

УДК 539.23, 538.911

*А.В. Богдан, А.И. Зазерин, А.Т. Орлов,
Г.А. Пашкевич, В.А. Ульянова*

АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ СЕНСОРА НА ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛНАХ С НАНОСТЕРЖНЯМИ ZnO

Работа посвящена разработке высокочувствительного сенсора на поверхностных акустических волнах для определения концентрации различных газов. Проведен расчет резонатора на частоте 433 МГц, который использовался в качестве исходной структуры газового сенсора. Представлена АЧХ разработанного и изготовленного резонатора. Описана технология формирования наностержней ZnO с помощью гидротермального метода для создания чувствительного элемента сенсора. Предложен подход, применимый для определения выходных параметров сенсора с учетом наностержней. В результате моделирования параметров чувствительной области сенсора с помощью метода конечных элементов и дополнительного расчета выходных характеристик определена чувствительность ПАВ сенсора к массовой нагрузке аналита. Показано, что применение наностержней ZnO улучшает рабочие характеристики сенсора вследствие увеличения эффективной площади поверхности.

Введение

Приборы на акустических волнах активно изучаются, разрабатываются и широко используются во многих областях промышленности, начиная от устройств мобильной и беспроводной связи, сенсоров давления и вязкости и заканчивая новейшими био-сенсорных систем для анализа ДНК. Односторонняя планарная структура, способность взаимодействовать со средой аналита, высокая чувствительность, малый гистерезис, малый размер, частотный выходной сигнал и малое энергопотребление являются основными преимуществами сенсоров на поверхностных акустических волнах (ПАВ). Попадание аналита на чувствительную область влияет не только на частоту, но и на фазу и амплитуду выходного сигнала, что обеспечивает более точное измерение концентрации анализируемого вещества.

Разработка и исследование новых чувствительных материалов, методов их синтеза является актуальной проблемой для интегрированных сенсорных систем, которые обеспечат контроль и мониторинг различных газов, как непосредственный, так и удаленный. Среди сложных и дорогостоящих традиционных методов синтеза материалов для создания наноструктур используют гидротермальный метод, который позволяет формировать структуры практически на любых подложках, в том числе монокристаллических [1]. Наностержни ZnO используются в качестве био- или газочувствительного элемента ПАВ сенсора [2], влияют на изменение акустического и электрического импеданса ПАВ структуры благодаря увеличению эффективной площади поверхности чувствительной области сенсора и обеспечению прочных центров связывания, таким образом улучшая рабочие характеристики прибора [3].

Аналитическое моделирование процесса распространения поверхностной волны в изотропном упругом полупространстве со стержневыми структурами на поверхности представлено в [4]. Предложен метод определения скорости распространения поверхностных волн при заданных геометрических параметрах стержневых наноструктур. Моделирование ПАВ сенсора (рисунок 1, б) на основе наностержней с помощью программной платформы COMSOL Multiphysics представлено в [5]. Установлена связь между

толщиной промежуточного слоя ZnO и чувствительностью сенсора для определения концентрации водорода. Особый интерес представляют исследования влияния параметров наноструктур чувствительного слоя на выходные характеристики приборов.

Проведенное нами исследование посвящено определению влияния увеличения площади поверхности чувствительной области ПАВ сенсора с помощью наностержней ZnO на чувствительность такого прибора, прогнозированию выходных параметров сенсора и поиску методов оптимизации его чувствительности. Описаны концепция создания ПАВ сенсора, технология синтеза наностержней и предложен подход, применимый для определения оптимальных параметров наностержней, которые используются в составе ПАВ сенсора.

Конструкции ПАВ сенсора

Двухпортовый резонатор использовался в качестве исходной структуры газового сенсора. Выбранная конструкция состоит из двух сформированных на поверхности пьезоэлектрической подложки встречно-штыревых преобразователей (ВШП), двух отражающих решеток (ОР) и чувствительного элемента. Чувствительный элемент может быть размещен как между преобразователями (рисунок 1, а), так и вынесен отдельно в качестве емкостной нагрузки (рисунок 1, б). В качестве чувствительного элемента ПАВ сенсора формируются наностержни ZnO.

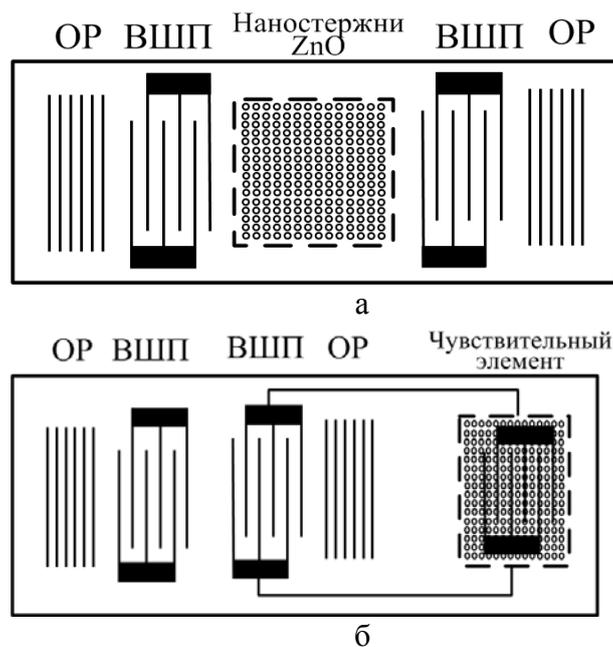


Рисунок 1 – Схематическое представление конструкций ПАВ сенсора

Расчет оптимальной АЧХ системы был реализован методом, использующим аппроксимацию заданных частотных характеристик конечным комплексным рядом Фурье, что позволило связать длину каждого электрода через весовые коэффициенты с членом ряда Фурье, а изменение периодичности структуры – учесть через полиномы Лежандра (рисунок 2).

Период и апертура ВШП выбраны таким образом, чтобы обеспечить резонансную частоту на уровне 433 МГц [6]. Расстояние между ВШП было выбрано из соображений возможности формирования чувствительной области и соблюдения граничных условий распространения поверхностной акустической волны.

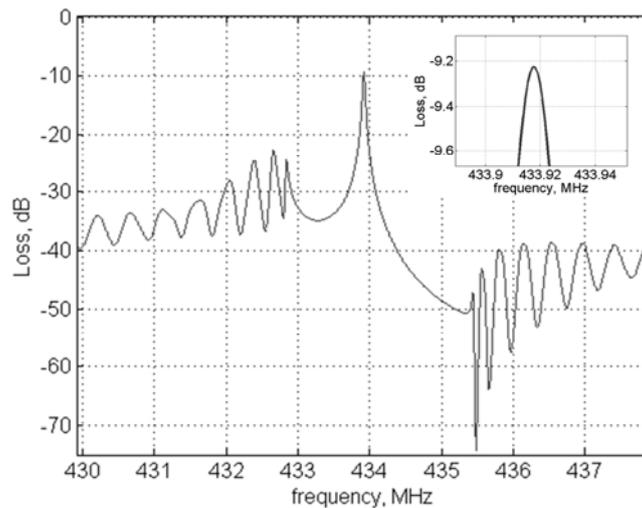


Рисунок 2 – АЧХ резонатора при толщине металлического подслоя 0.13 мкм

Изготовление резонатора проводилось с помощью микроэлектронной технологии. Кварц ST-среза использовался в качестве материала подложки, а алюминий – в качестве материала электродов. АЧХ полученного резонатора представлена на рисунке 3.

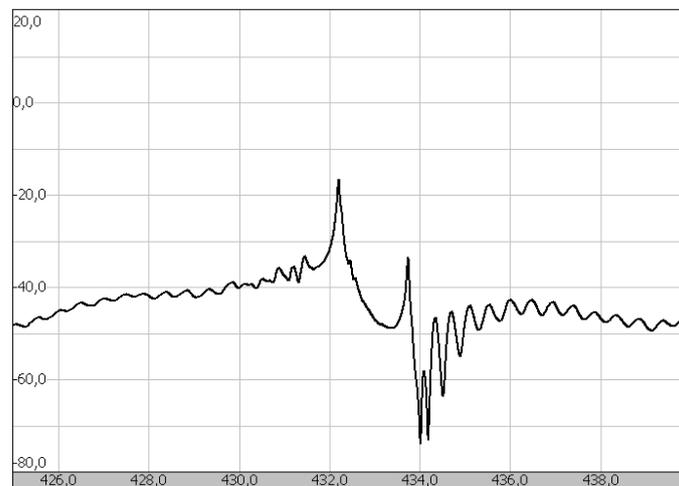


Рисунок 3 – АЧХ изготовленного резонатора

Определение параметров чувствительного слоя

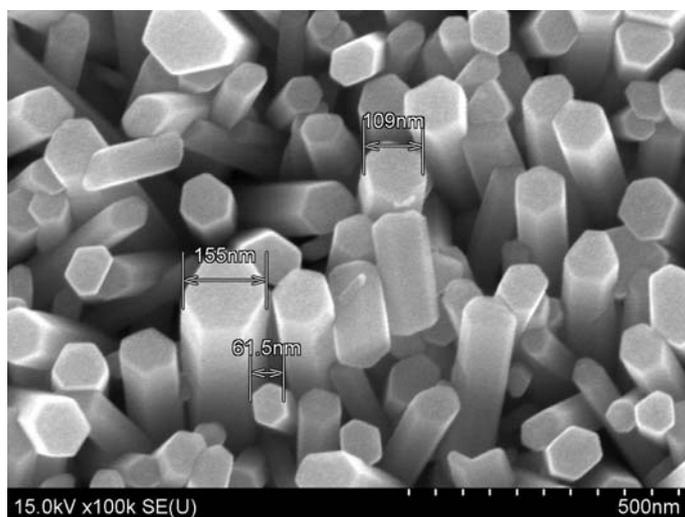
Одной из групп входных параметров для моделирования ПАВ сенсора с модифицированной наноструктурами чувствительной областью являются геометрические параметры таких структур – форма, диаметр, длина, плотность размещения. Для их оценки и определения пределов значений таких параметров были сформированы наноструктуры ZnO с помощью нанотехнологического подхода «снизу-вверх», который предусматривает формирование наноструктур различной морфологии и структуры путем самоорганизации при низкой температуре процесса и без применения дорогостоящих вакуумных и других микроэлектронных технологий. Параметры процесса химических методов синтеза материалов, качество подложки и свойства предварительно сформированного зародышевого слоя значительно влияют на качество и форму получаемых наноструктур.

Подложки кварца ST-среза изначально очищались в растворе перекиси водорода при температуре 30°C в течение 30 мин. Для первой стадии формирования наностержней ZnO использовался ацетат цинка (ZnAc) $\text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворенный в изопропиловом спирте ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$). Раствор моноэтаноламина (МЕА) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ добавлялся при комнатной температуре в качестве стабилизатора. Концентрация ZnAc составляла 0,3 моль/л, а молярное соотношение МЕА к ZnAc – 1,0. Полученный раствор перемешивался с помощью магнитной мешалки при температуре 65°C до формирования прозрачного однородного раствора, который затем был охлажден до комнатной температуры и профильтрован с помощью мембранного фильтра с диаметром пор 0,22 мкм. Осаждение зародышевой пленки на подложку проводилось при комнатной температуре методом центрифугирования при 3000 об/мин в течение 30 с. Каждый полученный слой сушился при температуре 140°C в течение 30 мин в печи для спекания. Такая температура необходима для удаления органических веществ. Проводилось осаждение 3 слоев для получения необходимой толщины пленки. Полученная многослойная структура отжигалась при температуре 450°C в течение 1 ч для получения однородной и стабильной пленки.

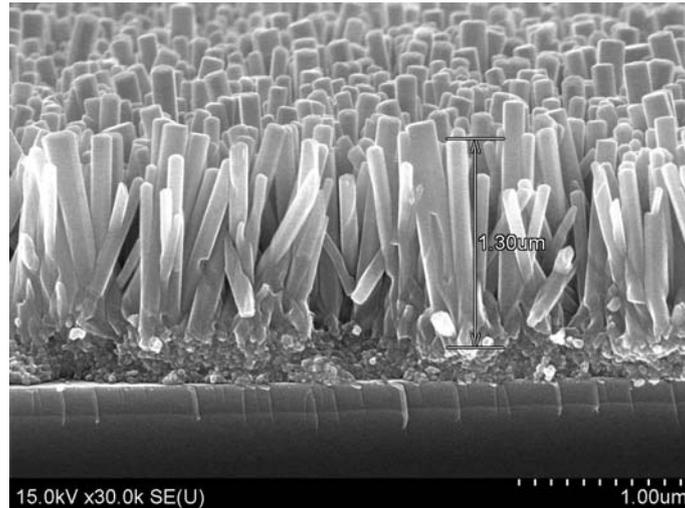
Водный раствор ацетата цинка и гексаметиленetetрамина $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ в молярном соотношении 1:1 использовался для второй стадии формирования наностержней ZnO. Концентрация ацетата цинка составляла 0,03 моль/л. Однородный раствор формировался в течение 5 мин при комнатной температуре в процессе перемешивания с помощью магнитной мешалки. Подложки кварца ST-среза со сформированным зародышевым слоем погружались в полученный раствор, который нагревался до температуры 95°C и был оставлен на 90 мин без какого-либо перемешивания. После окончания процесса синтеза подложки промывались деионизированной водой и сушились при температуре 80°C в печи для спекания.

Метод сканирующей электронной микроскопии (Hitachi S4800) использовался для определения морфометрических характеристик наноструктур. Полученные изображения представлены на рисунке 4.

Сформированные наноструктуры имеют форму стержней с диаметром порядка 100 нм и гексагональную структуру (рисунок 4, а). Длина стержней – не более 1,3 мкм (рисунок 4, б). Плотность размещения стержней на подложке – 100 мкм^{-2} . Стержни размещены равномерно по всей анализируемой поверхности.



а



б

Рисунок 4 – СЭМ изображение наностержней ZnO на кварцевой подложке

Модификация чувствительной области сенсора с помощью таких наноструктур позволяет значительно увеличить площадь поверхности, что приводит к увеличению чувствительности прибора.

Определение выходных характеристик ПАВ сенсора с наностержнями ZnO

Целью данного пункта является прогнозирование чувствительности ПАВ сенсора и поиск оптимальных параметров наностержней для использования в качестве чувствительного слоя.

Двухпортовый резонатор (рисунок 2, а) в качестве основной структуры газового сенсора был выбран для проведения моделирования с помощью метода конечных элементов, который позволил выполнить расчет деформации приповерхностной области подложки.

Моделирование процессов, протекающих в подложке ПАВ резонатора, проводилось с помощью частотного анализа в двумерном приближении. Периодические граничные условия прикладывались к вертикальным границам подложки для моделирования непрерывного распространения волн Релея на границах структуры. Верхняя поверхность подложки была оставлена свободной для механических возмущений, а нижняя граница пьезоэлектрического слоя не имела заряда. Оптимально согласованный слой был добавлен в нижней части подложки для обеспечения затухания волн Релея и предотвращения отражения волн от нижнего края подложки. При таких условиях не возникают паразитные возмущения и, таким образом, паразитные резонансы в направлении сдвига по толщине, которые ухудшают производительность структуры. Фиксированные граничные условия применялись к нижней границе этого слоя для имитации конечной толщины подложки и жестко закрепленной конструкции. Сдвиг в боковом направлении ограничен. Периодический электрический потенциал 5 В прикладывался к нечетным штырям входного и выходного ВШП, а четные штыри заземлялись для обеспечения электромагнитного возмущения.

На рисунке 5 показаны периодические деформации на поверхности подложки кварца в МЭМС модуле программной платформы COMSOL Multiphysics, собственная мода наблюдается на частоте 433.1 МГц. В этом случае колебания в направлении сдвига по толщине эффективно затухают и практически незаметны.

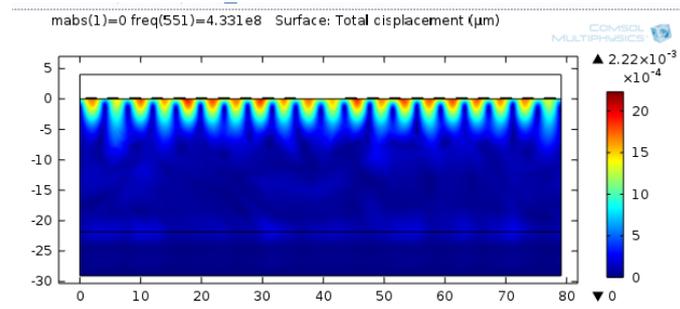


Рисунок 5 – Общее смещение поверхности моделированного ПАВ резонатора на частоте 433.1 МГц

Входной импеданс имеет два характерных пика (рисунок 6, сплошная кривая), определяющих резонансные свойства структуры: частота последовательного резонанса соответствует частоте, на которой наблюдается минимум импеданса, а частота параллельного резонанса соответствует частоте, на которой наблюдается максимум импеданса. Отсутствие паразитных резонансов и форма ФЧХ свидетельствуют о правильно выбранной геометрии и корректном определении параметров модели.

Дополнительные этапы моделирования показали увеличение затухания сигнала при увеличении расстояния между ВШП. Таким образом, выбранное расстояние между ВШП является оптимальным для обеспечения как площади для чувствительной области, так и мощного выходного сигнала.

Полученные характеристики демонстрируют пригодность модели для определения параметров сенсора.

Адсорбция молекул газа чувствительной поверхностью между ВШП обуславливает изменения скорости распространения и затухания поверхностной акустической волны, при этом происходит смещение резонансной частоты прибора, в таком случае определение концентрации вещества сводится к определению частотных характеристик прибора [7].

Применение нанострежней ZnO в качестве чувствительного элемента значительно улучшает чувствительность благодаря увеличению площади чувствительной области. Для изучения влияния морфометрических параметров нанострежней ZnO на массовую чувствительность в качестве входных параметров модели были приняты параметры синтезированных структур. Массовая нагрузка приводит к смещению частоты, которая зависит от эффективной площади поверхности S чувствительного материала и концентрации аналита с расчетом на единицу площади c .

Для расчета влияния таких параметров нанострежней, как радиус R , длина h , количество в чувствительной области N , массовая нагрузка Δm вычислялась по формуле:

$$\Delta m = S \cdot c = 2\pi R h N + 4a \cdot w,$$

где: a – полупериод ВШП и w – апертура. Моделирование проводилось при условии введения аналита (10 нг/мм^2). Условие введения массы накладывалось на область между ВШП. Входные параметры и рассчитанные параметры чувствительности прибора при введении аналита представлены в таблице 1. На рисунке 6 представлены частотные характеристики, полученные в результате моделирования процесса введения аналита (пунктирная линия), рассмотренного ПАВ сенсора с учетом морфометрических параметров нанострежней.

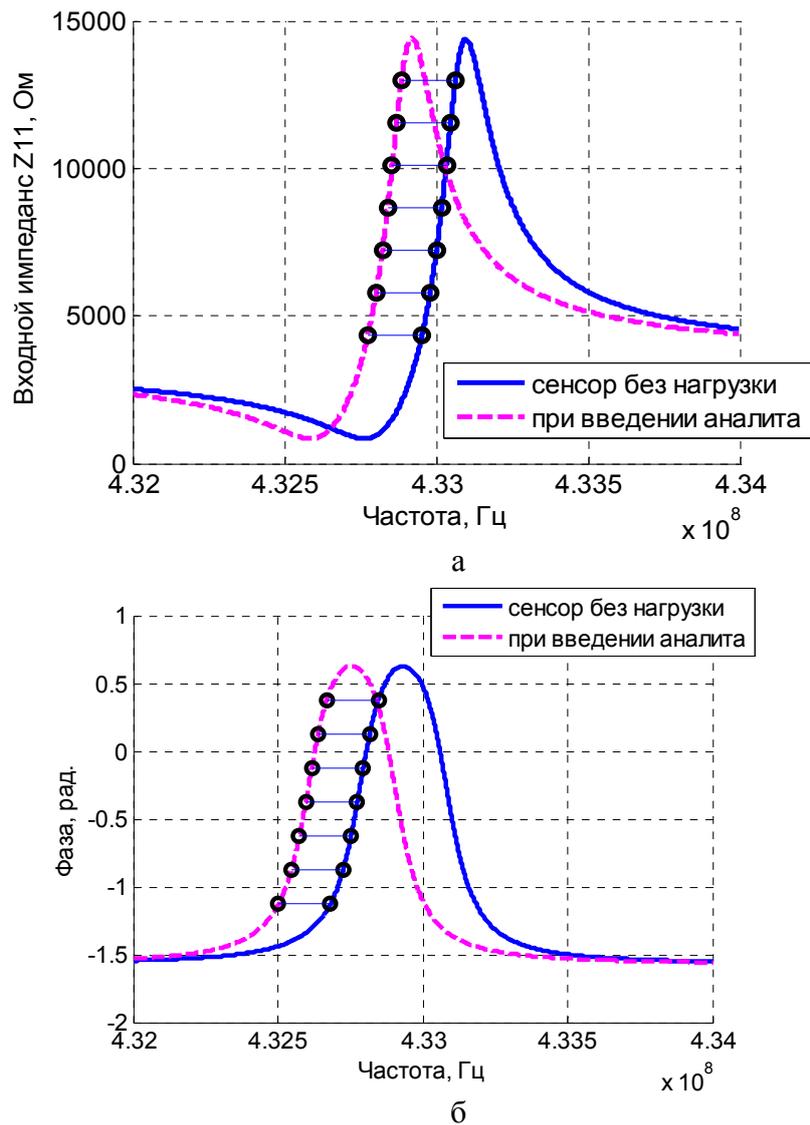


Рисунок 6 – Частотная зависимость входного импеданса (а) и фазы (б) ПАВ сенсора без нагрузки и при введении аналита

Таблица 1 – Входные параметры модели и полученные характеристики сенсора

Концентрация аналита, нг/мм ²	10
Радиус стержня, нм	50
Длина стержня, мкм	1.2
Плотность размещения стержней, мкм ⁻²	100
Сдвиг частоты, кГц	178
Сдвиг частоты, %	0.04
Массовая чувствительность, кг/Гц	2.2961e-18
Массовая чувствительность на единицу площади, кг/Гц/м ²	2.1706e-09

Таким образом, ПАВ газовый сенсор, выполненный на кварцевой подложке с синтезированными наностержнями ZnO в качестве чувствительного элемента, демонстрирует чувствительность 2,29 фг/Гц к массовой нагрузке аналита.

Заклучение

В работе представлена концепция создания высокочувствительного ПАВ сенсора для определения концентрации различных газов. Проведен расчет сенсора на частоте 433 МГц методом, использующим аппроксимацию заданных частотных характеристик конечным комплексным рядом Фурье. Описана технология формирования наностержней ZnO для создания чувствительного элемента сенсора. Показано, что применение наностержней ZnO улучшает рабочие характеристики сенсора вследствие увеличения эффективной площади поверхности. В результате моделирования параметров чувствительной области сенсора с помощью метода конечных элементов и дополнительного расчет выходных характеристик определена чувствительность ПАВ сенсора к массовой нагрузке аналита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morphology and Structure of ZnO Nanorods for SAW Sensors Applications / Ulianova V. A. [et.al] // 23rd International Crimean Conference «Microwave & Telecommunication Technology» (CriMiCo'2013) : Conference Proceedings, September 8–13, 2013 / Sevastopol : Weber Publishing, 2013. – P. 830–831.
2. Lu Yicheng. Multifunctional Biosensor Based on ZnO Nanostructures / Lu Yicheng // The Journal of the Acoustical Society of America. – 2012. – Vol. 131, Issue 2. – P. 1667–1667.
3. Umit Ozgur. ZnO devices and applications: a review of current status and future prospects / Umit Ozgur // Proceedings of the IEEE 98. – 2010. – 7. – P. 1255–1268.
4. ZnO nanostructures as sensing element of acoustic wave sensor / Bogdan O.V. [et.al] // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2012. – Vol. 6, № 12 (60). – P. 16–22.
5. Design and simulation of 3D ZnO nanowire based gas sensor for conductivity studies / Gouthami N. [et.al] // The COMSOL Conference. – October 13–15, 2011. – 5 p.
6. David Morgan Surface Acoustic Wave Filters with Applications to Electronic Communications and Signal Processing / David Morgan. – Elsevier, UK, 2007. – 448 p.
7. Development of a SAW gas sensor for monitoring SO₂ gas / Lee Y. J. [et.al] // Sensors and Actuators A: Physical. – 1998. – Vol. 64, no. 2. – P. 173–178.

O. Bogdan, A. Zazerin, A. Orlov, G. Pashkevich, V. Ulianova Analysis of Surface Acoustic Wave Sensor with ZnO Nanorods Parameters

This work is devoted to the development of high sensitive surface acoustic wave sensor for different gases detection. Two port SAW resonator was chosen as basic structure of the gas sensor. The technology of ZnO nanorods growing by hydrothermal method for application as sensing element was presented. The approach to estimate the output parameters and optimal parameters of nanorods for nanostructure-enhanced SAW sensor was proposed. The sensitivity to mass loading of SAW sensor was determined by finite element modeling. Greatly increased effective surface area by ZnO nanorods improved performance of the sensor. It has been shown that the using of ZnO nanorods improves the performance of the SAW sensor because of increasing the effective surface area.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 08.08.2014