

08;12

## **Резонансный характер чувствительности газоаналитических химических сенсоров на основе составного акустического резонатора**

© С.Г. Алексеев, С.В. Боритко, Л.М. Дорожкин, Г.Д. Мансфельд

Институт радиотехники и электроники РАН, Москва

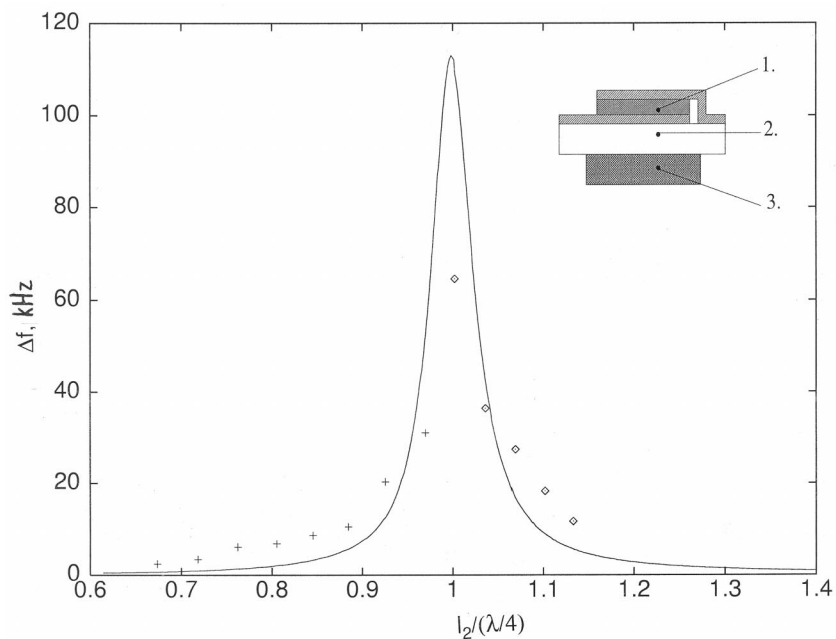
Поступило в Редакцию 8 февраля 1999 г.

Показано, что чувствительность газоаналитических химических сенсоров может быть резко увеличена, когда толщина пленки, нанесенной на поверхность резонатора, соответствует четверти длины акустической волны в ней.

В последнее время наблюдается повышенный интерес к разработке газоаналитических химических сенсоров на поверхностных и объемных акустических волнах. В [1,2] сообщалось о создании газоаналитического сенсора, представляющего собой составной акустический резонатор, у которого на одном торце звукопровода находится пьезоэлектрическая пленка, возбуждающая высокочастотную объемную акустическую волну, а на другом — тонкопленочное покрытие, селективно и обратимо сорбирующее анализируемый газ (см. вставку на рисунке).

Физика работы этого устройства заключается в следующем. Частота акустической моды возбуждаемой пьезоэлектрической пленки, входящей в состав резонатора, зависит от свойств и толщины образующих его слоев. При подаче анализируемого газа параметры, и в частности толщина пленки сорбента, меняются, что приводит к сдвигу рабочей частоты резонатора, причем эти изменения в широком диапазоне концентраций пропорциональны концентрации анализируемых газов.

Традиционно пленка сорбента в газоаналитических сенсорах на объемных акустических волнах рассматривается как массовая нагрузка, изменяемая при сорбции анализируемого газа. Такой подход вполне оправдан в случае, когда толщина пленки сорбента много меньше длины акустической волны и широко используется, например, в кварцевых микровесах [3]. Отклик сенсора в этом случае линейно зависит от величины массовой нагрузки. Иная, ранее не изученная ситуация воз-



Уход частоты составного акустического резонатора при подаче анализируемого газа в зависимости от параметра  $l_2(\lambda/4)$ : 1 — пьезопреобразователь, 2 — звукопровод, 3 — пленка сорбента.

никает, когда толщина пленки сорбента становится сравнимой с длиной волны. В этом случае можно ожидать существенно более сильной зависимости изменения частоты составного акустического резонатора, а следовательно чувствительности сенсора, при изменении толщины пленки сорбента под воздействием анализируемого газа.

Целью настоящей работы является доказательство возможности резкого увеличения чувствительности газоаналитических химических сенсоров на основе составных акустических резонаторов за счет оптимального выбора толщины пленки сорбента.

Модель составного акустического резонатора, на основе которой в настоящей работе построено вычисление отклика сенсора при газовом анализе, подробно описана в [4]. В обозначениях [4] слой 1 соответству-

ет пьезоэлектрической пленке толщиной  $l_1$ , слой 2 — пленке сорбента толщиной  $l_2$ . Обе пленки расположены на противоположных лицевых плоскопараллельных поверхностях пластинки из материала с малыми акустическими потерями (подложки) толщиной  $d$ . В случае тонких подводящих электродов выражение для электрического импеданса имеет вид

$$Z_e = -iX_{C1} \left[ 1 + \frac{K_{11}^2 V_1 b_{11}^{(0)}}{\omega l_1 D^{(0)}} \right], \quad (1)$$

$$b_{11}^{(0)} = \left[ \sin w_1 (\sin w \cos w_2 + \eta \cos w \sin w_2) + 2\gamma (\cos w \cos w_2 - \eta \sin w \sin w_2) (1 - \cos w_1) \right],$$

$$D^{(0)} = \gamma \eta \sin w_1 \sin w_2 \sin w - \eta \sin w_1 \cos w_2 \cos w - \eta \cos w_1 \sin w_2 \cos w - \cos w_2 \cos w_1 \sin w,$$

где  $w = qd$ ,  $w_i = b_i l_i$ ,  $i = 1, 2$ ,  $\gamma = \rho_1 V_1 / \rho V$ ,  $\eta = r_2 V_2 / \rho V$ ;  $V_1$  — скорость звука в слое 1, перенормированная с учетом пьезоэффекта;  $\rho_1$  — его плотность;  $\rho$  и  $\rho_2$ ,  $V$  и  $V_2$  — плотности и скорости звука в подложке и пленке сорбента соответственно;  $K_{11}^2$  — квадрат констант электромеханической связи пьезоэлектрической пленки;  $X_C = l_1 / (\omega \varepsilon \varepsilon_0 S)$  — ее емкостное сопротивление,  $\omega$  — частота звука.

Предположим, что изменение толщины пленки сорбента определяется ее сорбционной способностью и в малых пределах пропорционально концентрации анализируемого газа. Это предположение для исследуемых в работе датчиков подтверждается данными эллипсометрических измерений. Используя формулу (1), можно найти частоты антирезонансов (т.е. максимумы функции  $Z_e$ ) для двух близких значений толщины пленки сорбента (начальный — в отсутствие газа и конечный — после сорбции), их разность определяет величину отклика сенсора. Расчеты проводились для составного резонатора, выполненного из алюмоиттриевого граната толщиной  $d = 1.5$  mm, с пьезоэлектрической пленкой из нитрита гуанидина ( $\rho_1 = 1.51$  g/cm<sup>3</sup>,  $V_1 = 2.2 \cdot 10^5$  cm/s) и пленкой сорбента из дивинилстирольного каучука ( $\rho_1 = 0.93$  g/cm<sup>3</sup>,  $V_1 = 1.65 \cdot 10^5$  cm/s). Анализировалось поведение резонансных пиков в области частот 80–110 МГц. Результаты расчета приведены на рисунке для одного и того же относительного изменения толщины пленки сорбента при сорбции анализируемого газа. Видно, что частотный

отклик сенсора является немонотонной функцией начальной толщины пленки сорбента и максимален при толщине, равной четверти длины акустической волны в ней (на частоте 100 МГц  $\lambda/4 = 4.125 \mu\text{m}$ ). Заметим, что еще большие уходы частоты ожидаются согласно расчетам для пленок толщиной в нечетное (3, 5, 7 и т.д.) число четвертей длины волны.

Для экспериментальной проверки развитой теории были исследованы два образца сенсоров на подложках из алюмоиттриевого граната с пленками сорбента из дивинилстирольного каучука марки ДСТ-30 толщиной 3.5 и 4.5  $\mu\text{m}$ . В качестве анализируемого газа на сенсоры подавались пары *N*-ОКТАНА с фиксированной концентрацией порядка 2500 ppm.

На рисунке точками показано изменение частоты разных мод составного резонатора (левое крыло с исходной толщиной пленки сорбента меньше  $\lambda/4$  — первый сенсор, правое с исходной толщиной  $\geq \lambda/4$  — второй) при подаче анализируемого газа. Видно хорошее совпадение расчета и эксперимента, что говорит о правильности выдвинутого предположения о резонансном поведении отклика сенсора при изменении рабочей частоты составного резонатора. Наблюдаемое несоответствие абсолютных величин амплитуд резонансных пиков, по видимому, связано с тем, что в расчетах не учитывалось возможного изменения коэффициента затухания и скорости акустических волн в пленке сорбента в процессе сорбции ею анализируемого газа.

Следует отметить, что выбор пары аналит–сорбент не случаен. В последнее время большое внимание уделяется созданию сенсоров для определения взрывоопасных концентраций паров топлив на предприятиях нефтегазовой промышленности, а также для селекции видов топлива и экспресс-контроля марок бензинов. Октан является наиболее ярким представителем аналитов для топлив: с другой стороны, пленки ДСТ-30 довольно эффективно сорбируют пары тяжелых углеводородов.

Таким образом, в работе показано наличие резкого увеличения ухода частоты составного акустического резонатора в условиях, когда толщина пленки, нанесенной на его поверхность, соответствует четверти длины акустической волны в ней. Практический результат представленной работы весьма ощутим: за счет правильного подбора материала составного резонатора и толщины пленки сорбента можно получить выигрыш в чувствительности газоаналитических химических сенсоров на основе составных акустических резонаторов в десятки раз.

В заключение авторы выражают благодарность сотрудникам ИОНХ РАН Л.М. Дорожкину и Г.Н. Дорожкиной за предоставленные образцы сенсоров, А.А. Лавренову, И.А. Розанову за полезные обсуждения и поддержку данной работы.

## Список литературы

- [1] *Дорожкин Л.М., Дорошенко В.С., Красилов Ю.М., Кузнецов Н.Т., Мурашов Д.А., Розанов И.А.* // Журнал аналитической химии. 1995. Т. 50. В. 9. С. 979.
- [2] *Dorojkin L.M., Volkov V.V., Doroshenco V.S., Lavrenov A.A., Mourashov D.A., Rozanov I.A.* // Sensors and Actuators. 1997. V. B44. P. 488.
- [3] *Малов В.В.* Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоатомиздат, 1989. 450 с.
- [4] *Мансфельд Г.Д., Алексеев С.Г.* // Радиотехника. 1988. Т. 1. С. 75.