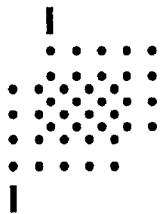


(19)



Lietuvos
Respublikos
valstybinis
patentų biuras

(10) **LT 2019 061 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2019 061**

(51) Int. Cl. (2021.01): **G01N 15/00**
G01N 29/00

(22) Paraiškos padavimo data: **2019-08-14**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2021-02-25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(71) Pareiškėjas:

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS, K. Donelaičio g. 73, 44249
Kaunas, LT**

(72) Išradėjas:

Dovydas BARAUSKAS, LT
Darius VIRŽONIS, LT
Jonas BALTRUŠAITIS, US
Gailius VANAGAS, LT
Donatas PELENIS, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

**Otilija KLIMAITIENĖ, AAA Law, A. Goštauto g. 40B, Verslo centras „Dvyniai“,
LT-03163 Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:

**Dujų jutiklis su talpinio mikromontuojamo ultragarso keitiklio struktūra ir
funkciniu polimero sluoksniu**

(57) Referatas:

Išradimas yra gravimetrinis dujų jutiklis skirtas neorganinių „rūgščiųjų“ dujų, tokių kaip sieros dvideginis ir anglies dvideginis, selektyviam aptikimui dujų mišinyje, neapribojant galimybių panaudoti ir su kitomis dujomis. Jutiklį sudaro talpinio mikromontuojamo ultragarsinio keitiklio (CMUT) struktūra ir funkcinė medžiaga. Žinomi išradimų patentai yra artimi šiam sprendimui tuo, kad remiasi CMUT struktūros rezonansinio dažnio pokyčių matavimu. Tačiau tam, kad selektyviai aptikti skirtingas dujas, reikalinga naudoti skirtingas funkcinės medžiagas. Šis išradimas remiasi specifines savybes turinčių funkcinį polimerų naudojimu, pavyzdžiui, mPEI (metilizuotas polietileniminas), neapribojant galimybių naudoti ir kitus tinkamas savybes turinčius polimerus. Sprendžiama problema: tikslesnis, greitesnis ir efektyvesnis dujų aptikimas ir koncentracijos matavimas. Išradime naudojamas kryžminis jutiklio selektyvumas skirtingoms dujoms, pasiekiamas atsisakant jutiklio modifikavimo skirtingomis medžiagomis, vietoj to panaudojant sudėtingesnę detektoriaus dinaminių parametrų matavimą. CMUT struktūra modifikuojama funkcinė medžiaga. Dėl sąveikos su dujomis keičiasi funkcinės medžiagos fizinės savybės (masė, elastingumo modulis), dėl ko keičiasi CMUT membranos apkrovimo parametrai, kurie yra matuojami. Išradimas gali būti pritaikomas kalnakasybos kompanijoms, plačiam buitinių vartotojų ratui.

DUJŲ JUTIKLIS SU TALPINIO MIKROMONTUOJAMO ULTRAGARSO KEITIKLIO STRUKTŪRA IR FUNKCINIŲ POLIMERO SLUOKSNIU

IŠRADIMO SRITIS

Išradimas susijęs su medžiagų jutikliais, o tiksliau su gravimetriniais dujų
5 jutikliais ir matuokliais, kurie turi rezonatorius su funkciniais polimerais modifikuotu
paviršiumi, reaguojančiu su tikslinėmis dujų molekulėmis ir keičiančiu
rezonatoriaus dinamines savybes.

TECHNIKOS LYGIS

Šiuo metu mikroelektromechaninės sistemos (MEMS) yra naudojamos kaip
10 rezonansiniai, akustiniai, gravimetriniai cheminiai arba biocheminiai jutikliai.
Talpinis mikromontuojamas ultragarso keitiklis (angl. Capacitive Micromachined
Ultrasonic Transducer, CMUT) yra sudarytas iš celių, kurios yra kondensatoriai su
viena judančia plokšte (membrana), atskirta nuo struktūrinio pagrindo vakuumo
tarpeliu ir izoliuojančiais laikikliais. Naudojamos diskinės, keturkampės ar
15 daugiakampės formos membranos. Keitiklio pagrindinė struktūra suformuota ant
silicio ar kitos medžiagos plokštelės, kuri naudojama kaip apatinis elektrodas;
viršutinis elektrodas mechaniškai sutapdinamas su judančia plokšte. Prie
elektrodų prijungus įtampą, judanti plokštelė dėl kuloninės sąveikos įlinksta į
pagrindo pusę. Judančios plokštelės vibravimas gali būti sužadinamas kintančiu
20 elektriniu lauku. CMUT elementai gali turėti vieną ar daugiau celių; keitiklį sudaro
elementų visuma. Apkrovus CMUT elementą papildoma mase, pavyzdžiui
padengus polimeru, pasikeičia dinaminiai keitiklio parametrai: rezonansinis dažnis
ir elektromechaninis impedansas.

Iki šiol yra žinoma eilė bandymų panaudoti mikromembraninę elektrostatiškai
25 aktyvuojamą CMUT struktūrą dujų jutikliams.

CMUT keitikliai gali turėti vienintelį elementą, taip pat vienmačius bei
dvimačius elementų masyvus su galimybe vienu metu lygiagrečiai matuoti
keliuose kanaluose tuo pačiu išlaikant mažus keitiklio matmenis. Atsiranda

aukštas lygiagrečių matavimų potencialas, turint didelį matavimo zonų skaičių mažame plote. Daugiamatniai ir kelių matavimo kanalų CMUT jutikliai paminėti JAV patente US9366651B2.

Selektyviam dujų aptikimui CMUT jutiklių paviršius yra modifikuojamas polimerais, kurie specifiskai sąveikauja su analizuojamomis dujomis jas selektyviai adsorbuodami ant modifikuoto paviršiaus ir taip sudaro sąlygas aptikti modifikuotame paviršiuje įvykčius fizikinius ir/arba cheminius pasikeitimus. Galimybė aptikti dėl dujų molekulių adsorbcijos įvykčius masės pasikeitimus sukurama analizuojant rezonansinio dažnio pokyčius. Apie CMUT jutiklių membranų modifikavimą funkcinėmis medžiagomis ir polimerais rašoma technikos lygio patentiniuose šaltiniuose WO2011026836A1, DE200910040052, US9366651B2, US7871569B2.

Įprastai įvairios medžiagos bei polimerai ant CMUT jutiklio paviršiaus yra nusodinami lašinimo, sluoksniavimo (layer-by-layer deposition), užpurškimo būdais. Taip pat jutiklio paviršius yra modifikuojamas centrifugavimo metodu, kuris leidžia gauti atsikartojančius plono polimero sluoksnius ant jutiklio paviršiaus. Apie CMUT padengimą centrifugavimo (spinning, spincoating) būdu rašoma patentuose US7074634B2 [0167], US20070180916A1, CN107151864B.

Patento paraiška WO2019032938A1 aprašo optiskai skaidraus talpinio mikromontuojamo ultragarsinio keitiklio (CMUT) gamybos technologiją, bei paragrafe [0092] nurodyta, kad jis gali būti sukonfigūruotas kaip gravimetrinis jutiklis su selektyviu funkcinio sluoksniu ant vibruojančios membranos, kur membranos virpesių dažnis pasislenka žemyn, kai dėl masės apkrovimo tikslinės molekulės jungiasi (arba adsorbuojasi) ant funkcinio sluoksniu. Toks jutiklis gali būti suprojektuotas veikti dujinėje terpėje arba skystoje terpėje ir funkcionuoti kaip dujų jutiklis arba biosensorius. Tačiau realūs eksperimentai rodo, pavyzdžiui, šaltinis Microchimica Acta. October 2014, Volume 181, Issue 13–14, pp 1749–175, DOI:10.1109/ULTSYM.2014.0646, kad tam tikromis sąlygomis dėl specifinės sąveikos tarp dujų molekulių ir funkcinės dangos pasikeičia funkcinės dangos elastingumo modulis arba sumažėja slopinimo koeficientas, ir dėl to rezonansinis dažnis gali ne tik mažėti, bet ir didėti. Taip pat, šioje patento paraiškoje

WO2019032938A1 neatskleistas CMUT taikymas tiksliai ir selektyviai matuoti tam tikrų dujų koncentracijas.

Šiuo metu rinkoje paplitę dujų jutikliai, pavyzdžiui, elektrocheminiai jutikliai, turi trūkumų ir dažnai reaguoja į įvairius dujų mišinius, be galimybės atskirti skirtingas dujas pagal gaunamą signalą, kas apriboja gaunamos informacijos pranašumą. Specifiškumas leidžia selektyviai aptikti skirtingas dujas jų mišinyje.

JAV patentas US8689606B2 (WO2010109363A2 / CN102362178B) aprašo dujų jutiklio mikroschemą turinčią celes ultragarsui skleisti ir priimti, sukonfigūruotą pakankamai dideliu dažnių diapazonu ir matuojančią bent vieno iš dujų komponentų koncentraciją pagal mažiausiai du atsakus diapazone. Dažnių diapazoną galima pasiekti keičiant celių membranų dydį, keičiant įstrižinę įtampą ir (arba) keičiant oro slėgį cMUT ar MEMS mikrofonų rinkiniui. Jutiklio mikroschema gali būti naudojama aptikti CO₂ dujas. Mikroschema realizuota kaip savarankiškas įrenginys, nereikalaujantis atskirų jutiklių. Šiame išradime yra naudojamas ultragarso sklaidimo trukmės matavimas, kuris turi žemesnį tikslumo potencialą, nei selektyvinis gravimetrinis. Taip pat, šiame išradime nenaudojamos funkcinės medžiagos su jų savybėmis, todėl kryžmiškai selektyvus dujų aptikimas negalimas.

Patento paraiška WO2011026836A1 (DE102009040052A1) aprašo anglies dvideginio jutiklį, turintį dujoms jautrų sluoksnį, pagamintą iš linijinių polimerų grandinių, turinčių šonines grandines, turinčias pirminę aminogrupę. Aminogrupė reaguoja su CO₂ ir sudaro karbamatą, ir šios reakcijos metu kinta medžiagos fizikinės savybės. Minėtą pokytį galima išmatuoti lauko efekto tranzistoriumi (FET), Kelvino zonu, arba išmatuojant talpos ar masės pokyčius. Medžiagų pavyzdžiai yra siloksanai, tokie kaip poli-aminopropilmetilildietoksilas, anglies nitridas ir cisteaminas. Jautri medžiaga gali būti maišoma su hidrofobine medžiaga arba polimerizuota su hidrofobiniais monomerais.

JAV patentas US9366651B2 aprašo jutiklių masyvo paviršiaus modifikacijas, suteikia jutikliams skirtingas molekulių adsorbcijos ar surišimo funkcijas. Pirmasis jutiklis masyve apima pirmąjį rezonuojantį elementą, turintį pirmąjį paviršių, turintį receptorinę medžiagą, padengtą virš pirmosios pagrindinės medžiagos. Antras jutiklis apima antrą rezonuojantį elementą, turintį antrą paviršių, apimantį receptorinę medžiagą, padengtą antrąja pagrindine medžiaga, kuri skiriasi nuo

pirmosios pagrindo medžiagos. Pirmoji pagrindinė medžiaga, antroji pagrindinė medžiaga ir receptoriaus medžiaga yra parinkti taip, kad pirmasis rezonuojantis elementas, turintis receptoriaus ir pirmosios pagrindinės medžiagos derinį, turėtų skirtingą sugebėjimą adsorbuoti ar surišti vienos ar daugiau masių. Antrasis rezonuojantis elementas, turintis receptoriaus medžiagos derinį su antrąja pagrindine medžiaga, yra analitinis. Receptoriaus medžiagos yra 3-aminopropiltrimetoksisiloksanas (AMO) ir propiltrimetoksisiloksanas (PTMS).

JAV patentas US7871569B2 aprašo biomolekulių aptikimo mėginyje sistemas ir metodus, naudojant biojutiklius su rezonatoriais, kurių paviršiai turi funkcionalumą reaguoti su tikslinėmis biomolekulėmis. Įgyvendinimo variante įtaisą sudaro pjezoelektrinis rezonatorius, kurio funkcionalizuotas paviršius sukonfigūruotas reaguoti su tikslinėmis molekulėmis, taip keičiant rezonatoriaus masę ir krūvį, kuris atitinkamai keičia rezonatoriaus dažnio atsaką. Rezonatoriaus dažnio atsakas, paveiktas bandiniu, yra lyginamas su etaloniniais parametrais, tokiais kaip dažnio atsakas prieš poveikį bandiniui, išsaugotas pradinis dažnio atsakas arba kontrolinio rezonatoriaus dažnio atsakas.

Šiam išradimui artimiausi technikos lygio šaltiniai yra patentai US9366651B2 ir US7871569B2. Tačiau jie neaprašo, kaip selektyviai ir tiksliai matuoti tam tikrų dujų, pavyzdžiui, anglies dvideginio ir sieros dvideginio, koncentracijas dujų mišinyje. Taip pat šiuose prototipų patentuose naudojami kito tipo rezonatoriai (pavyzdžiui, "quarz crystal microbalance" (QCM, kvarcinės mikrosvarstyklės) arba kiti pjezoelektrinėmis kristalų savybėmis paremti rezonatoriai), kurių jautrio potencialas yra mažesnis už CMUT struktūros. Todėl šiame išradime keliama problema rasti tokius funkcinius polimerus ir matavimo būdus, leidžiančius tiksliai matuoti tam tikrų dujų koncentracijas CMUT jutikliais su vienu CMUT keitikliu (arba lygiagrečiai sujungtais to paties tipo keitikliais).

IŠRADIMO ESMĖ

Išradimas išsprendžia selektyvaus dujų aptikimo dujų mišinyje vienu CMUT keitikliu problemą. Sukurta sistema leidžia gravimetriniu būdu matuoti dujų mišinyje esančių skirtingų dujų kiekius ir jas analizuoti. Išradimo įgyvendinimo viename iš variantų dujos yra anglies dvideginis ir sieros dvideginis. Taip pat,

išradimas padidina gaunamos informacijos kiekį apie sąveikas, vykstančias tarp dujų molekulių ir funkcinų medžiagų. Tai pagerina matavimo kanalo patikimumą ir sumažina neapibrėžtumus, praturtina jutiklio signalo informaciją, nustatoma vykstanti specifinė sąveika su jutiklio celėmis. Išradime selektyviam dujų aptikimui naudojami iminių grupės polimerai.

Išradimo eksperimento įgyvendinimo variantas apima suderintą sistemą, skirtą aptikti ir matuoti anglies dvideginio ir sieros dvideginio dujų koncentraciją dujų mišinyje, susidedančią iš:

- CMUT jutiklių matricos su modifikuotu paviršiumi polimeru metiliuotu polyethyleniminu (mPEI), kur paviršius padengtas polimeru centrifugavimo (spincoating) būdu;
- matavimo elektronikos grandyno, kurį sudaro maitinimo šaltinio elektronika, ir osciliatoriaus, kurio dažnį užduoda CMUT struktūra, elektronika;
- matavimo duomenų skaitmenizavimo ir skaitmeninio apdorojimo programinė įranga.

Įgyvendinimo variante sistemą sudaro CMUT jutiklių masyvas, modifikuotas plonu polimero sluoksniu ir prijungtas prie priešįtampį sukuriančios elektrinės grandinės optimaliam darbo taškui gauti. CMUT dažninė ir elektromechaninio impedanso amplitudės charakteristikos stebimos naudojant osciliatoriaus grandinę, kuri maitinama su atskiru maitinimo šaltiniu, prijungtu prie kintamos įtampos šaltinio. Sustiprintas signalas ir jo parametrai, įskaitant rezonansinį dažnį ir osciliatoriaus išėjimo signalo amplitudę, yra oscilografu skaitmenizuojami ir perduodami į kompiuterį nuoseklaus formato skaitmenine sąsaja skaitmeniniam apdorojimui, saugojimui ir atvaizdavimui.

Įgyvendinimo variantas naudojamas anglies dvideginio ir sieros dvideginio dujų mišinio selektyviam matavimui su CMUT jutikliais, šių jutiklių panaudojimui dujų mišinių analizei, ir tiksliems anglies dvideginio ir sieros dvideginio dujų mišinio koncentracijų nustatymams.

TRUMPAS BRĖŽINIŲ PAVEIKSLŲ APRAŠYMAS

Pridedamos schemos ir brėžiniai yra išradimo aprašymo sudedamoji dalis ir pateikti kaip nuoroda į galimą išradimo įgyvendinimą, bet neturi riboti išradimo

apimties. Brėžiniai ir schemos nebūtinai atitinka išradimo detalių mastelį. Detalės, kurios nėra būtinos aiškinant išradimo veikimą ir neturi ryšio, nėra pateikiamos.

- Pav. 1** pavaizduota CMUT jutiklio vienos celės sudedamųjų dalių schema; Paveiksle skaičiais pažymėti tokie elementai: 101 – CMUT celės struktūra; 102 – izoliacinis sluoksnis; 103 – viršutinio elektrodo kontaktinė aikštelė; 104 – viršutinis elektrodas; 105 – paviršiaus funkcinio polimero sluoksnis; 106 – vakuumo tarpelis; 107 – membrana; 108 – apatinio elektrodo kontaktinė aikštelė; 109 – apatinis elektrodas;
- Pav. 2** pavaizduota 200 – matavimo sistemos struktūrinė schema; Paveiksle skaičiais pažymėti tokie elementai: 201 – priešįtampio generatorius; 202 – CMUT jutiklis; 203 – paviršiaus modifikavimas; 204 – osciliatoriaus grandinė; 205 – osciliatoriaus grandinės maitinimo šaltinis; 206 – oscilografas; 207 – kompiuteris;
- Pav. 3** pavaizduota matavimo sistemos struktūrinė schema; Paveiksle skaičiais pažymėti tokie elementai: 301 – CMUT jutiklis; 302 – PCB; 303 – paviršiaus funkcinis polimeras; 304 – viršutinis elektrodas (auksas); 305 – CMUT celė; 306 – CMUT celių masyvas; 307 – epoksidinis sluoksnis; 308 – kontaktinė aikštelė; 309 – apatinio elektrodo kontaktinė aikštelė; 310 – aukso siūlas; 311 – PCB takelis apatiniam elektrodui; 312 – apatinio elektrodo/žemės kontaktas; 313 – PCB takelis viršutiniam elektrodui; 314 – viršutinio elektrodo kontaktas;
- Pav. 4** pavaizduotas 400 – rezonanso dažnio poslinkis ir osciliatoriaus išėjimo signalo amplitudė kaip laiko funkcija: prieš reakciją, CO₂ ir SO₂ reakcijos metu ir po reakcijos. Paveiksle skaičiais pažymėti tokie elementai: 401 – pradinis dažnis; 402 – dažnio pokytis reakcijos su CO₂ metu; 403 – dažnio pokytis reakcijos su CO₂ ir SO₂ metu; 404 – dažnio pokytis po reakcijos su CO₂ ir SO₂; 405 – pradinė amplitudė; 406 – CO₂ reakcijos pradžia; 407 – amplitudė reakcijos su CO₂ ir SO₂ metu; 408 – CO₂ ir SO₂ reakcijos pradžia; 409 – CO₂ ir SO₂ reakcijos pabaiga;
- Pav. 5** pavaizduoja charakteristikas, kaip kinta CMUT membranos (107), padengtos mPEI polimero sluoksniu, rezonansinis dažnis Frez, priklausomai nuo tiriamame dujų mišinyje esančių tikslinių dujų: 501 –

anglies dvideginio CO_2 koncentracijos, SO_2 - sieros dvideginio SO_2 koncentracijos, esant aplinkos temperatūrai 23°C .

DETALUS IŠRADIMO APRAŠYMAS

Šiame išradime yra atskleidžiamas CMUT jutiklis su modifikuotu paviršiumi, skirtas selektyviai aptikti mišinyje esančių dviejų dujų, pavyzdžiui, anglies dvideginio ir sieros dvideginio, dujų koncentracijas naudojant papildomus elektronikos komponentus ir matavimo kanalus.

CMUT jutiklio membranų paviršius modifikuojamas iminių grupės polimerais, kurie iš esmės gali būti tinkami ir kitoms, negu anglies dvideginis ir sieros dvideginis, dujoms selektyviai aptikti dujų mišinyje.

Jutiklio konstrukcija. CMUT jutiklis (301) yra sudarytas iš bent vieno elemento (306), apimančio bent vieną celę (101, 305), kurios skersmuo yra $42\mu\text{m}$, celių skaičius viename elemente (306) yra 1600. Kiekviena celė apima membraną (106), kuri izoliuojančiais laikikliais (102) yra atskirta nuo celės struktūrinio pagrindo (109), sudarant vakuumo tarpelį (106). Membranos viršutinis sluoksnis (104) gaminamas iš didelį elektrinį laidumą ir gerą adheziją su funkcinę medžiagą turinčios medžiagos, pavyzdžiui, aukso, ant kurios technologiškai galima suformuoti aktyvų funkcinį medžiagos sluoksnį (105, 305), skirtą keitiklio selektyvumui dujų mišinyje padidinti. Galima naudoti ir kitus medžiagų sluoksnius, reikiamu būdu suderinančius membranos ir funkcinio sluoksnio elektrines, mechanines, morfologines bei kitas savybes. Membranos forma gali būti disko formos, keturkampė ar daugiakampė ar kitokios formos. Bent vienas membranos sluoksnis yra laidus elektros srovei ir yra naudojamas kaip viršutinis elektrodas (104, 105, 304). Tarp membranos (107) ir pagrindo suformuojamas izoliacinis sluoksnis (102), elektrodų atskyrimas (108) ir vakuumo tarpelis (106) reikalingi membranos vibravimui. Jutiklių celės (101, 305) suformuotos ant legiruotos silicio plokštelės (109), kuri naudojama kaip apatinis elektrodas (308). Prie viršutinio elektrodo (104, 304) ir apatinio elektrodo (109, 309) yra prijungiama įtampa. Membrana (107) dėl Kulono sąveikos įlinksta į pagrindo pusę, o membranos vibravimas sužadinamas membranos įlinkį keičiant kintančiu elektriniu lauku. Įtampa viršutiniams ir apatiniams elektrodams paduodama per specialias jungtis

(312, 314) sukonstruotas ant spausdinto montažo plokštės (302) kurios takeliai (311, 313) sujungti su elektrodais aukso siūlais (310) prie CMUT jutiklio kontaktinių aikštelių (309, 304) padengtų epoksidine danga (307).

CMUT jutiklio celės (101, 305) sujungiamos lygiagrečiai, suformuojant
5 jutiklio elementų masyvą (306). Membranų masyvas (306) padengiamas auksu (304), sujungiančiu visas jutiklio celes (305) lygiagrečiai.

CMUT masyvą apkrovus papildoma mase, pasikeičia dinaminiai jutiklio parametrai: rezonansinis dažnis ir elektromechaninis impedansas. Tam, kad CMUT jutiklis veiktų kaip cheminis jutiklis, jo celių paviršius yra modifikuojamas
10 aktyvios medžiagos (105, 303) iminų grupės polimero, pavyzdžiui, metiliuoto polyethylenimino (mPEI) (303), kuris sąveikauja su tiriamų tikslinių dujų molekulėmis. Paviršiaus modifikavimas (203) atliekamas padengiant iminų grupės polimero (pavyzdžiui, mPEI) (303) sluoksnį ant jutiklio membranų (104, 106, 305) centrifugavimo metodu. Dujų molekulėms sąveikaujant su polimero sluoksniu,
15 keičiasi jutiklio (301) dinaminės charakteristikos rezonansinis dažnis ir elektromechaninis impedansas, kuris nulemia oscilatoriaus išėjimo signalo amplitudę. Šie besikeičiantys parametrai yra registruojami kompiuteryje (207) prie kurio prijungtas oscilografas (206), realiu laiku gaunantis CMUT membranos rezonansinio dažnio ir amplitudės signalą iš oscilatoriaus grandinės (204)
20 maitinamos atskiru maitinimo šaltiniu (205). Šioje grandinėje jutiklis (301) veikia kaip elektromechaninis rezonatorius. Darbo taško optimizavimas atliekamas priešįtampį generuojančia elektronika (201).

Kompiuteryje realiu laiku yra saugomi duomenys apie CMUT jutiklio (301) rezonansinio dažnio pokyčius ir oscilatoriaus signalo išėjimo amplitudę jutiklio
25 paviršiaus modifikavimo sluoksniui (303, 105) reaguojant su anglies dvideginio ir sieros dvideginio dujomis keičiantis šio dujų mišinio koncentracijoms.

Eksperimentinė sistema. Suderinta sistema (200) susidedanti iš CMUT keitiklių masyvo (202) su modifikuotu paviršiumi polimeru (šiam eksperimente: metiliuotu polyethyleniminu arba mPEI), padengtu ant CMUT jutiklio
30 centrifugavimo būdu, ir matavimo elektronikos grandynu, kurį sudaro maitinimo šaltinio elektronika, signalo stiprinimo elektronika, oscilografo panaudojimas

duomenų saugojimui kartu su MatLab sąsaja, galintis aptikti anglies dvideginio ir sieros dvideginio dujų koncentraciją šių dujų mišinyje. Šią sistemą sudaro:

- CMUT jutiklių masyvas (202) modifikuotas plonu polimero sluoksniu (203) pajungtas prie priešįtampį sukuriančios elektrinės grandies (201) skirtos optimaliam darbo taškui gauti;
- CMUT dažninė ir signalo amplitudės charakteristikos stebimos naudojant „Colpitts“ arba kito tinkamo tipo oscilatoriaus grandinę (204), kuri yra maitinama su atskiru maitinimo šaltiniu (205) prijungtu prie kintamos įtampos šaltinio.
- Sustiprintas signalas ir signalo parametrai įskaitant rezonansinį dažnį ir amplitudę yra oscilografu (206) perduodami į kompiuterį (207) nuosekliai USB jungtimi ir išsaugomas su MatLab programiniu paketu naudojant suderintą kodą, kuris komunikuoja su oscilografu (206) ir išsaugo gautus duomenis kompiuteryje (207).
- Kompiuteryje (207) MatLab programiniame pakete atliekamas surinktų signalo duomenų apdorojimas, analizė ir pagal signalo dinamiką nustatomos tikslinių dujų (šio eksperimento atveju - anglies dvideginio CO₂ ir sieros dvideginio SO₂) koncentracijos tiriamame mišinyje.

Matavimo duomenų apdorojimas ir rezultatai. Eksperimento rezultatai yra siejami su kryžmiškai-selektyviu dujų aptikimu ir matavimu realiame laike, pagal paveikslą Pav. 4, (400). Buvo atlikti eksperimentai su sausais azoto N₂, anglies dvideginio CO₂ ir sieros dvideginio SO₂ dujų mišiniais, siekiant nustatyti polimeru mPEI funkcionuoto CMUT jutiklio membranų rezonanso dažnio pokyčius ir oscilatoriaus išėjimo signalo amplitudės pokyčius. Pirmiausia, bandymo kamera buvo išvėdinta pastovaus greičio sauso azoto N₂ srautu, kad CMUT jutikliai pasiektų pusiausvyros būseną. Pradinis rezonanso dažnis (401) ir signalo amplitudė (405) buvo išmatuoti realiuoju laiku ir eksperimento metu nuolat registruojami. Kai į kamerą buvo įleista CO₂ dujų, dėl silpnos mPEI ir CO₂ molekulių sąveikos, buvo stebimas rezonanso dažnio poslinkis $\Delta f_2 - \Delta f_1$ (402), be akivaizdžių aptinkamų varžos spektrų pokyčių (406). Kai į mišinį buvo įleista SO₂ dujų, dėl stiprios cheminės mPEI ir SO₂ molekulių sąveikos, rezonanso dažnio ir signalo amplitudės pokyčiai buvo pastebėti tuo momentu (408), kai buvo įvestos

SO₂ dujos ir jos reagavo su mPEI sluoksniu, kaip parodyta paveiksle 4. Šis reiškinys susijęs su silpna CO₂ ir mPEI sąveika, nekeičiančia fizikinės polimero struktūros, tačiau funkcinio polimero (mPEI) stipri cheminė sąveika su SO₂ molekulėmis keičia polimero plėvelės savybes, ir tą diagramoje parodo išlikęs rezonansinio dažnio pokytis (404), bandymo kameroje nebelikus SO₂ dujų (409). Šie pokyčiai padidina virpesių slopinimo koeficientą ir membranos masę, o tai savo ruožtu lemia rezonanso dažnio poslinkį ir osciliatoriaus išėjimo signalo amplitudės sumažėjimą (404), kurį galima pamatyti 4 paveiksle.

Šiame išradime yra svarbu tai, kad paveiksle 4 pavaizduoti rezultatai rodo, jog įvertinus tiek rezonanso dažnio, tiek elektromechaninio impedanso pokyčius, kurie tiesiogiai nulemia osciliatoriaus išėjimo signalo amplitudę, galima aptikti dviejų „rūgščių“ dujų, SO₂ ir CO₂, mišinį, kiekvieno iš jų poveikį atskirti ir atmesti.

Taip pat, šiame išradime atlikti eksperimentai su gravimetrinio jutiklio funkcinėmis dangomis ir skirtingomis dujomis rodo, kad membranos (107) rezonansinis dažnis gali keistis ne tik mažėjimo, bet ir didėjimo kryptimi. Dėl specifinės sąveikos tarp dujų molekulių ir funkcinės dangos ne tik membranos masė m_m padidėja papildoma mase m_a , tačiau ir gali pasikeisti ir membranos su funkcinėmis dangomis elastingumo modulis k_m papildomu dydžiu k_e arba sumažėti slopinimo koeficientas, todėl membranos rezonansinis dažnis F_{rez} gali ir padidėti, pagal formulę:

$$F_{rez} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_m + k_e}{m_m + m_a}}$$

Tai pastebima matuojant ne vien membranos rezonansinį dažnį (F_{rez}), bet ir rezonanso kokybę (Q) ar osciliatoriaus išėjimo signalo amplitudę, kurią sąlygoja membranos masė m_m bei slopinimo koeficientas b_{apl} , savo dydžiu priklausantis nuo matavimo aplinkos faktorių, tokių kaip temperatūra, slėgis ir drėgmė.

$$Q = 2\pi f_0 \frac{m_m}{b_{apl}}$$

Naudojant CMUT funkcinės dangos ir tiriant skirtingas dujas, galimi šių dviejų parametrų F_{rez} ir Q dinaminių pokyčių deriniai. Dinaminių pokyčių diferencijavimas galimas pagal bet kurio parametro teigiamą pokytį ($+\Delta F_{rez}$, $+\Delta Q$),

neigiamą pokytį ($-\Delta F_{\text{rez}}$, $-\Delta Q$) arba pokyčio nebuvimą ($\Delta F_{\text{rez}}=0$, $\Delta Q=0$) – taip gaunamos 8 nenulinių pokyčių kombinacijos, leidžiančios identifikuoti skirtingus dujinius reagentus arba/ir jų būsenas. Tokiu būdu, galima kryžmiškai selektyviai atskirti dėl skirtingų dujų sąveikos įvykusius šių parametų pokyčius ir juos atmesti.

- 5 Registruojant CMUT jutiklio signalo skirtumus įvairiose dujų koncentracijose ir aplinkos sąlygomis, taip pat galima sudaryti tikslinių dujų ir funkcinės dangos sąveikos etalonines charakteristikas, pagal kurias vėliau galima aptikti ir matuoti tikslinių dujų koncentraciją nežinomos sudėties dujų mišinyje. Tokios charakteristikos pavyzdys pavaizduotas Pav. 5 paveiksle, ir jis parodo, kaip
- 10 kinta CMUT membranos (107), padengtos mPEI polimero sluoksniu, rezonansinis dažnis F_{rez} , priklausomai nuo tiriamame dujų mišinyje esančių anglies dvideginio CO_2 koncentracijos (501) ir sieros dvideginio SO_2 koncentracijos (502), esant aplinkos temperatūrai 23°C . Šios charakteristikos (501) ir (502) rodo, kad CO_2 ir SO_2 sąveikos su funkcinė danga skiriasi viena nuo kitos, ir pagal šiuos saveikų
- 15 skirtumus, CMUT signalo dinaminių pokyčių apdorojimo bei palyginimo su etaloninėmis charakteristikomis būdu, galima įvertinti tikslinių dujų koncentraciją tiriamame mišinyje.

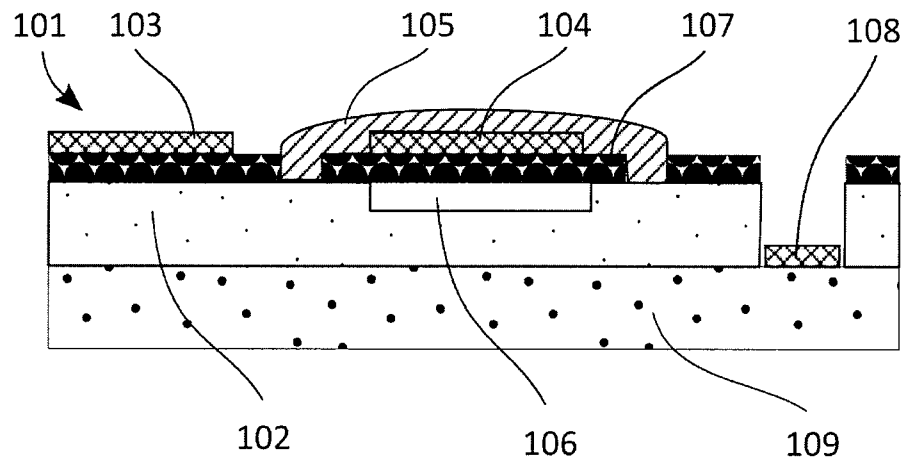
- Aprašytas įgyvendinimo variantas ir eksperimentas su SO_2 ir CO_2 dujomis yra šio išradimo sudedamoji dalis, bet jis neturi riboti išradimo apimtį. Išradimo
- 20 aspektai, tokie kaip iminių grupės polimerų panaudojimas membranos funkciname sluoksnyje, kryžminis CMUT jutiklio selektyvumas skirtingoms tikslinėms dujoms, bei jų aptikimas ir koncentracijos nustatymas CMUT jutiklio signalo dinaminių parametų analizės būdu – gali būti naudojamas ir kitų tikslinių dujų aptikimo ir koncentracijos matavimo atvejais. Taip pat, aprašyti CMUT jutiklio signalo
- 25 skaitmeninio apdorojimo metodai yra šio išradimo sudedamoji dalis, bet neturi riboti išradimo apimtį: išradime gali būti panaudota ir daugiau kitų įvairių skaitmeninio signalų apdorojimo metodų ir algoritmų, kurie leidžia padidinti vieno CMUT jutiklio su funkcinė danga kryžminį selektyvumą skirtingoms tikslinėms dujoms ir jų koncentracijoms mišinyje.

APIBRĖŽTIS

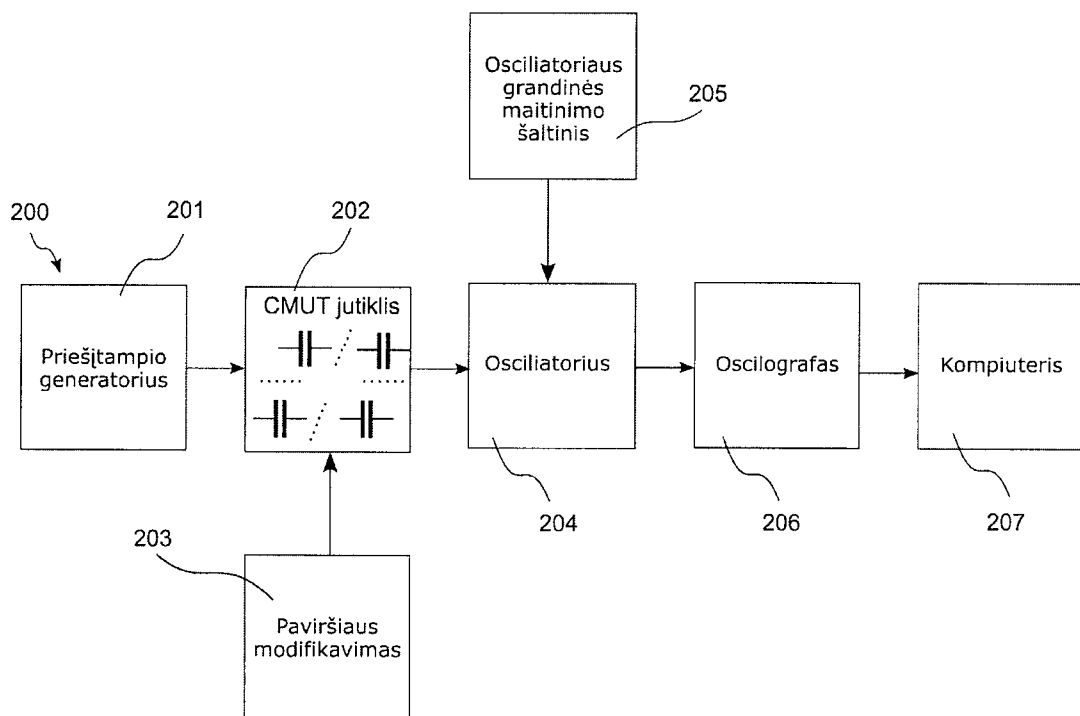
1. Gravimetrinis dujų jutiklis apimantis
 - bent vieną talpinį mikromontuojamą ultragarsinį keitiklį (CMUT) (101) su membrana (107), apatiniu pagrindo elektrodu (109) ir viršutiniu membranės elektrodu (104),
 - CMUT keitiklio membraną (107) dengiantį funkcinio polimero sluoksnį (105),
 - elektrinę CMUT keitiklio valdymo schemą, oscilografą ir kompiuterį matavimo duomenims saugoti ir apdoroti (200),
- 10 besiskiriantis tuo, kad CMUT keitiklio membraną (107) dengiantis funkcinio polimero sluoksnis (105) yra iminų grupės polimeras, skirtas tiksliai matuoti dujų koncentracijas su vienu CMUT keitikliu (101) ar keliais lygiagrečiai sujungtais to paties tipo CMUT keitikliais (101).
2. Dujų jutiklis pagal 1 punktą besiskiriantis tuo, kad CMUT keitiklis (101) turi matricos (301) sudarytos iš daugiau kaip vieno CMUT elemento topologiją, kurioje CMUT elementų (101) elektrodai yra sujungti lygiagrečiai.
3. Dujų jutiklis pagal 1 punktą besiskiriantis, tuo kad CMUT jutiklio elementų membranų (107) yra padengtos funkcinio polimeru (105) centrifugavimo būdu.
- 20 4. Dujų jutiklis pagal 1 punktą besiskiriantis tuo, kad jame naudojamas kryžminis funkcinio polimero (105) selektyvumas bent dviem skirtingoms tikslinėms dujoms tiriamame dujų mišinyje.
5. Dujų jutiklis pagal 4 punktą besiskiriantis tuo, kad tiriamame dujų mišinyje tikslinės dujos aptinkamos ir jų koncentracija nustatoma CMUT signalo dinaminio parametro membranų (107) rezonanso dažnio F_{rez} ir rezonanso kokybės Q analizės būdu (400).
- 25 6. Dujų jutiklis pagal 1 punktą besiskiriantis, kad funkcinis polimeras (105) yra iminų grupės polimeras metiliuotas polyethyleniminas (mPEI).

7. Dujų jutiklis pagal 6 punktą b e s i s k i r i a n t i s , tuo kad yra naudojamas anglies dvideginio koncentracijai dujų mišinyje matuoti (402).
8. Dujų jutiklis pagal 6 punktą b e s i s k i r i a n t i s , tuo kad yra naudojamas sieros dvideginio koncentracijai dujų mišinyje matuoti (404).
- 5 9. Dujų jutiklis pagal 6 punktą b e s i s k i r i a n t i s , tuo kad yra naudojamas aptikti sieros dvideginį ir anglies dvideginį ir matuoti jų koncentraciją dujų mišinyje (403).

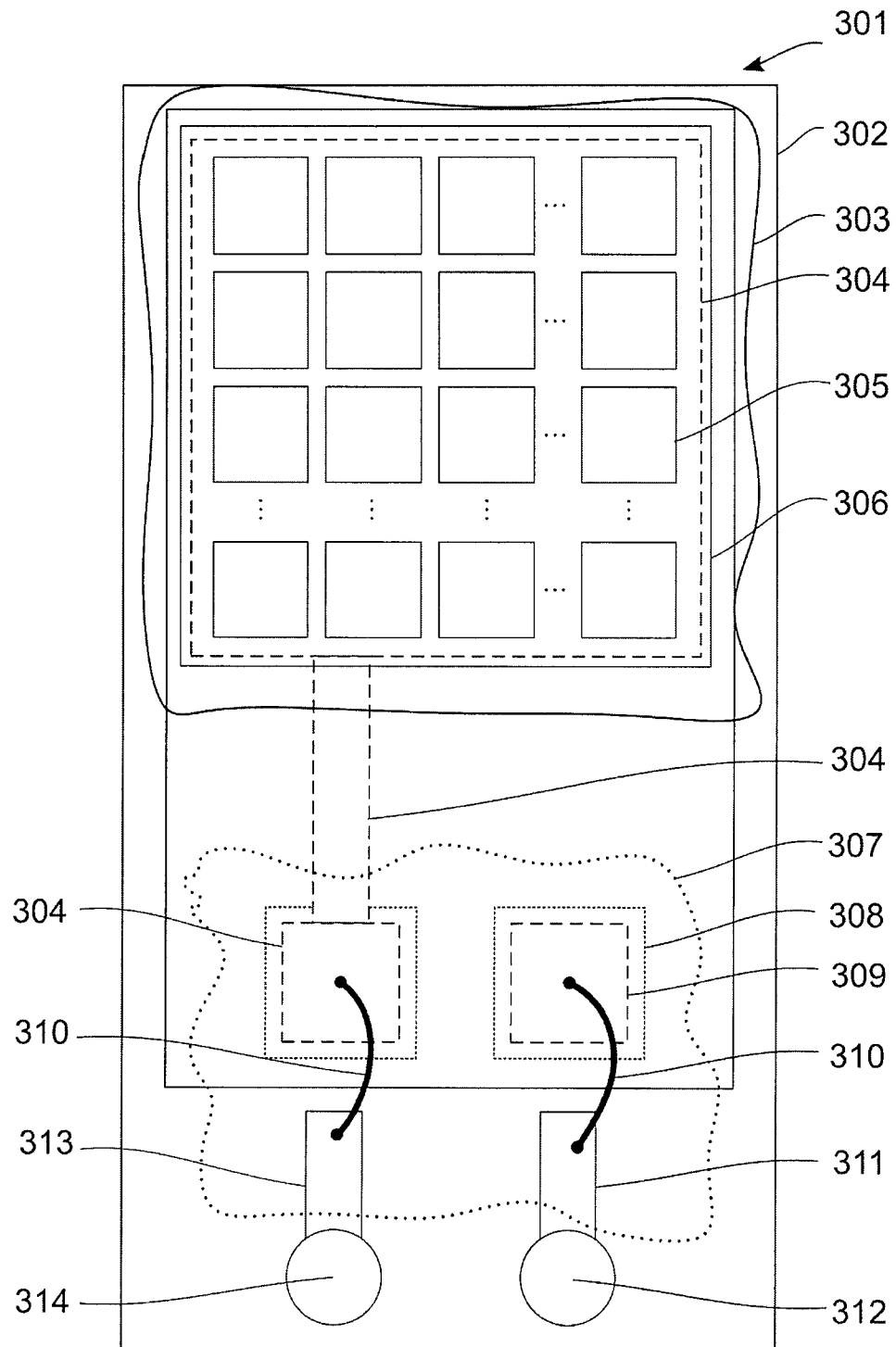
BRĖŽINIAI



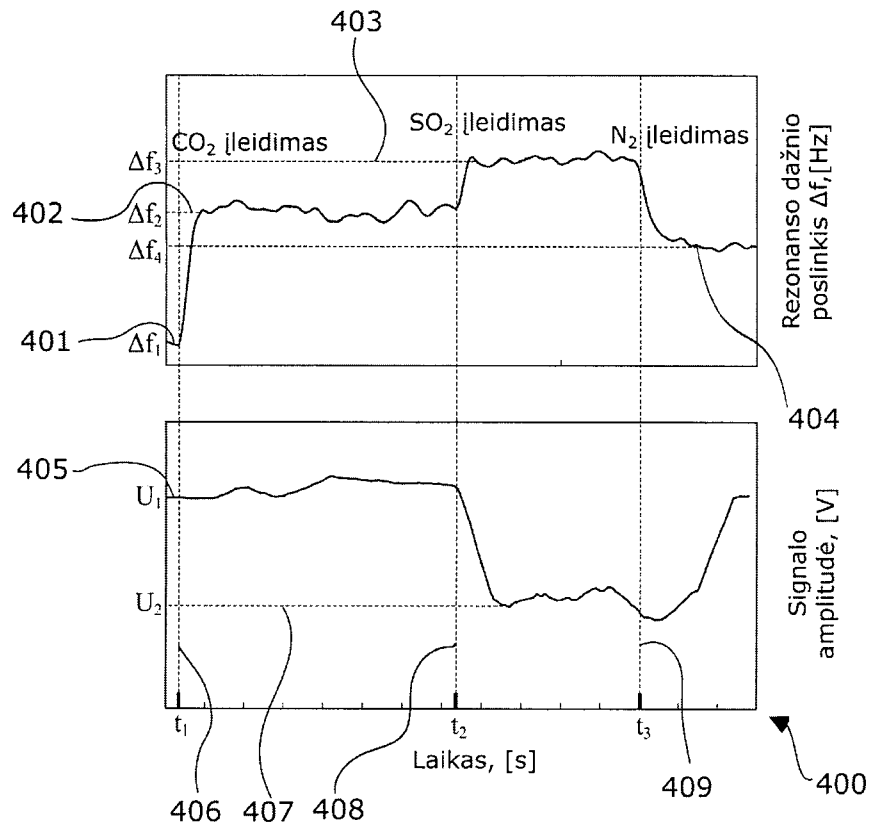
Pav. 1



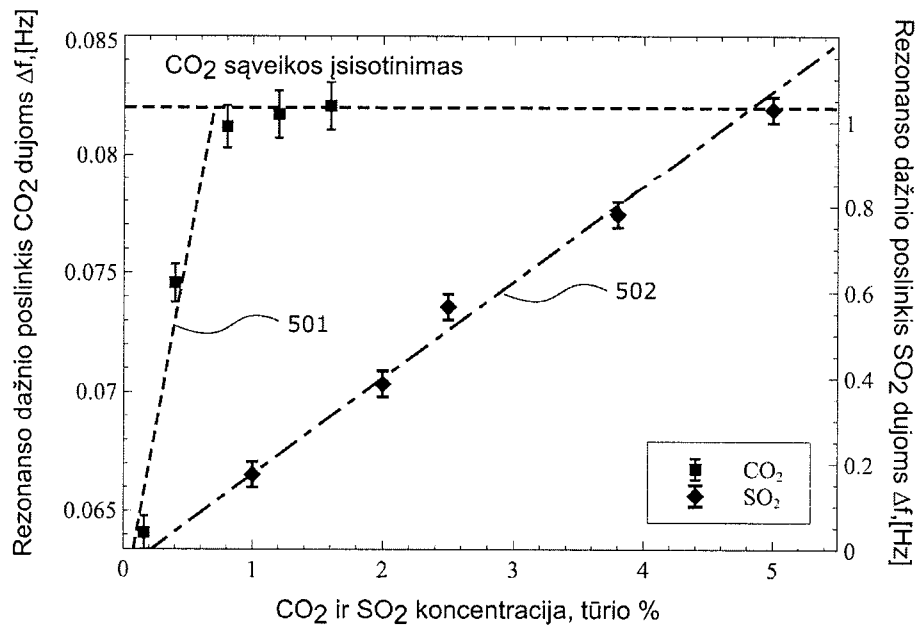
Pav. 2



Pav. 3



Pav. 4



Pav. 5