

## Импульсная характеристика как отклик жидкостного датчика на горизонтально-сдвиговых поверхностных акустических волнах

© Р.Г. Крышталь, А.В. Медведь

Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
141190 Фрязино, Московская область, Россия  
e-mail: avm@ms.ire.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 28 февраля 2012 г.)

Обоснована возможность использования импульсной характеристики жидкостного датчика на горизонтально-сдвиговых поверхностных акустических волнах при идентификации жидкостей. Экспериментально продемонстрирована возможность идентификации некоторых жидких аналитов единственным одноканальным датчиком, изготовленным на основе линии задержки на горизонтально-сдвиговых поверхностных акустических волнах в слоистой структуре  $36^\circ\text{YX LiTaO}_3$ —пленка Al—пленка  $\text{SiO}_2$ —пленка молекулярно-импринтированного полимера и показана возможность определения в жидкостях концентрации примеси морфолина как примера, молекулы которого были использованы в качестве шаблона при синтезе этого полимера. Импульсные характеристики были получены путем быстрого обратного преобразования Фурье амплитудно-частотных характеристик датчика, измеренных в полосе 60 МГц на центральной частоте 105 МГц. Обсуждается вопрос воспроизводимости результатов, получаемых с помощью данной методики, и ее практические применения.

Поверхностные акустические волны горизонтально-сдвиговой поляризации (ГС–ПАВ) [1] в настоящее время широко используются в химических и биологических датчиках, предназначенных для работы в жидкой среде. Не имея нормальной компоненты механических смещений, такие волны слабо затухают при контакте поверхности твердого тела–подложки, вдоль которой они распространяются, с жидкой и вязкой средой, что и позволяет использовать ГС–ПАВ для создания жидкостных датчиков. В настоящее время опубликовано большое число работ, посвященных исследованию и применению датчиков такого типа (см., например, [2–6]). В большинстве датчиков на ГС–ПАВ в качестве пьезоэлектрической подложки используются пластины  $36^\circ\text{YX LiTaO}_3$ , а для возбуждения и приема ПАВ — обычные для техники ПАВ встречно-штыревые преобразователи (ВШП). На подложке  $36^\circ\text{YX LiTaO}_3$  ВШП возбуждают как приповерхностные объемные акустические волны с ГС-поляризацией, так и утекающие ГС–ПАВ. Фазовые скорости этих двух мод на свободной поверхности подложки практически равны (отличие на тысячные доли процента), и поэтому происходит эффективное преобразование ПАВ в объемные волны [7]. Для ослабления такого преобразования пространство между ВШП обычно покрывается электропроводящей пленкой, которая „поджимает“ ПАВ к поверхности подложки. Для увеличения концентрации энергии волны у поверхности и тем самым увеличения чувствительности датчика в некоторых работах (например, [4,5]) на поверхность подложки наносилась пленка диэлектрика, например  $\text{SiO}_2$ , которая для ГС–ПАВ обладает волноводными свойствами. С целью повышения чувствительности датчика к определенным веществам (селективности) на его рабочую поверхность иногда наносят пленки различных материалов, в том числе и полимерные. В наших экспери-

ментах на структуры наносились пленки молекулярно-импринтированного полимера (МИП), являющиеся по сути микропористыми полимерными пленками, содержащими к тому же центры селективной абсорбции по отношению к молекулам, использованным в качестве шаблонов при их синтезе (см. например, [8]). В настоящей работе использовались пленки, синтезированные из мономеров бисфенол–А–глицеролатдиакрилата с импринтированием молекул морфолина ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{ONH}$ ) представляющего собой высокотоксичное вещество, относящееся ко второму классу опасности.

Таким образом, используемые для датчиков структуры на подложке  $36^\circ\text{YX LiTaO}_3$  могут содержать участки поверхности с различными электрофизическими и акустическими свойствами (неоднородности). Акустические волны с ГС-поляризацией весьма эффективно отражаются от торцевых граней подложки и различных неоднородностей на поверхности. При работе с сигналами в непрерывном режиме, который используется в подавляющем большинстве экспериментальных работ, это приводит к искажениям амплитудных и фазовых характеристик устройства, и для корректных измерений отклика датчика (обычно это изменения амплитуды и/или фазы) необходимо предпринимать специальные меры, уменьшающие такие искажения [5] либо исключаяющие их вовсе при использовании импульсного режима возбуждения ПАВ [6].

В настоящей работе в качестве отклика датчика используется изменение импульсной характеристики устройства под действием детектируемого жидкого аналита. Импульсная характеристика датчика,  $h(t)$ , обычно построенного на базе ПАВ-линии задержки (ЛЗ), может измеряться непосредственно либо может быть получена с помощью обратного быстрого Фурье-преобразования амплитудно-частотной характеристики (АЧХ),  $A(f)$ , од-

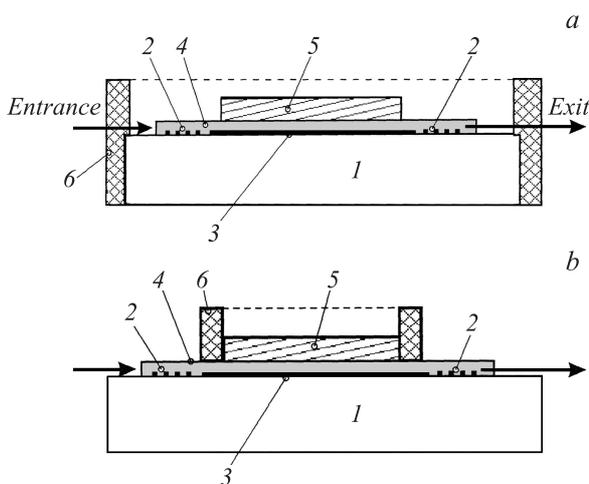
ного из измеренных в частотной области  $S$ -параметров устройства:

$$h(t) = F^{-1}[A(f)]. \quad (1)$$

Таким образом, обычно считающиеся в других работах паразитными отраженные волны в нашем случае используются при формировании отклика датчика. Такая форма отклика позволила с помощью одного одноканального датчика, основанного на слоистой структуре пластины пьезоэлектрика—пленка молекулярного импринтированного полимера (МИП) [9], идентифицировать жидкие аналиты и измерять в растворах концентрацию вещества, соответствующего используемому МИП. Во всех опубликованных работах других авторов для идентификации жидких аналитов с помощью жидкостных датчиков на ГС—ПАВ всегда использовались решетки датчиков, состоящие из нескольких различных датчиков либо одного датчика, но имеющего несколько различных рабочих частот [4].

## Методика эксперимента

На рис. 1 изображены два варианта исследуемых в качестве жидкостного датчика образцов на основе слоистой структуры пьезоэлектрик  $36^\circ\text{YX LiTaO}_3$ —пленка Al—пленка  $\text{SiO}_2$ —пленка МИП. Пьезоэлектрическая прямоугольная подложка изготавливалась из  $36^\circ\text{YX LiTaO}_3$ , на рабочую поверхность которой с помощью фотолитографии наносились алюминиевые ВШП и сплошная пленка между ними. ВШП состояли из 5.5 пар электродов с периодом  $40\ \mu\text{m}$  и апертурой  $1.6\ \text{mm}$ , расстояние между центрами входного и выходного ВШП составляло  $3.34\ \text{mm}$ . Размер топологии вместе с контактными площадками составлял  $2.9 \times 5.5\ \text{mm}^2$ , длина подложек в направлении распространения ПАВ была  $7.4$ – $8.5\ \text{mm}$ . Вся структура покрывалась пленкой  $\text{SiO}_2$



**Рис. 1.** Конфигурация исследуемых образцов: а) — для идентификации аналитов, б) для определения концентрации примеси. 1 — подложка — звукопровод из  $36^\circ\text{YX LiTaO}_3$ , 2 — ВШП, 3 — пленка Al, 4 — пленка  $\text{SiO}_2$ , 5 — пленка МИП, 6 — пластиковый бортик.

толщиной  $3\ \mu\text{m}$ . Поверх пленки  $\text{SiO}_2$  между ВШП наносилась пленка МИП, синтезированная с молекулами морфолина как шаблонными, толщиной  $5\ \mu\text{m}$ , как показано на рис. 1. Морфолин ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{NOH}$ ) в нашей работе был выбран в качестве примера отравляющего вещества. Подробная процедура синтеза данного МИП описана в [10]. Образцы, изображенные на рис. 1, а, использовались в качестве устройства для идентификации аналитов, а на рис. 1, б — как датчики для определения концентрации морфолина в водном и спиртовом растворах. Их отличия заключаются в полимерном бортике, ограничивающем поверхность образца, на которую заливается исследуемый аналит. В первом случае (рис. 1, а) аналит должен полностью покрывать всю поверхность образца, во втором (рис. 1, б) — участок между ВШП, как показано на рисунке. Аналит объемом  $0.05$ – $0.1\ \text{ml}$  вводился с помощью шприца так, чтобы вся поверхность датчика, ограниченная бортиком, со всеми ее деталями, включая контактные площадки ВШП (в случае, изображенном на рис. 1, а), была бы полностью покрыта аналитом, при этом, как показали наши эксперименты, отклик датчика не зависел от объема инжесктированного аналита.

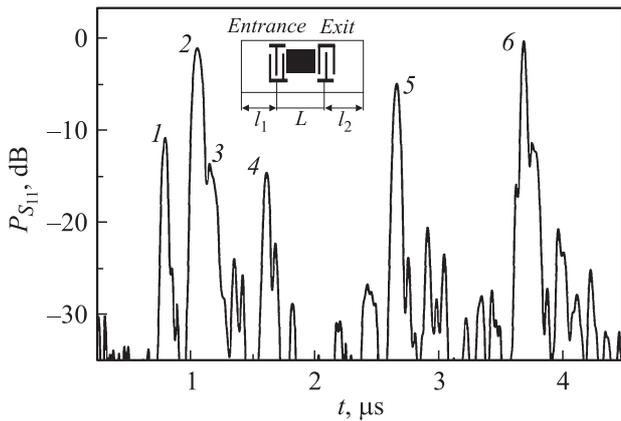
В экспериментах образцы крепились на рабочей поверхности термоэлектрического элемента Пельтье (ТЭЭ) управляемой компьютером системы термостабилизации [11], обеспечивающей постоянство температуры образцов  $T_{\text{SAW}}$  с погрешностью не более  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ . С помощью векторного анализатора электрических параметров четырехполосников измерялись  $S$ -параметры и импульсные характеристики исследуемых образцов. Импульсные характеристики получались путем обратного Фурье-преобразования АЧХ, измеренной в полосе частот  $\Delta f$  с центральной частотой ВШП  $f_0$ .

Измерения АЧХ или импульсной характеристики производились через некоторое время после введения аналита (обычно  $\approx 10\ \text{s}$ ), достаточное для того, чтобы система термостабилизации довела температуру аналита до заданной температуры датчика  $T_{\text{ПАВ}}$ . После проведения измерений аналит смывался с поверхности структуры. Затем образец нагревался до  $65^\circ\text{C}$  и выдерживался при этой температуре несколько минут, после этого устанавливалась первоначальная температура образца и проводились контрольные измерения  $S$ -параметров без введения каких-либо аналитов. Если результаты измерений совпадали с первоначальными, то вводился следующий аналит, если нет, процесс промывки и отжига повторялся.

Идентификация аналитов и измерение в растворах концентрации вещества, соответствующего используемому МИП, производились из анализа импульсных характеристик.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведена импульсная характеристика образца на основе упрощенной слоистой структуры  $36^\circ\text{YX}$

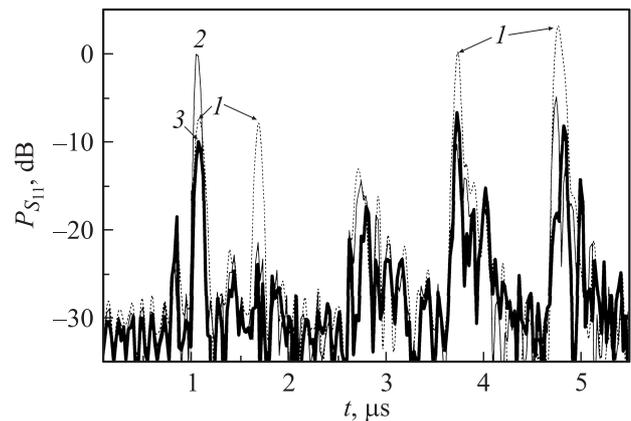


**Рис. 2.** Импульсная характеристика  $P_{S11}(t)$  образца — на основе слоистой структуры  $36^\circ\text{YX LiTaO}_3$  — пленка Al.  $P_{S11}$  — относительная мощность Фурье-преобразования измеренной АЧХ в режиме „на отражение“ (параметр  $S_{11}$ ). На вставке — геометрия исследуемого образца.

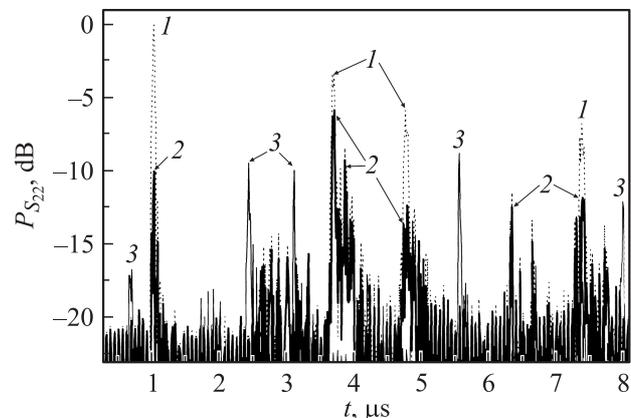
$\text{LiTaO}_3$ —пленка Al, измеренная в режиме „на отражение“ (обратное Фурье-преобразование АЧХ образца (параметр  $S_{11}$ )) в полосе частот  $\Delta f = 60 \text{ MHz}$ , центральная частота устройства  $f_0 = 105 \text{ MHz}$ . Все измерения импульсных характеристик в работе проводились при температуре образцов (ЛЗ)  $25^\circ\text{C}$  и температуре окружающей среды  $22^\circ\text{C}$ . При измерении входной ВШП подключался к 50-омному тракту измерительного прибора, выходной ВШП находился в режиме холостого хода. Видно, что ГС–ПАВ весьма эффективно отражаются от различных неоднородностей, имеющих на пути распространения волны, и даже в простейшем случае (без пленок  $\text{SiO}_2$  и МИП) импульсная характеристика линии задержки на ГС–ПАВ имеет сложный вид. Зная геометрию образца (см. вставку на рис. 2:  $l_1 = 2.14 \text{ mm}$ ,  $l_2 = 2.06 \text{ mm}$ ,  $L = 3.34 \text{ mm}$ ) и скорость распространения ГС–ПАВ в структуре  $36^\circ\text{YX LiTaO}_3$ —пленка Al  $v \approx 4.1035 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$  [6], можно определить происхождение основных пиков импульсной характеристики (рис. 2): 1 — пик обусловлен волной, генерируемой выходным ВШП, в свою очередь возбужденным электромагнитной наводкой с входного ВШП, и прошедшей путь от выходного до входного ВШП (путь  $L$ ); 2 — обусловлен волной, генерируемой входным ВШП и отраженной ближайшим в этому ВШП торцом подложки (путь  $2l_1$ ); 3 — волной, генерируемой выходным ВШП, возбужденным электромагнитной наводкой с входного ВШП, и отраженной ближайшим в выходному ВШП торцом и наводкой с выходного на входной ВШП ( $2l_2$ ); 4 — волной, возбужденной входным ВШП и отраженной выходным ВШП ( $2L$ ); 5 — волной, возбужденной входным ВШП, отраженной ближайшим к этому ВШП торцом, а затем отраженной выходным ВШП ( $2l_1 + 2L$ ). Похожие импульсные характеристики, обусловленные отражениями ГС–ПАВ, получаются и при возбуждении ПАВ другим ВШП и в режиме на „прохождение“, т.е. при использовании и других измеренных  $S$ -параметров:

$S_2$ ,  $S_{21}$  и  $S_{12}$ . Импульсные характеристики образцов, содержащих пленки  $\text{SiO}_2$  и МИП и изображенных на рис. 1, а, b, имеют более сложный вид.

Инжекция аналита на рабочую поверхность образца изменяет вид импульсной характеристики, причем, как показали наши эксперименты с целым рядом различных аналитов, каждый из аналитов изменяет импульсную характеристику особым образом, что позволяет производить идентификацию веществ. На рис. 3 представлены импульсные характеристики одного из исследуемых образцов, изображенной на рис. 1, а конфигурации. Кривая 1 — импульсная характеристика „чистого“ образца, без аналита, 2 — с инжестированным этиловым спиртом, 3 — с 1%-ным раствором морфолина в этиловом спирте. На рис. 4 представлены импульсные характеристики (отклики) датчика при инъекции дистиллированной воды, кривая 1, 1%-ного раствора морфолина в воде — кривая 2 и плазмы крови — кривая 3. Из рис. 3 и 4 видно, что инъекция различных аналитов по-



**Рис. 3.** Импульсная характеристика  $P_{S11}(t)$  образца (рис. 1, а) при воздействии различных аналитов. Кривая 1 — без аналита, 2 — этиловый спирт, 3 — 1%-ный раствор морфолина в этиловом спирте.

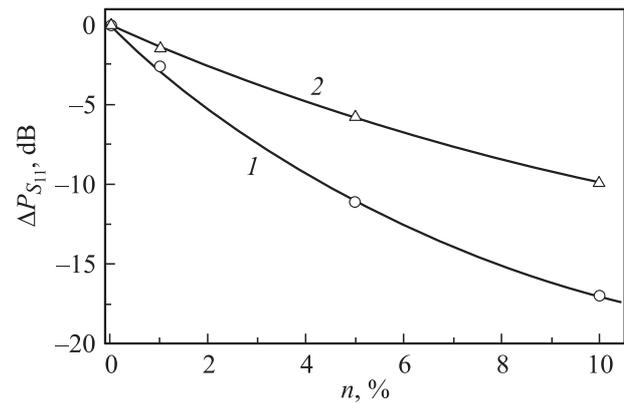


**Рис. 4.** Импульсная характеристика  $P_{S22}(t)$  образца (рис. 1, а) при воздействии различных аналитов. Кривая 1 — дистиллированная вода, 2 — 1%-ный раствор морфолина в воде, 3 — плазма крови.

разному изменяет импульсную характеристику датчика, что позволяет производить идентификацию аналитов, как это происходит в системах „электронный язык“ и „электронный нос“ с решеткой датчиков, с использованием хорошо известных алгоритмов „анализ главных компонент“ или „нейронных цепей“. При этом в нашем случае в качестве откликов виртуальных различных датчиков решетки могут служить различные участки импульсной характеристики. Для идентификации аналитов можно использовать и всю импульсную характеристику, ограниченную определенным временным интервалом, представив ее в полярных координатах [12] и применив хорошо разработанные алгоритмы для распознавания образов.

Таким образом, исследуемый одноканальный датчик с откликом в виде импульсной характеристики способен выполнять роль решетки датчиков, обычно изготовленных с использованием различных чувствительных элементов или даже различных физических принципов. Это вполне объяснимо, так как в исследуемых нами структурах имеются участки поверхности с различными электрофизическими и акустическими свойствами, при распространении по которым различные свойства аналитов (плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость, электропроводность) по-разному влияют на параметры распространения волн. Акустические волны с СГ-поляризации весьма эффективно отражаются от торцевых граней подложки и различных неоднородностей на поверхности, в том числе и ВШП. Эффективность отражения от различных неоднородностей по-разному зависит от различных свойств аналитов, что эквивалентно использованию ряда независимых датчиков. Кроме того, в наших экспериментах акустические волны возбуждаются не на одной частоте, а в сравнительно широкой полосе частот, а, как известно, изменение отклика датчика при изменении частоты в подобных структурах носит нелинейный характер, и использование нескольких частот в одной и той же структуре равносильно использованию также нескольких независимых датчиков [5].

В [10,13] уже была экспериментально продемонстрирована роль МИП для повышения селективности химических датчиков на ПАВ. Из рис. 3 и 4 видны существенные различия откликов на „чистые“ воду и спирт, и на содержащие 1% морфолина, что связано с наличием в структуре пленки МИП, синтезированной с шаблонными молекулами морфолина. Это открывает возможности создания датчика для определения концентрации заданного вещества в растворах. Были измерены концентрации морфолина в водных и спиртовых растворах, для этого использовалась структура, изображенная на рис. 1, *b*. Эта структура была выбрана, чтобы уменьшить влияние аналита на эффективность работы ВШП и тем самым уменьшить побочные эффекты при определении концентрации. В эксперименте измерялся параметр  $S_{11}$  и импульсные характеристики структуры без аналита и с последовательно инжектированными на рабочую зону поверхности структуры аналитами: дистиллированная



**Рис. 5.** Зависимость изменения уровня выбранного пика импульсной характеристики образца,  $\Delta P_{S_{11}}$ , изображенного на рис. 1, *b*, от концентрации морфолина,  $n$ : 1 — в дистиллированной воде, 2 — в этиловом спирте.

вода, 1%-, 5%- и 10%-ные растворы морфолина в воде, этиловый спирт и 1%-, 5%- и 10%-ные растворы морфолина в спирте. На импульсных характеристиках измерялся уровень того пика, который был обусловлен волной, возбужденной входным ВШП и отраженной выходным ВШП, т.е. волной, дважды прошедшей через рабочую зону. Именно этот пик на импульсной характеристике испытывал максимальное изменение уровня при инъекции аналитов с различным содержанием морфолина. На рис. 5 изображены измеренные зависимости изменения уровня этого пика в зависимости от процентного содержания морфолина в воде (кривая 1) и в этиловом спирте (кривая 2). Используя полученные кривые как градуировочные, можно определять концентрацию примеси заданного вещества, в нашем случае — морфолина, в воде и спирте.

## Заключение

Таким образом, предложенная идея использования изменений импульсной характеристики в качестве отклика жидкостного датчика на ГС–ПАВ является вполне плодотворной, и исследованные макеты датчика с такой формой отклика показали свою работоспособность. Экспериментально было показано, что различные аналиты по-разному изменяют импульсную характеристику датчика, построенного на основе линии задержки со звукопроводом  $36^\circ YX \text{ LiTaO}_3$  с нанесенной на его поверхность пленочной структурой  $\text{Al-SiO}_2$ –МИП. В качестве примера в эксперименте использовались аналиты: этиловый спирт, 1%-ный раствор морфолина в спирте, дистиллированная вода, 1%-ный раствор морфолина в воде, плазма крови. Изменения импульсной характеристики, вызванные этими аналитами, были существенно различными и достаточными, чтобы производить идентификацию с использованием методов, разработанных для систем типа „электронный нос“ и „электронный язык“.

Было показано, что в импульсной характеристике исследуемых датчиков с пленкой МИП, синтезированного с молекулами морфолина, имеются пики, уровень которых наиболее чувствителен к присутствию в анализах именно морфолина. Измерение уровня таких пиков позволяет определять концентрацию примеси морфолина в растворе. В качестве примера были измерены градуировочные кривые для измерения концентрации примеси морфолина в воде и в этиловом спирте.

Импульсные характеристики исследуемых структур имеют сравнительно сложную форму, поэтому уместен вопрос о воспроизводимости результатов. Наши исследования показали, что для каждого индивидуального лабораторного образца воспроизводимость изменений импульсной характеристики под действием аналитов при многократных повторных испытаниях оказалась весьма высокой и достаточной для практического использования. Отклики у различных исследуемых лабораторных образцов датчиков слегка отличались друг от друга (даже без воздействия аналитов). Причина этого отличия заключалась в том, что у разных образцов слегка отличаются размеры подложки, толщины и качество наносимых слоев и возможен ряд других причин. Промышленная же технология изготовления таких структур позволила бы избежать этих недостатков и существенно улучшить воспроизводимость. Однако при использовании „обучающих“ методик распознавания аналитов, как это делается в системах электронного носа и электронного языка, для каждого прибора требуется создание индивидуальной базы данных откликов на аналиты, и тогда не идеальная воспроизводимость параметров от образца к образцу не имеет существенного значения.

Авторы выражают благодарность сотрудникам руководимой Б.И. Западным лабораторией Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН за изготовление пленок МИП.

Работа частично поддержана грантом Президента Российской Федерации № 02.120.11.3317-НШ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ.

## Список литературы

- [1] Gulyaev Yu.V. // 1998 IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Ferroelectr. Freq. Control. 1998. V. 45. P. 935–938.
- [2] Kondoh J., Saito K., Shiokawa S., Suzuki H. // Japan. J. Appl. Phys. 1996. Vol. 35. N 1. P. 3093–3096.
- [3] Yamazaki T., Kondoh J., Matsui Y., Shiokawa S. // Sensors Actuators. 2000. Vol. A83. P. 34–39.
- [4] Jacesko S., Abraham K., Ji T., Varadan V.K., Cole M., Gardner W. // Smart Mater. Struct. 2005. Vol. 14. P. 1010–1016.
- [5] Kondohi J., Okiyama Y., Mikuni S., Matsui Y., Nara M., Mori Toshimasa, Yatsuda Hiromi // Jap. J. Appl. Phys. 2008. Vol. 47. N 5. P. 4065–4069.
- [6] Martin F., Newton M.I., McHale G., Malzak K.A., Gizeli E. // Biosensors and Bioelectron. 2004. N 19. P. 627–632.
- [7] Дмитриев В.Ф., Носков А.Н. // Акустический журнал. 2010. Т. 56. № 4. С. 472–478.
- [8] Гендриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. // Успехи биологической химии. 2006. Т. 46. С. 149–192.
- [9] Крышталь Р.Г., Медведь А.В. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 2. С. 31–38.
- [10] Рошин А.В., Медведь А.В., Кумпаненко И.В., Западинский Б.И., Тигер Р.П., Крышталь Р.Г., Кундин А.П., Тарасов Д.Н., Гаркуша Е.В., Шашкова В.Т., Певцова Л.А. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 10. С. 7–17.
- [11] Крышталь Р.Г., Кундин А.П., Медведь А.В., Шемет В.В. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 10. С. 114–118.
- [12] Staples E.J. // Pros. IEEE Ultrasonic Symposium. 1999. Vo. 1. P. 417–423.
- [13] Медведь А.В., Крышталь Р.Г., Западинский Б.И., Кундин А.П., Шашкова В.Т., Певцова Л.А. // Датчики и системы. 2010. № 1. С. 13–17.