորձ է արվել բացահայտել այդ փոխազդեցության և զգայնության մեխանիզմները[171,172]:

#### **4.1.1. Տեսական մոդելը**

Հայտնի է, որ կոլոիդ քիմիայում օքսիդների կողմից իոնների կլանման (փոխազդեցության կամ տիտրման) նկարագրման համար մշակվել է երկու հիմնական մոտեցում՝ ծակոտկեն-դոնորոլային մոդելը[141-149], համաձայն որի  $H^+$ ,  $OH^-$  և այլ հաշվարկային իոնները կարող են ուղղակի “ֆիզիկապես” ներթափանցել օքսիդի մակերևութային ծակոտիների մեջ: Այս դեպքում ենթադրվում էր, որ հնարավոր է կուտակել այդ ծակոտկեններում մեծ թվով լիցքեր: Սակայն փորձնական հետազոտություններով պարզվեց, որ բացի որոշ սիլիկատներից, մնացած բոլոր օքսիդների մակերևույթների համար այս ենթադրությունը չի համապատասխանում իրականությանը:

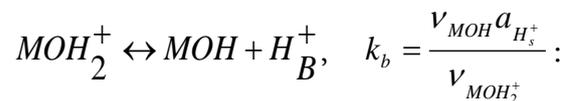
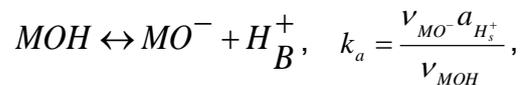
Մյուս մոտեցումը, որը նկարագրում է օքսիդների մակերևութային լիցքավորման պրոցեսները, դա մակերևութային քիմիական ռեակցիաների-փոխազդեցության վրա հիմնված մոտեցումն էր, որը, ինչպես նշվել է առաջին գլխում, հայտնի է որպես տեղային կապի (տեղային դիսոցիացում, site-dissociation) մոդել, որը ներառում է իր մեջ նաև կրկնակի էլեկտրական շերտի գոյացման էլեկտրաֆիզիկական տեսությունը[164-166,170,173], և, որը, լինելով ավելի տեսականորեն և փորձնականորեն հաստատված, հաջողությամբ կիրառվում է նաև ներկայումս:

Այս տեսության սկզբունքային առանձնահատկությունները հանգում են հետևյալին.

- փոխազդեցությունը իոնների և օքսիդի մակերևույթի միջև տեղի է ունենում առանձնահատուկ (տեղերում) կապերում,
- փոխազդեցությունը կարող է նկարագրվել զանգվածի պահպանման օրինաչափություններով և հավասարումներով,
- մակերևութային լիցքավորումը այս փոխազդեցությունների հետևանքն է,
- մակերևութային լիցքերի ներդրումը այդ փոխազդեցության մեջ պետք է հաշվի առնել՝ կիրառելով միայն կրկնակի էլեկտրական շերտի տեսությունը:

Անօրգանական օքսիդների մակերևույթների և էլեկտրոլիտների միջև ընթացող փոխազդեցությունները նկարագրող տեսությունը ելնում է այն ենթադրությունից, որ օքսիդի մակերևույթը պարունակում է վերջավոր թվով չլրացված կապեր (տեղեր) որոնք ունակ են դիսոցվելու: Այս օքսիդների մակերևույթը պարունակում է հիդրօքսիլ խմբեր, որոնք հանդես են գալիս որպես քիմիական ռեակցիայի ընթացման միջավայր ու կապեր (տեղեր), երբ այն ընկղմվում է էլեկտրոլիտիկ լուծույթի մեջ:

Մյուս կողմից, համաձայն տեղային կապերի տեսության, որևէ մետաղի օքսիդի մակերևույթ մշտապես (գերազանցապես) պարունակում է միայն մեկ տեսակի չեզոք անֆոտեր հիդրօքսիլ խմբեր (MOH), որտեղ M-ը ներկայացնում է մետաղի իոնը: Օքսիդների մակերևույթների լիցքավորման մեխանիզմը դա պրոտոնների կամ հիդրօքսիլ իոնների կլանման (ադսորբցիայի) հետևանքն է մակերևույթի հիդրօքսիլ խմբերի կողմից և դրական կամ բացասական տեղային կապերի ձևավորումը: Կախված լուծույթի pH-ի արժեքի մեծությունից, օքսիդի մակերևույթի չեզոք հիդրօքսիլ կապը (տեղը)ի վիճակի է կամ կապել իրեն ( $MOH_2^+$ ) կամ արձակել ( $MO^-$ ) պրոտոն համաձայն հետևյալ ռեակցիաների թթվային միջավայրում.



Ալկալիական միջավայրում, որտեղ  $v_i^-$ -ն i-րդ բաղադրիչի մակերևութային ակտիվությունն է,  $k_a$  -ն և  $k_b$  -ն քիմիական հավասարակշռության հաստատուններն են, իսկ  $H_B^+$  -ն ներկայացնում է պրոտոնների կոնցենտրացիան բազային լուծույթի խորքում, (ծավալում): Հիմք ընդունելով վերն ասվածը վերլուծելով մինչ այժմ այս նպատակի համար կիրառվող դասական օքսիդների ( $SiO_2, Al_2O_3, Si_3N_4, Ta_2O_5$  և այլն) մակերևույթում ընթացող կլանման երևույթների ընթացքը և վերադառնալով  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ -ի հիմքով pH-տվիչին, հանգել ենք եզրակացության առ այն, որ  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ -ի հիմքով տվիչի զգայնության մեխանիզմները հասկանալու և բացատրության համար անհրաժեշտ է հաշվի առնել լրացուցիչ նոր գործոններ ու ազդակներ, որոնք հետևանք են ֆեռոէլեկտրական թաղանթների կառուցվածքային և էլեկտրաֆիզիկական հատկությունների առանձնա-

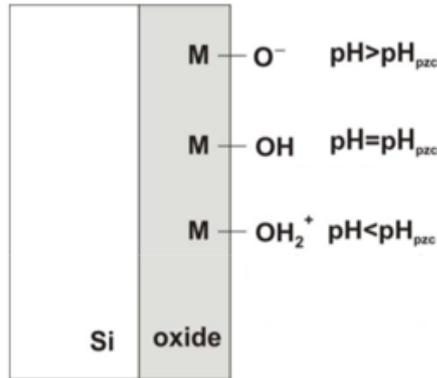
հատկությունների: Նախ՝ այս բարդ օքսիդների առանձնահատուկ “քիմիան” կարող է էական ազդեցություն ունենալ կլանման մեխանիզմների վրա: Մյուս կողմից հայտնի է, որ BST-ի հատկությունները, հատկապես մակերևութային բնութագրերը, էապես կախված են դրանց պատրաստման տեխնոլոգիական մեթոդներից և մակերևութների մշակման ռեժիմներից, որոնք կարող են փոփոխել մակերևութի հնարավոր քիմիապես ակտիվ կապերի (տեղը) խտությունն ու բաշխվածությունը և, դրանով իսկ, փոփոխել դրական/բացասական լիցքավորված տեղերի հարաբերակցությունը [37-48, 76-81, 155-158]:

Հիմնվելով [46, 51-52, 54]-ում ստացված տվյալների, որոնցում որպես տիպային միավալենտ էլեկտրոլիտ լուծույթ օգտագործվել է NaCl-ի նոսր լուծույթը, փորձնականորեն հաստատվել և եզրահանգվել է, որ մակերևութի երկու տեսակի ( $\text{MOH}_2^+$  և  $\text{MO}^-$ ) կապերը (տեղերը) ավելի զգայուն են  $\text{H}^+$  -ի նկատմամբ քան այլ տեսակի, ասենք  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , և այլ իոնների նկատմամբ: Այսինքն, լուծույթներում այլ տեսակի իոնների առկայությունը  $\text{H}^+$ -ի իոնների դիսոցման/միավորման պրոցեսներում, առաջին մոտավորությամբ, կարող ենք անտեսել: Ահա, հիմնվելով այս բոլոր եզրահանգումների, տեղային կապի տեսության, ֆեռոէլեկտրիկ նյութերի ատոմական-կառուցվածքային, էլեկտրոնային սպեկտրների վերլուծության [155-157] ուղղությամբ մեզ հայտնի տվյալների վրա և [10, 13, 26-29]-ի հիմնարար սկզբունքների վրա,  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -ի հիմքով pH-ի զգայնության մեխանիզմների ձևավորման և բացատրման համար սույն աշխատանքում առաջարկվում է հաշվի առնել հետևյալ լրացուցիչ ազդող գործոնները.

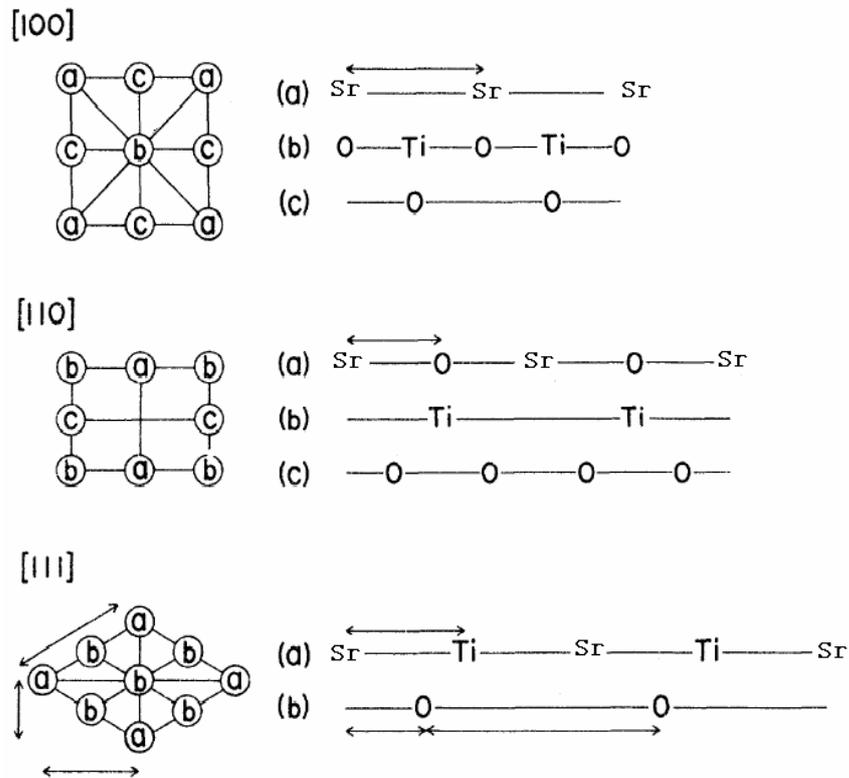
Նախ, BST-ի համար անհրաժեշտ է հաշվի առնել այն փաստը որը փորձնականորեն նկատվել էր [10, 13, 51, 52, 54], այն է՝ երկու նշանի լիցքերի գոյությունը մակերևութում և, որ դրանք անֆոտեր բնույթի են, այսինքն՝ դրանք կարող են գործել որպես պրոտոնի դոնոր կամ ակցեպտոր, և որը կանխատեսվել էր տեղային կապի տեսությամբ: Դա նշանակում է, որ մակերևութային յուրաքանչյուր կապ (տեղ) կարող է լինել չեզոք, գործել որպես պրոտոնի դոնոր (առաքիչ, թթվային ռեակցիաներ) կամ որպես պրոտոնի ակցեպտոր (կլանիչ, հիմնային ռեակցիաներ): Հետևաբար, ընդունում ենք, որ BST-ի օքսիդի մակերևութը պարունակում է կապեր (տեղեր) երեք հնարավոր

վիճակներով. բացասական ( $MO^-$ ), չեզոք ( $MOH$ ) և դրական ( $MOH^{2+}$ ), որը սխեմատիկորեն ներկայացված է նկ.4.1.4-ում:

Երկրորդ, քանի որ BST-ն պարաէլեկտրիկ փուլում ունի ծավալա-նիստակենտրոն խորանարդային կառուցվածք [37-48, 76-81, 155-158], ապա մակերեւութային կապերի տեղերի քանակը պայմանավորված կլինի նաև բյուրեղական ( $h, k, l$ ) ուղղություններով և հարթություններով (նկ.4.1.5, նկ. 4.1.6).



Նկ.4.1.4. Էլեկտրոլիտ օքսիդ մակերևույթը:կախված էլեկտրոլիտի pH-ից, մակերևութային խմբերը կարող են լինել. չեզոք ( $MOH$ ), բացասական( $MO^-$ ) կամ դրական ( $MOH^{2+}$ ),  $pH_{pzc}$ -ն  $pH$ -ի արժեքն է զրոյական լիցքավորված կետում

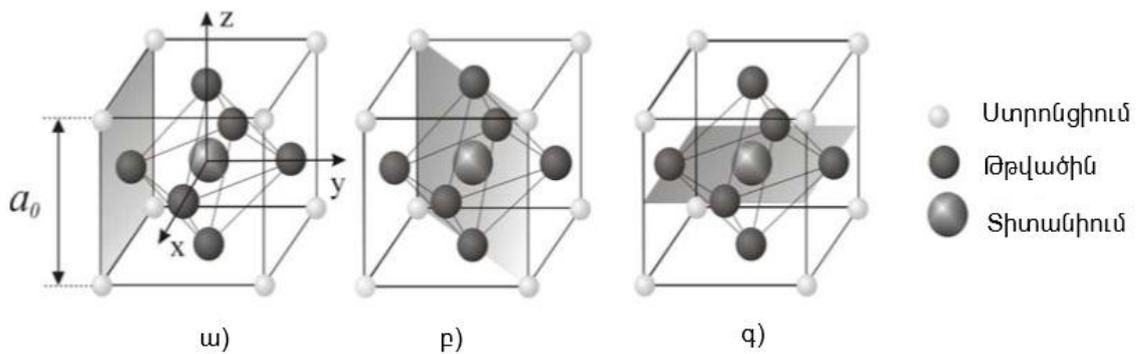


նկ.4.1.5. Արտոմների դասավորությունը  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  և  $\langle 111 \rangle$  առանցքային ուղղություններով  $SrTiO_3$ -ում [ 171,172].

Օրինակ, SrTiO-ի խորանարդային բյուրեղի տարրական բջիջը ենթաբաժանված է երեք տարբեր հարթություններով (100),(110) և (111), որոնք ցույց են տրված նկ.4.1.5-ում:

Պերովսկայթ տեսակի բյուրեղներում, դրանց բաղադրիչների տարածական դասավորության հետևանքով, յուրաքանչյուր տրված  $(h, k, l)$  ուղղության համար նրանում մշտապես առկա են միմյանցից տարբերվող երկու փոփոխական ատոմական հարթություններ, որոնք հավասար մակերեսում ունեն իրենց երեք կառուցվածքային ատոմների ատոմների տարբեր տարածական խտություն, տվյալ դեպքում ըստ Sr(Ba)-ի, Ti-ի և O-ի: Օրինակ, SrTiO<sub>3</sub>-ի (100) մակերևույթը կարող է ցուցաբերել ատոմական փոփոխական երկու տարբեր հարթություններ. Մեկը ձևավորվում է TiO<sub>2</sub>-ի միջոցով, մյուսը՝ SrO-ի հարթությամբ (նկ.4.1.4) [155-158]:

SrTiO<sub>3</sub>-ի տարրական բջիջը ինչպես մյուս ABO<sub>3</sub> տեսակի կառուցվածքները, պարունակում է հինգ ատոմ: Թթվածնի ատոմները խորանարդային բջջում ձևավորում են կատարյալ օկտաեդր, որի արդյունքում, բջջի կենտրոնական տիտանի խորքային իոնը ավելի մոտիկ է լինում O-ի ատոմներին ( $RTi-O=a_0/2$ ) քան ստրոնցիումի ատոմները թթվածնի օկտաեդրի դրսի կողմից ( $RSr-O = a_0/\sqrt{2}$ ), որտեղ  $a_0$ -ն բյուրեղական ցանցի հաստատունն է: Հետևաբար, քիմիական Ti-O կապը կլինի ավելի ուժեղ քան Sr-O կապը:



Նկ. 4.1.6. Խորանարդային SrTiO<sub>3</sub>-ի բյուրեղի տարրական բջջի լայնական կտրվածքները երեք տարբեր հարթություններով. ա) (100) մակերևույթը, որը պարունակում է O<sub>2</sub>- և Sr<sup>2+</sup> իոններ, բ) (110) մակերևույթը, որը պարունակում է Ti<sup>4+</sup>, O<sup>2-</sup> և Sr<sup>2+</sup> իոններ, գ) (001) մակերևույթը, որը պարունակում է Ti<sup>4+</sup> և O<sub>2</sub>- իոններ [171,172]:

ինչպես նշվել է բազմիցս, շնորհիվ իրենց բարձր քիմիական ակտիվության, բարդ-օքսիդային պերովսկիտ  $ABO_3$  ստեփոմետրական կառուցվածքով նյութերի ինտեգրումն ու համատեղումը կիսահաղորդչային դաշտային սարքերի հետ, ինչպիսիք են մետաղ-օքսիդ-կիսահաղորդիչ կոնդենսատորները և ֆեռոէլեկտրիկ փականով դաշտային տրանզիստորները, հանդիսանում են շատ գրավիչ մոտեցում քիմիական ու կենսատվիչների բնագավառում [10,13,37-48,52-61,76-81]: Ներկայում դրանք մեծ կիրառական հետաքրքրություն են առաջացրել հետազոտողների մոտ որպես զգայուն նյութ թթվածնի, ածխածնի երկօքսիդի, հիդրոկարբոնատների, նիտրիդի օքսիդների, խոնավության, գազայինացետոնի, էթանոլի և այլն տվիչների տեսակետից: Վերը նշված կոմպոզիցիոն նյութերը հսկայական հետաքրքրություն են ներկայացնում նաև շնորհիվ իրենց մեծ դիէլեկտրիկ թափանցելիության, ինքնական բևեռացման, փոքր կորուստների, լավ պիեզոէլեկտրական հատկությունների: Ֆեռոէլեկտրիկ նյութերի այս բարձր քիմիական ակտիվությունը հիմնականում կապված է դեֆեկտների, մասնավորապես, դրանցում անխուսափելի առկա թթվածնի վականսիաների հետ:

Ժամանակակից տեխնոլոգիաները թույլ են տալիս ստանալ ատոմական մի քանի շերտով կառավարելի կառուցվածքներ, որոնք ցուցաբերում են ծավալայինի համեմատությամբ էապես տարբեր հատկություններ: Ավելին, թաղանթների ինքնակազմակերպումը մակերևույթում հանգեցնում է անկանխատեսելի նոր հատկություններով օժտված միաչափ կամ “կետային ” կառուցվածքների: Հաստատված է, որ ֆեռոէլեկտրիկների և դրանց վրա հիմնված սարքերի հիմնական պարամետրերը խստորեն կախված են տեխնոլոգիական ռեժիմներից ու պայմաններից, ինչպես նաև ստացման մեթոդներից: Ֆեռոէլեկտրական ( $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ) և մետաղ-օքսիդային կոմպոզիցիոն տիտանատների բնական և հիմնական անխուսափելի անկարգավորվածությունները (արատները) դրանք թթվածնի վականսիաներն են (ԹՎ) [174,175] որոնք առաջանում և տեղաշարժվում են տեխնոլոգիական ռեժիմների ու ստացման մեթոդներից կախված: Անցումային խմբի խառնուրդները նույնպես առաջացնում են ԹՎ: ԹՎ-ը ամենաշարժունակ դեֆեկտներն են ՖԷ-ում [76-81, 155, 158]: Դրանք անխուսափելիորեն առկա են մոնոբյուրեղներում, հատկապես՝ կերամիկայում և հաստ թաղանթներում: Բարձր ջերմաստիճաններում և էլեկտրական դաշտերում ԹՎ-ը կրկնակի իոնացված են՝ յուրա-

քանցյուրը հաղորդական գոտուն “մատակարարում” է երկու էլեկտրոններ.  $O_0 \leftrightarrow \frac{1}{2} O_2(gas) + V_0'' + 2e^-$ . Միջհանգուցային (միջբջջային) թթվածնի ատոմը կարող է ձևավորել երեք տեսակի արատ՝  $x = O^0, O^-, O^{2-}$ , որին կհամապատասխանի արգելման գոտում տարբեր էներգիական մակարդակներ (էլեկտրոնային վիճակներ): Մետաղ-օքսիդային քիմիական վակուումային նստեցման եղանակով ստացված  $SrTiO_3$ -ի խորը էներգիական մակարդակների էլեկտրական և օպտիկական հատկությունների հետազոտություննով հաստատվել է [155-158], որ առաջանում են խորը թակարդային մակարդակներ  $E_v+2.4eV$  մինչև  $E_v+3.15eV$  ակտիվացման էներգիայով և ծանծաղ մակարդակներ՝  $E_c-E_m=0.06\div 0.4eV$ . էներգիաներով: Ընդորում դեֆեկտների խտությունը փոփոխվում է՝  $10^{14} \dots 10^{18} \text{ սմ}^{-3}$ , ինչպես նաև նկատվել են ավելի մեծ խտություններ ( $10^{20}-10^{22} \text{ սմ}^{-3}$ ): Ակտիվացման էներգիաներն ու դեֆեկտների (թակարդների) բնույթն ու խտությունները խիստ կախված են տեխնոլոգիական ռեժիմներից, մշակման եղանակներից: ԹՎ-երը արտաքին էլեկտրական դաշտի ազդեցության տակ ամենաշարժունակն են ՖԷ-ում և արդյունքում առաջացնում են էլեկտրական դիպոլներ գերազանցապես մետաղական էլեկտրոդներում ենթամակերևութային շերտում: Էլեկտրոդների մոտ ԹՎ-ի խտությունը կարող է 50%-ով գերազանցել խորքում եղածներից, ձևավորելով էլեկտրոդի մոտ  $3 \times 10^{16}$  թթվածին/սմ<sup>2</sup> մակերևութային խտություն: ԹՎ-ը հանդես են գալիս որպես դոնորներ՝ օժտելով տվյալ տիրույթը n-տիպի հաղորդականությամբ: Կախված ԹՎ-ի խտությունից և դրանց բաշխման բնույթից, ինչպես նաև հարթակի լեգիրման բնույթից, հաղորդականությունը կարող է փոփոխվել n-ից p-տիպի [76-81, 155-158], որպես հետևանք կփոփոխվեն նաև իոնների նկատմամբ թաղանթի ադսորբցիոն հատկությունները:

Մեծ թվով հետազոտություններով, որոնք կատարվել են մետաղների և ջրային լուծույթների փոխազդեցությունների բնույթի բացահայտման նպատակով, ցույց են տալիս [159-166], որ մոլեկուլար ջրի սկզբնական ֆիզիկականումը ինտենսիվ ընթանում է թթվածնի վականսիաների մեծ խտությամբ բնութագրվող մակերևութային, ստեղծելով էլ ավելի դրականորեն լիցքավորված մակերևութ: Ընդ որում, վականսիաների վրա կլանվածներն ավելի արագանցնում են քիմիական բնույթի

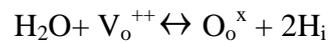
կլանումը՝ ստեղծելով կապ մակերևութային ատոմների հետ: Ներկայումս մակերևութի ֆիզիկայի հիմնական հարցերից մեկն էլ այն է, թե ջուրը պինդ մարմնի մակերևութի կողմից կլանվում է մոլեկուլային թե դիսոցված ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ) իոնների հետ քիմիական կապի) մակարդակներով:

Վերջին տարիների հետազոտությունները հիմնականում կատարվել են մետաղի մակերևութի նկատմամբ, և հիմնական եզրահանգումն այն է, որ երկու տեսակի կլանումներն էլ տեղի են ունենում: Բարդ-օքսիդային նյութերի նմանօրինակ հետազոտություններն ավելի բարդ են, քանի որ դրանք անհաղորդիչներ են և բարձր մակերևութային մաքրությամբ օքսիդների ստանալը նույապես դժվար լուծելի խնդիր է: Ֆիզիոսորբցված մոլեկուլները կարող են դիսոցվել և քիմիական կապի մեջ մտնել մակերևութային ատոմների հետ, իսկ քիմիասորբված իոնները, իրենց հերթին, կարող են վերամիավորվել և ձևավորել մոլեկուլյար նյութեր: Ավելին, որպես լրացումն վերն ասվածի, որ այս տարբեր խտությամբ ատոմական հարթությունները տարբեր ազդեցություններ կունենան տվիչի զգայնության վրա: [160,162,163]-ում հաստատվել է, որ  $\text{SrO}(\text{BaO})$ -ով պայմանավորված հարթությունում գերակշռում է դիսոցիատիվ բնույթի ադսորբցիան, մինչդեռ  $\text{TiO}_2$ -ով պայմանավորված հարթությունում մոլեկուլյար ադսորբցումը շատ ավելի կայուն և գերակշռող է, իսկ  $\text{BaTiO}_3$ -ի (001)-ում գործում են և մոլեկուլյար և դիսոցիատիվ բնույթի կլանման մեխանիզմները:

Ելնելով վերոնշյալից, մենք ընդունում ենք, որ ֆեռոէլեկտրական նյութերում անխուսափելիորեն առկա և մեծշարժունակությամբ (մեծմիգրացիոն հատկությամբ) օժտված թթվածնի վականսիաները կարող են երկակի դեր խաղալ այդ նյութերի վրա հիմնված pH-տվիչների զգայնության վրա ունեցած ազդեցության տեսակետից: Ինչպես հաստատվել է  $\text{SrTiO}_3$  (100)-ի մակերևութի ուսումնասիրության փորձնական ճանապարհով [160-163], այդ մակերևութի շատ բարձր մաքրության դեպքում այնտեղ չեն նկատվում ջրի դիսոցման երևույթներ, մինչդեռ վականսիաներ (դեֆեկտներ) պարունակող  $\text{SrTiO}_3$  (100)-ի մակերևութում այն նկատվում է: Այսինքն, կետային դեֆեկտները ջրի դիսոցման համար հանդիսանում են ակտիվ տեղեր [159-166]:

Բացի այդ, հաստատվել է, որ խոնավ միջավայրում, առանձնապես էլեկտրոլիտիկ լուծույթներում թթվածնի իոնների  $\text{V}_o^{++}$  վականսիաները հեշտությամբ և

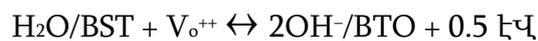
“պատրաստական” կլցվեն (կլրացվեն) թթվածնի իոններով, և բյուրեղի ներսում կառաջանա ներբյուրեղային լրացուցիչ  $H_i^*$  պրոտոններ, որը կարող ենք ներկայացնել որպես.



որտեղ  $O_o^x$ -ը թթվածնի իոնն է թթվածնային կապում (տեղում)[160,163-166]:

Դա նույնպես կազդի լուծույթի pH-ի փոփոխության վրա: Պրոտոնների փոխանակման (փոփոխության) ռեակցիան կախված կլինի ջրածնի իոնների և հիդրօքսիլ խմբի դիֆուզիայից BST-ի շերտով:

Միևնույն ժամանակ, հաստատվել է [162-166,170], որ ջուրը թթվածնային վականսիաներում կարող է դիսոցվել երկու հիդրօքսիլ բաղադրիչների, որոնց էներգիաները կազմում են 0.4 մինչև 0.5էՎ ավելի փոքր են.



Քանի որ ջուրը “նախընտրում” է դիսոցվել թթվածնային վականսիաների տեղերում, մեծ վականսիաների կոնցենտրացիաները կհանգեցնեն  $OH^-$  և  $H^+$ -ի մեծ քանակների (STO) BTO մակերևույթում: Միևնույն ժամանակ, երբ ( $H^+$ ) պրոտոնը մոտենում է օքսիդի մակերևույթին, երկու պրոտոնները կարող են միավորվել մակերևույթային թթվածնի հետ և առաջացնել ջրի մոլեկուլ: Ռեակցիան կարող է ուղեկցվել Ba(Sr)-ի կամ Ti-ի իոնների վալենտականության փոփոխմամբ լիցքի չեզոքությունը բյուրեղում պահպանելու համար, կամ կախված թթվածնի էներգիայից (կոորդինացիայից, քիմիական կապերի քանակից) կարող են ձևավորել նոր թթվածնի վականսիա,:

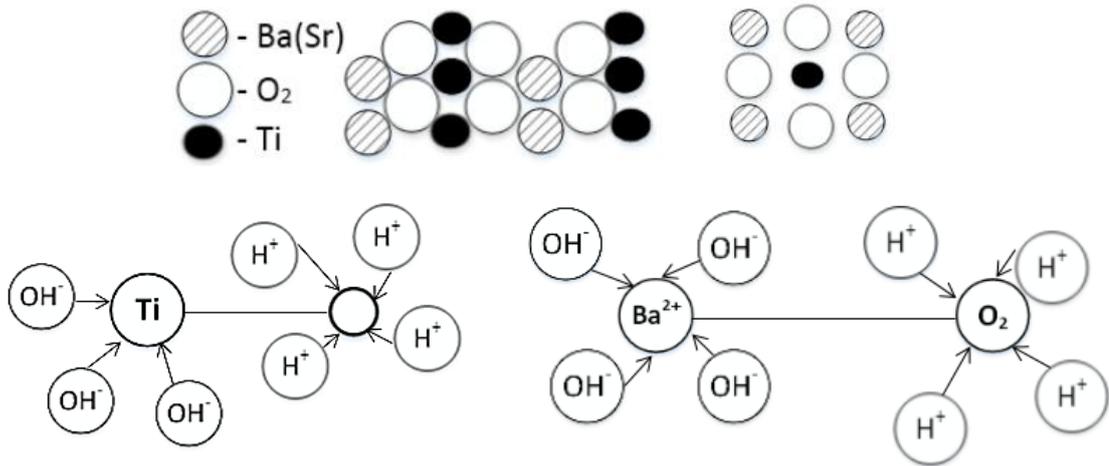


Այս նոր ստեղծված թթվածնի վականսիան, իր հերթին, կարող է գործել այնպես, ինչպես ասվեց վերը:

Տրամաբանական է նաև ենթադրել, որ օքսիդների և մակերևույթում և թաղանթում սկզբնապես առկա են  $OH^-$  իոններ մինչև ջրի ադսորբցիան: Հետևաբար, թաղանթը ցուցաբերում է հիդրօքսիլային հատկություն մինչև ադսորբցիայի փորձնական հետազոտությունները: Այս ենթադրությունը համապատասխանում է [162-166,170]-ում նկատված արդյունքներին, որտեղ նշված է, որ գրեթե հնարավոր չէ

ստանալ մաքուր  $TiO_2$  մակերևույթ առանց  $OH^-$ -ի առկայության, անգամ ուլտաձայնային բարձրակարգ մշակումից ու մաքրումից հետո:

Հիդրօքսիլ խմբի հիմնային բնույթը էապես կախված է O-H կապի վալենտականությունից և, այնուհետև կախված է թթվածնի կոորդինացիայից(կապերից): Հետևաբար, օքսիդի մակերևույթում առկա հիդրօքսիլ խմբերը կարող են հիմնային շատ թե քիչ կախվածություն ունենալ թթվածնի կողմնորոշումից: Երբ սկզբում ջուրը կլանվում է, այնուհետև տարրալուծվում մակերևույթում,  $OH^-$ -խմբերը, որոնք գալիս են ջրի տարրալուծումից, կմիավորվեն (կկապվեն) մակերևույթի մետաղի ( $M= Ti, Ba, Sr$  կատիոնների և մակերևույթում առկա  $(V_o^{++})$  թթվածնի վականսիաների հետ և արդեն մնացած H-խմբերը կկապվեն O-ի ատոմների հետ: BST-ի խորքում յուրաքանչյուր թթվածնի ատոմ կողմնորոշված (կոորդինացված) է բազմաթիվ իոնների նկատմամբ տիտանի երկու և առավելագույնը 4 Ba(Sr) իոնների (կամ ավելի քիչ, եթե առկա են  $Ba^+$ ,  $Sr^+$  իոններ կամ դրանց վականսիաներ): Մյուս կողմից, մակերևույթում գտնվող թթվածնի ատոմը չնայած ունի ավելի փոքր կոորդինացում քան խորքայինը, բայց այն առնվազն ունի մեկ կապ մակերևույթի կատիոնի հետ և հետևաբար ունեն կամ կցուցաբերի հիմնային հատկություն: H խմբերը կարող են կապվել այս ատոմների հետ(նկ. 4.1.7):

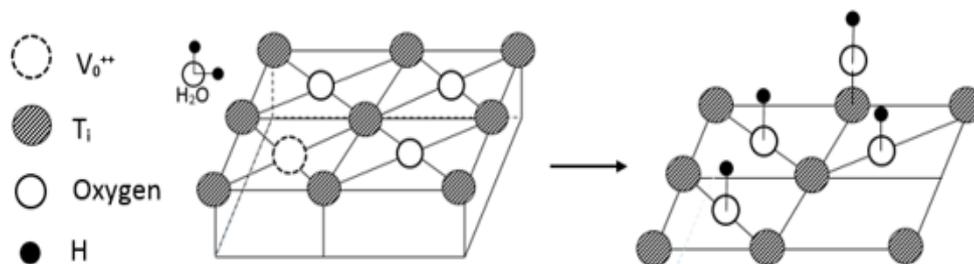


Նկ.4.1.7 Արոմների փոխադարձ դասավորությունը  $Ba(Sr)TiO_3$ -ում և  $OH^-$  խմբի ու պրոտոնների հետ հնարավոր փոխազդեցության մոդելները:

Այսպիսով, կախված թթվածնի ատոմների կոորդինացումից, օքսիդի մակերևույթում կարող են ձևավորվել տարբեր հիդրօքսիլ խմբեր, ընդ-որում օժտված տարբեր հիմնային հատկություններով: Օրինակ, հիդրօքսիլ խմբի թթվածնի այն

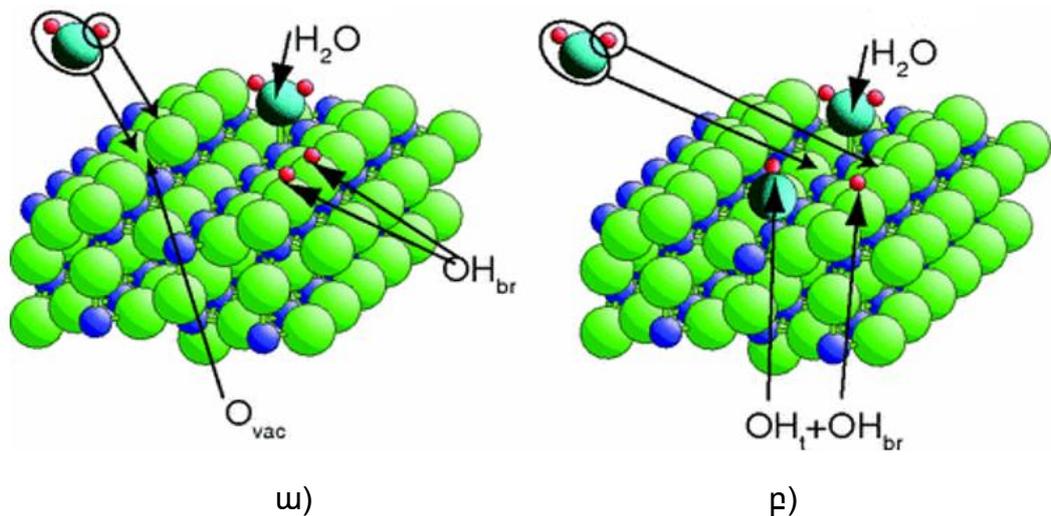
ատոմը, որը կապվել է մետաղի (Ti, Ba, Sr) կատիոնների հետ, կարող են (ապակորդինացվել) վերակապվել և ցուցաբերել ավելի շատ հիմնային հատկանիշներ և հիդրօքսիլ խմբի O թթվածնի այն ատոմները որոնք պատկանում են BST-ի խորքային ցանցին դրանք բազմակի կորդինացված են և կցուցաբերեն ավելի թույլ հիմնային հատկություններ:

Հանրագումարի բերելով, կարող ենք փաստել, որ մենք հիմնավորեցինք և ընդունում ենք, որ թթվածնի  $V_o^{++}$  վականսիաները, “ցուցաբերելով” դրականորեն լիցքավորված դոնորային հատկություններ[155,156,158], ինչպես նաև ընդունելով, որ թթվածնի վականսիաների խտությունը անհամեմատ մեծ է բյուրեղական ցանցի անհամասեռություններից, հետևաբար մակերևույթում, քան բյուրեղի խորքային մասում, դրանք կարող են գործել որպես OH հիդրօքսիլ խմբի տեղային կապ (նկ. 4.1.6): Ավելին, փորձնականորեն հաստատվել է [164], որ պրոտոնները միշտ գտնվում են թթվածնի իոնի հարևանությամբ(մոտակայքում) և որ պրոտոնները նախընտրում են գտնվել թթվածնի իոնի մոտ մեծ գրավման էներգիայով կապերում, բացի այդ, հաստատվել է, որ ջրի մոլեկուլները ավելի ուժգնորեն են ձգվում դեպի այն մակերևույթները, որտեղ այդ մակերևույթի մոտ առկա են թթվածնի վականսիաներ, քանի որ մակերևույթում մնալու պրոտոնի անհրաժեշտ էներգիան ավելի փոքր է քան էներգիան, որպեսզի պրոտոնը պետք է գտնվի բյուրեղի ներսում (խորքում)[165] որը նշանակում է, որպրոտոնը նախընտրում է ավելի շուտ մնալ մակերևույթում քան անցնել մաքուր մակերևույթի խորքային տիրույթի ներսը: Այս արդյունքը փաստում է, որ մակերևույթային վականսիայի գոյությունը կարևոր է պրոտոնի ադսորբցման համար: Այսպիսով, մենք ստացանք, որ կան երկու դիսսոցիատիվ կլանման մակերևույթային (տեղեր) կապեր. թթվածնի վականսիաները և բյուրեղի Ti-ի վերին կապերը: Ti-ի վերին կապերը գերակշռող են OH-ի քեմոսորբցիայի համար(4.1.8):



Նկ.4.1.8 Երկու ադսորբային պրոցեսների սխեմատիկ ուրվագիծը, որոնք բերում են OH<sup>-</sup> թեմսորբային BSTթաղանթի (թթվածնի վականսիայի վրա կամ Ti-ի վերին կապերի վրա) [171,172]:

Ավելին, ի հաստատումն վերն ասվածի, բոլորովին վերջերս OH-ի նկատմամբ ֆոտոէլեկտրոնային դիֆրակցիայի նուրբ հետազոտություններով և թթվածնի 1s մակարդակի ֆոտոէմիսիայի վերլուծությամբ [162,163,166,170] հաստատվել է, որ TiO<sub>2</sub> (110) մակերևույթում կարող են միաժամանակ գտնվել և մոլեկուլյար ջուր և OH խումբ և մակերևույթի վերևում (OH<sub>t</sub>) և (OH<sub>br</sub>) տեղերում: Ընդ որում, OH<sub>br</sub>-ը գոյանում է թթվածնի վականսիաների (O<sub>vac</sub>) վրա ընթացող ռեակցիաների հաշվին, իսկ OH<sub>t</sub>-ը՝ մակերե-վույթում ընթացող դիսոցման արդյունքում և երկուսն էլ կարող են միաժամանակ գոյություն ունենալ, և որ Ti-O-ի կապերի երկարությունները OH<sub>t</sub> և OH<sub>br</sub>-ի հետ, համապատասխանաբար կազմում են՝  $1.85 \pm 0.08$  and  $1.94 \pm 0.07$  Å (նկ 4.1.9):



Նկ.4.1.9 H<sub>2</sub>O-ի մոլեկուլային փոխազդեցության սխեմատիկ պատկերը TiO<sub>2</sub>(110)-ի հետ (ա) որը պարունակում է թթվածնի O<sub>vac</sub> վականսիա, որն ընդունակ կլինի գրավելու երկու հիդրօքսիլ OH<sub>t</sub> և OH<sub>br</sub> խմբեր (բ) [161]

Ի վերջո, քանի որ BaTiO<sub>3</sub> ֆեռոէլեկտրիկ ֆազում կարող է ունենալ ինքնակամ P+ բևեռացվածություն, ուստի ջրի մոլեկուլի սեփական բևեռայնության հետևանքով դրանց փոխազդեցությունը կարող է ընդունել ավելի ուժեղ բնույթ ստանալ, բերելով էլեկտրական եզրային վիճակների (պայմանների) փոփոխության, այսինքն, ջրի մոլեկուլների նախնական-սկզբնական ֆիզիոսորբցիան, որը կատարվում էր թթվածնի վականսիաների մակերևույթային մեծ կոնցենտրացիաների հետևանքով, այժմ կբերի էլ ավելի մեծ թվով դրականորեն լիցքավորված մակերևույթային վիճակների

ստեղծման: Մոլեկուլային և դիսոցիատիվ ադսորբային տիպական էներգիաները կազմում են, համապատասխանաբար, ~0.1 մինչև 0.2 էՎ և ~1.0 էՎ. Դիսոցատիվ կլանման մեխանիզմում մյուս կարևոր հարցը կապված է  $H^+$ -ի առաջացման հետ, որն, իր հերթին կարող է կապվել բյուրդացանցի թթվածնի հետ: Զրածնի առկայությունը ֆեռոէլեկտրիկներում հայտնի է նաև որպես բևեռացման և դրա վիճակի փոփոխման վրա ազդող պատճառներից մեկը:

Սկզբնական մոլեկուլային ֆիզիոսորբումը ինտենսիվ ընթանում է վականսիաների մեծ խտության տիրույթում, որը բերում է մակերևույթի ավելի դրական լիցքավորման:

Օրինակ, հաստատվել է [176-180], որ  $PbTiO_3$ -ում  $OH^-$ -ի ադսորբումը բերում է վերին (դրական) բևեռացման փոփոխության, իսկ  $H^+$ -ի ադսորբումն ավելի կայունացնում է ներքևի (բացասական) բևեռացումը:

Մասնավորապես, [170]-ում ցույց է տրվել, որ  $BaTiO_3$ -ի (001)-հարթ բևեռացված մակերևույթում առաջանում են մոլեկուլային և դիսոցիատիվ մրցակցային ադսորբցիոն մեխանիզմներ, որոնց համապատասխան ադսորբցիոն էներգիաները կազմում են ~0.1 մինչև 0.2 էՎ մոլեկուլյար ադսորբցիայի և ~1.0 էՎ դիսոցիատիվ ադսորբցիայի համար: Մակերևույթում կապված-ստատիկ լիցքը փոխում է ֆիզիկական ադսորբցիոն փոսի էներգետիկական խորությունը, որը բերում է ավելի մեծ հնարավորության “գտնելու” քիմիոսորբցիայի համար անհրաժեշտ դեֆեկտային տեղերը և կապերը:

## **4.2. Ֆեռոէլեկտրիկ նանոթաղանթի մակերևութային ակտիվ վիճակների խտության որոշման մեթոդը**

Ինչպես նշվել է սույն գլխի առաջաբանում, դեռևս գիտական գրականության մեջ չկան  $(Ba,Sr)TiO_3$ /էլեկտրոլիտ համակարգի վրա հիմնված տվիչների զգայնության և մակերևութային ակտիվ վիճակների ուղղությամբ հետազոտություններ:

Սույն բաժնում, կիրառելով տեղային կապի մոդելը օքսիդ/էլեկտրոլիտիկ լուծույթի մակերևութային շերտի համար, ներկայացնելով  $(Ba,Sr)TiO_3$  նանոթաղանթային դաշտային երևույթի վրա հիմնված ունակային պոտենցիոմետրական էլեկտրոլիտ-ֆեռոէլեկ-

տրիկ-մեկուսիչ-կիսահաղորդիչ (ԷՖՄԿ) կառուցվածքով pH-տվիչի զգայնությունը ներքին բուֆերային ունակության և դիֆերենցիալ ունակության միջոցով և օգտագործելով [52-61] փորձնական արդյունքները հաշվարկվել և գնահատվել են pH-տվիչի պարամետրերը առաջին անգամ: Մասնավորապես, հաստատվել է, որ երբ լուծույթի pH-ի փոփոխությունից կախված ԷՖՄԿ կոնդենսատորի հարթ-գոտիների լարումը շեղվում է 0.6Վ չափով և տվիչի զգայնությունը 54-59մՎ/pH է, ապա  $pH_{pzc}$ -ը փոփոխվում է 3.3-3.5 արժեքների միջակայքում, ապա ներքին բուֆերային հաշվարկված ունակության մեծությունը կազմում է՝  $\beta_{int} \approx 0,5 \cdot 10^{15}$  [171], և մակերևութային ադսորբման ընդունակ ակտիվ կապերի (տեղերի) միավոր մակերեսի կոնցենտրացիան կազմում է մոտ՝  $N_s \cong 0.7810^{14}$  խումբ/սմ<sup>2</sup>[171]:

#### 4.2.1 ԷՖՄԿ pH-տվիչի պարամետրերի հաշվարկման ընթացակարգը

Ինչպես ցույց է տրվել [52-61]-ում փորձնական հետազոտություններով, էլեկտրոլիտ/ֆեռոէլեկտրիկ( $Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO_3$ )-մեկուսիչ( $SiO_2$ )-pSi կառուցվածով դաշտային երևույթով աշխատող ունակային pH տվիչները ցուցաբերում են բավականաչափ բարձր զգայնություն (48-59մՎ/pH, և նույնիսկ 59մՎ/pH-ից բարձր (նկ.4.2.1բ.), որոնց ունակության փոքր հիստերեզիսը չի գերազանցում 2 մՎ-ն (կամ 0.035 pH-ից) էլեկտրոլիտիկ լուծույթի pH-ի փոփոխության pH= 3-ից մինչև pH=11սահմաններում: Այս արդյունքը համեմատելի է  $Si_3N_4$  (54 մՎ/pH)-ի,  $Al_2O_3$  (49–57 մՎ/pH)-ի, և  $Ta_2O_5$  (55–59 մՎ/pH-ի համար ստացված տվյալների հետ[10,37-48], որոնք նախկինում օգտագործվել են որպես pH-ի նկատմամբ բարձր զգայնություն ցուցաբերող տվիչի նյութեր և դաշտային երևույթով աշխատող վերը նշված ունակային և դաշտային երևույթով աշխատող իոնազգայուն տրանզիստորներ:

Համաձայն տեղային կապի մոդելի, ինչպես նաև կիսահաղարդչային ՄՕԿ կոնդենսատորների ֆիզիկայի բարձրակարգ մշակված տեսության [10, 153], էլեկտրոլիտ լուծույթների մեջ ընկղմված մեկուսիչ նյութերի մակերևութային առկա առանձնակի “կապող” տեղերի կողմից իոնների ադսորբցիան բերում է հենց այդ լուծույթում առկա իոնների կոնցենտրացիայից և դրանց փոփոխությունից կախված լիցքի նոր բաշխ-

վածության մեկուսիչ մակերևութային շերտում և, որպես հետևանք, դա էլ իր հերթին հանգեցնում էր մեկուսիչի մակերևութային պոտենցիալի փոփոխման և մեկուսիչ-կիսահաղորդիչ կոնտակտի հարթ գոտիների լարման շեղման:

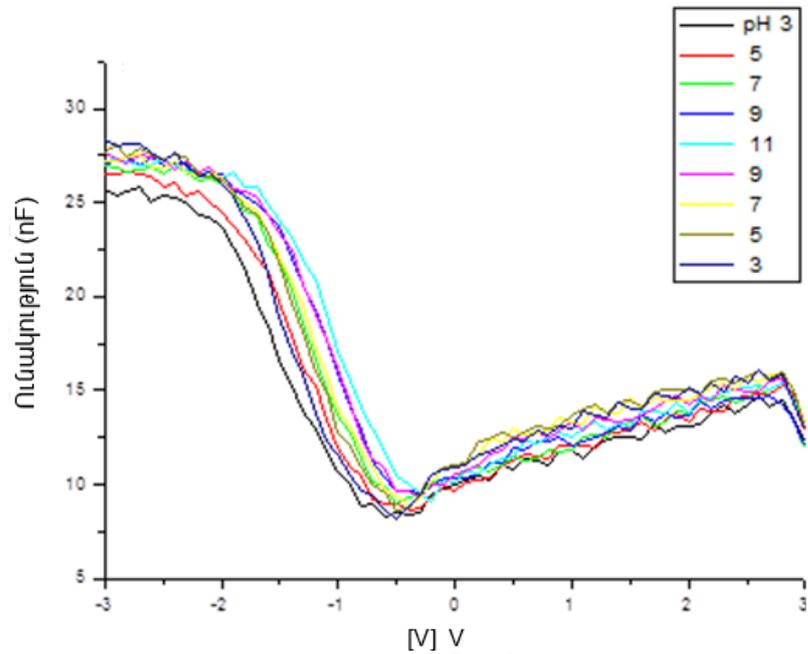
Քանի որ խնդիրը վերաբերում է էՖ(U)Կ քիմիական տվիչի զգայնությանը, բավական է ընդամենը փական-մեկուսիչ-կիսահաղորդիչ համակարգի ենթամակերևութային շերտի վիճակը պահել հաստատուն, ուրեմն այս ռեժիմում լուծույթի կոնցենտրացիայից կախված չափվող  $C/V$  կորի շեղումը կվերագրվի էլեկտրոլիտ-Ֆեռո-էլեկտրիկ մակերևութային ընթացող ռեակցիային: Ահա, Ֆեռոէլեկտրիկ/կիսահաղորդիչ ենթամակերևութային շերտի համար այդպիսի հիմնարար պայման հանդիսանում է հարթ գոտիների  $V_{fb}$  լարումն է, որն արտահայտվում է [153],

$$V_{fb} = E_{ref} - \varphi + \chi_{sol} - W_s/q - \frac{Q_i + Q_{ss}}{C_i},$$

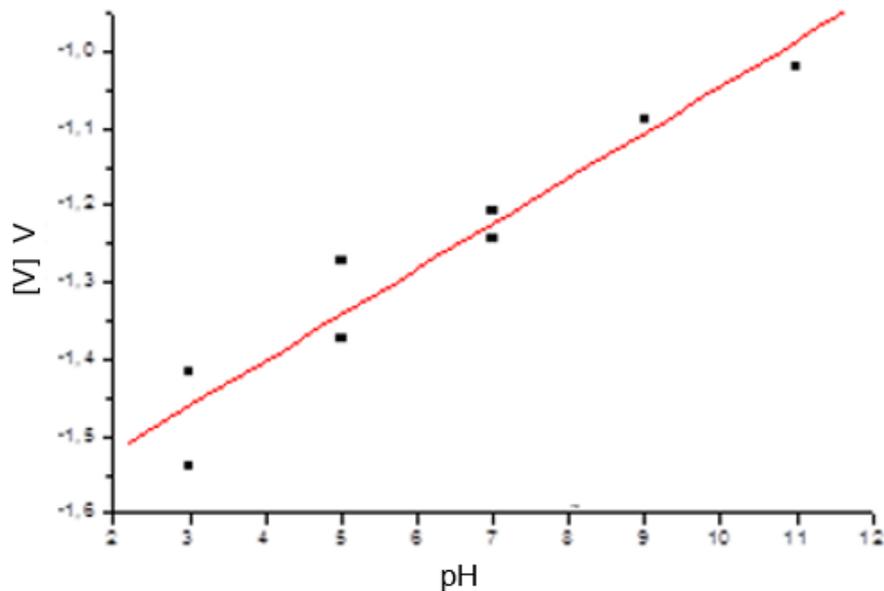
որտեղ  $E_{ref}$ -ն հենակային էլեկտրոդի պոտենցիալն է,  $\chi_{sol}$ -ը լուծույթի մակերևութային դիպոլ պոտենցիալն է,  $W_s/q$ -ը սիլիցիումի ելքի աշխատանքը,  $q$ -ն էլեկտրոնի տարրական լիցքը,  $Q_i$  և  $Q_{ss}$  -ը, համապատասխանաբար, օքսիդի և սիլիցիումի հետ կոնտակտի ենթամակերևութային աղքատացած տիրույթում կուտակված լիցքերն են,  $C_i$  -ն օքսիդային շերտով, տվյալ դեպքում՝ BST թաղանթով պայմանավորված ունակությունն է, իսկ  $\varphi$  -ն էլեկտրոլիտ-BST թաղանթի մակերևութային պոտենցիալը, որը հենց կախված է լուծույթի իոնների ակտիվությունից: Այնքանով, որ  $V_{fb}$ -ի արտահայտության մեջ բոլոր անդամները տվյալ սենսորային համակարգի համար մնում են հաստատուն, բացառությամբ  $\varphi$  -ի, որը, ինչպես նշվեց, կախված է լուծույթում իոնների կոնցենտրացիայից: Հետևաբար, էՖԿ տվիչի զգայնության արձագանքը լուծույթում պարունակված տարբեր իոնների տեսակի ու ակտիվության փոփոխության նկատմամբ, կարող ենք գնահատել իրենց համապատասխան հարթ գոտիների շեղման լարման ճշգրիտ չափումներով, և որը կատարվում է հենց չափվող  $C/V$  կորերի միջոցով: Էլեկտրոլիտային լուծույթում  $H^+$  -ի կամ  $OH^-$  իոնների խտությունների փոփոխման դեպքում փոփոխվում է տվիչի մակերևութային զգայուն թաղանթի պոտենցիալը իոնների կլանման արդյունքում, որն, իր հերթին, հանգեցնում է կիսահաղորդիչ աղքատացած

ծավալային շերտի հաստության և, կառուցվածքի ընդհանուր ունակության շեղման լարման առանցի վրա: Այդ շեղումը տեղի է ունենում ՄՕԿ ունակության հարթ գոտիների լարման նկատմամբ: Արդյունքում, ունակության մեծությունը կախված է լինում միջավայրի pH-ից, որը և վաղուց օգտագործվում է սենսորային տեխնիկայում: Վերը նշված տեխնոլոգիաներով պատրաստված p-Si-SiO<sub>2</sub>-BST ունակային դաշտային կառուցվածքները բնութագրվել են տարբեր pH բուֆերային լուծույթներում ունակություն-լարում/(C-V) կախվածության, հաստատուն ունակության (ConCap) և իմպեդանսային սպեկտրասկոպիայի (1Հg-1ՄՀg) հաճախականային միջակայքում) օգնությամբ: Լուծույթի հետ տվիչի շփման մակերեսը կազմում է 0.5-2սմ<sup>2</sup>: Չափումները կատարվում են Ֆարադեյի մութ խցում՝ սենյակային ջերմաստիճանի տակ: Նկ. 4.2.1-ում բերված են մի խումբ C-V կորեր՝ համապատասխանաբար p-Si-SiO<sub>2</sub>-Ba<sub>0.31</sub>Sr<sub>0.69</sub>TiO<sub>3</sub>(ա) և p-Si-SiO<sub>2</sub>-Ba<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>TiO<sub>3</sub>(բ) կառուցվածքների համար՝ որպես ֆունկցիա հաճախականությունից (այսպես կոչված ունակություն-լարում/սպեկտրոսկոպիա կամ հաճախականությունից կախված C-V կորեր)՝ չափված pH7-ի մաքուր և չեզոք բուֆերային լուծույթում տարբեր հաճախականությունների համար՝ 30Հg-ից մինչև 1կՀg: Ինչպես տեսնում ենք, պարզ մետաղ-դիէլեկտրիկ-կիսահաղորդիչ կամ EIS կոնդենսատորների համար, կախված ելքային լարման (V<sub>g</sub>) մեծությունից և բևեռայնությունից, BST հիմքով տվիչների C-V կորերը բաժանվում են 3 տարբեր գոտիների՝ կուտակում (V<sub>g</sub>>1.5Վ), աղքատացում (-1 և 0Վ-ի շրջանում) և շրջում (V<sub>g</sub>>0.5Վ, Նկ.4.2.1): Սակայն, ի տարբերություն p-Si-SiO<sub>2</sub>կառուցվածքի, p-Si-SiO<sub>2</sub>BST-ի C-V կորերը և լարման հարթ գոտիները տեղաշարժված են դեպի ելքային լարման ավելի բացասական արժեքների կողմը: Այդ հանգամանքը առաջինն է վկայում EBSTIS կառուցվածքում լրացուցիչ դրական լիցքերի առկայությունը, մասնավորապես BST շերտում և/կամ, համենայն դեպս BST/SiO<sub>2</sub> և էլեկտրոլիտ/BST սահմանին: Կուտակման գոտում EBSTIS կառուցվածքի լրիվ ունակությունը որոշվում է դիէլեկտրիկի շեմային երկրաչափական ունակությամբ, այսինքն՝ SiO<sub>2</sub> -ի և BST-ի ունակությունների հանրագումարն է: Ունակային դաշտային տվիչի կիրառման համար առավել օգտակար և ինֆորմատիվ միջակայք է հանդիսանում C-V կորի աղքատացման ռեժիմի գոտին:

Հիմնվելով փորձնական արդյունքների վրա, որոնք կատարվել են դասական մետաղ-մեկուսիչ-կիսահաղորդիչ (p-Si-SiO<sub>2</sub>-Al, ՄՄԿ) և ֆեռոթաղանթի վրա հիմնված p-Si-SiO<sub>2</sub>-BST-էլեկտրոլիտ pH-տվիչների համար [46,47,51], ստացվել է որ բազային ՄՄԿ կառուցվածքի համեմատ C-V կորերը և հարթ գոտիների լարման շեղումը վերջիններիս մոտ կազմում է  $\Delta V_{FB} \sim 0,6$ Վ դեպի ավելի բացասական լարումների տիրույթ:



ա)



բ)

Նկ.4.2.1. 100 նմ հաստությամբ Ba<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>Ti O<sub>3</sub> -ային էՖՄԿ ունակային pH-տվիչի փորձնական տիպական C-V կորերը (ա) և վերարտադրված զգայնությունը (բ) լուծույթի , pH-ի 3... 11 միջակայքում փոփոխության ռեժիմում [46,47,51]

Դա նախ փաստում է ֆեռոէլեկտրիկ մակերևույթում լրացուցիչ դրական լիցքերի առկայությունը BST/SiO<sub>2</sub> և էլեկտրոլիտ-BST մակերևույթներում, որը պայմանավորված է ոչ միայն Ba<sup>2+</sup>, Si<sup>2+</sup> և Ti<sup>4+</sup>-իոններով, այլև թթվածնի վականսիաներով: Օգտագործելով [181]-ում մշակված pH<sub>pzc</sub>-ի որոշման մեթոդիկան և [52-61] աշխատանքներում ստացված փորձնական արդյունքները p-Si-SiO<sub>2</sub>-BST pH-տվիչների համար, որոնց զգայնությունը գտնվում էր (54-59)մՎ/pH-միջակայքում, կարող ենք գնահատել pH<sub>pzc</sub>-ը հետևյալ ընթացակարգով: Հարթ գոտիների լարման շեղման համար ունենք [10,153].

$\Delta V_{FB}(pH)=B-\psi(pH)$ , որտեղ  $B = \varphi_r - \phi^M / q + \chi_s$ ,  $\varphi_r = (\varphi_{r/H} + E_H)$ -ը հենակային էլեկտրոդի պոտենցիալն է վակուումի նկատմամբ, E<sub>H</sub>-ը ջրածնային էլեկտրոդի նորմալիզացված պոտենցիալն է,  $\varphi_{r/H}$ -ն հենակային էլեկտրոդի պոտենցիալն է ջրածնային էլեկտրոդի նորմալիզացված պոտենցիալի նկատմամբ,  $\psi(pH)$ -ն ֆեռոէլեկտրիկ(մեկուսիչ)-էլեկտրոլիտ մակերևութային պոտենցիալն է,  $\phi^M / q$  -ը Al-ի ելքի աշխատանքն է,  $\chi_s$  -ը լուծիչի մակրևութային պոտենցիալն է, իսկ  $\Delta V_{FB}$ -ն p-Si-SiO<sub>2</sub>-Al և p-Si-SiO<sub>2</sub>-BST-էլեկտրոլիտ կառուցվածքների հարթ գոտիների լարումների տարբերությունը:

Մյուս կողմից՝ p-Si-SiO<sub>2</sub>-BST-էլեկտրոլիտ կառուցվածքների փորձնական հետազոտություններով հաստատվել էր [46,47,51,54], որ մակերևութային պոտենցիալի և pH<sub>pzc</sub>-ի կախվածությունը բավականաչափ գծային է, որը կարող ենք ներկայացնել որպես[173].

$$\psi = \Delta pH \times S,$$

որտեղ  $\Delta pH = pH - pH_{pzc}$  և S-ը հենց pH -ի զգայնությունն է (նկ.4.2.1բ):

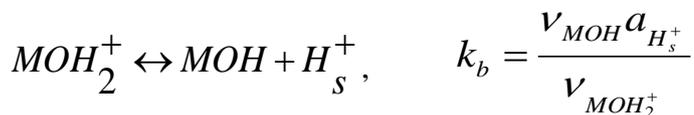
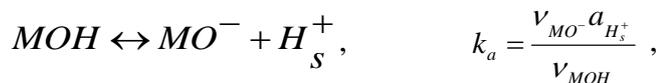
Հաշվի առնելով, որ E<sub>H</sub>=4,715±0,015Վ,  $\varphi_{r/H}$ =0,2±0,003Վ Ag/AgCl հենակային էլեկտրոդի համար 25°C-ում, ինչպես նաև  $\chi_s$ =0,03Վ, և  $\phi^M/q$ =4,15Վ (Al-ի դեպքում), մենք կստանանք, որ B= 0,796±0,018Վ: Այժմ, ընդունելով այս արժեքը և հաշվի առնելով, որ տվիչի զգայնությունը կազմում է S≈(55÷59 մՎ/pH), մենք կստանանք, որ pH<sub>pzc(BST)</sub> ≈ 3,5÷3,3: Ընդունելով, օրինակ, որ BST-ի համար pH<sub>pzc</sub> -ն հավասար է 3,3-ի,

$$\psi(pH) = S(pH_{pzc} - pH)$$

արտահայտության միջոցով կահաշարկենք մակերևութային պոտենցիալի մեծությունը:

Հետևում է, որ լուծույթի pH-ի փոփոխությունը կբերի մակերևութային պոտենցիալի համապատասխան փոփոխության: Երբ  $pH > pH_{pzc}$ , ֆեռոէլեկտրիկի մակերևույթը լիցքավորված կլինի բացասականորեն, և երբ  $pH < pH_{pzc}$  կլիցքավորվի դրական: Պարզ է, որ արդյունարար pH-ը կախված է հենց այդ մակերևութային լիցքի մեծությունից և դրա փոփոխության չափից: Այդ լիցքի փոփոխությունը բերում է պոտենցիալի համապատասխան փոփոխություն, որն էլ, իր հերթին հանգեցնում է p-Si-SiO<sub>2</sub>-BST-էլեկտրոլիտ համակարգի ունակության փոփոխման (մոդուլման):

p-Si-SiO<sub>2</sub>-BST-էլեկտրոլիտ համակարգի ներքին բուֆրային  $\beta_{int}$  ունակության,  $a_{H_s^+}$ -ի, ադսորբցիայի ընդունակ մակերևութային ակտիվ վիճակների ընդհանուր  $N_s$  քանակի (տես 1.5) հաշվարկման համար, որոնք pH-ի զգայնության բնութագրման հիմնարար պարամետրներն են, նորից կընդունենք, որ  $pH_{pzc(BST)} \approx 3,3$ , և ընդունելով ներքին դիսոցման  $k_b$  և  $k_a$  հաստատունների մեծությունները ֆեռոէլեկտրիկի համար նույնը, ինչ-որ, ասենք Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- մոտ, այն է.  $p k_a = 4$ ,  $p k_b = 2$ ,



ռեակցիաների համար [10-13], որտեղ  $a_{H_s^+}$ -ը  $H^+$ -ի մակերևութային ակտիվությունն է, և

$$a_{H_s^+} = a_{H_B^+} \exp\left(-\frac{q\psi}{kT}\right),$$

$a_{H_B^+}$ -ն  $H^+$ -ի ակտիվությունն թ լուծույթի խորքում,  $v_i$ -ն  $i$ -րդ բաղադրիչի մակերևութային ակտիվությունն է (միավոր մակերեսի կապերի-վիճակների թիվն է):

Օգտագործելով տեղային կապի, Գոյ-Չապման-Շտերնի տեսությամբ էՄԿ-տվիչների pH-ի  $S$  զգայնության համար [10,11,13,145,173,182-183]-ում ստացված արտահայտությունները.

$$S = \frac{\delta \psi_0}{\delta_p H_B} = -2.3 \frac{kT}{q} \alpha \text{ և } \alpha = \frac{1}{\left( \frac{2.3kT C_{dif}}{q^2 \beta_{int}} \right) + 1},$$

որտեղ  $\beta_{int}$ -ն ներքին բուֆերային ունակությունն էր, որը բնութագրում էր օքսիդի մակերևույթի ընդունակությունը (կարողությունը) արձակելու կամ կլանելու պրոտոն և,

$$\beta_{int} = \frac{N_s a_{H_s^+}^2 + 4k_a a_{H_s^+} + k_a k_b^2}{\left( k_a k_b + k_b a_{H_s^+} + a_{H_s^+}^2 \right)^2} 2.3 a_{H_s^+},$$

$$a_{H_s^+} = \frac{k_b C_{dif} \psi + \sqrt{\left( k_b C_{dif} \psi \right)^2 + 4k_a k_b \left( q^2 N_s^2 - C_{dif}^2 \psi^2 \right)}}{2 \left( q N_s k_b - C_{dif} \psi \right)}, \quad (4.2.1)$$

որտեղ  $C_{dif}$ -ը կրկնակի էլեկտրական շերտի դիֆերենցիալ ունակությունն է (տես 1.5) և որը պայմանավորված էր էլկտրոլիտի բազային-խորքային լուծույթում իոնների կոնցենտրացիայով և որոշվում էր այդ կոնցենտրացիաներից Դեբայի համապատասխան երկարության, Բուլցմանի  $k$  հաստատունի և ջերմաստիճանի միջոցով.

$$\frac{1}{C_{dif}} = \frac{x}{\varepsilon \varepsilon_0} + \frac{1}{\left( \frac{2\varepsilon \varepsilon_0 z^2 q^2 n^0}{kT} \right)^{1/2} \cosh\left( \frac{zq\varphi_2}{2kT} \right)},$$

արտահայտությամբ [10,11,13,145,173,182-183], որտեղ  $\varepsilon_0$  և  $\varepsilon$ -ը, համապատասխանաբար, նրկայացնում են վակուումի և ֆեռոէլեկտրիկի դիէլեկտրիկական թափանցելիությունները,  $n^0$ -ն լուծույթում իոնների քանակն է,  $x$ -ը դիֆուզիոն շերտի հեռավորությունն է տվիչի մակերևույթից,  $\varphi_2$ -ը պոտենցիալի արժեքն է  $x$ -տիրույթում,  $z$ -ը իոնի վալենտականությունն է,  $q$ -ն էլեկտրոնի տարրական լիցքը: Այս արտահայտությունը ցույց է տալիս, որ դիֆերենցիալ  $C_{dif}$  ունակությունը կազմված է երկու բաղադրիչներից: Առաջին բաղադրիչը պայմանավորված է Շտերնի շերտի ներդրմամբ, իսկ երկրորդ անդամը բնութագրում է դիֆուզիոն շերտի ներդրումը: Մեծ բուֆերային ունակություն կարելի է ապահովել երբ մակերևութային ակտիվ վիճակների քանակը նույնպես մեծ է: Մակերևութային վիճակների փոքր քանակը կամ Շտերնի շերտի ունակության մեծ արժեքները կբերեն զգայնության նվազման այսինքն՝ ներքին բուֆերային ունակությունն է զգայնության մեծության վրա ազդող հիմնական գործոնը:

Ներնստյան pH-ի առավելագույն զգայնության (59,2մՎ/pH, 25°C-ում) կարելի է հասնել, երբ  $\alpha \gg 1$ : Մյուս կողմից  $\alpha=1$  պայմանին կարելի է հասնել այնպիսի օքսիդների դեպքում, որոնք բնութագրվում են մակերևութային մեծ  $\beta_{int}$  բուֆերային կարողությամբ (մակերևութային ակտիվ վիճակների մեծ խտությամբ) և փոքր  $C_{dif}$  ունակության (էլեկտրոդիտում իոնների փոքր կոնցենտրացիաների ռեժիմում: Ընդունելով, որ  $S \approx 56$ մՎ/pH,  $C_{dif} \approx 0,8$ Ֆ/մ<sup>2</sup> [10-11,13,52-54], (4.2.1)-արտահայտություններից,  $\alpha$ -ի և  $\beta_{int}$ -ի համար կստանանք [171]:

$$S \approx 55 \cdot 10^{-3} \text{Վ/pH} = -59,3 \cdot 10^{-3} \alpha, \quad \alpha \approx 0,944 \quad \text{և} \quad \beta_{int} \approx 0,5 \cdot 10^{15}:$$

Ունենալով  $\beta_{int}$ -ի արժեքը, ինչպես նաև  $\psi \approx 0,18$  (որը համապատասխանում է  $pH_B = 1, (0,1M$  լուծույթին), (4.2.1)-ից միավոր մակերսում ակտիվ վիճակների մակերևութային  $N_s$  խտության համար կստանանք՝  $N_s \cong 0,7810^{15} = 0,78 \cdot 10^{14}$  խումբ/սմ<sup>2</sup>:

Ինչքան մեծ է այս խտությունը, այնքան մեծ կլինի տվիչի զգայնությունը:

## Եզրակացություններ չորրորդ գլխի վերաբերյալ

1. Ֆեռոէլեկտրական (BST) նանոթաղանթային հիմքով էլեկտրոլիտային միջավայրերի pH-ի ճշգրիտ և վստահելի գնահատման (որոշման) համար անհրաժեշտ է հաշվի առնել թաղանթի ատոմա-կառուցվածքային, ֆիզիկա-քիմիական և էներգիական սպեկտրի համատեղ ողջ ինֆորմացիան:

2. BST նանոթաղանթի հիդրոֆիլ բնույթը և դրանում բացասական լիցքավորված մակերևույթների առկայությունը կարելի է նկարագրել այդ բարդքսիդային միացության մակերևույթում հիդրօքսիլ խմբերի համեմատաբար մեծ խտությամբ:

3. Կախված BST-ի բյուրեղագիտական ուղղությունից (հարթությունից) նրանում կարող են առկա լինել դիսիոցիատիվ կլանման բնույթի տարբեր մրցակցային տեղեր (կապեր), օրինակ,  $v_o^{++}$  թթվածնային վականսիաները և վերին մետաղական իոնների՝  $Ti^{4+}$ -ի,  $Ba^{2+}$ -ի,  $Sr^{2+}$ -ի հարթությունները: Մասնավորապես,  $SrTiO_3$ -ի (100) հարթության համար  $Ti^{4+}$ -ի մակերևույթը հանդիսանում է  $OH^-$ -ի քիմիասորբման ակտիվ հարթություն է, իսկ  $v_o^{++}$  թթվածնային վականսիաները հանդես են գալիս որպես ինտենսիվ սկզբնական ֆիզիոսորբցիայի ակտիվ տեղեր:

4. BST նանոթաղանթի pH-զգայնությունը կախված է մակերևույթի բաղադրիչների բյուրեղագիտական և կոորդիանացիոն վիճակներից, մասնավորապես, թթվածնի ատոմների կոորդիանացիայից ( $v_o^{++}$  թթվածնային վականսիաների լիցքավորման աստիճանից և կոորդիանացիայից): Ներնստյան տեսական առավելագույն զգայնությունից բարձր նկատվող զգայնությունները կարելի է բացատրել թթվածնի վականսիաների երկակի ֆունկցիոնալ դերակատարությամբ:

5. Անհրաժեշտ է զգայնության գնահատման համար հաշվի առնել նաև BST թաղանթի տվյալ հարթության (ուղղության) նախնական բևեռացվածությունը:

Օգտագործելով դասական  $UO_4$  և  $EO_4$  կառուցվածքների հարթ գոտիների շեղումները, փորձնականորեն չափված pH-զգայնությունը, կիրառելով տեղային կապի մոդելը, առաջին անգամ մշակվել են  $EO_4$  կառուցվածքով ֆեռոէլեկտրական pH-

տվիչների հիմնական պարամետրերը՝ բուժերային և դիֆերենցիալ ունակությունները և մակերևութային ակտիվ վիճակների խտությունը:

## ԳԼՈՒԽ 5

### 5.1. Լուսահասցեունակ բազմագործության լենսատվիչների ինֆորմացիայի գրանցման-ընթերցման հետազոտություններ

Սույն բաժնում «Լաբորատորիա չիպի վրա» սկզբունքի և տեխնոլոգիաների հեռանկարի տեսակետից, մշակվել են տարբեր զգայուն թաղանթներից բաղկացած լուսահասցեունակ պոտենցիոմետրական բազմաչափ համակարգի ելքային ֆոտոհոսանքի ձևավորման և այդ արձագանքի ընթերցման համակարգչային մոդելավորման հարցերը MatLab միջավայրում: Վերջին տարիներին միկրո-և նանոտեխնոլոգիաների հիման վրա ստեղծված կենսաբանական և կենսաբժշկական միկրոչիպերն ու համակարգերը, որոնք ամենահեռանկարային թեկնածուներն են վերը նշված պահանջները բավարարելու տեսակետից (որոնք ընդունված է անվանել կենսաբժշկական կամ կենսաբանական միկրո-էլեկտրամեխանիկական համակարգեր (BioMEMS), ավելի լայն տարածում են գտել և լայնորեն կիրառվում են բազմաթիվ սարքավորումներում, ինչպիսիք են դիագնոստիկ, թերապևտիկ և հյուսվածքային ինժեներիայի սարքավորումները: BioMEMS կիրառող սարքերն ու ինտեգրված համակարգերը հայտնի են նաև որպես «Լաբորատորիա չիպի վրա» (LOC-L2Վ) և միկրո-տոտալ անալիտիկ համակարգեր ( $\mu$ -TAS կամ ATAS):

### 5.2. Լուսահասցեունակ պոտենցիոմետրական բազմաչափ տվիչների պարամետրերի մոդելավորում

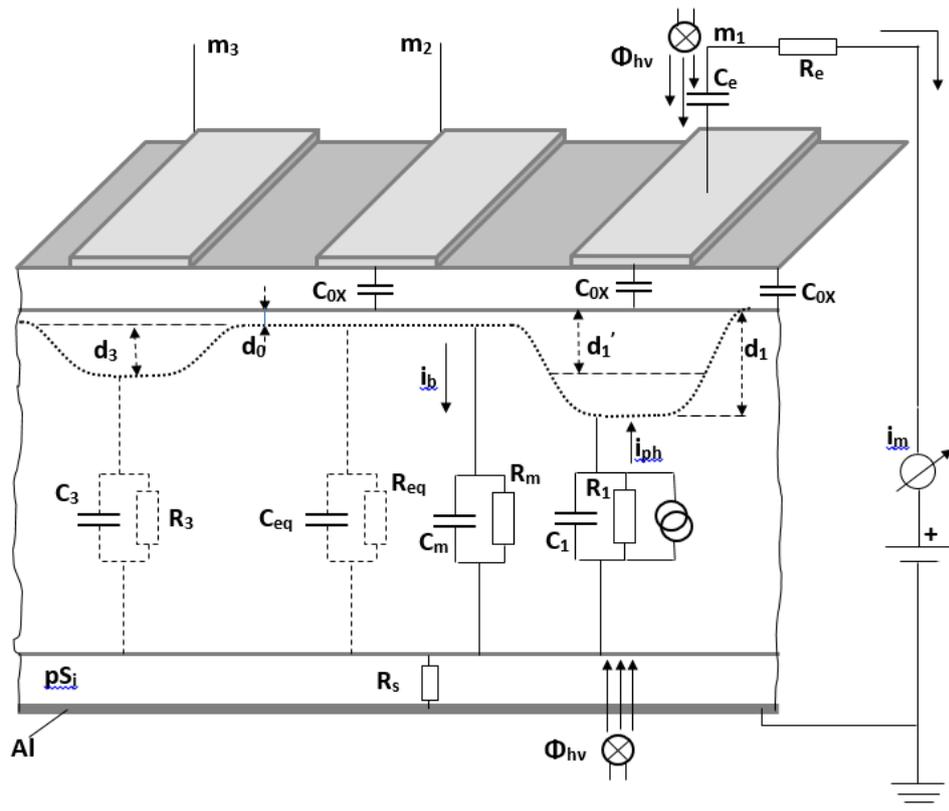
Կենսաբժշկության, սննդի, դեղագործության ու քիմիական արդյունաբերության, հիվանդությունների ախտորոշման ու բուժման, միջավայրի մաքրության հսկման բնագավառներում բազմաֆունկցիոնալ, արդյունավետ, արագ, վստահելի վերլուծական համակարգերի անհրաժեշտությունն ու օգտակարությունը ավելի արդիական է դառնում, եթե փաստենք, որ միայն հիվանդությունների ախտորոշման ու բուժման նպատակով իրականացվող անալիզների քանակն օրըստօրե աճում է (ներկայումս յուրաքանչյուր օր անհրաժեշտ է իրականացնել մեկ միլիարդից ավելի անալիզներ,

դրանց քանակը կրկնապատկվելու միտումով) միաժամանակ խստացնելով այդ վերլուծությունների հավաստիության, վստահելիության ու որակի վրա դրվող պահանջները [1-13]: Վերոնշյալ հանգամանքները, իրենց հերթին, նոր պահանջներ են առաջադրում արագ, արդյունավետ վերլուծության իրականացման և ոչ կարևոր խնդիր է նաև այդ անալիզների կատարման ժամանակը և ծախսերը, որոնց նվազեցման համար անհրաժեշտ են նոր սարքեր, մեթոդներ ու միջոցներ: Այս պահանջներն, առայժմ, առավելագույնս ընդունակ են բավարարելու «Լաբորատորիա չիպի վրա» տեխնոլոգիաները, որոնց շարքում ներկայումս իր կիրառական ու հեռանկարայնության բարձր բնութագրերով առանձնանում է լուսահասցեունակ բազմաֆունկցիոնալ սենսորային համակարգերը[94-119]: Ընդհանրապես «Լաբորատորիա չիպի վրա-ԼԶՎ» համակարգը կարող է սահմանվել որպես «սարքեր կամ համակարգեր» որոնց ստեղծման համար կիրառվել են միկրո և նանոտեխնոլոգիաներ, որոնք օգտագործվում են կենսաբանական և քիմիական միացությունների մշակման, ներկայացման, մանիպուլյացիայի, վերլուծության կամ կազման համար[2]: ԼԶՎ համակարգերը կարող են ավտոմատ ռեժիմով իրականացնել նմուշների նախապատրաստման, խառնման, ռեակցիայի, տեղափոխման, հավաքման և նմուշների ու ռեագենտների (ելանյութերի) առանձնացման կրիտիկական գործառույթներ մեկ սուբստրատի (հիմքի) վրա: ԼԶՎ համակարգի հիմնական կիրառական առավելություններն են՝ պահանջվող նմուշների ու ռեագենտների (ազդանյութերի) չափազանց փոքր քանակությունը, արագ անալիզն ու բարձր զգայնությունը, փոքր չափերը, ավելի ցածր գինը, շարժականությունը, և, այլ տիպի միկրոանալիտիկ համակարգերի հետ տեխնոլոգիականորեն հեշտ համատեղվելու ունակությունը: ԼԶՎ համակարգերը, հատկապես միանգամյա օգտագործման համար նախատեսվածները, հաճախ ղեկավարվում են հատուկ սարքի մեջ ներկառուցված արտաքին ղեկավարող բլոկներով: Այս ղեկավարող բլոկները ստանում են և՛ ներկառուցված, և՛ արտաքին տվիչների կողմից ուղարկված տեղեկությունները, և կարող են որոշել հեղուկային բնույթի անալիտների հոսքի ուղությունը, ակտիվացնել կենսաբանական պրոցեսները, անհրաժեշտության դեպքում կասեցնել փորձը և իրականացնել այլ ավտոմատ կառավարման ֆունկցիաներ: Իսկ դրանցում որպես տվիչներ կիրառվում են

ջերմային, օդաճնշական, մեխանիկական, էլեկտրական և օպտիկական տվիչները: ԼՉՎ-ի պարզ ներկայացուցիչներից է ԼՀՊՍ-ն (լուսահասցեագրվող պոտենցաչափական տվիչը)[3-5]: Ինչպես նշվեց 1.3-ում, լուսահասցեունակ պոտենցիոմետրական տվիչը (ԼՀՊՍ) կիսահաղորդիչ սարք է, [93], որում սկզբնական շրջանում օգտագործվում էր իոնազգայուն դաշտային տրանզիստորի (ISFET–ion-sensitive field-effect transistor) հոսանքի փոփոխությունն առանձին լույսի աղբյուրից տրանզիստորի փականի վրա մոդուլացված լուսային ազդանշանի ազդման հետևանքով: Այնուհետև պարզվեց, որ լուսային ազդանշանի նկատմամբ մեծ զգայնություն են ցուցաբերում նաև պոտենցիոմետրական սկզբունքով աշխատող էլեկտրոլիտ-մեկուսիչ կիսահաղորդիչ ( $p\text{-Si-SiO}_2$ ,  $p\text{-Si-SiO}_2\text{-Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ,  $p\text{-Si-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ,  $p\text{-Si-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $p\text{-Si-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  և այլն) կառուցվածքով տվիչները (տես 1.2) և բազմաթիվ այլ բարդօքսիդային թաղանթների վրա հիմնված նման կառուցվածքները [94-119]: ԼՀՊՍ-ը լինելով կիսահաղորդչային միկնոյն հարթակի վրա տարբեր անալիտների նկատմամբ զգայնություն ցուցաբերող բազմաթիվ տվիչներից բաղկացած համակարգ, ներկայումս լայնորեն կիրառվում են սենսորային տեխնիկայում, գրանցելու, դետեկտելու, հսկելու տարբեր հեղուկ միջավայրերում ընթացող էլեկտրաքիմիական, կենսաքիմիական ու ֆիզիկաքիմիական ռեակցիաների կինետիկան, այդ գործընթացների արդյունքում ձևավորվող տարբեր նյութերի, իոնների կոնցենտրացիաները և այլ պարամետրեր:

Իսկ օրգանական բնույթի բջջային հիմքով բիոտվիչ ստեղծելու, բջիջներին կենսունակություն հաղորդելու համար անհրաժեշտ է էլեկտրոլիտ, հետևաբար նման պարագաներում ամենանպատակահարմարը էՖՄԿ կառուցվածքով ԼՀՊՍ -ն է: ՄՕԿ կառուցվածքով բազմամեմբրանային ԼՀՊՍ-ի սխեմատիկ տեսքը պատկերված է Նկ.5.2.1-ում: ԼՀՊՍ-ի առավել դյուրին արտադրական գործընթացն ամբողջովին համատեղելի է ժամանակակից ստանդարտ միկրոէլեկտրոնային տեխնոլոգիաների հետ: ԼՀՊՍ -ի պատեանավորումը շատ ավելի մատչելի է, քանի որ մակերևույթին որևէ մետաղական կոնտակտի նստեցման պահանջ չի առաջանում: Սովորական դեպքում ԼՀՊՍ համակարգը կարող է բաղկացած լինել տարբեր թաղանթներից, ինչպիսիք են pH-ի, խոնավությանը, ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիների, թթվածնի,  $\text{CO}_2$ -ի, ծանր մետաղների իոնների ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  և

$Zn^{2+}$ ), ինչպես նաև բջջի տարբեր ֆիզիոլոգիական պարամետրերի զգայուն թաղանթներից (այդ թվում՝ մարդու արյունը, գլյուկոզան և կաթնաթթվի ֆերմենտը, ԴՆԹ-ն, հակամարմինների ճանաչող տարրը, արտաբջջային օքսիդացման աստիճանը, արտաբջջային միկրոմիջավայրում առկա մի շարք մետաբոլիտներ, բիոէլեկտրական պոտենցիալը, և այլն զգացող-գրանցող մեմբրանները (նկ.5.1):



Նկ.5.2.1. Բազմամեմբրանային L<math>C</math>ՊՍ-ի լայնական կտրվածքի և կառուցվածքի սխեմատիկ պատկերը չափման շղթայի հետ

Ավելին՝ տարբեր զգայուն մեմբրանների առկայության շնորհիվ այս սարքը կարող է կիրառվել զուգընթացաբար էլեկտրոլիտում մի քանի բաղադրիչ հայտնաբերելու համար: Այս «տարբերակիչ» գործառույթները ապահովում են L<math>C</math>SU-ին խոստումնալից կիրառությունները կենսաբժշկության ոլորտում, օրինակ՝ բջջային կենսաբանության, դեղագիտության, իսկ թունաբանությունը (տոքսիկոլոգիան) L<math>C</math>ՊՍ չիպային համակարգը դարձնում է լավ հարթակ կլինիկական ախտորոշման, բուժման վայրում իրականացվող հետազոտության, ինչպես նաև դեղորայքի ուսումնասիրության ժամանակ: Ելնելով պերովսկիտ տիպի բարդ օքսիդների, մասնավոր-

րապես՝  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ -ի բազմաֆունկցիոնալ հատկություններից [6-8], սույն աշխատանքում առաջարկվում է օգտագործել  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  նանոթաղանթները որպես զգայուն թաղանթ տարբեր անալիտների համար, մասնավորապես՝ որպես ածխածնի մոնօքիդի (CO) և ածխաջրածինների [37,38], ջրածնի [39] էթանոլի[40], ացետոնի գոլորշու [41], խոնավության [42], ամոնիումի[43], կենսա(քիմիական) միջավայրերի pH-ի[44-51], էլեկտրոլիտիկական լուծույթների հաղորդականության [52-61], ջրածնի պերօքսիդի [62], ջրածնի պերօքսիդի գոլորշու [63,64,65], զգայուն տվիչներ, և, դրանով իսկ առավելագույնս համապիտանի կոարձնի և կընդարձակի ֆեռո-էլեկտրական թաղանթների կիրառելիության ոլորտները, կնվազի դրանց ինքնարժեքն ու կբարելավվի սարքային շահագործողական որակական բնութագրերը:

ԼՀՊՍ-ի աշխատանքի սկզբունքը հիմնված է կիսահաղորդչային սարքերի ֆիզիկայից քաջ հայտնի օքսիդ-կիսահաղորդիչ հետերոանցման ենթամակերևութային շերտում լուսային ազդանշանի հետևանքով առաջացող ներքին ֆոտո-էլեկտրական երևույթների վրա:

Եթե էլեկտրոլիտ-մեկուսիչ-կիսահաղորդիչ կառուցվածքի վրա, որը գտնվում է կիսահաղորդչի ենթամակերևութային շերտի աղքատացման ռեժիմում (տես նախորդ բաժինը) ազդի որոշակի հաճախությամբ մոդուլացված լույս, որն ընդունակ է գեներացնելու ավելցուկային էլեկտրոն-խոռոչ ֆոտոլիցքակիրներ, ապա դրանք բաժանվելով ներքին ներկառուցված էլեկտրական դաշտի կողմից, կբերեն այդ տիրույթում արդյունարար պոտենցիալի և հետևաբար աղքատացած շերտի ունակության փոփոխման [10, 64, 97-117,126 ]:

Պոտենցիալի այդ փոփոխությունը արտաքին շրջայում կմակաժի լույսի մոդուլման հաճախությամբ փոփոխվող ֆոտոհոսանք: Ֆոտոհոսանքի լայնույթը կախված կլինի տեղային մակերևութային պոտենցիալի մեծությունից և դրանով էլ ԼՀՊՍ-ը կարող է հայտնաբերել էլեկտրաքիմիական երևույթների հետևանքով առաջացած պոտենցիալների հնարավոր փոփոխությունները: Գրանցելով ֆոտոհոսանքը, կարող ենք վերարտադրել տեղայնացված (առանձին մեմբրանների) պոտենցիալը կամ դրա փոփոխությունը (տես նկ.1.3.1 և [10,64,97-117,126]): Հետևաբար, ԼՀՊՍ-ը սկզբունքորեն կարող է հայտնաբերել մակերևութային պոտենցիալը փոփոխության ենթարկող

ցանկացած քիմիական, կենսաքիմիական, կենսաբանական, էլեկտրաֆիզիկական երևույթ, այդ թվում՝ իոնների կոնցենտրացիայի, pH-ի, օքսիդա-վերականգնողական ազդեցության փոփոխությունները և այլն: Իրականում ԼՀՊՍ-ը իրենից ներկայացնում է ինտեգրալ տվիչ, որի ինտեգրացիայի մակարդակը որոշվում է նրա տարածական թույլատրելիությամբ (մեմբրանների ու դրանց մեկուսացման չափերով) և լուսավորման համակարգով, որով և պայմանավորված է դրանց բարձր ինտեգացիայի մակարդակը: ԼՀՊՍ-ի առանձին մեմբրանների պոտենցիալի փոփոխությունը հասցեավորված հայտնաբերելու համար կիրառվող մոդուլացված լույսի ճառագայթի տրամագիծը  $\mu\text{m}$ -ի կարգի է որը կարելի է ֆոկուսի բերել մանրադիտակով կամ օպտիկական ուսմանակով, որը հնարավորություն է տալիս, որ ԼՀՊՍ-ը կիրառել նաև բջիջների անալիզի համար: Մեմբրանները կարող են լուսավորվել/տեսածրվել ինչպես վերևից, այնպես էլ կիսահաղորդչի կողմից,: Կախվածմիջավայրում ընթացող վերը նշված պրոցեսներից, յուրաքանչյուր մեմբրան ցուցաբերելով զգայնություն տարբեր անալիտների նկատմամբ, կհանգեցնի տվյալ մեմբրանի մակերևութային պոտենցիալի փոփոխություն: Մոդուլացված լույսի ազդեցությանը ենթարկված մեմբրանի այդ մակերևութային պոտենցիալը, վերադրվելով նախկին հաստատուն շեղման պոտենցիալին (կիսահաղորդչի ենթամակերևութային շերտում աղքատացման ռեժիմ ապահովելու համար) կհանգեցնի ելքային ֆոտոհոսանքի ամպլիտուդայի համապատասխան փոփոխության: Այսպիսով, հաստատուն շեղման լարումով ֆոտոհոսանքին հետևելիս կարելի է հայտնաբերել մեմբրաններից եկող տարբեր ֆոտոազդանշանները: Տարբեր զգայուն հատվածներ տարբեր հաճախականության մոդուլացված լույսով լուսավորելիս, առաջանում է “բազմահաճախական” ֆոտոհոսանքի ազդանշան, որից էլ, այնուհետև, Ֆուրիեի արագ ձևափոխությունների մեթոդով (ՖԱՁ) կարելի է ստանալ համապատասխան տեղեկություններ յուրաքանչյուր տեսածրվող մեմբրանի և, հետևաբար յուրաքանչյուր ուսումնասիրվող անալիտի վերաբերյալ: Սույն ատենախոսական աշխատանքում բազմամեմբրանային (4-տարբեր  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  մեմբրաններ) ԼՀՊՍ-ի զգայուն թաղանթները տարբեր հաճախությամբ մոդուլված լուսային ազդանշանով ազդման դեպքում դրանցում առաջացող ֆոտոհոսանքի լայնույթի կախվածությունը մոդուլման հաճախությունից, կիսահաղորդչի հարթակից, լուսային ազդանշանի այլ պարա-

մետրերից, առաջին անգամ իրականացվել է Matlab ծրագրային փաթեթի կիրառմամբ [184]: Դրա համար օգտագործվել է [9,10,64,126]-ում առանձին, մեկ մեմբրանը մոդուլացված լուսային ազդանշանով լուսավորելիս առաջացող ֆոտոհոսանքի վերլուծական արտահայտությունը, ֆոտոհոսանքի լայնույթի կախվածությունը մոդուլացված լույսի, կիսահաղորդչային հարթակի էլեկտրաֆիզիկական պարամետրերից:

ՄՕԿ կոնդենսատորային կառուցվածքի համար, կիսահաղորդիչների և կիսահաղորդչային սարքերի ֆիզիկայի տեսության հիմնական հավասարումների հիման վրա [9,10,64,126]-ում թաղանթի ֆոտոհոսանքի անալիտիկ արտահայտության համար ստացվել է՝

$$|i_m| = \frac{2\pi \cdot 10^{-3} f \cdot \tau \cdot \delta\psi_{SLO}}{\sqrt{1+\theta^2}} \left\{ |C_{SCL}| + \frac{1.3 \cdot 10^{-8} \sqrt{1+\theta^2}}{\sqrt{2\delta\psi_{SLO}}} \right\} \frac{\theta_{ox}}{\sqrt{1+(\theta_{ox} + \theta_{SCL})^2}}$$

$$\text{որտեղ } \theta_{ox} = \frac{211 \cdot 10^2 f \cdot R_s}{t_{ox}}, \theta_{SCL} = 6.28 \cdot 10^9 f \cdot R_{SC} |C_{SCL}|, \theta = 6.28 \cdot 10^{-3} f \cdot \tau,$$

$$\delta\psi_{SL} = 0.018 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{\psi_{SO}}{N_a}} \Phi_0 \tau \left[ 1 - e^{-1.14\alpha \sqrt{\psi_{SO}}} \left[ 1 + \frac{1}{\sqrt{1+\theta^2}} \right] \right],$$

$$\psi_{so} = \left( \frac{a + \sqrt{a^2 + 4V_g}}{2} \right)^2, d_{eff} = 1.14 \cdot 10^{-4} \cdot \sqrt{\frac{\psi_{so}}{Na}}, C_{SCO} = 9.1 \cdot 10^{-9} \sqrt{\frac{Na}{\psi_{so}}}, a = 0.37 \cdot t_{ox} \cdot 10^{-2} \cdot \sqrt{Na},$$

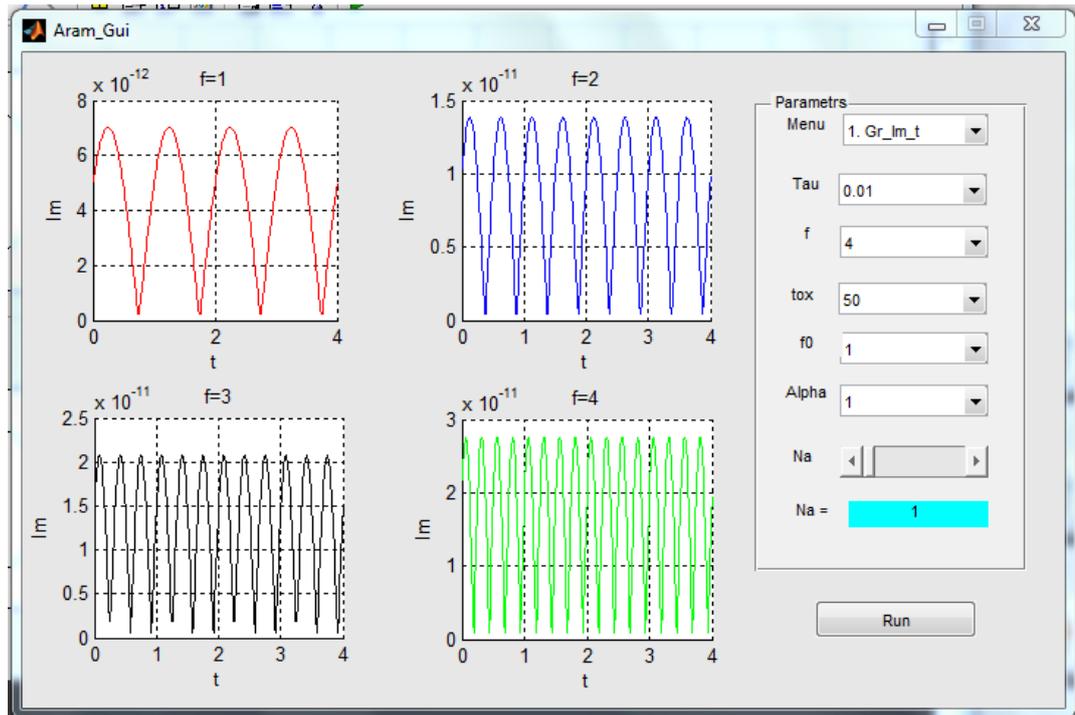
$$\psi_{SL} = \psi_{SO} - \delta\psi_{SL}, \gamma = 1 - \frac{\delta\psi_{SO}}{\psi_{SO}}, |C_{SCL}| = \frac{C_{SCO}}{\sqrt{\gamma - (1-\gamma)/\sqrt{1+\theta^2}}}:$$

Այս արտահայտություններում  $\tau$ -ն՝  $\tau \cong \frac{d_{eff}}{v_d}$  աղքատացած շերտում ֆոտոգեներացված լիցքակիրների թռիչքի տևողությունն է (կամ ֆոտոգեներացված լիցքակիրների կյանքի միջին տևողությունը),  $V_d$ -ն լիցքակիրների դրեյֆային արագությունն է աղքատացած շերտում դաշտի ազդեցության տակ,  $t_{ox}$ -ը՝ օքսիդի հաստությունը,  $\omega$ -ն լուսային ազդանշանի մոդուլման անկյունային հաճախությունն է,  $C_{ox} = \epsilon_{ox}/t_{ox}$ -ն օքսիդի ունակությունն է,  $\epsilon_{ox}$ -ը՝ օքսիդի դիէլեկտրիկ թափանցելիությունը է,  $\Phi_0$ -ն լուսային հոսքը,  $\theta = \omega\tau$ ,  $\psi_{so}$  և  $\delta\psi_{SL}$ -ը համապատասխանաբար մեմբրանի մակերևույթի պոտենցիալի հաստատուն և փոփոխական

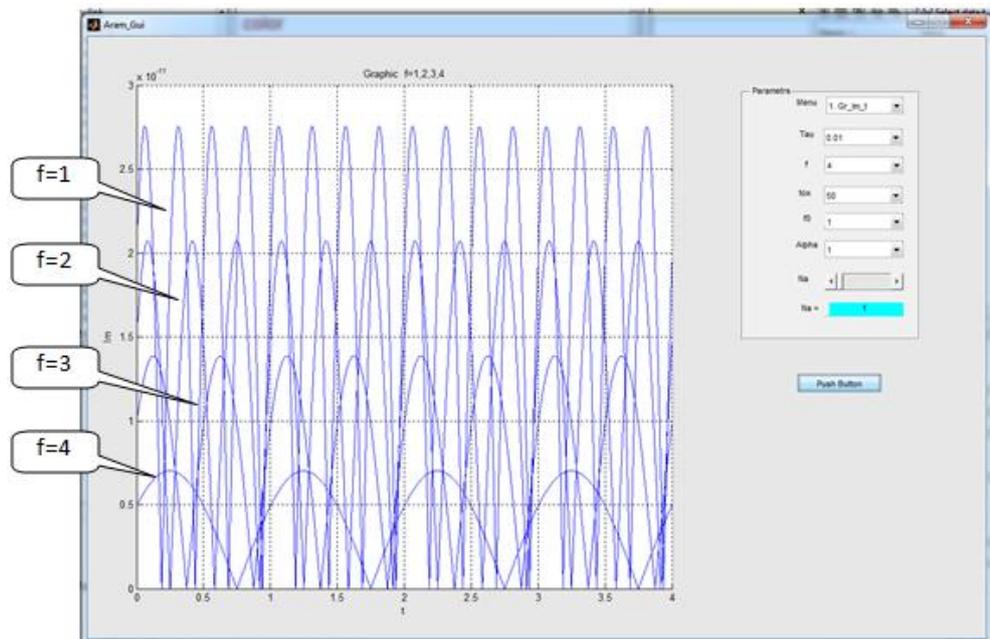
բաղադրիչներն են,  $\alpha$ -ն մոդուլված լույսի կլանման գործակիցը,  $R_s$ -ը օքսիդային շերտի շունտող դիմադրությունը,  $d_{eff}$ -ը աղքատացած շերտի արդյունարար հաստությունը,  $N_a$ -ն p-Si-ային հարթակի ակցեպտորների խտությունը,  $C_{SCO}$ -ը մինչև մոդուլված լույսի աղբյուրի ազդելը աղքատացած շերտի լիցքային ունակությունը,  $R_{SC}$ -ն աղքատացած շերտի հաջորդական դիմադրությունը,  $C_{SCL}$ -ը տվիչի աղքատացած շերտի արդյունարար ունակությունը լույսի ազդման ռեժիմում,  $V_g$ -ն հենակային էլեկտրոդին (փականին կիրառված պոտենցիալը՝ աղքատացման ռեժիմի ապահովման պոտենցիալը):

Նշենք, երբ մոդուլացված լույսի աղբյուրը բացակայում է,  $\delta\psi_{SL}=0$ ,  $\gamma=1$ ,  $C_{scl}=C_{sco}$ : Համակարգչային մոդելավորումն ու պարամետրերի հաշվարկներն իրականացվել են տվիչի հետևյալ պարամետրերի համար՝ p/Si տակդիրում խառնուրդի կոնցենտրացիան՝  $N_a \rightarrow (1 \div 100) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , լույսի մոդուլման  $f_i$  հաճախականությունը՝  $1 \div 100$  կՀց, ֆոտոլիցքակիրների կյանքի տևողությունը՝  $\tau \rightarrow 10^{-4} \div 10^{-6}$  վ, լուսային հոսքի մակերևութային խտությունը՝  $\Phi_0 \rightarrow 10^9 \div 10^{15}$  ֆոտոն/սմ<sup>2</sup>, սիլիցիումի օքսիդի շերտի հաստությունը՝  $t_{ox} \rightarrow (30 \div 200)$  նմ, հաստատուն շեղման լարումը՝  $V_g = 0 \dots 5$  Վ, աղքատացած շերտի  $R_{SC}$  շունտող դիմադրությունը՝  $\sim 5$  ՄՕհմ, օքսիդի շերտի  $R_s$  շունտող դիմադրությունը՝  $\sim 10$  ՄՕհմ,  $\epsilon_{si} \sim 11.8$ ,  $\epsilon_o = 8.85 \cdot 10^{-14}$  Ֆ/սմ և Si հարթակի կլանման գործակիցը՝  $\alpha \rightarrow (0.1 \dots 10) \cdot 10^4$  սմ<sup>-1</sup>: Matlab ծրագրային փաթեթի կիրառմամբ իրականացված մոդելավորման արդյունքները ներկայացված են նկ.5.2-ում: Փորձերի հետ համեմատելու համար նկ.5.3-ում ներկայացված են  $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$  նանոթաղանթի [126] վրա հիմնված ԼՀՊՍ-ի փորձնական արդյունքները:

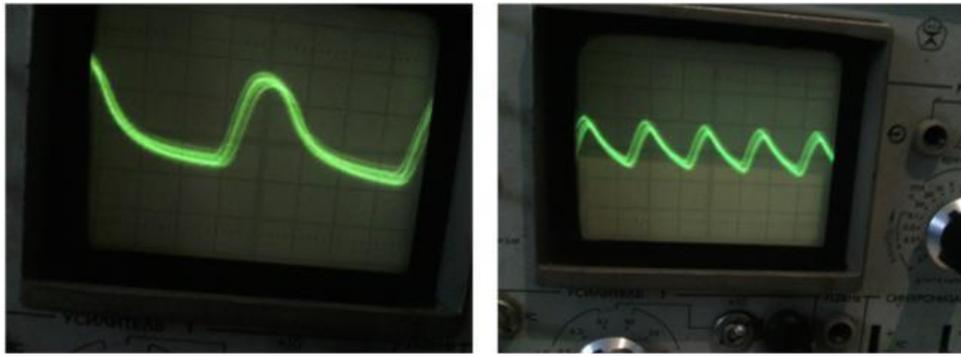
Ըստ նկ.5.1-5.3-ից, տարբեր զգայուն թաղանթներ տարբեր հաճախականության մոդուլացված լույսով լուսավորելիս առաջանում է ֆոտոհոսանքի ազդանշան, որի միջոցով կարելի է ստանալ համապատասխան տեղեկություններ յուրաքանչյուր ուսումնասիրվող մեմբրանի վերաբերյալ:



Նկ 5.2.2.  $Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO_3$  նանոթաղանթային  $L<math>\mathcal{C}</math>ՊՍ-ի ելքային ֆոտոհոսանքի մոդելավորման արդյունքները [184]$



Նկ.5.2.3.  $Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO_3$  նանոթաղանթային  $L<math>\mathcal{C}</math>ՊՍ-ի ելքային ֆոտոհոսանքի մոդելավորման արդյունքները[184]$



ա)

բ)

Նկ.5.2.4.  $Al-pSi-SiO_2-Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  կառուցվածքի  $i_m(t)$  ֆոտոհոսանքի ժամանակային փորձնական կախվածությունը մոդուլման փարբեր հաճախականությունների դեպքում. ա-2 ԿՀց, բ-5-ԿՀց[64,126]

### 5.3. Տվիչների ավտոմատացված նախագծման համակարգ

MATLAB համակարգում մշակվել է նանոթաղանթային տվիչների բնութագրերի հաշվարկման ընդհանրացված ծրագրային փաթեթը՝  $Ba(Sr)TiO_3$  -ի վրա հիմնված տվիչների ավտոմատացված նախագծման համակարգը (Հավելված 3): Փաթեթի աշխատանքի սկզբունքները և ծրագրային կոդը ներկայացված են Հավելվածներ 3 և 4 -ում: Նկ.5.5 – ում բերված է փաթեթի գլխավոր պատուհանը:



Նկ. 5.3.1.  $Ba(Sr)TiO_3$ –ի վրա հիմնված տվիչների ավտոմատացված նախագծման համակարգ

Գլխավոր պատուհանից ընտրելով մենյուի համապատասխան կետը կարելի է իրականացնել լուսահասցեունակ պոտենցիոմետրական(Laps), ամպերա/պոտենցիոմետրական(Amp/pot), հաղորդականության տվիչների(Conduct) բնութագրերի հաշվարկներ:

### **Եզրակացություններ հինգերորդ գլխի վերաբերյալ**

1. Մշակվել է բազմամեմբրանային ԼՀՊՍ-ի կառուցվածքային է ֆունկցիոնալ փոխկապակցված սխեման, մասնավորապես, տվիչի ելքային ֆոտոհոսանքի փոփոխության գնահատում՝ առանձին մեմբրանները տարբեր հաճախությամբ մոդուլացված լույսով ճառագայթելու դեպքում:

2. Տեսականորեն մոդելավորվել է բազմամեմբրանային ԼՀՊՍ-ի ելքային ֆոտոհոսանքը մոդուլման տարբեր հաճախությունների ռեժիմում:

3. Արդյունքները համեմատվել են փորձնական նմուշների համապատասխան բնութագրերի հետ և արձանագրվել բավարար համապատասխանություն:

4. Արդյունքում առաջին անգամ կազմվել է ծրագրային փաթեթ, որը թույլ է տալիս մշակել բազմամեմբրանային՝ ցանկալի ելքային պարամետրերով ԼՀՊՍ-եր:

## ԱՏԵՆԱԽՈՍՈՒԹՅԱՆ ԱՄՓՈՓՈՒՄ ԵՎ ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ներկայում կենսատվիչները, տեխնոլոգիական և կիրառական տեսակետներից, հավանաբար ամենախոստումնալից և պահանջարկված կառուցվածքներն են:

Շրջակա միջավայրի պահպանությունը, բժշկությունը և առողջապահությունը, քիմիական նյութերի, դեղագործության և սննդի արտադրությունները, անվտանգությունն ու ռազմական պաշտպանությունը գիտնականներից և ճարտարագետներից պահանջում են նոր և հուսալի սարքային մշակումներ, որոնք կիրականացնեն երկարատև հսկողություն և մոնիտորինգ կենդանի օրգանիզմների գոյության պայմանների, ինչպես նաև օրգանիզմի վրա տարատեսակ արտաքին ֆիզիկական և քիմիական գործոնների ազդեցությունների գնահատման խնդրում:

Նշված բնագավառներում բազմաֆունկցիոնալ, արդյունավետ, արագ, վստահելի վերլուծական համակարգերի անհրաժեշտությունն ու օգտակարությունը ավելի արդիական է դառնում, եթե փաստենք, որ միայն հիվանդությունների ախտորոշման ու բուժման նպատակով իրականացվող անալիզների քանակն օրըստօրե աճում է (ներկայումս յուրաքանչյուր օր անհրաժեշտ է իրականացնել մեկ միլիարդից ավելի անալիզ, դրանց քանակը կրկնապատկվելու միտումով) միաժամանակ խստացնելով այդ վերլուծությունների հավաստիության, վստահելիության ու որակի վրա դրվող պահանջները: Այս պահանջներն, առայժմ, առավելագույնս ընդունակ են բավարարելու «Լաբորատորիա չիփի վրա» տեխնոլոգիաները:

Տեխնոլոգիաների ժամանակակից դինամիկ զարգացման փուլում առանձնահատուկ կարևորություն է ստանում սուբմիկրոնային չափսերով միկրո- և նանոչափային, Si-ային տեխնոլոգիաների հետ համատեղելի ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթների և այդ տարրային հենքի վրա կենսաբժշկական, կենսաքիմիական ու էկոլոգիական նոր տվիչների պատրաստման տեխնոլոգիական գործընթացների օպտիմալ ռեժիմների, սարքերի հիմնական բնութագրերի մոդելավորման, հաշվարկման միջոցների մշակումն ու ներդրումը:

ABO<sub>3</sub> տիպի բարդ պերովսկիտ օքիդները չափազանց մեծ հետաքրքրություն են առաջացրել որպես գազային, հեղուկ միջավայրերի անալիտների զգայուն տվիչներ: Սակայն մինչ այժմ շատ քիչ են հետազոտված կենսաբանական միջավայրերի տարբեր իոնների նկատմամբ զգայնություն ցուցաբերող ֆեռոէլեկտրական նանոթաղանթային (ՖԷՆ) տվիչներում ընթացող էլեկտրա-ֆիզիկական, ֆիզիկա-քիմիական, կենսա-քիմիական երևույթներն ու այդ երևույթների ճարտարագիտական, սխեմատիկական ու մաթեմատիկական մոդելավորման խնդիրները, որոնք կարիք ունեն հետագա տեսական ու փորձնական հետազոտությունների: Մասնավորապես, դա վերաբերում է ՖԷՆ pH-ի տվիչներում, ՖԷՆ էլեկտրոլիտային լուծույթների հաղորդականության տվիչներում, ամպերապոտենցիոմետրական համատեղված բազմա-ֆունկցիոնալ ՖԷՆ տվիչներում և բազմամեմբրանային լուսահասցեունակ համակարգերում ընթացող երևույթներին:

Այս աշխատանքները հիմնականում ունեն փորձարարական բնույթ և փորձնական արդյունքների մեկնաբանությունները կատարվում են իոնների միգրացիայի կամ դիֆուզիայի դասական պարզ մոդելների հիպոթետիկ ենթադրությունների հիման վրա, առանց ճշգրիտ մաթեմատիկական առնչություններով հիմնավորման:

Այս խնդիրների լուծմանն ուղղված, սույն աշխատանքում, տեսական ու փորձնական հետազոտությունների արդյունքում՝

1. Բացահայտվել է (ՖԷՆ) պոտենցիոմետրական pH-ի տվիչներում ՖԷՆ-ի զգայնության ցուցաբերման մեխանիզմները, էլեկտրոլիտ-ՖԷՆ մակերևույթում ընթացող ֆիզիկա-քիմիական երևույթները, մշակվել է մակերևութային ակտիվ վիճակների խտության և բուֆերային ունակության հաշվարկման մեթոդը:

2. Մշակվել են ՖԷՆ-ային ծածկույթով միկրոշերտավոր երկէլեկտրոդ և քառէլեկտրոդ հաղորդականության տվիչների (ՖԷՆՄՀՏ) փորձնական արդյունքների հետ համադրելի ճշգրիտ համարժեք սխեմաները:

3. Մշակվել է ՖԷՆՄՀՏ-ի աշխատանքային հաճախությունների ու զգայնության վերին և ներքին շեմերի գնահատման մեթոդիկան:

4. Բացահայտվել է ՖԷՆ-ային ամպերապոտենցիոմետրական համատեղված տվիչում ընթացող ֆիզիկա-քիմիական երևույթները, մոդելավորվել իոնների տարածա-ժամանակային գործընթացները և մշակվել բնութագրերի (զգայնության) գնահատման մեթոդիկան:

5. Առաջարկվել է լուսահասցեունակ բազմամեմբրանային և բազմագործության տվիչների համակարգի պարամետրերի հաշվարկման մոդել:

6. Կազմվել է վերը նշված տվիչների բնութագրերի ընդհանրացված հաշվարկման և մոդելավորման ծրագրային փաթեթ:

## ՕԳՏԱԳՈՐԾՎԱԾ ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՑԱՆԿ

1. Lab-on-Chips for Cellomics (Micro& Nanotechnologies for the Life Science), Ed.by H. Anderssen and A. Van der Berg, Kluwer-Academ, Publishes, 2001. - 358p.
2. BioMEMS, Ed. By G.A. Urban, Springer, 2006. - 373p.
3. E.Meng. Biomedical Microsystems. CRC Press, Taylor &Francis Group, New York, 2011. - 392p.
4. Biomedical Sensors and Instruments, T.Togawa,T.Tamura, P.A. Oberg, Sec.Ed.,CRC Press, Taylor &Francis Group, New York, 2011. - 409p.
5. Biomedical Sensors, Ed. By D.P. Jones, Momemntum Press, New York, 2010. - 463p.
6. T.C.Yih, I.Talbasanu, Micro- and Nano Manipulations for Biomedical Applications, Artech House Press, London, 2008. - 295p.
7. A. Hierlemann, Intergrated Chemical Microsensor Systems in MOS Technology, Springer, Berlin, 2005. - 222p.
8. G. Hersanyi, Sensors in Biomedical Applications, CRC Press, Taylor &Francis Group, New York, 2000. - 350p.
9. R. Bashir. BioMEMS: state-of-the-art in detection,opportunities and prospects. Advanced Drug Delivery Reviews 56, 2004. pp.1565– 1586.
10. A. Poghossian, M.J. Schöning. Silicon-Based Chemical and Biological Field-Effect Sensors. Encyclopedia of Sensors. Edit. By C.A. Grimes, E.C. Dickey, and M.V. Pishko, v.9, 2006, pp.463-533.
11. P. Temple-Boyer, J. Launay, I. Humenyuk, T. et al. Study of front side connected chemical field effect-transistor for water analysis, //Microelectron. Reliab. 44, 2004, pp.443–447.
12. A.Pauss, G.Andre, M. Perrier et al. Liquid-to-gas mass transfer in anaerobic processes. //Appl. Environ. microbiol. 1990, V.56,pp.1636-1644.
13. C. Huck, A.Poghossian, V. Buniatyan, et al. Multi-parameter detection for supporting monitoring and control of biogas processes in agriculture, //Sensoren und Messsysteme 2014, ISBN 978-3-8007-3622-5, VDE Verlag GmbH, pp.1-5.

14. C.-Y. Chen, J.-C. Chou, H.-T.J. Chou. pH sensing of Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> film for metal-oxide-semiconductor and ion-sensitive field-effect transistor devices. //Journal of the Electrochemical. Society 156, 2009, N6, pp.G59-G64.
15. M. Esashi and T. Matsuo, "Integrated micro multi ion sensor using field effect of semiconductor," //IEEE Trans. Biomed. Eng., 1987 vol. BME-25, pp. 184-192.
16. L. Bousse, N. F. DeRoos, and P. Bergveld. Operation of chemically sensitive field-effect sensors as a function of the insulator-electrolyte interface, //IEEE Trans. Electron Devices, 1983, vol. ED-30, pp. 1263-1270.
17. A. Prolonge, P. Gentil, and G. Kamarinos. Study of the working of ion sensitive FET, //IEDM Tech. Dig., pp. 147-150, 1979.
18. A. Senillou, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, et al. A miniaturized urea sensor based on the integration of both ammonium based urea enzyme field effect transistor and a reference field effect transistor in a single chip, //Talanta 50, 1999 pp.219-226.
19. Y. Murakami, Y. Suzuki, K. Yokoyama, et al. Micro creatinine sensor based on ISFET, //Denki Kagaku 64, 1996, pp.1272-1273.
20. S. Beging, D. Mlynek, S. Hataihumakul, et al. Field-effect calcium sensor for the determination of the risk of urinary stone formation, //Sensors and Actuators B 144, 2010, pp.374-379.
21. A.B. Kharitonov, M. Zayats, A. Lichtenstein, et al. Enzyme monolayer-functionalized field-effect transistors for biosensor applications, Sens. //Actuators B70, 2000 pp.222-231.
22. W. Sant, M.L. Pourciel-Gouzy, J. Launay, et al. Development of chemical field effect transistors for the detection of urea, //Sens. Actuators B95, 2003, pp.309-314.
23. M. Grattarola, G. Massobrio, S. Martinoia. Modelling H<sup>+</sup>-sensitive FETs with SPICE, //IEEE Trans. Electron Dev. ED39, 1992, pp.813-819.
24. S. Glab, R. Koncki and A. Hulanicki. Kinetic Model of pH-based Potentiometric Enzymic Sensors, Part 3: Experimental Verification. //Analyst, 1992.v.117, pp.675-678.
25. A. Poghosian, M.J. Schöning, "High-order" hybrid FET module for (bio)chemical and physical sensing, in S. Alegret (ed.): //Integrated Analytical Systems, Comprehensive Analytical Chemistry XXXIX, Elsevier, Amsterdam, 2003 pp.587-623.

26. A. Poghossian, M.J. Schöning, Detecting both physical and (bio-)chemical parameters by means of ISFET devices, //Electroanalysis 16, 2004 pp.1863-1872.
27. M.J. Schöning, A. Poghossian, Bio FEDs (field-effect devices): State-of-the-art and new directions, //Electroanalysis 18, 2006, pp.1893-1900.
28. M.J. Schöning, A. Poghossian, Recent advances in biologically sensitive field-effect transistors (BioFETs), //Analyst 127, 2002, pp.1137-1151.
29. S.-S. Jan, Y.-C. Chen, J.-C. Chou, Effect of Mg<sup>2+</sup>-dopant on the characteristics of lead titanate sensing membrane for ion-sensitive field-effect transistors, //Sens. Actuators B, 2005, 108, pp. 883-887.
30. J. Luo, W. Olthuis, P. Bergveld et al. Modelling of coulometric sensor-actuator systems based on ISFETs with a porous actuator covering the gate. //Analytica Chimica Acta, 1993, v.274, pp.7-23.
31. P. Kuba'n', P. C. Hauser. A review of the recent achievements in capacitively coupled contactless conductivity detection. //Analytica Chimica Acta, v.607, 2008, pp.15-29.
32. W. Sant, M.L. Pourciel-Gouzy, J. Launay, et al. Development of a creatinine-sensitive sensor for medical analysis, //Sens. Actuators B103,2004, pp.260-264.
33. B. Premanode, C. Toumazou, A novel nano power biosensor for real time monitoring of creatininase and urease in peritoneal dialysis, Sens. //Actuators B120, 2007, pp.732-735.
34. P. Temple-Boyer, A. Benyahia, W. Sant, et al. Modelling of urea-EnFETs for haemodialysis applications. //Sensors and Actuators B 131, 2008 pp. 525-532.
35. N.F.Sheppard, D.J.Meers,A.Guiseppi-Elie. Model of an immobilized enzyme conductimetric urea biosensor, //Biosens. Bioelectron. Vol.11, 1996, pp.967-979.
36. H. Suzuki, Y. Matsugi, Integrated microfluidic system for the simultaneous determination of ammonia, creatinine and urea, //Sens. Actuators B108, 2005, pp.700-707.
37. W. Zhu, O.K. Tan, Q. Yan, et al. Microstructure and hydrogen gas sensitivity of amorphous (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub>thin film sensors. //Sensors and Actuators B: Chemical 65, N1-3, 2000, pp. 366-370.
38. E.M. Logothetis, CO/HC sensors based on thin films of LaCoO<sub>3</sub> and La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub> metal oxides, //Sens. Actuators B 69, 2000,pp.171-182.

39. K. Sahner, R. Moos. Modeling of hydrocarbon sensors based on p-type semiconducting perovskites. //Physical Chemistry Chemical Physics 9, 2007, pp.635-642.
40. S. Zhao, J.K.O. Sin, B. Xu, et al. A high performance ethanol sensor based on field-effect transistor using a LaFeO<sub>3</sub> nano-crystalline thin-film as a gate electrode, //Sens. Actuators B 44, 2000, pp.83-88.
41. X. Liu, J. Hu, B. Cheng, et al. Acetone gas sensing properties of SmFe<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskite oxides, //Sens. Actuators B 134, 2008, pp.483-487.
42. S. Agarwal, G.L. Sharma. Humidity sensing properties (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films grown by hydrothermal-electrochemical method. Sensors and Actuators B: Chemical 85, 2002, pp.205-211.
43. S.C. Roy, G.L. Sharma, M.C. Bhatnagar, et al. Novel ammonia-sensing phenomena in sol-gel derived Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films: //Sensors and Actuators B: Chemical 110, N2, 2005 pp.299-302.
44. Q.N. Phan, C.B. Bohnke, J. Emery et al. A new perovskite phase Li<sub>2x</sub>Ca<sub>0.5-x</sub>TaO<sub>3</sub>: Li<sup>+</sup> ion conductivity and use as pH sensor. //Solid State Ionics, v.176, 2005, pp.495-504.
45. S.M. Sze, K.K. Ng, Physics of semiconductor devices, Thirdrd ed., Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., 2007, 832 p.
46. V.V. Buniatyan, M.H. Abouzar, N.W. Martirosyan, et al. pH-sensitive properties of barium strontium titanate (BST) thin films prepared by pulsed laser deposition technique. //Physica Status Solidi A 207, 2010, pp.824-830.
47. C. Huck, A. Poghossian, M. Bäcker, et al. Multi-parameter sensing using high-*k* oxide of barium strontium titanate. //Phys. Status Solidi A 212, N6, 2015, pp.1254-1250.
48. T-M. Pan, P-Y Liao, K-Y. Chang, L. Chi Structural and sensing characteristics of Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Er<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> and Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sensing membrane electrolyte-insulator-semiconductor for bio-sensing applications. //Electrochimica Acta 8, 2013, pp.798- 806.
49. M. Roffat, O. Noel, O. Soppera, et al. Investigation of the perovskite ceramic Li<sub>0.30</sub>La<sub>0.56</sub>TiO<sub>3</sub> by pulsed force mode AFM for pH sensor application. //Sensors and Actuators B: Chemical 138, 2009, pp.193-200.

50. C.-Y. Chen, J.-C. Chou, H.-T. Chou, Modeling of drift and hysteretic sensing phenomena of the Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> pH-ion-sensitive field-effect transistor, //Jpn.J. Appl. Phys. 47, 2008, pp.8525–8529.
51. V.Buniatyan, N.Martirosyan, M.Abouzar, et al. Capacitive field-effect pH sensor based on an electrolyte-ferroelectricinsulator-semiconductor structure. //Proceed. of the SENSOR+TEST Int. Conf., OPTO-, IRS<sup>2</sup>–Nuremberg, Germany, 25–28 May, 2009, pp.317–322.
52. V.Buniatyan, N.Martirosyan, V.Khachatryan, et al. SiC, SiC/Ge and Ferroelectrics Sensorial Properties. //Journ.of Korean Sensor Society, v.1, N 2, 2011, pp. 35–39.
53. C.Huck, A.Poghossian, L.Kerroumi, et al. Multiparameter Sensor Chip with Barium Strontium titanate as multipurpose Material. //Electroanalysis, 26, 2014, pp.980–987.
54. V.Buniatyan, C.Huck, A.Poghossian et al. Equivalent circuit and optimization of impedance characteristics of electrolyte conductivity (EC) sensor. //Proceed. of SEUA "Information Technol., Electronics, RadioEngineer.", 17, N1, 2014, pp.69–77.
55. C. Huck, A.Poghossian, M. Schoening, et al. Capacitively coupled electrolyte-conductivity sensor based on high-k material of barium strontium titanate. Sensors and Actuators B: //Chemical. 31, 2014, pp.102–109.
56. V. Buniatyan, C. Huck, A. Poghossian, et al. Fabrication of ferroelectric-based electrolyte conductivity sensor for measuring low ion concentrations. //Proceed. of SEUA "Information Technol., Electronics, RadioEngineer.", 17, 2014, N2, pp.74–79.
57. V. Buniatyan, C.Huck, A.Poghossian, et al. (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>-based electrolyte conductivity sensors: a comparative study. //Proceed. of SEUA "Information Technol., Electronics, RadioEngineer.", 17, 2014, N2, pp.80–87.
58. V. Buniatyan, L.Rustamyan, H.Hovnikyan et al. New contactless electrolyte conductivity (EC) sensor equivalent circuit. //Proceed. of Engineering Academy of Armenia (PEAA), 10, No3, 2013, pp.531–536.
59. C.Huck, A.Poghossian, V.Buniatyan, et al. Multi-parameter detection for supporting monitoring and control of biogas processes in agriculture, //Sensoren und Messsysteme 2014, ISBN 978-3-8007-3622-5, VDE Verlag GmbH, 2014, pp. 1–5.

60. C.Huck, A.Poghossian, M. Bäcker et al. Chemical sensors based on a high-k perovskite oxide of barium strontium titanate, //Procedia Engineering 87, 2014, pp. 28-31.
61. C.Huck, A.Poghossian, M. Bäcker et al. Chemische Sensoren mit Bariumstrontiumtitanat als funktionelle Schicht zur Multiparameterdetektion, 11. //Dresdner Sensor-Symposium, DOI 10.5162/11dss2013/3.4, 2013, pp.368-372.
62. G. Wang, Y. Bao, Y. Tian, et al. Electrocatalytic activity of perovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  towards hydrogen perovskite reduction in alkaline medium. //Journal of Power Sources 195, 2010, pp.6463-6467.
63. G.L. Luque, N.F. Ferreyra, A. G. Leyva, et al. Characterization of carbon paste electrodes modified with manganese based perovskites-type oxides from the amperometric determination of hydrogen peroxide. Sensors and Actuators B: //Chemical 142, 2009, pp. 331-336.
64. Л.А.Сукоян, В.В.Буниатян, Г.А.Овникян и др. Измерения параметров BST/Pt/SiO<sub>2</sub> мембраны светоадресованных датчиков при воздействии пара пероксида водорода. Вестник Инженерной Академии Армении, т.10, № 4, 2013, с. 727-731.
65. N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, et al. Ferroelectric thin films: review of materials, properties, and applications, //J. Appl. Phys. 2006, 100 051606.
66. V. A. Balakin, A.I.Dedik, S.F.Karmanenko et al.The influence if electron beam on dielectric properties of ferroelectric BSTO films, //Pisma JTF, v.29, 2003, pp.77-83.
67. Yu.V.Bogatyrev, F.P. Korshunov. Investigation of Properties of the Si-SiO<sub>2</sub> Interface in MOS Structures Irradiated by Fast Electrons. Physica Status Solidi (a).v.48,№ 2, 1978 ,K127-K130.
68. S. Aparna, V. M. Jali, G. Sanjeev et al. Dielectric properties of electron irradiated PbZrO<sub>3</sub> thin films. //Bull. Mater. Sci., v. 33, No. 3, 2010, pp.191–196.
69. V.Giurgiutiu, A.Zagrai. The Use of Smart Materials Technologies in Radiation Environment and Nuclear Industry. SPIE's 7th International Symposium on Smart Structures and Materials and 5th International Symposium on Nondestructive Evaluation and Health Monitoring of Aging Infrastructure, 5-9 March, Newport Beach, CA. paper # , 2000, 3985-103.

70. V.V. Buniatyan, G.S. Melikyan<sup>1</sup> R.K. Hovsepyan, A. Papoyan, H.R. Dashtoyan I-V Characteristics of Pt-Ba<sub>0.25</sub>Sr<sub>0.75</sub>TiO<sub>3</sub>-Pt Thin Films with Oxygen Vacancies. Armenian Journal of Physics, vol. 9, issue 2, 2016, pp. 120-129.
71. V.V. Buniatyan, V.M. Tsakanov, N.W. Martirosyan, G.S. Melikyan<sup>1</sup>, H.R. Dashtoyan, - Dielectric Characteristics of Pt/Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>/Pt Thin Film Structure under the Electron Beam Irradiation. Armenian Journal of Physics, v. 9, issue 2, 2016, pp. 138 - 146.
72. V.M. Tsakanov R.M. Aroutiounian<sup>b</sup>, G.A. Amatuni, et al. (2016): AREAL low energy electron beam applications in life and materials sciences, (2016): Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. <http://authors.elsevier.com/sd/article/S016890021600190X>
73. C.E. Davis, M. Frank, B. Mizaikoff, H. Oser, The future of sensors and instrumentation for human breath analysis, //IEEE Sensors J. 10, 2010, pp.3-5.
74. S. Chakraborty, D. Banerjee, I. Ray, A. Sen, Detection of biomarker in breath: A step towards noninvasive diabetes monitoring, Current Sci. 94 (2008) 237-242.
75. W. Cao, Y. Duan, Breath analysis: Potential for clinical diagnosis and exposure assessment, //Clinical Chem. 52, 2006, pp.800-811.
76. C.L. Yeh, Y.L. Chen. Combustion synthesis of TiC-TiB<sub>2</sub> composites. //J. of Alloys and Compounds, v.463, 2008, pp.373-377.
77. S. Boskovic, J. Dukic, B. Matovic et al. Nanopowders properties and sintering of CaMnO<sub>3</sub> solid solutions. J. of Alloys and Compounds, v.463, 2008, pp.282-287.
78. C.L. Yeh, Y.L. Chen, C.C. Hsu. Formation of titanium silicides Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and TiSi<sub>2</sub> by self-propagating combustion synthesis. J. of Alloys and Compounds, v.432, 2007, pp.90-95.
79. F. Maglia, C. Milanese, U. Anselmi-Tamburini et al. Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Ta-Si system. J. of Alloys and Compounds, v.385, 2004, pp.269-275.
80. N. Bertolino, U. Anselmi-Tamburini, F. Maglia et al. Combustion synthesis of Zr-Si intermetallic compounds. //J. of Alloys and Compounds, v.432, 1999, pp.238-248.
81. V.I. Nikitin, J. I. E. Wanqi, E.G. Kandalova et al. Preparation of Al-Ti-B grain refiner by SHS technology. //Scripta mater., v.42, 2000, pp.561-566.

82. N. Zarrinfar, P. H. Shipway, A. R. Kennedy et al. Carbide stoichiometry in  $TiC_x$  and  $Cu-TiC_x$  produced by self-propagating high-temperature synthesis. //Scripta mater., v.46, 2002, pp.121-126.
83. A. Varma, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan, et al., Combustion synthesis of advanced materials: principles and applications, //Adv. Chem. Eng. 24,1998,pp. 79-225.
84. I. Gotman, M.J. Koczak, and E. Shtesser. Fabrication of Al matrix in situ composites via self-propagating synthesis. //Material Science and Engineering: A, v.187, 1994, pp.189-199.
85. J. Fujita, K. Suzuki, N. Wada et al. Dielectric properties of  $BaTiO_3$  thin films prepared by laser ablation. //Jap. J. of Appl. Phys., v.45, N10a, 2006, pp.7806-7812.
86. M.J. Schöning, Yu.G. Mourzina, J. Schubert, W. Zander, A. Legin, Yu.G. Vlasov, H. Lüth, Can pulsed laser deposition serve as an advanced technique in fabricating chemical sensors. //Sens. Actuators B 78, 2001,pp. 273-278.
87. L.Gouxa,b, M. Gervaisb,, F. Gervaisb, A. Catherinot,C. Champeaux, F. Sabary. Characterization of pulsed laser deposited  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  onPt-coated silicon substrates, //Materials Science in Semiconductor Processing 5, 2003, pp.189–194.
88. S-G. Kim, S-B. Mah, N-W. Jang, D.-S. Paik, C-Y. Park. Post-annealing in oxygen ambient for  $Ba,Sr/TiO$  thin films. prepared by pulsed laser deposition. //Materials Letters 43, 2000, pp.254–258.
89. J. Li, X. Dong. Effect of post-annealing on leakage currents of  $(Ba,Sr)TiO_3$  thin film prepared by pulsed laser deposition. //Materials Letters 59, 2005, pp. 2863 – 2866.
90. Guang Yanga,\* , Haoshuang Gub, Jie Zhub, Youqing Wang. The fabrication and characteristics of  $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$  thin films prepared by pulsed laser deposition. //Journal of Crystal Growth 242 , 2002, pp.172–176.
91. S. Saha, S.B. Krupanidhi. Study of the electrical properties of pulsed laser ablated  $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$  thin films. //Materials Science and Engineering B57, 1999, pp.135–146.
92. Nobuyuki Sugii a, ), Kazumasa Takagi. Change in surface morphologies with pulsed-laser-deposition-temperature for  $SrTiO$  and  $Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO_3$  thin films on Pt electrodes. //Thin Solid Films 323, 1998, pp 63–67.

93. L.L.L'opeza, J. Portellesa, J.M. Siqueirosa, G.A. Hiratab,U, J. McKittrick. Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films deposited by PLD on SiO<sub>2</sub>/Si RuO<sub>2</sub>/Si and Pt/Si electrodes. //Thin Solid Films 373, 2000, Pp.49-52.
94. Hafeman D.G., Parce J.W.,McConnell H.M. Light-addressable potentiometric sensor for biochemical systems.//Science.-1988.-240.-P.1182-1185.
95. A. Das, A. Das, L.B. Chang, C.S. Lai, R.M. Lin, F.C. Chu, Y.H. Lin, L. Chow, M.J. Jeng,GaN thin film based light addressable potentiometric sensor for pH sensing application, Appl. Phys. Express 6 (2013) 036601.
96. W. Hu, H. Cai, J. Fu, P. Wang, G. Yang, Line-scanning LAPS array for measurement of heavy metal ions with micro-lens array based on MEMS, //Sens. Actuators B 129 (2008) 397–403.
97. A. Seki, K. Motoya, S. Watanabe, I. Kubo, Novel sensors for potassium, calcium and magnesium ions based on a silicon transducer as a light-addressable potentiometric sensor, //Anal. Chim.Acta 382 (1999) 131–136.
98. T. Yoshinobu, H. Iwasaki, Y. Ui, K. Furuichi, Y. Ermolenko, Y. Mourzina, T. Wagner, N. Näther, M.J. Schöning, The light-addressable potentiometric sensor for multi-ion sensing and imaging, //Methods 37 (2005) 94–102.
99. A. Seki, S. Ikeda, I. Kubo, I. Karube,Biosensors based on light-addressable potentiometric sensors for urea, penicillin and glucose, Anal. Chim.Acta 373 (1998) 9–13.
100. T. Yoshinobu, H. Ecken, A. Poghossian, A. Simonis, H. Iwasaki, H. Lüth, M.J. Schöning, Constant-current-mode LAPS (CLAPS) for the detection of penicillin, //Electroanalysis 13 (2001) 733–736.
101. A. Poghossian, T. Yoshinobu, A. Simonis, H. Ecken, H. Lüth, M.J. Schöning, Penicillin detection by means of field-effect based sensors: EnFET, capacitive EIS sensor or LAPS // Sens. Actuators B 78 (2001) 237–242.
102. J. Schooning M.J., Wagner T., Wang C., et al. Development of a handheld 16 channel pen-type LAPS for electrochemical sensing. //Sensor actuat. BChem.-2005.-108.-P.808-814.
103. Y.-F. Jia, C.-Y.Gao, J. He, D.-F.Feng, K.-L.Xing, M. Wu, Y. Liu, W.-S.Cai, X.-Z. Feng, Unlabeled multi tumor marker detection system based on bioinitiated light-addressable potentiometric sensor, //Analyst 137 (2002) 3806-3813.

104. B. Stein, M. George, H.E. Gaub, J.C. Behrends, W.J. Parak, Spatially resolved monitoring of cellular metabolic activity with a semiconductor-based biosensor, //Biosens. Bioelectron. 18 (2003) 31–41.
105. A. Das, Y.H. Lin, C.S. Lai, Miniaturized amorphous-silicon based chemical imaging sensor system using a mini-projector as a simplified light-addressable scanning source, //Sens. Actuators B 190 (2014) 664–72.
106. A. Itabashi, N. Kosaka, K. Miyamoto, T. Wagner, M.J. Schöning, T. Yoshinobu, High-speed chemical imaging system based on front-side-illuminated LAPS, //Sens. Actuators B 182 (2013) 315–321.
107. T. Yoshinobu, K. Miyamoto, T. Wagner, M.J. Schöning, Recent developments of chemical imaging sensor systems based on the principle of the light-addressable potentiometric sensor, //Sens. Actuators B 207 (2015) 926–932.
108. C. Wu, T. Bronder, A. Poghossian, C.F. Werner, M.J. Schöning, Label-free detection of DNA using a light-addressable potentiometric sensor modified with a positively charged polyelectrolyte layer, //Nanoscale 7 (2015) 6143–6150.
109. C. Wu, A. Poghossian, T.S. Bronder, M.J. Schöning, Sensing of double-stranded DNA molecules by their intrinsic molecular charge using the light-addressable potentiometric sensor, //Sens. Actuators B 229 (2016) 506–512.
110. J.C. Owicki, L.J. Bousse, D.G. Hafeman, G.L. Kirk, J.D. Olson, H.G. Wada, J.W. Parce, The light-addressable potentiometric sensor—principles and biological applications, //Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct. 23 (1994) 87–114.
111. M. Sartore, M. Adami, C. Nicolini, Computer simulation and optimization of a light addressable potentiometric sensor, //Biosens. Bioelectron. 7 (1992) 57–64.
112. L. Bousse, S. Mostarshed, D. Hafeman, M. Sartore, M. Adami, C. Nicolini, Investigation of carrier transport through silicon wafers by photocurrent measurements, //J. Appl. Phys. 75 (1994) 4000–4008.
113. Y. Guo, K. Miyamoto, T. Wagner, M.J. Schöning, T. Yoshinobu, Theoretical study and simulation of light-addressable potentiometric sensors, //Phys. Status Solidi A 211 (2014) 1467–1472.

114. D. Ha, N. Hu, C.X. Wu, D. Kirsanov, A. Legin, M. Khaydukova, P. Wang, Novel structured light-addressable potentiometric sensor array based on PVC membrane for determination of heavy metals, //Sens Actuators B 174 (2012) 59– 64.
115. C. Wu, T. Brönder, A. Poghosian, C.F. Werner, M. Bäcker, M.J. Schöning, Label-free electrical detection of DNA with a multi-spot LAPS: first step towards light-addressable DNA chip, //Phys. Status Solidi A 211 (2014) 1423–1428.
116. T. Wagner, R. Molina, T. Yoshinobu, J.P. Klock, M. Biselli, M. Canzoneri, T. Schnitzler, M.J. Schöning, Handheld multi-channel LAPS device as a transducer platform for possible biological and chemical multi-sensor applications, Electrochim. //Acta 53 (2007) 305–311.
117. A. Poghosian; F. Werner; V. Buniatyan; et al. Towards addressability of light-addressable potentiometric sensors: Shunting effect of non-illuminated region and cross-talk. Sensors & Actuators: //B. Chemical. v.244, pp.1071-1079, 2017.
118. Q. Zhang, Theoretical analysis and design of submicron-LAPS, Sens. //Actuators B 105 (2005) 304–311.
119. M. George, W.J. Parak, I. Gerhardt, W. Moritz, F. Kaesen, H. Geiger, I. Eisele, H.E. Gaub, Investigation of the spatial resolution of the light-addressable potentiometric sensor, //Sens. Actuators A 86 (2000) 187–196.
120. W. Moritz, T. Yoshinobu, F. Finger, S. Krause, M. Martin-Fernandez, M.J. Schöning, High resolution LAPS using amorphous silicon as the semiconductor material, // Sens. Actuators B 103 (2004) 436–441.
121. L. Chen, Y.L. Zhou, S.H. Jian, J. Kunze, P. Schmuki, S. Krause, High resolution LAPS and SPIM, //Electrochem. Commun. 12 (2010) 758–760.
122. Y. Guo, K. Miyamoto, T. Wagner, M.J. Schöning, T. Yoshinobu, Device simulation of the light-addressable potentiometric sensor for the investigation of the spatial resolution, //Sens. Actuators B 204 (2014) 659–665.
123. N. Hu, D. Ha, C. Wu, J. Zhou, D. Kirsanov, A. Legin, P. Wang, A LAPS array with low cross-talk for non-invasive measurement of cellular metabolism, // Sens. pp. Actuators A 187 (2012) pp. 50–56.

124. W. Zhang, Y. Zhao, D. Ha, W. Cai, P. Wang, Light-addressable potentiometric sensor based on precise light intensity modulation for eliminating measurement error caused by light source, //Sens. Actuators A 185 (2012) 139–144.
125. J.R. Siqueira, R.M. Maki, F.V. Paulovich, C.F. Werner, A. Poghossian, M.C.F. de Oliveira, V. Zucolotto, O.N. Oliveira, M.J. Schöning, Use of information visualization methods eliminating cross talk in multiple sensing units investigated for a light-addressable potentiometric sensor, //Anal. Chem. 82 (2010) 61–65.
126. L.A Sukoyan., V.V Buniatyan., Dashtoyan H. R. The experimental investigations of light-addressable sensors//Proceed.of NPUA.-2015.-P.187-191.
127. L.A. Geddes. Measurement of Electrolyte Resistivity and Electrode-Electrolyte Impedance with a Variable-Length Conductivity Cell. //Chemical Instrumentation. v.4, N3,1973, pp.157-168.
128. A. J. Bard, L. R. Faulkner. Electrochemical methods : fundamentals and applications. //JOHN WILEY & SONS, INC. 2001,833p.
129. W. K. T. Coltro, R.S. Lima, T.P. Segato, et al. Capacitively coupled contactless conductivity detection on microfluidic systems—ten years of development, //Anal. Methods, 4, 2012, pp.25–33.
130. F. Laugere, R.M. Guijt, J. Bastemeijer, et al. On-Chip Contactless Four-Electrode Conductivity Detection for Capillary Electrophoresis Devices Anal. //Chem. 75, 2003, pp. 306-312.
131. G. Fercher, A. Haller, W. Smetana, et al. End-to-End Differential Contactless Conductivity Sensor for Microchip Capillary Electrophoresis Anal. //Chem. v. 82, 2010 pp, 3270–3275.
132. A. Volanschi, W. Olthuis, P. Bergveld. Design of a miniature electrolyte conductivity probe using ISFETs in a four point configuration. //Sensors and Actuators B, v.18-19, 1994, pp. 404-407.
133. W. Olthuis, A. Smith, R.A.J. Van der Zalm et al. New operation models for the Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based electrolyte conductance cell. Sens. //Actuat. B, v.18-19, 1994, pp.65-68.
134. N. Jaffrezic-Renault and S.V. Dzyandevych. Conductometric Microbiosensors for Environmental Monitoring. //Sensors, v.8, 2008, pp.2569-2588.

135. W.Olthuis, A.J. Sprenkels, J.G. Bomer et al. Planar interdigital electrolyte-conductivity sensors on an insulating substrate covered with Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. //Sensors and Actuators B43, 1997, pp. 211-216.
136. N.F.Sheppard,R.C.Tucker,C.Wu.Electricalconductivity measurements using microfabricated interdigital electrodes. //Anal. Chem., v 65, 1993, pp.1199-1202.
137. P. Jacobs, J. Suls, W.Sensen. Performance of a planar differential-conductivity sensor for urea. Sens. //Actual. B, v.20, 1994, pp.193-19 .
138. P.Bergveld and A.Sibbald, in G.Svehla (Ed.), Comprehensive Analytical Chemistry, v.23, Elsevier, Amsterdam, 1988.
139. B.Timmer,W.Spareboom, W.Olthius et al.Optimization of an electrolyte conductivity detector for measuring low ion concentrations, //Lab Chip, v.2, 2002, pp.121-124.
140. Impedance Spectroscopy.Edited by E. Barsoukov, J. Ross Macdonald, Second Edition, John Wiley & Sons, 2005,595p .
141. Л. И. Антропов. Теоретическая электрохимия. 4-е изд., VIII, М., 1984, 520с
142. R.J.Hunter. Zeta Potential in Colloid Science. Academic Press, London, 1981, 364p.
143. J.W. Perram, R.J.Hunter and H.J.L.Wright. The oxide-solution interface. //Aust J. Chem., v.27, 1974, pp.461-475.
144. D.A.Dzombak and F.M.M. Morel. Surface Complexation Modeling. Hydrous Feric Oxide. //John Wiley and Sons, New York, 1990, 694p.
145. E. Yates, S. Levine and T.W. Healy. Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface. //J.Chem. Soc. Faraday Trans., v.1,1974, pp.1807-1818.
146. R.E.G.van Hal, J.C.T. Eijkel, P. Bergveld. A general model to describe the electrostatic at electrolyte oxide interfaces. //Advances in Colloid and Interface Sciencev.69, 1996, pp. 31-62.
147. J. Westall and H. Holh. A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface. //Adv. Coll.Interf. Sci., v.12,1980, pp.265-294.
148. J. Luo, W. Olthius, B.H. van der School and P. Bergveld. Modeling of the migration effect occurring at an ISFET-based coulometric sensor-actuator system. //Analytica Chimica Acta, v. 237, 1990, pp.71-81.

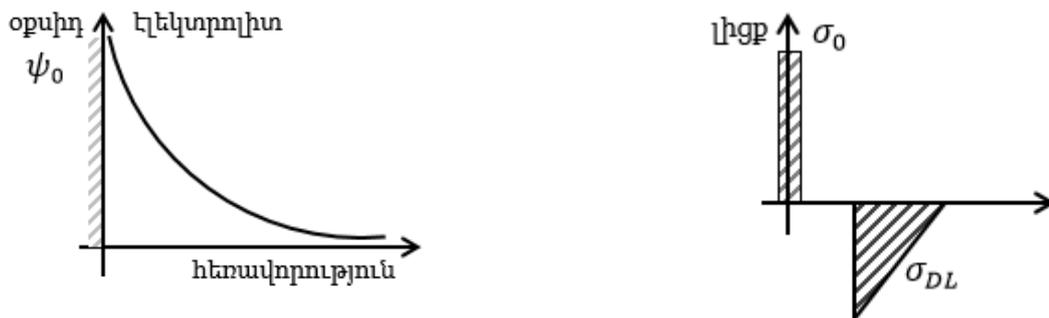
149. W. Olthius, J. Luo, B.H. van der Schoot and P. Bergveld. Modeling of non-steady-state concentration profiles at ISFET-based coulometric sensor-actuator systems. *Analitica Chimica Acta*, v. 229, 1990, pp.71-81.
150. A. Nussbaum, *Electromagnetic Theory for Engineers and Scientists*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1965, 646 p.
151. Huck C, Poghosian A, Wagner P. Combined amperometric/field effect sensor for the detection of dissolved hydrogen. // *Sensors and Actuators: Chemical B* 187, 2013, pp. 168–173,.
152. K. Miyamoto, H. Ichimira, T. Wagner et al. Chemical imaging of the concentration profile of ion diffusion in a microfluid channel. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.04.057>.
153. S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*, 3<sup>rd</sup> Ed., Wiley Interscience Press., 2006–886p.
154. E.L. Cussler. *Diffusion mass transfer in fluid systems*. Sec. Ed., Cambridge Univ. Press, 1997, 580p.
155. J. Robertson, Energy levels of point defects in SrTiO<sub>3</sub> and related oxides, // *J. Appl. Phys.* v. 93, N2, 2003, pp.1054-1059.
156. R.-V. Wang and Paul C. McIntyre Point defect distributions and their electrical effects on (Ba,Sr)TiO/Pt thin films. // *J Appl. Phys.*, v.94, N3, 2003, pp.1926-1932.
157. J. Robertson. Interfaces and defects of high-K oxides on silicon. // *Solid state Electronics*, v.49, 2005, pp.283-293.
158. V.V. Buniatyan, Martirosyan N. W.; Vorobiev A.; Gevorgian S. Dielectric model of point charge defects in insulating paraelectric perovskites. // *Journal of Applied Physics*, 110, 2011, pp. 094110.
159. R. A. Evarestov, A. V. Bandura, and V. E. Alexandrov. Adsorption of water on (001) surface of SrTiO<sub>3</sub> and SrZrO<sub>3</sub> cubic perovskites: Hybrid HF-DFT LCAO calculations. *Surf. Sci.* v.601, , 2007, pp. 1844-1856.
160. M.A. Henderson. The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects revisited. // *Surf. Sci. Rep.* 46, 2002, pp.5-308.

161. D.A.Duncan, F.Allegretti, and D. P. Woodruff. Water does partially dissociate on the perfect TiO<sub>2</sub>(110) surface: A quantitative structure determination. *Phys. Rev. B* **86**, 2012, 045411-16.
162. S. Wendt , M. Frerichs, T. Wei a , M.S. Chen , V. Kempter , D.W. Goodman.. The interaction of water with silica thin films grown on Mo(1 1 2)// *Surface Science* v.565, 2004, pp.107–120.
163. D.Y.He,L.J. Qiao, A.A.Volinsky,Y.Bai, M.Wu, and W.Y.Chu. Humidity effects on (001)BaTiO<sub>3</sub> single crystal surface water adsorption. // *Applied physics letters* **98**, 2011, 062905-1-5.
164. V.V. G.Weber, S.Kapphan and M.Wolecke. Spectroscopy of the O-H and O-D stretching vibrations in SrTiO<sub>3</sub> under applied electric field and uniaxial stress. // *Phys. Rev. B* **34**, 1986, pp. 8406-8417.
165. F. Shimojo. Ab initio study of proton dynamics on perovskite oxide surfaces. // *Science and Technology of Advanced Materials*, v.8, 2007, pp.584-510.
166. G. Geneste, and B. Dkhil, Adsorption and dissociation of H<sub>2</sub>O on in-plane polarized BaTiO<sub>3</sub>(001) surfaces and their relation to ferroelectricity. *Phys. Rev. B* **79**, 2009, 235420.
167. A.L. Manukyan. Modeling the barium–strontium-titanate-based electrolyte conductivity sensor impedance parameters for a four-electrode configuration. // *Proceed. NPUA, “Information Technologies, Electronics, Radioengineering”*, Yerevan, 2016, v.2, pp.74-82
168. Վ.Վ. Բունիաթյան, Ա.Լ. Մանուկյան. Իոնների տարածաժամանակային բաշխվածությունը ամպերա/պոտենցիոմետրական համատեղված սենսորային համակարգում. // *ՀՃԱԼ*, հ.12, N2, Երևան, 2015, էջ 333-340
169. Ա.Լ.Մանուկյան. Իոնների բաշխման օրինաչափությունները ամպերա/պոտենցիոմետրական համատեղված սենսորային համակարգում // *ՀՃԱԼ*, հ.12, N3, Երևան, 2015, էջ 562-567
170. M. H. Zhao, D.A.Bonnell, and J.M.Vohts.Effect of Ferroelectric Polarization on the Adsorption and Reaction of Ethanol on BaTiO<sub>3</sub>. // *Surf. Sci.* v.602, 2008, pp.2849-2855.
171. V.V. Buniatyan, A.L. Manukyan, A.M. Khalili and L.A. Sukiasyan. Electrolyte-ferroelectric-insulator-semiconductor (EFIS) pH-sensor parameters.// *Chemical Journal of Armenia*, Yerevan, 2016, LXIX, N1-2, pp 58-64

172. V.V. Buniatyan, A.L. Manukyan, A.M. Khalili and L.A. Sukiasyan. On sensitivity of Electrolyte –ferro–electric-insulator (EFIS) pH-sensors. // Chemical Journal of Armenia, Yerevan, 2016, LXIX, N1-2, pp 65-72,
173. A.A. Poghosian, Determination of the pH<sub>pzc</sub> of insulators surface from capacitance–voltage characteristics of MIS and EIS structures, //Sens. Actuators B44 (1997) 551–553.
174. R.-V. Wang and Paul C.McIntyre. Point defect distributions and their electrical effects on (Ba,Sr)TiO/Pt thin films. //J Appl.Phys.,v.94, N3, 2003, pp.1926-1932.
175. J.Robertson. Interfaces and defects of high-K oxides on silicon. //Solid state Electronics, v.49, 2005, pp.283-293.
176. S. Wendt , M. Frerichs, T. Wei a , M.S. Chen , V. Kempter , D.W. Goodman.. The interaction of water with silica thin films grown on Mo(1 1 2)//Surface Science v.565, pp.107–120, 2004.
177. D.Y.He,L.J. Qiao, A.A.Volinsky,Y.Bai, M.Wu, and W.Y.Chu. Humidity effects on (001)BaTiO<sub>3</sub> single crystal surface water adsorption. //APPLIED PHYSICS LETTERS 98, ,2011, 062905-1-5
178. G.Weber, S.Kapphan and M.Wolecke. Spectroscopy of the O-H and O-D stretching vibrations in SrTiO<sub>3</sub> under applied electric field and uniaxial stress. //Phys. Rev. B34, ,1986, pp.8406-8417.
179. F. Shimojo. *Ab initio* study of proton dynamics on perovskite oxide surfaces. // Science and Technology of Advanced Materials, v.8, 2007, pp.584-510.
180. G. Geneste, and B. Dkhil, Adsorption and dissociation of H<sub>2</sub>O on in-plane polarized BaTiO<sub>3</sub>(001) surfaces and their relation to ferroelectricity. //Phys. Rev. B 79, 2009, 235420,
181. A.A. Poghosian, Determination of the pH<sub>pzc</sub> of insulators surface from capacitance–voltage characteristics of MIS and EIS structures, //Sens. Actuators B44 1997, 551–553.
182. Yates, D. E.; Healy, T. W. Mechanism of anion adsorption at the ferric and chromic oxide/water interfaces. //J. Colloid Interface Sci. v. 52, 1975, pp. 222-228.
183. R.E.G. van Hal, J.C.T. Eijkel, P. Bergveld. A novel description of ISFET sensitivity with the buffer capacity and double-layer capacitance as key parameters. //Sensors and Actuators B 24-25, 1995, pp. 201-205.
184. V.V. Buniatyan, A.L. Manukyan, L.A. Sukiasyan. Modling the parameters of Light-addressable potentiometric sensors. //NPUA Bulletin Collection of scientific papers, Yerevan, 2016, part 1, pp. 228-233

## Հավելված 1

ԿԷՇ-ում  $\sigma_{DL}$  լիցքի կախվածությունը  $\psi_0$  պոտենցիալից որոշելու համար Գոյ-Չապմանն ընդունեցին, որ լուծույթի իոնները կարելի է ներկայացնել որպես սեփական ծավալ չունեցող նյութական կետեր, բայց օժտված են որոշակի լիցքով և որ դրանց բաշխումը լուծույթում ենթարկվում է Բոլցմանի օրինաչափությանը: Այս դեպքում  $\sigma_{DL}$  -ը որոշվում է որպես բոլոր ավելցուկային իոնների լիցքի գումար (դրականները՝ մետաղի մակերևույթը բացասական լիցքավորված դեպքում և հակառակը), որոնք գտնվում են էլեկտրոդի մակերևույթին ուղղահայաց հեղուկի միավոր ( $1 \text{ սմ}^2$ ) մակերեսով սյունի մեջ ( նկ.Հ1.1):



Նկ. Հ1.1. Պոտենցիալի և լիցքի բաշխումը օքսիդ-էլեկտրոդի ենթամակերևույթային շերտում:

Պուասոնի և Բոլցմանի հավասարումների միջոցով  $\sigma_{DL}$  -ը որոշվում է հետևյալ կերպ:

$$\frac{d^2\psi_x}{dx^2} = -\frac{\sigma_{DL}}{\epsilon_0 \epsilon}, \quad n_i = n_i^0 \exp\left(\frac{-qZ_{ion}\psi_x}{kT}\right) \quad \text{և} \quad \sigma_{DL} = \sum_i n_i Z_{ion} q = \sum_i n_i^0 Z_{ion} q \exp\left(\frac{-qZ_{ion}\psi_x}{kT}\right),$$

որտեղ  $\psi_x$ -ը լուծույթի  $x$  հարթության պոտենցիալն է ծավալի նկատմամբ,  $n_i(x)$ -ը և  $n_i^0$ -ն, համապատասխանաբար,  $i$ -տեսակի իոնների մոլյար խտություններն են  $x$ - հարթությունում և լուծույթի ծավալում,  $Z_{ion}$  -ը իոնի լիցքի մեծությունն է:

$$\frac{d^2\psi_x}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon_0 \epsilon} \sum_i \exp\left(\frac{-qZ_{ion}\psi_x}{kT}\right):$$

Հաշվի առնելով, որ  $\frac{d^2\psi_x}{dx^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{d\psi_x} \left(\frac{d\psi_x}{dx}\right)^2$ , կստանանք՝

$$d\left(\frac{d\psi_x}{dx}\right)^2 = -\frac{2q}{\varepsilon_0 \varepsilon} \left[ \sum_i n_i^0 Z_{ion} \exp\left(\frac{-Z_{ion} q \psi_x}{kT}\right) \right] d\psi_x :$$

հնտեգրումից հետո կստանանք՝

$$\left(\frac{d\psi_x}{dx}\right)^2 = \frac{2kT}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sum_i n_i^0 \exp\left(\frac{-Z_{ion} q \psi_x}{kT}\right) + const :$$

Ընդունելով, որ էլեկտրոդի մակերևույթից շատ հեռու հարթություններում  $\psi_x = 0$

և  $\left(\frac{d\psi_x}{dx}\right) = 0$ , կստանանք՝  $\left(\frac{d\psi_x}{dx}\right)^2 = \frac{2kT}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sum_i n_i^0 \left[ \exp\left(\frac{-Z_{ion} q \psi_x}{kT}\right) - 1 \right] :$

Եթե լուծույթը «սիմետրիկ» է կամ՝ z:z տեսակի, այսինքն ունենք մեկ տեսակի կատիոն և մեկ տեսակի անիոն, ապա [128],

$$\frac{d\psi_x}{dx} = -\frac{8kTn^0}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sinh\left(\frac{q Z_{ion} \psi_x}{2kT}\right) :$$

Պոտենցիալի ընթացքը (վարքը) դիֆուզիոն շերտում ստանալու համար վերջին արտահայտությունը վերադասավորենք և ինտեգրենք ըստ  $x$ -ի (էլեկտրոդի մակերևույթից դեպի էլեկտրոլիտ լուծույթի խորքը):

$$\int_{\psi_0}^{\psi_x} \frac{d\psi}{\sinh\left(\frac{q Z_{ion} \psi}{2kT}\right)} = -\left(\frac{8kTn^0}{\varepsilon_0 \varepsilon}\right)^{1/2} \int_0^x dx$$

որտեղ  $\psi_0$ -ն պոտենցիալն է  $x=0$  (էլեկտրոդի մակերևույթում) լուծույթի ծավալի նկատմամբ, այսինքն,  $\psi_0$ -ն պոտենցիալի անկումն է դիֆուզիոն շերտում:

հնտեգրման արդյունքում կստանանք՝

$$\frac{2kT}{qZ_{ion}} = \ln \left[ \frac{\tanh\left(\frac{Z_{ion} q \phi / 4kT}{kT}\right)}{\tanh\left(\frac{Z_{ion} q \phi_0 / 4kT}{kT}\right)} \right] = -\left(\frac{8kTn^0}{\varepsilon_0 \varepsilon}\right)^{1/2} x ,$$

կամ՝ 
$$\frac{\tanh(Z_{ion} q \psi / 4kT)}{\tanh(Z_{ion} q \psi_0 / 4kT)} = e^{-\xi x} ,$$

որտեղ  $\xi = \left(\frac{2n^0 Z_{ion}^2 q^2}{\varepsilon_0 \varepsilon kT}\right)^{1/2}$ , [սմ<sup>-1</sup>], բնութագրում է դիֆուզիոն շերտի լայնությունը և

պոտենցիալի նվազման ընթացքը:

Նոսր (չհագեցած) լուծույթների դեպքում, եթե,  $\epsilon_{H_2O} \approx 78.49$ ,  $T = 298K$  (սենյակային ջերմաստիճանում), ապա՝  $\xi = (3.29 \times 10^7) Z_{ion} C^{*1/2}$ , որտեղ  $C^* = n^0/N_A$ -ն (z:z) լուծույթի ծավալում էլեկտրոլիտի մոլյար խտությունն է (մոլ/լ), իսկ  $N_A$ -ն Ավոգադրոյի թիվն է:

Երբ  $\psi_0$ -ն մեծ է (բարձր է էլեկտրոդի լիցքավորման աստիճանը), պոտենցիալի անկումն ավելի կտրուկ է, իսկ փոքր  $\psi_0$  -ի դեպքում այն նվազում է ավելի դանդաղ:

Երբ  $\psi_0$  փոքր է այնքան, որ  $(Z_{ion} q \phi_0 / 4kT) < 0.5$  և  $\tanh(Z_{ion} q \psi / kT) \approx Z_{ion} q \psi / 4kT$ , ապա

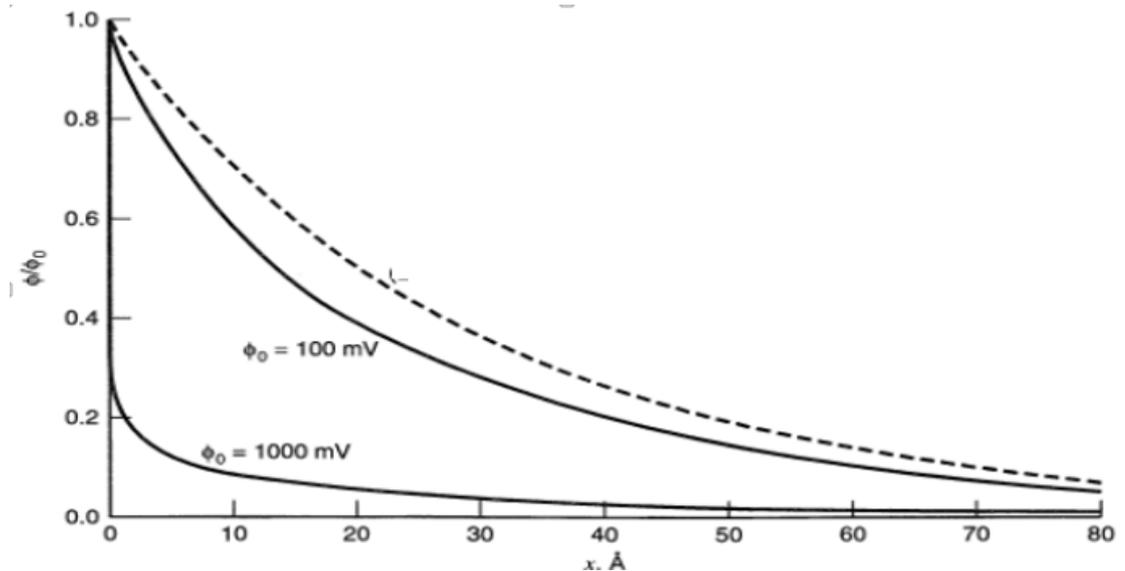
$$\psi = \psi_0 \exp(-\xi x).$$

Նկ.Հ1.2-ում պատկերված է պոտենցիալի ուրվագիծը ըստ Գոյ-Չապմանի մոդելի 1:1 լուծույթի համար ( $t=25^\circ C$ )  $10^{-2}$  Մոլ. [128]:

Հ1.1.- աղյուսակում բերված է  $1/\xi$ -ի արժեքները տարբեր մոլյարության էլեկտրոլիտի համար:

Աղյուսակ Հ1.1

$C^*(\text{Մոլ})$	$1/\xi, (\text{Å}^0)$
1	3,0
$10^{-1}$	9,6
$10^{-2}$	30,4
$10^{-3}$	96,20
$10^{-4}$	302



Նկ. <1.2 Պոտենցիալի ուրվագիծը դիֆուզիոն շերտում ըստ Գոյ-Չապմանի մոդելի (հաշվարկված է 1:1 հարաբերությամբ  $10^{-2}$  Մոլ էլեկտրալիտիկական լուծույթի համար ( $t=25^{\circ}\text{C}$ ) [128])

Կիրառելով Գաուսի թեորեման էլեկտրոդի մակերևութային  $\sigma^M$  լիցքի խտության համար կստանանք՝

$$\sigma^M = -\sigma^S = (8\varepsilon_0 \varepsilon n^0 kT)^{1/2} \sinh\left(\frac{Z_{ion} q \psi_0}{2kT}\right), (\text{մկՖ/սմ}^2)$$

$$\sigma^M = 11.7 C^{*1/2} \sinh(19.5 Z_{ion} \psi_0):$$

Դիֆերենցենք  $\sigma^M$  -ի արտահայտությունը Գոյ-Չապմանի մոդելի համար, կստանանք դիֆերենցիալ ունակության մեծությունը՝

$$C_{dif} = \frac{d\sigma^M}{d\psi_0} = \left(\frac{2Z_{ion}^2 q^2 \varepsilon_0 \varepsilon n^0}{kT}\right)^{1/2} \cosh\left(\frac{Z_{ion} q \psi_0}{2kT}\right), \text{ որը ջրային լուծույթի և } 25^{\circ}\text{C-ի դեպքում}$$

կներկայացվի՝  $C_{dif} \cong 228 Z_{ion} C^{*1/2} \cosh(19.5 Z_{ion} \psi_0)$ , որտեղ  $C_{dif}$  -ը [մկՖ/սմ<sup>2</sup>] տեսակարար ունակությունն է:

## Հավելված 2

Այս ռեժիմում  $|Z| \approx X_\Sigma \geq R_\Sigma$  կամ՝ կարող ենք որոշել հետևյալ պայմանից՝

$$\frac{2\omega^3\gamma_1\gamma_3 - 4\alpha\omega\gamma_4}{\omega^4\gamma_3^2 + \omega^2\gamma_4^2} \geq \frac{4\alpha\omega^2\gamma_3 + 2\omega^2\gamma_1\gamma_4}{\omega^4\gamma_3^2 + \omega^2\gamma_4^2},$$

$$2\omega^3\gamma_1\gamma_3 - 4\alpha\omega\gamma_4 - 4\alpha\omega^2\gamma_3 - 2\omega^2\gamma_1\gamma_4 \geq 0$$

$$\omega^2\gamma_1\gamma_3 - 2\alpha\omega\gamma_4 - 2\alpha\omega\gamma_3 - \omega\gamma_1\gamma_4 \geq 0,$$

$$\omega^2\gamma_1\gamma_3 - \omega(2\alpha\gamma_3 + \gamma_1\gamma_4) - 2\alpha\gamma_4 \geq 0$$

$\omega$ -ի նկատմամբ քառակուսային հավասարումը՝  $\omega^2 - b\omega - c \geq 0$

որտեղ՝  $b = \frac{(2\alpha\gamma_3 + \gamma_1\gamma_4)}{\gamma_1\gamma_3}$ ,  $c = \frac{2\alpha\gamma_4}{\gamma_1\gamma_3}$  կունենա հետևյալ արմատները՝

$$\omega_{1,2} \cong \frac{b \pm \sqrt{b^2 + 4c}}{2} \cong \frac{b}{2} \left\{ 1 + \sqrt{1 + \frac{4c}{b^2}} \right\}, \quad \omega_{\max} = \frac{b}{2} \left\{ 1 + \sqrt{1 + \frac{4c}{b^2}} \right\}$$

$$\frac{4c}{b^2} = \frac{8\alpha\gamma_4\gamma_1\gamma_3^2}{\gamma_1\gamma_3 \cdot (2\alpha\gamma_3 + \gamma_1\gamma_4)^2} \cong \frac{8\alpha\gamma_4\gamma_1\gamma_3}{(2\alpha\gamma_3 + \gamma_1\gamma_4)^2}:$$

Քննարկենք հետևյալ դեպքերը

$$C_f \gg C_{ox}, C_{dl} \ll C_f, \alpha \rightarrow \frac{1}{C_{dl}}, \gamma_4 \approx 2\left(1 + \frac{C_{ox}}{C_{dl}}\right), \gamma_1 \cong R_e\left(1 + 2\frac{C_{cel}}{C_{dl}}\right), \gamma_2 \cong -R_e C_{cel},$$

$$\gamma_3 \cong -2R_e C_{cel} - C_{ox}R_e\left(1 + \frac{2C_{cel}}{C_{dl}}\right), C_{ox} \ll C_{dl}, \omega_{h1} \cong \frac{2\alpha\gamma_3 + \gamma_1\gamma_4}{\gamma_1\gamma_3}, \gamma_3 \cong -R_e \left[ 2C_{cel} + C_{ox}\left(1 + \frac{2C_{ox}}{C_{dl}}\right) \right]$$

$$\gamma_3 \cong -R_e\left(2C_{cel} + \frac{C_{ox}C_{cel}}{C_{de}}\right) \cong -\frac{R_e(2C_{ox}C_{dl} + C_{ox}C_{cel})}{C_{de}}, \gamma_3 \cong -\frac{R_e C_{cel}(2C_{de} + C_{ox})}{C_{de}}, \gamma_1 \cong \frac{R_e}{C_{dl}}(C_{dl} + 2C_{cel})$$

$$\gamma_4 \cong 2\left(\frac{C_{dl} + C_{ox}}{C_{dl}}\right), \quad \omega_{h1} \cong \frac{-2 \cdot R_e C_{cel} (2C_{dl} + C_{ox})}{C_{dl}^2} \cdot \frac{R_e (C_{de} + 2C_{cel}) \left[ \frac{R_e C_{cel} (2C_{dl} + C_{ox})}{C_{dl}} \right]}{C_{dl}}$$

$$\omega_{h1} \cong \frac{2C_{cel}(2C_{dl} + C_{ox}) - 2(C_{dl} + C_{cel})(C_{dl} + C_{ox})}{R_e(C_{dl} + 2C_{cel}) \cdot C_{cel} \cdot (2C_{dl} + C_{ox})} \cong \frac{2C_{cel} - 2(C_{dl} + 2C_{cel})}{R_e(C_{dl} + 2C_{cel})C_{cel}} \cong \frac{2}{R_e(C_{dl} + C_{cel})}$$

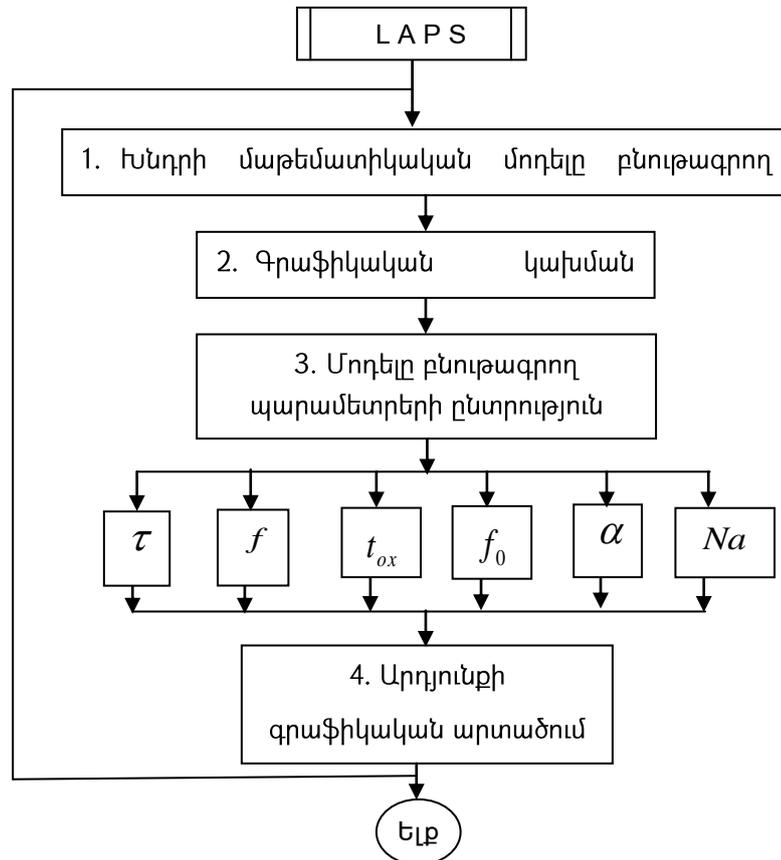
$$f_{h1} \cong \frac{1}{\pi R_e (C_{dl} + 2C_{cel})}, \quad \omega_{h2} \cong \sqrt{c} \cong \sqrt{\frac{2\alpha\gamma_4}{\gamma_1\gamma_3}}, \quad C_{dl} \ll C_{cel}, \quad C_{dl} \ll C_{ox}$$

$$\omega_{h2} \cong \frac{1}{R_e \sqrt{2C_{cel}}}, \quad f_{h2} \cong \frac{1}{2\sqrt{2}\pi R_e C_{cel}} :$$

### Հավելված 3

Ba(Sr)TiO<sub>3</sub> –ի վրա հիմնված տվիչների  
ավտոմատացված նախագծման համակարգ

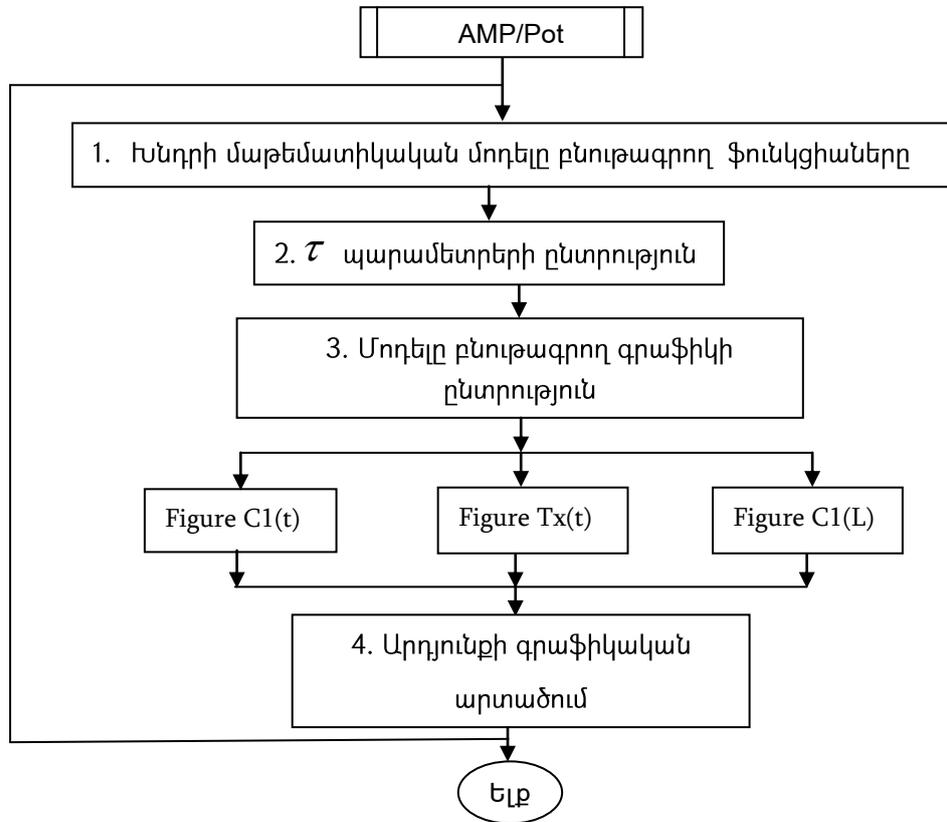
#### 1. Լուսահասցունակ պոտենցոմետրական տվիչներ



Բլոկ 1-ում տրվում է մոդելը բնութագրող պարամետրերի հիմնական մաթեմատիկական բանաձևերը: Բլոկ 2-ում ընտրվում է մոդելի հետազոտման մեթոդը թաղանթը տարբեր հաճախականության մոդուլացված լույսով լուսավորելիս առաջացած ֆոտոհոսանքի ազդանշանի՝  $Im(t)$  ինչպես նաև  $Psisl(t)$  և  $Cscl(Psislo)$  կախվածության գրաֆիկները, որոնց միջոցով ինֆորմացիա է ստացվում ուսումնասիրվող մեմբրանի վերաբերյալ: Բլոկ 3-ում ընտրվում է մոդելը բնութագրող պարամետրերը՝  $\tau$ ,  $f$ ,  $t_{ox}$ ,  $f_0$ ,  $\alpha$  և  $Na$ : Բլոկ 4-ում իրականացվում է հաշվարկ և գրաֆիկների արտածում:

Այնուհետև կարող ենք ընդհատել ծրագրի աշխատանքը կամ ընտրել մոդելի նոր պարամետրեր հետազոտության համար:

## 2. Ամպերա/պոտենցիոմետրական համատեղված տվիչ



Բլոկ 1-ում տրվում է մոդելը բնութագրող պարամետրերի հիմնական մաթեմատիկական բանաձևերը:

Բլոկ 2-ում կատարվում է  $\tau$  պարամետրերի ընտրություն:

Բլոկ 3-ում ընտրվում է՝

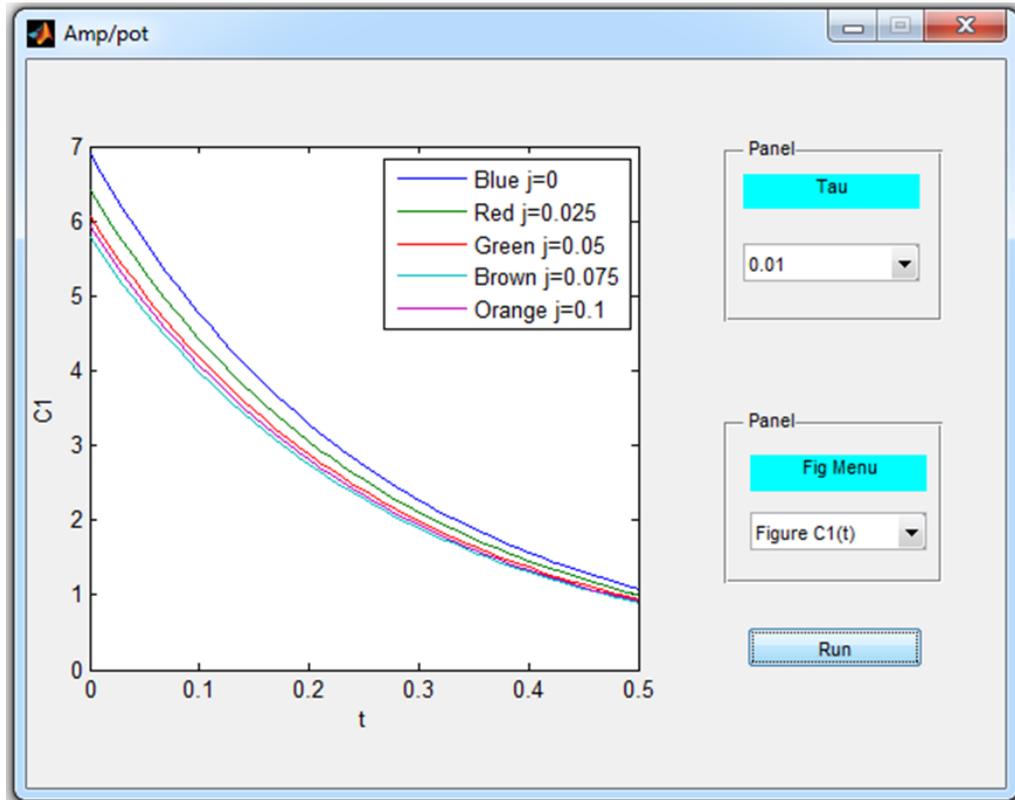
➤ Գեներացված իոնների խտության բաշխումն ըստ ժամանակի իոնային դիֆուզիոն  $j$  հոսանքի տարբեր արժեքների դեպքում:

➤ Ակտուատորից մինչև տվիչի մակերևույթ իոնների դիֆուզիայի  $t_x$  ժամանակի կախումը գեներացված իոնների  $C_g$  խտությունից իոնային դիֆուզիոն  $j$  հոսանքի տարբեր արժեքների դեպքում,

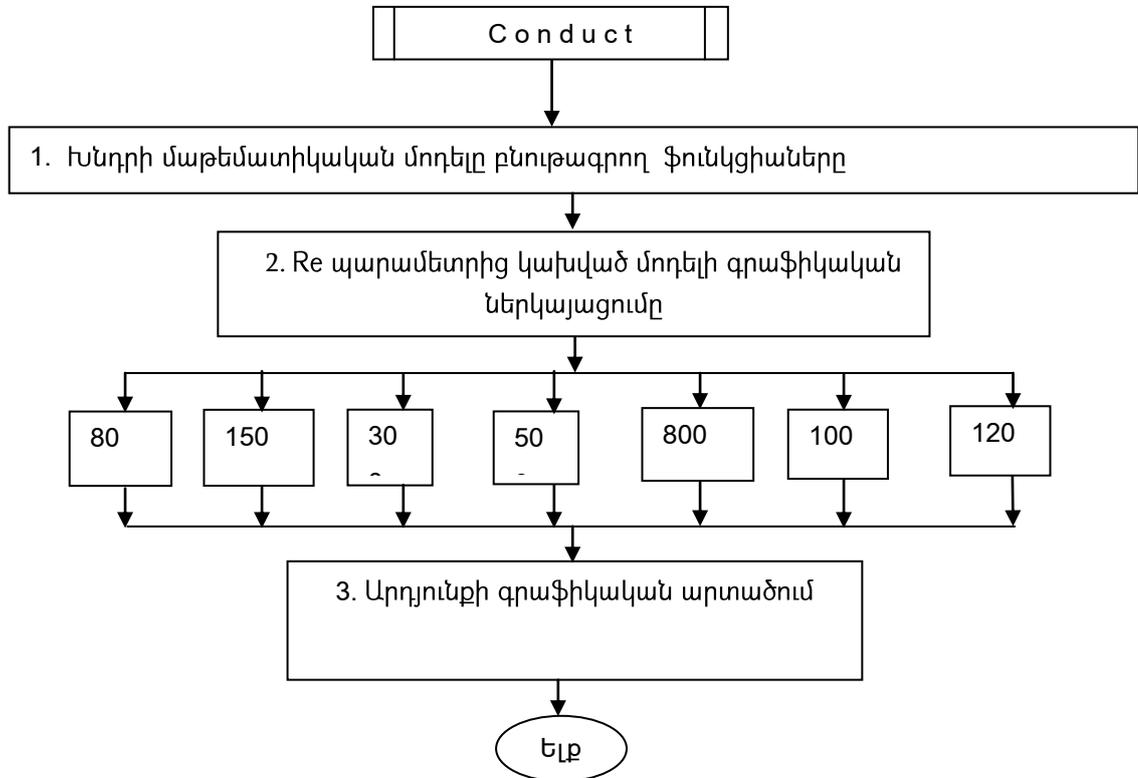
➤ Ակտուատորից մինչև տվիչի մակերևույթ իոնների դիֆուզիայի  $t_x$  ժամանակի կախումը ակտուատոր-տվիչ  $L$  հեռավորությունից իոնային դիֆուզիոն  $j$  հոսանքի տարբեր արժեքների դեպքում,

Բլոկ 4-ում իրականացվում է հաշվարկ և գրաֆիկների արտաձում:

Այնուհետև կարող ենք ընդհատել ծրագրի աշխատանքը կամ ընտրել մոդելի նոր պարամետրեր հետազոտության համար:



### 3. Հաղորդականության տվիչ

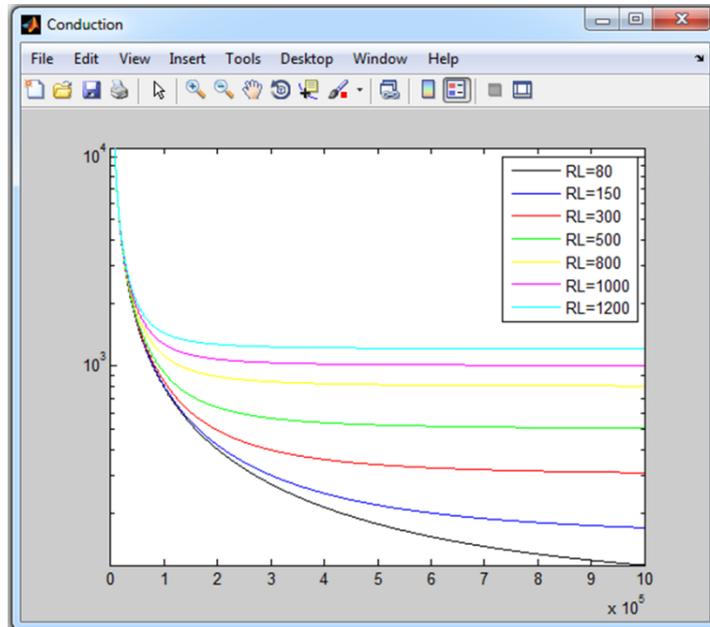


Բլոկ 1-ում տրվում է մոդելը բնութագրող պարամետրերի հիմնական մաթեմատիկական բանաձևերը:

Բլոկ 2-ում ընտրվում է էլեկտրոլիտի լուծույթի տարբեր հաղորդականությունների  $Re$  արժեքները:

Բլոկ 3-ում իրականացվում է հաշվարկ և գրաֆիկների արտաձուլում:

Այնուհետև կարող ենք ընդհատել ծրագրի աշխատանքը:



## Հավելված 4

### Ba(Sr)TiO<sub>3</sub>-ի վրա հիմնված տվիչների ավտոմատացված նախագծման համակարգի ծրագրի կոդը

```
function varargout = Aram_1(varargin)
% ARAM_1 MATLAB code for Aram_1.fig
% ARAM_1, by itself, creates a new ARAM_1 or raises the
existing
% singleton*.
%
% H = ARAM_1 returns the handle to a new ARAM_1 or the handle
to
% the existing singleton*.
%
% ARAM_1('CALLBACK',hObject,eventData,handles,...) calls the
local
% function named CALLBACK in ARAM_1.M with the given input
arguments.
%
% ARAM_1('Property','Value',...) creates a new ARAM_1 or
raises the
gui_Singleton = 1;
gui_State = struct('gui_Name',      mfilename, ...
                  'gui_Singleton',  gui_Singleton, ...
                  'gui_OpeningFcn', @Aram_1_OpeningFcn, ...
                  'gui_OutputFcn',  @Aram_1_OutputFcn, ...
                  'gui_LayoutFcn',  [] , ...
                  'gui_Callback',   []);
if nargin && ischar(varargin{1})
    gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
end

if nargout
    [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
else
    gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
end
function Aram_1_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles, varargin)
handles.output = hObject;

guidata(hObject, handles);

function varargout = Aram_1_OutputFcn(hObject, eventdata, handles)
varargout{1} = handles.output;
pic1=imread('images2.jpg');
%imshow(pic1,'XData',[50 50],'YData',[50 50]);
imshow(pic1,[50,100])
%txt='    Ba(Sr)Tio3    based sensors';
%set(handles.text1,'String',txt)

function pushbutton1_Callback(hObject, eventdata, handles)
Aram_Gui
```

```

function pushbutton2_Callback(hObject, eventdata, handles)
Aram_2

function pushbutton3_Callback(hObject, eventdata, handles)

Aram_3

% -----
function varargout = Aram_Gui(varargin)
gui_Singleton = 1;
gui_State = struct('gui_Name',       mfilename, ...
                  'gui_Singleton',   gui_Singleton, ...
                  'gui_OpeningFcn',  @Aram_Gui_OpeningFcn, ...
                  'gui_OutputFcn',   @Aram_Gui_OutputFcn, ...
                  'gui_LayoutFcn',   [], ...
                  'gui_Callback',    []);
if nargin && ischar(varargin{1})
    gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
end

if nargout
    [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
else
    gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
end

function Aram_Gui_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles, varargin)
handles.output = hObject;

guidata(hObject, handles);

function varargout = Aram_Gui_OutputFcn(hObject, eventdata,
handles)
varargout{1} = handles.output;

function popupmenu1_Callback(hObject, eventdata, handles)
function popupmenu1_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUiControlBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function pushbutton1_Callback(hObject, eventdata, handles)

hold on
grid on

Naa=get(handles.slider1,'Value');
if (Naa==0)
    Na=1;
else
    Na=Naa*20;
end

set(handles.text3,'String',Na);

```

```

Tauu=get(handles.popupmenu2,'Value');
f=get(handles.popupmenu3,'Value');
tox=get(handles.popupmenu4,'Value');
f0=get(handles.popupmenu5,'Value');
Alpha=get(handles.popupmenu6,'Value');

%v=get(handles.slider1,'Value')

%set(handles.text1,'String',u);
%set(handles.text2,'String',v);

Ppo=2.5*10^15;  q=1.6*10^(-19);  %Cix=10;

Rs=10; Rsc=Rs;

Eps_si=11.8;  Betta=39.8;  Eps_s=8.85*10^(-14);

Eps_i=Eps_s;  q=1.6*10^(-19);

Thetta=6.28*10^(-3)*f*Tauu;

popup_sel_index = get(handles.popupmenu1,'Value');

switch popup_sel_index

case 1

axes(handles.axes1);
%cla;
clc;

t=0.01:0.01:4.0;  Vg=0.5;

Ld=10^(-5)*1.69/sqrt(Na);

a=0.37*tox*10^(-2)*sqrt(Na);

Psi_so=((a+sqrt(a^2+4*Vg))/2).^2;

def=1.14*10^(-4).*sqrt(Psi_so/Na);

Delta_Psisl=0.018*10^(-
6)*sqrt(Psi_so)*f0.*(1+sin(2*pi*f.*t))*Tauu.*...
(1-exp(-
1.14*Alpha.*sqrt(Psi_so)))*(1+1/sqrt(1+Thetta^2))/sqrt(Na);

Psi_sl=Psi_so-Delta_Psisl;

Thetta=2*pi.*f*Tauu;

Delta_Psislo=0.018*sqrt(Psi_so)*f0.*(1+sin(2*pi*f.*t))*Tauu.*...
(1-exp(-1.14*Alpha.*sqrt(Psi_so/Na)));

Csco=9.1*10^(-9)*sqrt(Na./Psi_so);

Gamma=1-Delta_Psislo./Psi_so;

```

```

Cscl=CSCO./sqrt(Gamma-(1-Gamma))./sqrt(1+Thetta^2));

Thetta_ox=(211*10^2*f*Rs)/tox;

Thetta_scl=6.28*10^9*f*Rsc.*abs(Cscl);

im=2*pi*10^(-
3)*f*Tauu*Delta_Psislo./sqrt(1+Thetta^2).*(abs(Cscl)+...
1.3*10^(-8)*sqrt(1+Thetta^2))./sqrt(2*Delta_Psislo)).*Thetta_ox./...
sqrt(1+(Thetta_ox+Thetta_scl).^2);

switch f
case 1
axes(handles.axes1);
hold on
grid on
xlabel('t');
ylabel('Im');
title('f=1')
p=plot(t,im);
set(p,'Color','red','LineWidth',1)
%hold on
case 2
axes(handles.axes2);
hold on
grid on
xlabel('t');
ylabel('Im');
title('f=2')
p=plot(t,im);
set(p,'Color','blue','LineWidth',1)
%hold on
case 3
axes(handles.axes3);
hold on
grid on
xlabel('t');
ylabel('Im');
title('f=3')
p=plot(t,im);
set(p,'Color','black','LineWidth',1)
%hold on
case 4
axes(handles.axes4);
hold on
grid on
xlabel('t');
ylabel('Im');
title('f=4')
p=plot(t,im);
set(p,'Color','green','LineWidth',1)
%hold on
end

case 2

```

```

axes(handles.axes4);
cla;
clc;

hold on
grid on

Ld=10^(-5)*1.69/sqrt(Na);

a=0.37*tox*10^(-2)*sqrt(Na);

Vg=0.5;

t=0.01:0.01:10;

Psi_so=((a+sqrt(a^2+4*Vg))/2)^2;

%def=1.14*10^(-4)*sqrt(Psi_so/Na);

Thetta=6.28*10^(-3)*f.*Tauu;

%Delta_Psisl=abs(0.018*10^(-
6)*sqrt(Psi_so)*f0.*(1+sin(2*pi*f*t))*Tauu.*...
% (1-exp(-
1.14*Alpha*sqrt(Psi_so))).*(1+1/sqrt(1+Thetta^2))/sqrt(Na));

Psisl_Gr=Psi_so-0.018*10^(-
6)*sqrt(Psi_so)*f0.*(1+sin(2*pi*f.*t))*Tauu.*...
(1-exp(-
1.14*Alpha.*sqrt(Psi_so))).*(1+1/sqrt(1+Thetta.^2))/sqrt(Na)

xlabel('t');
ylabel('Psisl');

plot(t,Psisl_Gr);

case 3

t=0.01:0.01:10; Vg=0.5;

Ld=10^(-5)*1.69/sqrt(Na);

a=0.37*tox*10^(-2)*sqrt(Na);

Psi_so=((a+sqrt(a^2+4*Vg))/2).^2;

def=1.14*10^(-4).*sqrt(Psi_so/Na);

Delta_Psisl=0.018*10^(-
6)*sqrt(Psi_so)*f0.*(1+sin(2*pi*f.*t))*Tauu.*...
(1-exp(-
1.14*Alpha.*sqrt(Psi_so))).*(1+1/sqrt(1+Thetta^2))/sqrt(Na);

Psisl=Psi_so-Delta_Psisl;

Thetta=2*pi.*f.*Tauu;

```

```

Delta_Psislo=0.018*sqrt(Psi_so)*f0.*(1+sin(2*pi*f.*t))*Tauu.*...
    (1-exp(-1.14*Alpha.*sqrt(Psi_so/Na)))

Csco=9.1*10^(-9)*sqrt(Na./Psi_so);

Gamma=1-Delta_Psislo./Psi_so;

Cscl=Csco./sqrt(Gamma-(1-Gamma))./sqrt(1+Thetta^2));

axes(handles.axes1);
cla; clc;

hold on
grid on

xlabel('t'); ylabel('Cscl'); plot(t,Cscl)

axes(handles.axes2);
cla; clc;

hold on
grid on

xlabel('t'); ylabel('Delta_Psislo'); plot(t,Delta_Psislo)

axes(handles.axes3);
cla; clc;

hold on
grid on

xlabel('Delta_Psislo'); ylabel('Cscl'); plot(Delta_Psislo,Cscl)

case 4

t=0.01:0.01:10; Vg=0.5;

Ld=10^(-5)*1.69/sqrt(Na);

a=0.37*tox*10^(-2)*sqrt(Na);

Psi_so=((a+sqrt(a^2+4*Vg))/2).^2;

def=1.14*10^(-4).*sqrt(Psi_so/Na);

Delta_Psisl=0.018*10^(-
6)*sqrt(Psi_so)*f0.*(1+sin(2*pi*f.*t))*Tauu.*...
    (1-exp(-
1.14*Alpha.*sqrt(Psi_so)))*(1+1/sqrt(1+Thetta^2))/sqrt(Na);

Psi_sl=Psi_so-Delta_Psisl;

Thetta=2*pi.*f*Tauu;

Delta_Psislo=0.018*sqrt(Psi_so)*f0.*(1+sin(2*pi*f.*t))*Tauu.*...
    (1-exp(-1.14*Alpha.*sqrt(Psi_so/Na)))

```

```

Csco=9.1*10^(-9)*sqrt(Na./Psi_so);

Gamma=1-Delta_Psislo./Psi_so;

Cscl=Csco./sqrt(Gamma-(1-Gamma)./sqrt(1+Thetta^2));

axes(handles.axes1);
cla; clc;

hold on
grid on

xlabel('t'); ylabel('Cscl'); plot(t,Cscl)

    case 5
        surf(peaks);
    end

function slider1_Callback(hObject, eventdata, handles)
function slider1_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
if isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor',[.9 .9 .9]);
end
%slider1.Min=10^15;
%slider1.Max=10^16;

function popupmenu2_Callback(hObject, eventdata, handles)
%     contents{get(hObject,'Value')} returns selected item from

function popupmenu2_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function popupmenu3_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function popupmenu4_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function popupmenu5_Callback(hObject, eventdata, handles)
function popupmenu5_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))

```

```

        set(hObject, 'BackgroundColor', 'white');
    end

    function popupmenu6_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
    if ispc && isequal(get(hObject, 'BackgroundColor'),
get(0, 'defaultUicontrolBackgroundColor'))
        set(hObject, 'BackgroundColor', 'white');
    end

    function varargout = Aram_2(varargin)
    gui_Singleton = 1;
    gui_State = struct('gui_Name',           mfilename, ...
        'gui_Singleton',   gui_Singleton, ...
        'gui_OpeningFcn', @Aram_2_OpeningFcn, ...
        'gui_OutputFcn',  @Aram_2_OutputFcn, ...
        'gui_LayoutFcn',  [] , ...
        'gui_Callback',   []);
    if nargin && ischar(varargin{1})
        gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
    end

    if nargout
        [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
    else
        gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
    end
    function Aram_2_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles, varargin)
    handles.output = hObject;

    guidata(hObject, handles);

    function varargout = Aram_2_OutputFcn(hObject, eventdata, handles)
    varargout{1} = handles.output;

    function pushbutton1_Callback(hObject, eventdata, handles)
    clc;

    Tau.Index=get(handles.popupmenu1, 'Value')
    Fig.index=get(handles.popupmenu2, 'Value')

    i=0;
    for t=0:0.01:0.5
        i=i+1; xx(i)=t;
    end;

    switch Tau.Index
        case 1
            Tau=0.01;
        case 2
            Tau=0.05;
        case 3
            Tau=0.75;
        case 4
            Tau=0.1;
    end
end

```

```

switch Fig.index
    case 1
        Dh=9.3*10^(-5);
        F=96500;
        C0=1.0;
        Cg=5.0;
        Cs=0.8*Cg;
        L=1.57;
        x=0.25;
        j=0;
        i=0;
    for t=0:0.01:0.5
        tx=L^2*(Cg+C0)*((Cg+C0-Cs)*F*Dh+j*L)/...
            (Dh*((Cg+C0)*F*Dh+C0)*Cs*F+(j*L)*(2*(Cg+C0)-Cs));
        a1=(Cg+C0)*F*Dh/(Cs*F*Dh-j*L);
        Beta=sqrt(tx/(Dh*(a1-1)));
        Lambda=sqrt((a1-1)/(tx*Dh));
        i=i+1;
        C11(i)=(1/(F*abs(cos(Lambda*L)))*j*...
            exp((a1-1)*(1-Tau/tx))*Beta*...
            abs(sin(Lambda*x))+((Cg+C0)*...
            exp(-(Tau/tx)*(a1-1))*(abs(tan(Lambda*L))*...
            abs(sin(Lambda*x))+abs(cos(Lambda*x)))))*...
            exp(-(a1-1)*(t/tx));
    end

    j = 2.5*10^-2;
    i = 0;
    for t=0:0.01:0.5
        tx=L^2*(Cg+C0)*((Cg+C0-Cs)*F*Dh+j*L)/...
            (Dh*((Cg+C0)*F*Dh+C0)*Cs*F+(j*L)*(2*(Cg+C0)-Cs));
        a1=(Cg+C0)*F*Dh/(Cs*F*Dh-j*L);
        Beta=sqrt(tx/(Dh*(a1-1)));
        Lambda=sqrt((a1-1)/(tx*Dh));
        i=i+1;
        C22(i)=(1/(F*abs(cos(Lambda*L)))*j*...
            exp((a1-1)*(1-Tau/tx))*Beta*...
            abs(sin(Lambda*x))+((Cg+C0)*...
            exp(-(Tau/tx)*(a1-1))*(abs(tan(Lambda*L))*...
            abs(sin(Lambda*x))+abs(cos(Lambda*x)))))*...
            exp(-(a1-1)*(t/tx));
    end

    j = 5*10^-2;
    i = 0;
    for t=0:0.01:0.5
        tx=L^2*(Cg+C0)*((Cg+C0-Cs)*F*Dh+j*L)/...
            (Dh*((Cg+C0)*F*Dh+C0)*Cs*F+(j*L)*(2*(Cg+C0)-Cs));
        a1=(Cg+C0)*F*Dh/(Cs*F*Dh-j*L);
        Beta=sqrt(tx/(Dh*(a1-1)));
        Lambda=sqrt((a1-1)/(tx*Dh));
        i=i+1;
        C33(i)=(1/(F*abs(cos(Lambda*L)))*j*...
            exp((a1-1)*(1-Tau/tx))*Beta*...

```

```

        abs(sin(Lambda*x)) + ((Cg+C0)*...
        exp(-(Tau/tx)*(a1-1))*(abs(tan(Lambda*L))*...
        abs(sin(Lambda*x)) + abs(cos(Lambda*x))))*...
        exp(-(a1-1)*(t/tx));
end

j = 7.5*10^-2;

i = 0;
for t=0:0.01:0.5
    tx=L^2*(Cg+C0)*((Cg+C0-Cs)*F*Dh+j*L)/...
        (Dh*((Cg+C0)*F*Dh+C0)*Cs*F+(j*L)*(2*(Cg+C0)-Cs));
    a1=(Cg+C0)*F*Dh/(Cs*F*Dh-j*L);
    Beta=sqrt(tx/(Dh*(a1-1)));
    Lambda=sqrt((a1-1)/(tx*Dh));
    i=i+1;
    C44(i)=(1/(F*abs(cos(Lambda*L))))*j*...
        exp((a1-1)*(1-Tau/tx))*Beta*...
        abs(sin(Lambda*x)) + ((Cg+C0)*...
        exp(-(Tau/tx)*(a1-1))*(abs(tan(Lambda*L))*...
        abs(sin(Lambda*x)) + abs(cos(Lambda*x))))*...
        exp(-(a1-1)*(t/tx));
end

j = 1.25*10^-1;

i = 0;
for t=0:0.01:0.5
    tx=L^2*(Cg+C0)*((Cg+C0-Cs)*F*Dh+j*L)/...
        (Dh*((Cg+C0)*F*Dh+C0)*Cs*F+(j*L)*(2*(Cg+C0)-Cs));
    a1=(Cg+C0)*F*Dh/(Cs*F*Dh-j*L);
    Beta=sqrt(tx/(Dh*(a1-1)));
    Lambda=sqrt((a1-1)/(tx*Dh));
    i=i+1;
    C55(i)=(1/(F*abs(cos(Lambda*L))))*j*...
        exp((a1-1)*(1-Tau/tx))*Beta*...
        abs(sin(Lambda*x)) + ((Cg+C0)*...
        exp(-(Tau/tx)*(a1-1))*(abs(tan(Lambda*L))*...
        abs(sin(Lambda*x)) + abs(cos(Lambda*x))))*...
        exp(-(a1-1)*(t/tx));
end

plot(xx,C11,xx,C22,xx,C33,xx,C44,xx,C55)
legend('Blue j=0','Red j=0.025','Green j=0.05',...
        'Brown j=0.075','Orange j=0.1')
xlabel('t')
ylabel('C1')

case 2
    Dh=9.3*10^(-5);
    F=96500;
    C0=1.0;
    L=1.57;

    i=0;
for Cg=0.5:0.01:5
    i=i+1; xx(i)=Cg;

```

```

end;
    j=0;
    i=0;
for Cg=0.5:0.01:5
    i=i+1; Cs=0.8*Cg;
    T11(i)=L^2*(Cg+C0)*((Cg+C0-Cs)*F*Dh+j*L)/...
        (Dh*((Cg+C0)*F*Dh+C0)*Cs*F+(j*L)*(2*(Cg+C0)-Cs));
end

j = 2.5*10^(-1);

i = 0;
for Cg=0.5:0.01:5
    i=i+1; Cs=0.8*Cg;
    T22(i)=L^2*(Cg+C0)*((Cg+C0-Cs)*F*Dh+j*L)/...
        (Dh*((Cg+C0)*F*Dh+C0)*Cs*F+(j*L)*(2*(Cg+C0)-Cs));
end

j = 5*10^(-1);

i = 0;
for Cg=0.5:0.01:5
    i=i+1; Cs=0.8*Cg;
    T33(i)=L^2*(Cg+C0)*((Cg+C0-Cs)*F*Dh+j*L)/...
        (Dh*((Cg+C0)*F*Dh+C0)*Cs*F+(j*L)*(2*(Cg+C0)-Cs));
end

j = 9.5*10^(-1);

i = 0;
for Cg=0.5:0.01:5
    i=i+1; Cs=0.8*Cg;
    T44(i)=L^2*(Cg+C0)*((Cg+C0-Cs)*F*Dh+j*L)/...
        (Dh*((Cg+C0)*F*Dh+C0)*Cs*F+(j*L)*(2*(Cg+C0)-Cs));
end

j = 3.25;
i = 0;
for Cg=0.5:0.01:5
    i=i+1; Cs=0.8*Cg;
    T55(i)=L^2*(Cg+C0)*((Cg+C0-Cs)*F*Dh+j*L)/...
        (Dh*((Cg+C0)*F*Dh+C0)*Cs*F+(j*L)*(2*(Cg+C0)-Cs));
end

plot(xx,T11,xx,T22,xx,T33,xx,T44,xx,T55)
legend('Blue j=0','Red j=0.25','Green j=0.5',...
        'Brown j=0.95','Orange j=3.25')
xlabel('Cg')
ylabel('Tx')

case 3
    Dh=9.3*10^(-5);
    F=96500;
    C0=1.0;
    L=1.57;
    Cg=5; Cs=0.8*Cg;
    i=0;
for L=0:0.01:1.25

```

```

        i=i+1; xx(i)=L;
end;
        j=0;
        i=0;
for L=0:0.01:1.25
    i=i+1;
    T11(i)=L^2*(Cg+C0)*((Cg+C0-Cs)*F*Dh+j*L)/...
        (Dh*((Cg+C0)*F*Dh+C0)*Cs*F+(j*L)*(2*(Cg+C0)-Cs));
end

j = 2.5*10^(-1);

i = 0;
for L=0:0.01:1.25
    i=i+1;
    T22(i)=L^2*(Cg+C0)*((Cg+C0-Cs)*F*Dh+j*L)/...
        (Dh*((Cg+C0)*F*Dh+C0)*Cs*F+(j*L)*(2*(Cg+C0)-Cs));
end

j = 5*10^(-1);

i = 0;
for L=0:0.01:1.25
    i=i+1;
    T33(i)=L^2*(Cg+C0)*((Cg+C0-Cs)*F*Dh+j*L)/...
        (Dh*((Cg+C0)*F*Dh+C0)*Cs*F+(j*L)*(2*(Cg+C0)-Cs));
end

j = 9.5*10^(-1);

i = 0;
for L=0:0.01:1.25
    i=i+1;
    T44(i)=L^2*(Cg+C0)*((Cg+C0-Cs)*F*Dh+j*L)/...
        (Dh*((Cg+C0)*F*Dh+C0)*Cs*F+(j*L)*(2*(Cg+C0)-Cs));
end

j = 3.25;
i = 0;
for L=0:0.01:1.25
    i=i+1;
    T55(i)=L^2*(Cg+C0)*((Cg+C0-Cs)*F*Dh+j*L)/...
        (Dh*((Cg+C0)*F*Dh+C0)*Cs*F+(j*L)*(2*(Cg+C0)-Cs));
end

plot(xx,T11,xx,T22,xx,T33,xx,T44,xx,T55)
legend('Blue j=0','Red j=0.25','Green j=0.5',...
        'Brown j=0.95','Orange j=3.25')
xlabel('L')
ylabel('Tx')
case 4
    Tau=0.1;

end

function popupmenu1_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)

```

```

    if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
        set(hObject,'BackgroundColor','white');
    end
    set(hObject, 'String', {'0.01', '0.05', '0.1'});

    function popupmenu2_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
    if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
        set(hObject,'BackgroundColor','white');
    end
    set(hObject,'String',{'Figure C1(t)', 'Figure Tx(t)', 'Figure
Tx(L)'});

function r=Input_callback
clc;
clear all;

Qsi=10^(-12);

Cdl=200000;

Cd11=Qsi*Cdl;

Cox=30*Qsi;

Cf=Cd11/50;

Ccel=Cd11/50;

Alpha=(Cdl+Cf)/(Cdl*Cf);
for RL=[80,150,300,500,800,1000,1200]
switch RL
case 80
    i=0;
    Re=2.86/50.0;
    for f=0:20:10^6
        Omega=2*pi*f;
        Gamma1=Re*(1+2*Alpha*Ccel);
        Gamma2=-Re*Ccel;
        Beta=1+Alpha*Cox;
        Gamma3=-2*Re*Ccel*Beta-Re*Cox;
        Gamma4=2*Beta;
        Omm=Omega^2*Gamma3^2+Gamma4^2;
        RSum=RL+(4*Alpha*Gamma3+2*Gamma1*Gamma4)/Omm;
        XSum=(2*Omega^2*Gamma1*Gamma3-4*Alpha*Gamma4)/(Omega*Omm);
        rr=sqrt(RSum^2+XSum^2);
        i=i+1;
        z11(i)=rr;
        x(i)=f;
    end
case 150
    Re=2.86/20.0;
    i=0;
    for f=0:20:10^6
        Omega=2*pi*f;
        Gamma1=Re*(1+2*Alpha*Ccel);

```

```

Gamma2=-Re*Ccel;
Beta=1+Alpha*Cox;
Gamma3=-2*Re*Ccel*Beta-Re*Cox;
Gamma4=2*Beta;
Omm=Omega^2*Gamma3^2+Gamma4^2;
RSum=RL+(4*Alpha*Gamma3+2*Gamma1*Gamma4)/Omm;
XSum=(2*Omega^2*Gamma1*Gamma3-4*Alpha*Gamma4)/(Omega*Omm);
rr=sqrt(RSum^2+XSum^2);
i=i+1;
z22(i)=rr;
x(i)=f;
end
case 300
Re=2.86/12.0;
i=0;
for f=0:20:10^6
Omega=2*pi*f;
Gamma1=Re*(1+2*Alpha*Ccel);
Gamma2=-Re*Ccel;
Beta=1+Alpha*Cox;
Gamma3=-2*Re*Ccel*Beta-Re*Cox;
Gamma4=2*Beta;
Omm=Omega^2*Gamma3^2+Gamma4^2;
RSum=RL+(4*Alpha*Gamma3+2*Gamma1*Gamma4)/Omm;
XSum=(2*Omega^2*Gamma1*Gamma3-4*Alpha*Gamma4)/(Omega*Omm);
rr=sqrt(RSum^2+XSum^2);
i=i+1;
z33(i)=rr;
x(i)=f;
end
case 500
Re=2.86/5.0;
i=0;
for f=0:20:10^6
Omega=2*pi*f;
Gamma1=Re*(1+2*Alpha*Ccel);
Gamma2=-Re*Ccel;
Beta=1+Alpha*Cox;
Gamma3=-2*Re*Ccel*Beta-Re*Cox;
Gamma4=2*Beta;
Omm=Omega^2*Gamma3^2+Gamma4^2;
RSum=RL+(4*Alpha*Gamma3+2*Gamma1*Gamma4)/Omm;
XSum=(2*Omega^2*Gamma1*Gamma3-4*Alpha*Gamma4)/(Omega*Omm);
rr=sqrt(RSum^2+XSum^2);
i=i+1;
z44(i)=rr;
x(i)=f;
end
case 800
Re=2.86/1.4;
i=0;
for f=0:20:10^6
Omega=2*pi*f;
Gamma1=Re*(1+2*Alpha*Ccel);
Gamma2=-Re*Ccel;
Beta=1+Alpha*Cox;
Gamma3=-2*Re*Ccel*Beta-Re*Cox;

```

```

        Gamma4=2*Beta;
        Omm=Omega^2*Gamma3^2+Gamma4^2;
        RSum=RL+(4*Alpha*Gamma3+2*Gamma1*Gamma4)/Omm;
        XSum=(2*Omega^2*Gamma1*Gamma3-4*Alpha*Gamma4)/(Omega*Omm);
        rr=sqrt(RSum^2+XSum^2);
        i=i+1;
        z55(i)=rr;
        x(i)=f;
    end
    case 1000
        Re=2.86/0.5;
        i=0;
    for f=0:20:10^6
        Omega=2*pi*f;
        Gamma1=Re*(1+2*Alpha*Ccel);
        Gamma2=-Re*Ccel;
        Beta=1+Alpha*Cox;
        Gamma3=-2*Re*Ccel*Beta-Re*Cox;
        Gamma4=2*Beta;
        Omm=Omega^2*Gamma3^2+Gamma4^2;
        RSum=RL+(4*Alpha*Gamma3+2*Gamma1*Gamma4)/Omm;
        XSum=(2*Omega^2*Gamma1*Gamma3-4*Alpha*Gamma4)/(Omega*Omm);
        rr=sqrt(RSum^2+XSum^2);
        i=i+1;
        z66(i)=rr;
        x(i)=f;
    end
    case 1200
        Re=2.86/0.3;
        i=0;
    for f=0:20:10^6
        Omega=2*pi*f;
        Gamma1=Re*(1+2*Alpha*Ccel);
        Gamma2=-Re*Ccel;
        Beta=1+Alpha*Cox;
        Gamma3=-2*Re*Ccel*Beta-Re*Cox;
        Gamma4=2*Beta;
        Omm=Omega^2*Gamma3^2+Gamma4^2;
        RSum=RL+(4*Alpha*Gamma3+2*Gamma1*Gamma4)/Omm;
        XSum=(2*Omega^2*Gamma1*Gamma3-4*Alpha*Gamma4)/(Omega*Omm);
        rr=sqrt(RSum^2+XSum^2);
        i=i+1;
        z77(i)=rr;
        x(i)=f;
    end
end
end
end
%grid on
%hold on                                (*,axis([0 10^6 0 10500]))*)

%axes(handles.axes1);

figure('Name','Conduction','NumberTitle','off');

semilogy(x,z11,'black',x,z22,'blue',x,z33,'red',x,z44,'green',...
          x,z55,'yellow',x,z66,'magenta',x,z77,'cyan')
xlim([0,10^6]);

```

```
ylim([0,11000]);  
legend('RL=80','RL=150','RL=300','RL=500','RL=800','RL=1000','RL=12  
00')  
end
```