

Tartu Ülikool
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond
Füüsika Instituut

Bakalaureusetöö

$\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ kasutamine optilise sensorina
polümeersete toidupakendite gaasikeskkonna
kvaliteedi kontrolliks

Füüsika, keemia ja materjaliteaduse õppekava

Füüsika eriala

Autor: Liisi Metsoja
Juhendaja: PhD Sven Lange

August 2023, Tartu

TiO₂:Sm³⁺ kasutamine optilise sensorina polümeersete toidupakendite gaasikeskkonna kvaliteedi kontrolliks

Käesolev töö käsitleb tehnoloogiliselt olulise probleemi – termopolümeeridest hermeetiliste plastpakendite jaoks mitteinvasiivse, pakendi sisemuses oleva gaasikeskkonna koostise detekteerimise tehnoloogia võimaliku lahendusena Sm³⁺ ioonidega dopeeritud titaanoksiidi luminesentskiirguse varieeruvust sõltuvalt gaasikeskkonna hapniku sisaldusest. Töö sisuks on vajaliku morfoloogiaga oksiidmaterjali valmistamine, viimine katsepolümeeri (LDPE) ning sellele järgnev luminesentskiirguse analüüs erinevates tehislikult loodud gaasikeskkondades, kus varieeriti hapniku osakaalu. Töö tulemusena on leitud, et unikaalsete mikrosfääride kujul on titaanoksiid kvalitatiivselt kasutatav hapniku osarõhu muutuste detekteerimiseks juba üsna madalatel osarõhkudel (vähemalt alates 1%). Lisaks on tõestatud, et mitteinvasiivne detektsioon töötab, ning seda on põhimõtteliselt võimalik läbi viia distantsilt.

Use of TiO₂:Sm³⁺ as optical sensor for determining the quality of sealed gas environment quality in plastic packaging

The aim of the work is to address a technologically important problem of determining the quality of the artificial atmosphere inside hermetically sealed plastic food packaging. As a solution the use of Sm³⁺ doped titanium oxide (TiO₂) is proposed by monitoring its photoexcited luminescence intensity variations depending on the partial pressure of its surrounding oxygen. The practical part of the work involves synthesizing the oxide material with proper morphology, incorporating it into thermopolymer (LDPE) and assessing its photoexcited luminescence spectrum at different oxygen partial pressures in artificial conditions. As a result it has been shown that in unique microspherical form, TiO₂ can work as said sensor. It is qualitatively able to detect the presence of oxygen and its variations at least starting from partial pressure of 1%. The proposed technology has been shown to be able to make these measurements from distance and does not need contact with the material or package.

Sisukord

TiO ₂ :Sm ³⁺ kasutamine optilise sensorina polümeersete toidupakendite gaasikeskkonna kvaliteedi kontrolliks.....	2
Use of TiO ₂ :Sm ³⁺ as optical sensor for determining the quality of sealed gas environment quality in plastic packaging.....	2
Sisukord.....	3
Sissejuhatus.....	4
Ülevaade materjalidest.....	5
Titaandioksiid.....	5
Haruldased muldmetallid.....	6
TiO ₂ :Sm ³⁺	6
Oksiidsensorid.....	7
Elektriline gaasisensor.....	7
Luminestsentsi baasil sensor.....	7
Töö eesmärk.....	8
Praktiline osa.....	9
Süntees.....	9
Polüetüleeniga segamine.....	9
Analüüsi meetodika.....	9
Tulemused.....	11
Optilised vaatlused.....	11
Hapniku tundlikkus ja analüüs.....	12
Kokkuvõte.....	14
Lisad.....	15
Kasutatud kirjandus.....	18

Sissejuhatus

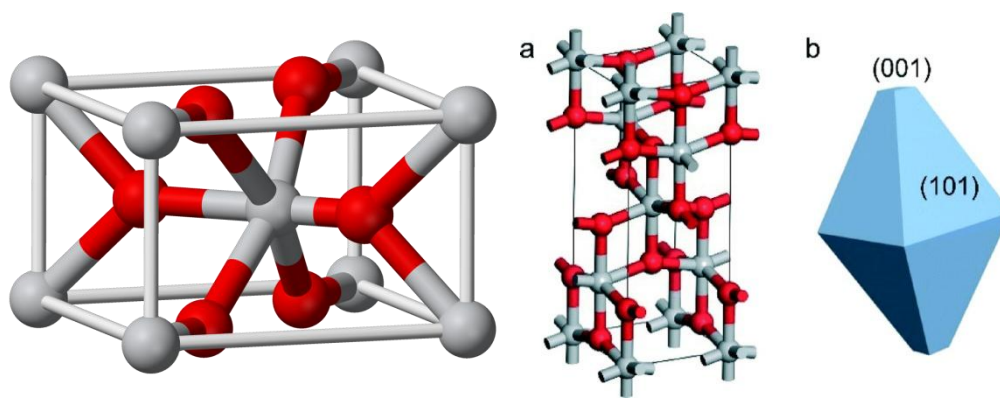
Toiduainetööstuses pakendatakse toiduained tihti suletud plastpakenditesse, milles toiduained on kas vaakumis või erinevates CO₂ ja lämmastiku segudes, kuna hapniku juurdepääs kiirendab toidu halvaks minemist. Tootmisprotsessi tulemusena ei pruugi aga pakendid olla alati soovitud kvaliteediga, mis lihtsustab hapniku imbumist läbi pakendi. Praegu on ainus võimalus kontrollida pakendi kvaliteeti seda katki tehes ning tootjad on huvitatud meetodi, millega saaks pakendi kvaliteeti kontrollida seda lõhkumata, leidmisest.

Käesoleva töö eesmärgiks on otsida lahendus, mis võimaldaks pakendi gaasikeskkonna kvaliteeti mitte-invasiivselt kontrollida. Näitame, et samaariumi 3+ ioonidega dopeeritud titaanoksiid (TiO₂:Sm³⁺), mis reageerib hapniku olemasolule luminescentskiirguse intensiivsuse muutusega, võiks potentsiaalselt sobida pakendi hapniku osarõhu muutuse suhteliseks hindamiseks.

Ülevaade materjalidest

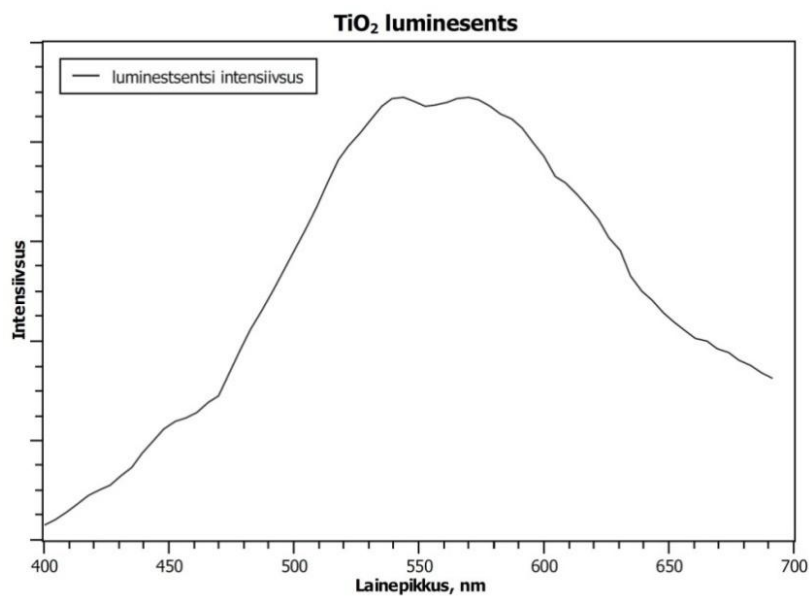
Titaandioksiid

Titaan kuulub perioodilisustabelis IVB rühma ning selle elektronkonfiguratsiooni iseloomustab valem $4s^23d^2$. Rühma tüüpiline oksüdatsiooniaste on 4 ning titaan on looduses laialt levinud. TiO_2 on tähtsaim u 15 oksiidist, mida titaan moodustab[1]. See on nõrgalt aluseline ja nõrgalt happeline[3]. TiO_2 on tuntud mitmes kristallivormis. Looduslikult leidub titaanoksiidi 3 kristallivormis – rutiil (*octrahedal*), anataas ja brukiiit[2]. Praktikas on ta kasutusel sageli pulbrilisel kujul valge värvipigmentina selle keemilise inertuse ja erandlikult kõrge murdumisnäitaja tõttu (põhikasutusalaad värvipigment, mõningate paberisortide pinnakate ning kummi ja plastikute täiteaine) [1].



Joonis 1: TiO_2 rutiili ühikrakk[6], anataasi kristalli struktuur ja tasakaalulise kristalli kuju.[4]

Titaandioksiidi on lihtne ergastada UV kiirgusega, mis põhjustab laia spektriga luminesentskiirgust.



Joonis 2: TiO_2 fotoluminesentssspekter ergastatuna 355 nm laserergastusega. [5]

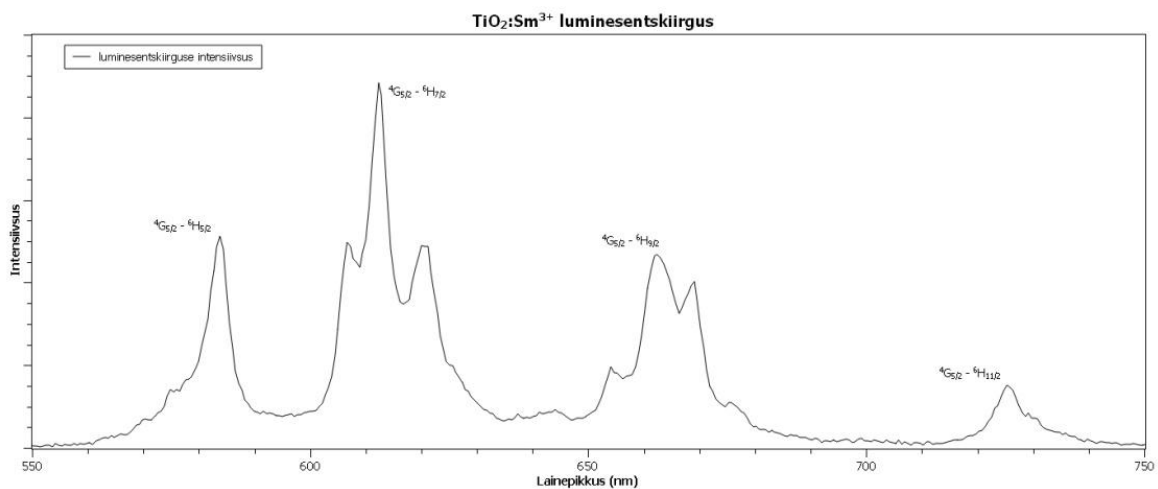
Haruldased muldmetallid

Skandiumi, ütriumi ja teisi lantanoidide kutsutakse haruldasteks muldmetallideks. Lantanoidide aatomites täitub üleminekul ühelt elemendilt teisele reeglina 4f-alanivoo. Lantanoidide aatomite elektronkonfiguratsiooni iseloomustab valem $4f^{0-14}5s^25p^65d^{0-1}6s^2$. Lantanoidide puhul viib aatomnumbri kasv aatomite ja ionide mõõtmete vähenemiseni. Lantanoidid on hõbevalged, suhteliselt pehmed metallid ning nende elektritakistus on võrdlemisi suur. Madaltemperatuuril omandavad mitmed neist ülijuhtivuse. Lantanoidid on keemiliselt aktiivsed metallid ning nende levinuim oksüdatsiooniaste ühendites on 3 [1].

Lantanoidid üldiselt esinevad looduses koos. Lantanoididel on väga lähedased keemilised omadused ning neid on raske üksteisest eraldada [1]. Tööstuslikus kasutuses üldiselt neid elemente ei eraldata või eraldatakse osaliselt. Üksteisest eraldatud elemente kasutatakse põhiliselt teaduslikel eesmärkidel [2]. Samuti kasutatakse Gd, Sm, Eu ja Dy tuumareaktorite kontrollvarrastes ning Sm ja Nd kasutatakse väga vanade kivide vanuste määramisel isotoopide suhte järgi ja püsomagnetite valmistamisel [1, 3]. Kuna lantanoidide f-orbitaalid on $5s^2$ ja $5p^6$ tasemete poolt varjatud väliste väljade eest, on fn elektronkonfiguratsioonide energiatasemed lõhenenud vähesel määral (u 100cm^{-1}) ning f-f elektronüleminekute spektrijooned on väga teravad. Sm^{3+} ja Eu^{3+} on erandlikult esimene ergastatud J tase põhiniivoole nii lähedal, et see saab olla arvestatavalt asustatud tavatemperatuuril [2].

$\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$

Haruldasi muldmetalle on raske optiliselt ergastada. Seetõttu viiakse muldmetalli, nt samaariumi, ioonid teiste optiliselt aktiivsete ainete koostisse. Laseriga ergastamisel lähevad kõrgemale energiatasemele TiO_2 aatomid, mis annavad energiat mittekiirgusliku ülemineku teel samaariumi ioonidele. Seejärel saavad samaariumi ioonid kiirata luminesentskiirgust. Joonisel 3 on esitatud $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ kiirgusspekter, mille ergastamiseks on kasutatud 355 nm laserit. Kasutatud laserkiirguse footonite energia on suurem kui TiO_2 keelutsooni laius (rutiilil $\sim 3\text{ eV}$) [8].



Joonis 3: Sm^{3+} iga dopeeritud TiO_2 kiirgusspekter ergastatuna 355 nm laserergastusega.

Samaariumi luminestsentskiirgusel on teravad maksimumid lainepikkuste 583,79nm, 612,24nm, 662,41nm ja 725,29nm juures, mis vastavad elektronüleminekutele ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ ja ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (vt joonis 3)[12]. Eksperimendid on näidanud Sm^{3+} dopeeritud TiO_2 luminestsentsi intensiivsuse sõltuvust ümbritseva keskkonna hapniku sisaldusest, mis omakorda viitab materjali sensoromadustele hapniku suhtes[7].

Oksiidsensorigid

Mürgiste ja süttimisohtlike gaaside tuvastamine on oluline nii energia säästmiseks kui ka keskkonnakaitse seisukohalt. Nende tuvastamiseks kasutatakse sensoreid ehk seadmeid, mis reageerivad mingile stiimulile ja annavad välja signaali. Sensorite otstarbekuse üle otsustatakse selliste tunnuste järgi nagu näiteks tundlikkus, stabiilsus, täpsus, kostekiirus, eluiga, maksumus, suurus, kaal, mõõtepiirkond, resolutsioon, selektiivsus ja töötingimused. Möödunud aastakümnetel on arendatud palju erinevaid gaasisensoreid, mis põhinevad mitmetel sensormaterialidel ja meetoditel. Sensoreid klassifitseeritakse kui katalüütiline põlemis-, elektrokeemiline, soojusjuhtiv, infrapuna-neeldumis, paramagneetiline, tahke elektrolüüt ja metalloksiid pooljuht. Pooljuht-metalloksiidsensorigid on kõige uuritum rühm, sest neid on lihtne ja odav toota, lihtne kasutada ning neil on laiad kasutusvõimalused[9].

Elektriline gaasisensor

Elektrilistest gaasisensorigitest on uurituimad ja levinuimad elektritakistusel põhinevad sensorigid. Nende pooljuht-metalloksiididel põhinevate gaasisensorige gaasitundlikkuse mehhanismi saab jaotada kaheks: vastuvõtu- ehk retseptorfunktsiooniks ja muundefunktsiooniks. Retseptorfunktsioon põhineb elektronide vahetusel kontaktpinnal ja muundereaktsioon hõlmab pinnanähtuste muutmist elektriliseks signaaliks[9]. Iga oksiiditükk toimib retseptorina. Oksiidpooljuhid interakteeruvad mõnd tüüpi gaasiga nii, et tulemuseks on gaasi ionosorbeerumine (*ionosorption*). Kui gaasil on suur elektronegatiivsus, näiteks O_2 -el, siis pooljuht loovutab gaasile elektrone, nii et see saab adsorbeeruda anioonina nagu O^- või O^{2-} . Kui gaasil on madal ioniseerimispotentsiaal, loovutab gaas elektrone pooljuhile, et adsorbeeruda katioonina. Sel teel saadud või loovutatud elektronid liiguvad pooljuhi seest pinnale või pinnalt sisemusse, põhjustades väikesi muutusi energiatasemetel struktuuris[7]. Muunduri rolli täidavad osakestevahelised kontaktid, mis on kõige suurema takistusega osad terves seadmes. Muundefunktsiooni kirjeldatakse tavaliselt kahekordse Schottky barjääri mudeli abil[13]. N-tüüpi pooljuhti kasutava sensori elektrijuhtivus kahaneb, kui sensor on redutseeriva gaasi keskkonnas, ning kasvab, kui sensor on oksüdeeriva gaasi keskkonnas. P-tüüpi kasutava pooljuhi korral takistus kasvab redutseeriva gaasi keskkonnas.[11] Tina(IV)oksiidi (SnO_2) puhul tööfunktsiooni väärtus kasvab hapniku adsorbeerumisel ja pinna lähedale moodustub ruumlaengu kiht. Adsorbeerunud hapniku reageerimisel süttimisohtlike gaasidega tööfunktsiooni väärtus kahaneb [10].

Luminestsentsi baasil sensor

Optilise sensori puhul tekitatakse pooljuhtmaterjalis välise optilise kiirgusega elektron-auk paare, mis mõjutavad pinnaprotsesside kulgu. TiO_2 baasil töötavas optilises sensoris tekivad hapniku adsorptsioonil TiO_2 pinnale O^{2-} ioonid ning arvatavasti saame nende dissotseerumisel UV kiirguse mõjul O-reaktiivsed kompleksid, mis rekombineeruvad pinna hapniku vakantsidega [7].

Töö eesmärk

Töö eesmärk on näidata, kas samaariumigadopeeritud TiO_2 mikrosfäärilist materjali saab kasutada poorses termopolümeeris potentsiaalselt hapniku sensorina, kile välispinnaga kokkupuutes olevas gaasikeskkonnas. Eelnevalt on teada, et $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ reageerib hapniku kontsentratsiooni muutustele keskkonnas luminesentsi intensiivsuse muutumisega[7]. Huvi pakub küsimus, kas neid muutuseid saab efektiivselt kasutada hapniku osarõhu määramiseks polümeerist väljapool, kui oksiid ise on polümeeri koostises, eeldusel, et polümeer on piisavalt poorne, et tagada gaasi migratsioon oksiidmaterjalini. Kõrge oksiidmaterjali eripinna saamiseks kasutatakse oksiidi valmistamiseks meetodit, mis formeerib materjali mikrosfääride kujul.

Praktiline osa

Süntees

TiO₂Sm³⁺ mikrosfäärid sünteesiti sool-geel (*sol-gel*) meetodil. Titaan(IV)butoksiidiTi(OC₄H₉) lahusele butanoolis lisati SmCl₃ x 6H₂O lahust metanoolis, kuni samaariumi ionide molaarne kontsentratsioon oli titaani ionidega suhtes 1/100. Saadud lahus on oksiidi prekursor, mille geelistumine viidi läbi butanooli lahuses. Sfääriliste, seest õõnsate oksiidifääride saamiseks süstiti väikestes kogustes prekursorlahust butanooli, misjärel moodustusid esialgu sfäärid, mis kiire kuivamise tagajärjel geelistusid. Kuna vesi eraldus sfääride pinna kaudu, siis moodustus tahke aine just sfääri pinnale. Üleliigne vesi keedeti butanooli lahusest välja, lisades viimasele väheses koguses heptani, mis alaldas vee keemitemperatuuri.

Pärast sünteesi lõppu pandi lahus 15 minutiks tsentrifuugi, et pulbrit paremini vedelikust eraldada. Siis pandi pulber väheses vedelikuga kitsastesse anumatesse, milles see läks pärast mõningast kuivamist kuumtöötlemisele. Oksiidi kuumutati ahjus 1h temperatuuril 700°C, et tagada kristallstruktuuri teke.

Polüetüleeniga segamine

Oksiidi segamine polüetüleeniga viidi läbi kahel meetodil. Esmalt katsetati segamist sulatatud polümeeris, kasutades eksperimenaalset mini-ekstruderit. Antud protseduur simuleerib hästi tööstuslikku protsessi, mis võiks olla kiirelt rakendatav tootmises. Ekstrusiooni tulemusena seguneb polümeer oksiidi pulbriga tugeva hõõrdejõu mõjul. Oletatavasti puruneb ka osa oksiidmaterjalist sfääre liistakuteks, mis tõstab aine eripinda ja võiks tõsta hapniku tundlikkust. Valmistatud segudest moodustati kiled kuumpressimise meetodil.

Teise meetodina viidi oksiidmaterjali segamine polümeeriga läbi vedelal kujul. Selleks lahustati LPDE toluenis u 80°C juures kontsentratsioonis 10% LPDE graanuleid. Lahusele lisati 10% TiO₂ ning 10% metüülselluloosi fiibreid, et kile pooremaks muuta. Kileobjektid valmistati vurr-katmise meetodil, st et lahust tilgutati kiiresti pöörlevale alusele, kus see tänu tsentrifugaaljõule kiiresti üle pinna laiali valgus. Selliste kileobjektide paksus jääb hinnanguliselt paari kuni paarikümne µm suurusjärku.

Analüüsi meetodika

Valmistatud kileobjektide hapniku tundlikkuse võrdlus toimus läbi katseobjektide paigutamise spetsiaalsesse optilisse uurimisrakku, milles oli võimalik elektrooniliselt juhitavate aktuaator-klappidega muuta gaasikeskkonda. Katseobjektidega viidi läbi luminesentsergastuse detekteerimise võrdlevad seeriad erinevatel hapniku osarõhkudel lämmastiku taustal.

Andmete analüüs toimus Jupyter platvormil, mis põhineb Pythonil. Mõõtetulemusteks olevad luminesentsspektrid koosnevad hästi äratuntavatest Sm³⁺ iooni kitsastest luminesentskiirguse ribadest, laia spektriga TiO₂ kristalli defektikiirguse taustal. Töötlemisest jäävad välja ilma signaalita kaugemad osad, mis annab võimaluse saada töödeldavatele andmetele paremat lähendust. Meid huvitab eelkõige just Sm³⁺ kiirguse tundlikkus gaasikeskkonna muutustele, mistõttu on töötlemise eemärk just spektrist selle osa eraldi analüüsimine. Selleks luuakse kõigepealt signaalintegraal üle kõikide andmepunktide käsuga *integrate.simps*. Lisaks luuakse nõ baasintegraal, mis luuakse neist andmepunktidest, kus nähtavat Sm³⁺ kiirgust polnud ning arvutatakse sellele lähenduskõver polünoomi meetodiga. Lähenduskõverat integreeritakse *quad* käsuga. Signaalintegraali ja

baasintegraali vahe annab Sm^{3+} PL kiirguse intensiivsuse. Kõigi failide (iga 1s tagant salvestati eksperimendis PL spekter) pealt arvutatud signaali intensiivsused annavad signaali intensiivsuse muutumise gaasikeskkonnas üle kogu eksperimendi ajalise kestvuse.

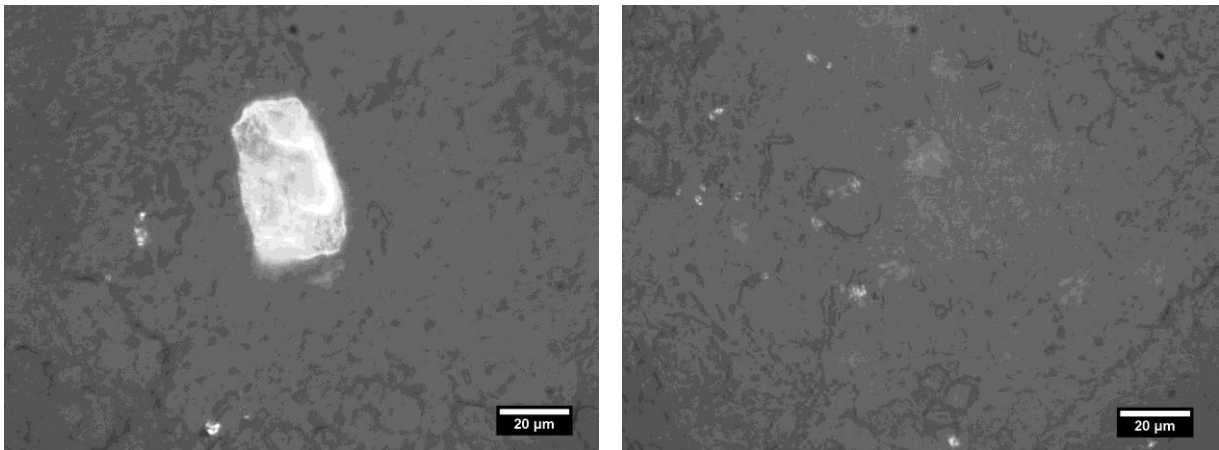
Kõik PL spektrite ergastused viidi läbi 355 nm Nd:YAG laseriga. Ergastuse võis lugeda katse seisukohalt pidevaks, kuna laseri kordussagedus oli 5 kHz.

Tulemused

Optilised vaatlused

Enne luminesentsuuringute alustamist vaadeldi objekte ka visuaalselt mikroskoobiga. Sulatusmeetodil segatud LDPE ja oksiidsfääride segust valmistatud kilede optilised vaatlused viidi läbi 50-kordse suurendusega optilise mikskoobiga.

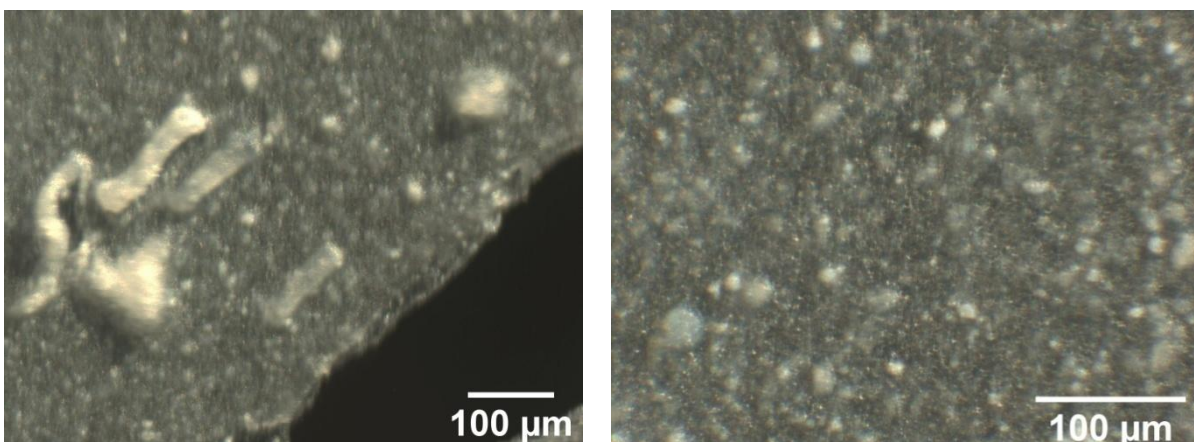
Ülevalt valgustatud piltidel on oksiiditükid näha helendavate moodustistena. Väiksemad tükid on paari μm suurused ning suurim leitud tükk on suurusjärgus $25 \times 47 \mu\text{m}$. Tõenäoliselt on see moodustunud väiksemate tükide kokkupaakumise teel.



Joonis 4: Sulatusmeetodil LDPE-ga segatud $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ kile optilise suurendusega 50x.

Tulemuste põhjal võib öelda, et osa sfääridest võivad olla murenenud oksiiditükkideks. Tükid on erineva kuju ja suurusega, varieerudes mõnest mikronist enam kui $1000 \mu\text{m}^2$ -ni. Ei saa siiski välistada, et mõned sfäärid on jäänud segamise käigus terveks.

Vedelsegamimeetodil ja vurrkatmismeetodil valmistatud kilede mõõtmised viidi läbi 10 ja 20 kordse suurendusega objektiiviga. Mikroskoobipiltidelt on näha, et LDPE tahkumistel toimuvate ruumala muutuste tõttu jäi palju oksiidi osakesi kile pinnale väga lähedale ning on kaetud vaid õhukese polümeerikihi.

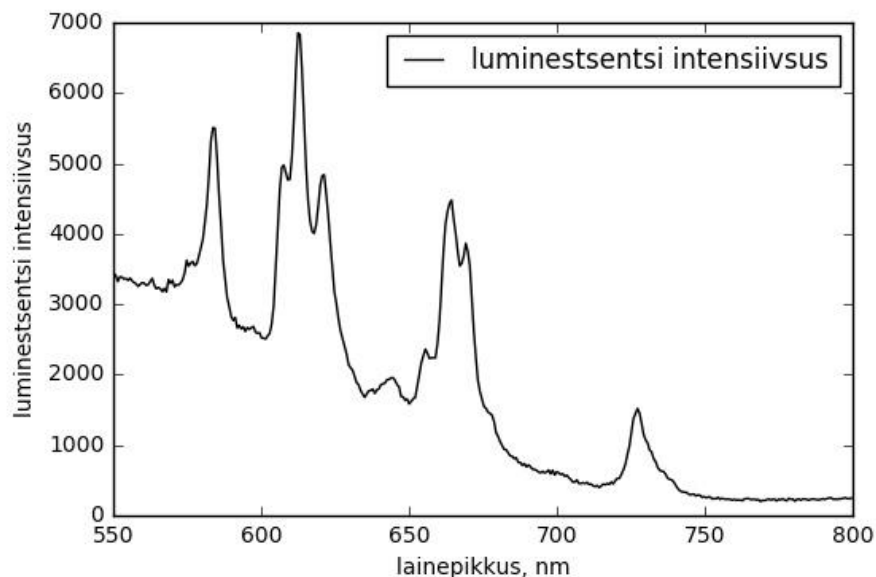


Joonis 5: Vurrkatmismeetodil valmistatud LDPE kiled optilise suurendusega (20x objektiiv).

Hapniku tundlikkus ja analüüs

Hapniku tundlikkuse mõõtmised viidi, nagu juba mainitud, läbi optilise aknaga gaasireservuaaris. Läbi akna oli objekte võimalik optiliselt ergastada 355 nm UV laseriga ja samaaegselt detekteerida sealt lähtuvat luminesentskiirgust. Eksperimendi käigus oli võimalik varieerida reservuaaris olevat hapniku osarõhku lämmastikus. Samuti võimaldas katseseade kuumutada katseobjekte. Viimane oli vajalik vee eemaldamiseks kile pinnalt. Järgnevalt registreeriti $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ kiirgusspekter Sm^{3+} ionide karakterse emissiooni piirkonnas vahemikus 550-750 nm ühe sekundiliste vahedega pidevalt, et jälgida spektrimuutust sõltuvalt gaasi koostise muutusest.

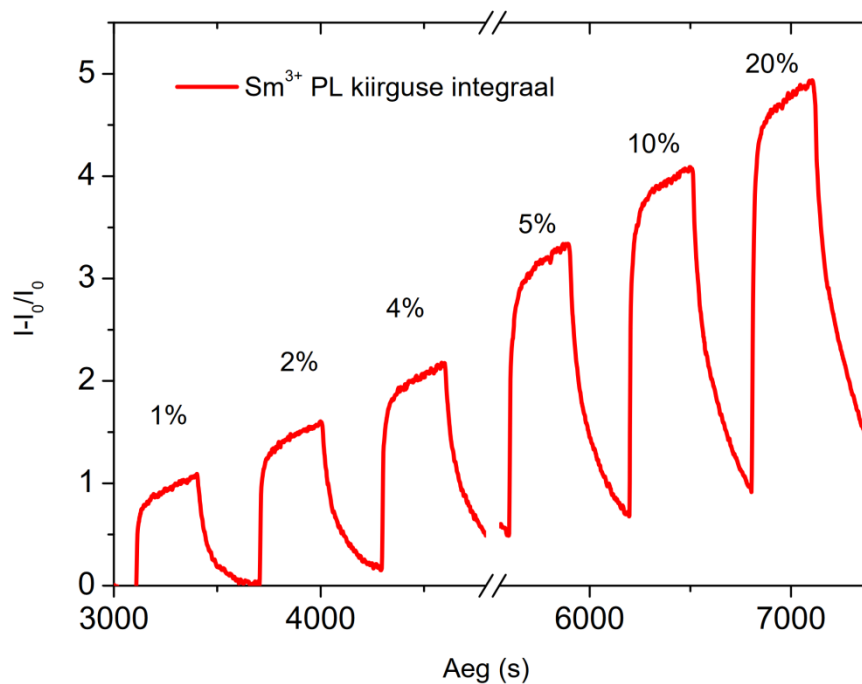
Katset alustati puhtas lämmastikus 15 minutilise kuivatamisega, temperatuuril 100°C . Peale seda hakati hapniku osarõhku tõstma. Iga kontsentratsiooni tõstmise vahele jäeti puhta lämmastiku tsükkel, mille jooksul luminesentskiirgus langes tagasi baasnivoole. Tüüpiline Sm^{3+} luminesentsspekter hapnikurikas keskkonnas (osarõhul 20%) on vurrkaetud kile korral kujutatud joonisel 6:



Joonis 6: $\text{TiO}_2:\text{Sm}^{3+}$ PL spekter 20% hapniku osarõhu korral, vurrkatmise meetodil valmistatud LDPE kiles.

Sula-segamismeetodil kiledes oli Sm^{3+} kiirgus oluliselt nõrgem. Kui eeldada, et signaali tugevus võiks olla indikatsiooniks hapniku olemasolule oksiidi pinnal, siis ilmselt võib oletada, et sulatusmeetodil valmistatud kiledes on hapnikul oluliselt halvem juurdepääsetavus oksiidile. Mis võib ka olla loogiline arvestades, et kiled on oluliselt paksemad ning oksiid optiliste vaatluste tulemusena on paigutunud LDPE kiles ühtlaselt läbi kile paksuse. Samas vurrkaetud kilede puhul nägime, et LDPE kiht on oksiidi tükide peal väga õhuke ja seetõttu on ilmselt difusioon oksiidini lihtsustatud.

Kasutades meie poolt valmistatud matemaatilist algoritmi jälgisime edasi luminesentskiirguse käiku sõltuvalt hapniku osarõhust. Kuna luminesentskiirgus oli analüüsi jaoks piisava tugevusega vaid vurrkatmise meetodil valmistatud kiledes, siis käsitleme edaspidi vaid neid tulemusi (vt Joonis 7).



Joonis 7: Vurrkatmismeetodil valmistatud kile luminesentspektri Sm^{3+} iooni poolt põhjustatud osa integraalne intensiivsus erinevatel hapniku osarõhu väärtusetel lämmastikus.

Mõõtmistulemustest on näha, et ka juba alates 1% hapniku osarõhust on materjalis registreeritav tugev suhteline Sm^{3+} luminesentskiirguse muutus. Kuna Sm^{3+} PL kiirgus ei kao täielikult ka hapniku puudumisel, siis on intensiivsuse muutus esitatud kujul $I = I_0/I_0$, kus I_0 on Sm^{3+} PL kiirguse intensiivsuse miinimumväärtus puhta lämmastiku keskkonnas. Osarõhu kasvades suhteline intensiivsus kasvab, saavutades maksimumi 20% osarõhu juures. Kuigi signaal ei taastu lämmastiku 5 minutiliste (300 s) vahetsüklite jooksul täielikult, on esialgu võimalik väita, et hapniku tagasi toomisel keskkonda on signaali muutus piisavalt suur, et see ei sega vähemalt kvalitatiivset hapniku osarõhu olemasolu määramist. Materjali reaktsiooni aeg ehk ~90% koste saavutamise aeg on ~60 sekundit. Tuleb ka silmas pidada, et peale esmase koste saavutamist on jälgitav pidev aeglane koste suurenemine. Hetkel on selgusetu, kas ja mil määral on signaali ajaline käik mõjutatud just sellest aeglasest signaali kasvust ja kui palju osarõhu erinevusest. See nõuab eraldi eksperimentaalset uurimist.

Kokkuvõte

Käesolevaga on saanud võimalikuks näidata, et LDPE polümeerkillesse saab edukalt viia $\text{TiO}_2\text{:Sm}^{3+}$ nanomaterjali, mis töötab kui hapniku osarõhu indikaator. Esmased kvalitatiivsed katsed näitavad, et PL kiirguse tundlikkus on väga hea juba alates 1% O_2 osarõhust, mis muudab antud tehnoloogia atraktiivseks toiduainetööstuses mitte-invasiivseks pakendi gaasikeskkonna kvaliteedi kontrolli teostamisel. Täpsem selgus selles osas kui täpselt antud sensormaterjal mõõdaks O_2 osarõhku absoluutses skaalas nõuab täiendavaid eksperimente.

Lisad

Analüsimootori kood

```
import re
import math
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.optimize import curve_fit
import numpy as np
from scipy import integrate
y1 = []
for i in range(5624):
    x = []
    y = []
    l = str(i) + '.txt'
    f = open(l)
    for line in f:
        s = f.readline()
        sk = re.split('\t', s)
        vah1 = sk[0]
        vah12 = re.sub(',', '.', vah1)
        vah2 = sk[1]
        vah22 = re.sub('\n', '', vah2)
        x.append(float(vah12))
        y.append(int(vah22))
    n = len(x)
    xk = []
    yk = []
    for s in range(n):
        if 500 < x[s] < 780:
            xk.append(x[s])
            yk.append(y[s])
    nk = len(xk)
    xbaas = []
    ybaas = []
    for s in range(nk):
        if xk[s] < 570 or 590 < xk[s] < 600 or 647 < xk[s] < 650 or 680 < xk[s] < 715
or xk[s] > 740:
            xbaas.append(xk[s])
            ybaas.append(yk[s])
    xdata = np.array(xbaas)
    ydata = np.array(ybaas)
    xpdata = np.array(xbaas)
    ypdata = np.array(ybaas)
    def funbaas(xt, a, b, c, d, e):
        return a * xt*xt*xt*xt + b * xt*xt*xt + c*xt*xt + d*xt + e
    popt, pcov = curve_fit(funbaas, xpdata, ypdata)
    print(popt)
    a = popt[0]
    b = popt[1]
    c = popt[2]
    d = popt[3]
    e = popt[4]
```

```

    Isig=integrate.simps(yk, xk, even='avg')
    Ibaas=integrate.quad(funbaas, 500, 780, args=(a, b, c, d, e))
    S = Isig - Ibaas[0]
    print(S)
    yl.append(S)
yld = np.array(yl)
xt = []
for ii in range(5624):
    xt.append(ii)
xyl = np.array(xt)
plt.plot(xyl, yld, 'b-', label='intensiivsuse muutus')
plt.xlabel('x')
plt.ylabel('y')
plt.legend()
plt.show()
print(len(yld))
ny = len(yld)
sil3yld=[]
sil3yld.append((yld[0]+yld[1])/2)
iii=1
while iii < (ny-1):
    sil = (yld[iii-1]+yld[iii]+yld[iii+1])/3
    sil3yld.append(sil)
    iii = iii+1
sil3yld.append((yld[ny-2]+yld[ny-1])/2)
plt.plot(xyl, sil3yld, color = 'black', label='intensiivsuse muutus')
plt.xlabel('x')
plt.ylabel('y')
plt.show()
sil5yld=[]
sil5yld.append((yld[0]+yld[1]+yld[3])/3)
sil5yld.append((yld[0]+yld[1]+yld[3]+yld[4])/4)
iii=2
while iii < (ny-2):
    sil = (yld[iii-2]+yld[iii-1]+yld[iii]+yld[iii+1]+yld[iii+2])/5
    sil5yld.append(sil)
    iii = iii+1
sil5yld.append((yld[ny-4]+yld[ny-3]+yld[ny-2]+yld[ny-1])/4)
sil5yld.append((yld[ny-3]+yld[ny-2]+yld[ny-1])/3)
plt.plot(xyl, sil5yld, color = 'black', label='intensiivsuse muutus')
plt.xlabel('x')
plt.ylabel('y')
plt.show()
print(len(sil5yld))
print(sil5yld)
xgraaf=[]
ygraaf=[]
loend=0
foriiii in range (len(sil5yld)):
    if 1450 <iiii< 4800:
        ygraaf.append(sil5yld[iiiii])
        xgraaf.append(loend)
        loend = loend + 1
plt.plot(xgraaf, ygraaf, color = 'black', label = 'intensiivsuse muutus')
plt.xlabel('x')

```



```
plt.savefig('uusmoot.jpeg')  
plt.show()
```

Kasutatud kirjandus

1. „Elementide keemia”, Hergi Karik, Kalle Truus, 2003, (139, 145-);(111,119-)
2. „Advanced Inorganic Chemistry”, 5th ed., F. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, 1988, (654-); (955-)
3. „Introduction to Modern Inorganic Chemistry”, 6th ed., K. M. MacKay, R. A. MacKay, W. Henderson, 2002, (315-); (246-)
4. „Crystal shape engineering of Anatase TiO₂ and its biomedical applications”, Shuang Yang et al.
5. „Boosting Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Using Silver Nanoparticle-Decorated N,S-Co-Doped-TiO₂ Photoanode”, Su Pei Lim, Alagarsamy Pandikumar, Hn Lim, Ramasamy Ramaraj
6. Wikipedia (https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_dioxide); „The surface science of titanium dioxide”, Ulrike Diebold
7. Marko Eltermann, Kathrin Utt, Sven Lange, Raivo Jaaniso, Sm³⁺ doped TiO₂ as optical oxygen sensor material, Optical Materials, Volume 51, 2016, Pages 24-30
8. A. Amtout and R. Leonelli, Phys. Rev. B 51, 6842 (1995)
9. „Semiconductor metal oxide gas sensors: A review”, Ananya Dey
10. „Semiconductor gas sensor using nano-sized oxide for high-sensitive detection of environment-related gases”, Kengo Shimano, Masayoshi Yuasa, Tetsuya Kida, Noboru Yamazoe
11. „Metal-oxide-semiconductor based gas sensors: screening, preparation, and integration”, Jian Zhang, Ziyu Qin, Dawen Zeng, Changsheng Xie
12. „Multi-site luminescence and photocatalytic properties of TiO₂:Sm³⁺ and TiO₂:Sm³⁺@TiO₂/TiO₂:Sm³⁺@SiO₂ luminescent enhancement materials”, Meiqi Chang et al.
13. „Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges”, G. Korotcenkov, B. K. Cho

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Liisi Metsoja,

1. Annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose TiO₂:Sm³⁺ kasutamine optilise sensorina polümeersele toidupakendite gaasikeskkonna kvaliteedi kontrolliks, mille juhendaja on Sven Lange, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi Dspace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Liisi Metsoja

23.08.2022