

ACOUSTOELECTRONIC SENSORS

АКУСТОЕЛЕКТРОННІ СЕНСОРИ

PACS: 81.07.Bc, 85.50.-n 07.07.Df, УДК 539.23, 538.911

ДВУХПОРТОВЫЙ ПАВ СЕНСОР С НАНОСТЕРЖНЯМИ ZnO В КАЧЕСТВЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА

В. Ульянова¹, А. Орлов¹, А. Зазерин¹, А. Богдан², Г. Пашкевич²

¹ Кафедра микроэлектроники, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

ул. Политехническая, 16, к. 124, г. Киев, Украина 03056, +38(044) 599-1812

E-mail: v.ulianova@gmail.com, a.orlov@kpi.ua, exeterza@gmail.com

² Научно-исследовательский институт прикладной электроники Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт»

ул. Политехническая, 16, к. 137, г. Киев, Украина 03056, +38(044) 236-9676

E-mail: bogdan@ee.ntu-kpi.kiev.ua, pgena@inbox.ru

ДВУХПОРТОВЫЙ ПАВ СЕНСОР С НАНОСТЕРЖНЯМИ ZnO В КАЧЕСТВЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА

В. Ульянова, А. Орлов, А. Зазерин, А. Богдан, Г. Пашкевич

Аннотация. В работе предложена конструкция высокочувствительного двухпортового ПАВ сенсора на подложке 128YX – LiNbO₃ с чувствительным элементом на основе наностержней ZnO. Разработана технология низкотемпературного синтеза высококачественных наностержней ZnO, исследованы их морфометрические характеристики с помощью методов сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Построены физические модели ПАВ сенсора и ПАВ сенсора с наностержнями ZnO, проанализирована чувствительность таких сенсоров методом конечных элементов. Показано, что ПАВ сенсор имеет чувствительность к инерционной нагрузке $3.89 \cdot 10^{-15}$ г/Гц, а при применении наностержней ZnO чувствительность увеличивается до $6.24 \cdot 10^{-17}$ г/Гц.

Ключевые слова: ПАВ сенсор, наностержни ZnO, метод конечных элементов, низкотемпературный синтез, инерционная нагрузка

ДВОПОРТОВИЙ ПАВ СЕНСОР З НАНОСТРИЖНЯМИ ZnO В ЯКОСТІ ЧУТЛИВОГО ЕЛЕМЕНТА

В. Ульянова, А. Орлов, А. Зазерин, О. Богдан, Г. Пашкевич

Анотація. У роботі запропоновано конструкцію високочутливого двопортового ПАХ сенсора на підкладці 128YX – LiNbO₃ з чутливим елементом на основі нанострижнів ZnO. Розроблено технологію низькотемпературного синтезу нанострижнів ZnO, досліджено морфометричні характеристики за допомогою методів скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу. Побудовано фізичні моделі ПАХ сенсора та ПАХ сенсора з нанострижнями ZnO, проаналізовано чутливість таких сенсорів методом кінцевих елементів. Показано, що ПАХ сенсор має чутливість до інерційного навантаження $3.89 \cdot 10^{-15}$ г/Гц, а при застосуванні нанострижнів ZnO чутливість зростає до $6.24 \cdot 10^{-17}$ г/Гц.

Ключові слова: ПАХ сенсор, нанострижні ZnO, метод кінцевих елементів, низькотемпературний синтез, інерційне навантаження

DUAL-PORT SAW SENSOR WITH ZnO NANORODS AS SENSING ELEMENT

V. Ulianova, A. Orlov, A. Zazerin, O. Bogdan, G. Pashkevich

Abstract. Highly-sensitive dual-port SAW sensor on 128YX – LiNbO₃ substrate with sensing element based on ZnO nanorods was proposed in the research. Low-temperature ZnO nanorods synthesis technology was developed, morphometric characteristics of ZnO nanorods were investigated by scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and X-ray diffraction analysis. Physical models of SAW sensor and SAW sensor with ZnO nanorods were built, sensitivity of such sensors was analyzed by finite element method. It was shown that SAW sensor had the sensitivity of $3.89 \cdot 10^{-15}$ g/Hz to mass load, and sensitivity increased to $6.24 \cdot 10^{-17}$ g/Hz on application of ZnO nanorods.

Keywords: SAW sensor, ZnO nanorods, finite element method, low-temperature synthesis, mass load

Введение

Разработка высокочувствительных сенсоров на поверхностных акустических волнах (ПАВ) для экологического мониторинга и контроля производственных процессов представляет значительный практический интерес. Односторонняя планарная структура, способность взаимодействовать со средой аналита, высокая чувствительность, малый гистерезис, малый размер, частотный выходной сигнал и малое энергопотребление являются основными преимуществами таких сенсоров. Попадание аналита на чувствительную область влияет не только на частоту, но и на фазу и амплитуду выходного сигнала, что обеспечивает точное измерение концентрации анализируемого вещества.

Исследование новых материалов для применения в современных сенсорах и методов их синтеза является актуальной задачей. При-

менение наноструктурированных материалов увеличивает эффективную площадь поверхности и чувствительность сенсора. В отличие от сложных и дорогостоящих традиционных методов синтеза, низкотемпературные химические методы синтеза материалов позволяют формировать структуры различной формы практически на любых подложках, в том числе монокристаллических [1]. Для применения с целью увеличения эффективной площади оптимальными являются стержневые структуры. Одним из перспективных нетоксичных и биосовместимых материалов являются наностержни оксида цинка (ZnO), которые могут быть синтезированы на поверхности различных пьезоэлектриков (кварц, ниобат лития, танталат лития) [2, 3].

В работе предложена конструкция двухпортового сенсора на подложке ниобата лития 128YX-среза с чувствительным элементом

на основе наностержней ZnO. Представлена технология низкотемпературного синтеза и оценены пределы значений геометрических параметров наноструктур, полученных при определенных условиях, что позволило построить физическую модель ПАВ сенсора с наноструктурами ZnO конкретных геометрических размеров. Проанализирована чувствительность ПАВ сенсора методом конечных элементов и показано влияние применения наноструктур ZnO в качестве чувствительного элемента.

Конструкция и технология изготовления ПАВ сенсора с наностержнями ZnO

Двухпортовый резонатор [4] использовался в качестве исходной структуры ПАВ сенсора для детектирования различных газов. Выбранная конструкция состоит из двух сформированных на поверхности пьезоэлектрической подложки встречноштыревых преобразователей (ВШП) для возбуждения и приема ПАВ и чувствительного элемента. В конструкции сенсора могут быть использованы отражающие решетки, ограничивающие резонансную область, между которыми располагают ВШП. В качестве чувствительного элемента ПАВ сенсора сформированы наностержни ZnO между преобразователями. Схематическое изображение ПАВ сенсора представлено на Рис. 1.

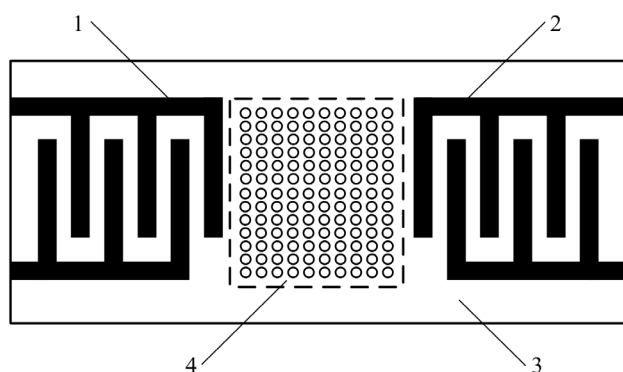


Рисунок 1. Схематическое изображение ПАВ сенсора (1, 2 – ВШП, 3 – пьезоэлектрическая подложка, 4 – массив наностержней).

Период и апертюра ВШП выбраны таким образом, чтоб обеспечить резонансную частоту на уровне 433 МГц [4]. Расстояние между

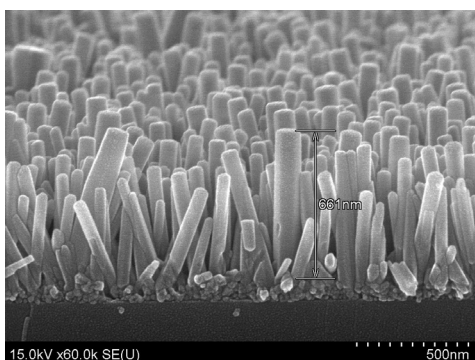
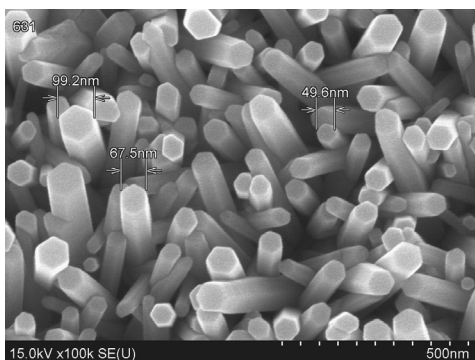
ВШП было выбрано из соображений возможности формирования чувствительной области и соблюдения граничных условий распространения поверхностной акустической волны. Изготовление резонатора проводилось с помощью микроэлектронной технологии. Ниобат лития LiNbO_3 128YX-среза использовался в качестве материала подложки, а алюминий – в качестве материала электродов.

Формирование наностержней ZnO проводилось с помощью двухстадийного низкотемпературного синтеза.

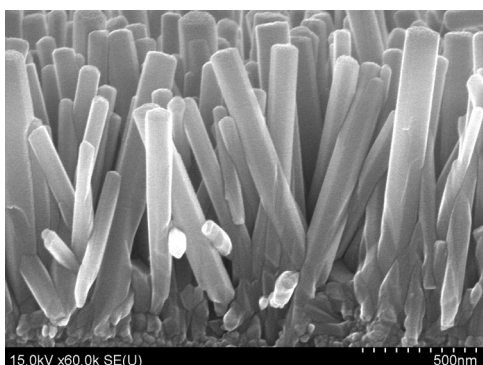
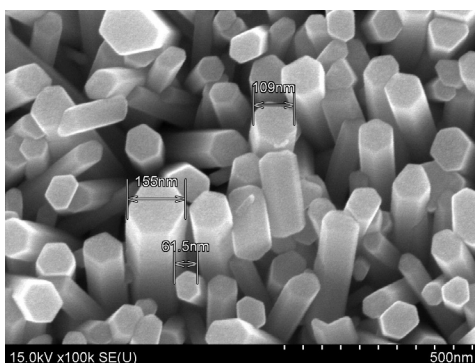
Для первой стадии формирования наностержней ZnO использовался ацетат цинка $(\text{ZnAc}) \text{Zn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворенный в изопропиловом спирте $((\text{CH}_3)_2\text{CHOH})$. Раствор моноэтаноламина $(\text{MEA}) \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ добавлялся при комнатной температуре в качестве стабилизатора. Концентрация ZnAc составляла 0,3 моль/л, а молярное соотношение MEA 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 гексаметилентетрамина $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 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 со сформированным зародо-

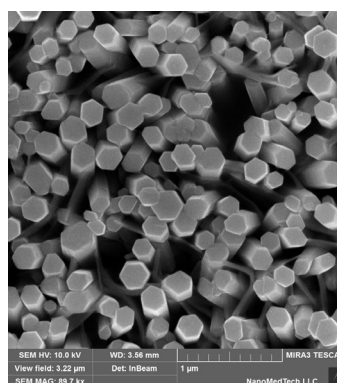
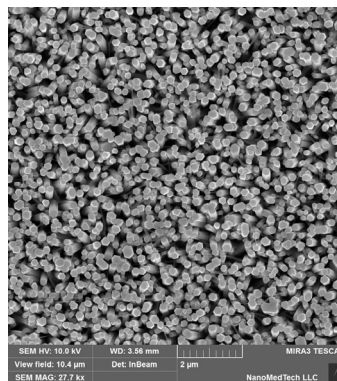
дышевым слоем погружались в полученный раствор, который нагревался до температуры 95°C и был оставлен на 90 мин без какого-либо перемешивания. После окончания процесса синтеза подложки промывались деионизированной водой и сушились при температуре 80°C в печи для спекания.



а



б



в

Рисунок 2. СЭМ изображение наностержней ZnO на подложках (а) 128YX–LiNbO₃, (б) SiO₂ – кварц, (в) LiTaO₃.

Для уменьшения дефектов в сформированных структурах применялся процесс температурной обработки. Полученные образцы отжигались при температуре 350°C.

При описанных условиях были сформированы наностержни ZnO на пьезоэлектрических подложках танталата лития и кварца, что демонстрирует универсальность метода.

Анализ наноструктур проводился методами сканирующей электронной микроскопии (Hitachi S4800), энергодисперсионной спектроскопии (Tescan Mira 3 LMU) и рентгеноструктурного анализа (Rigaku ULTIMA IV).

Сформированные наноструктуры имеют форму стержней с диаметром 30 – 90 нм и гексагональную структуру (Рис. 2). Длина стержней – не более 1,3 мкм. Плотность размещения стержней на подложке – 100 мкм². Стержни размещены равномерно по всей анализируемой поверхности.

Энергодисперсионный анализ показал наличие в анализируемой области 49,5% атомов кислорода и 50,5% атомов цинка, что свиде-

тельствует о химической чистоте синтезированных образцов. Спектр представлен на Рис. 3.

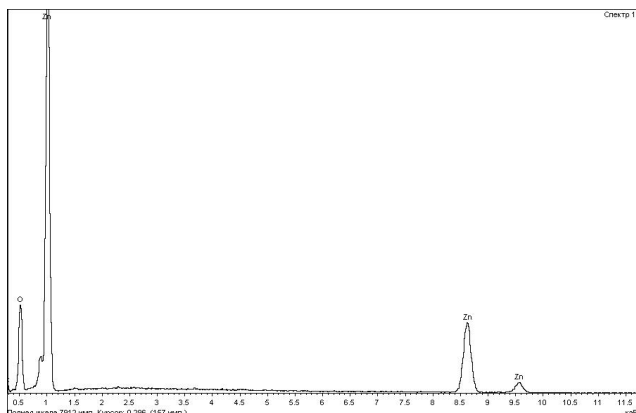


Рисунок 3. Энергодисперсионный спектр образца с наностержнями ZnO.

Дифрактограммы пленок, состоящих из наностержней ZnO, до и после отжига были получены в асимметричном режиме и показали одинаковую форму (рис. 4). Это означает, что полученные пленки характеризуются неизменной ориентацией вдоль оси c , перпендикулярной к подложке, а также означает, что кристаллографическая ориентация пленок не нарушается после последующей термической обработки. Продемонстрированные дифракционные пики соответствуют стандартным дифракционным пикам гексагональной фазы вюрцита ZnO (PDF карточка №: 01-075-6445) для образцов до и после отжига.

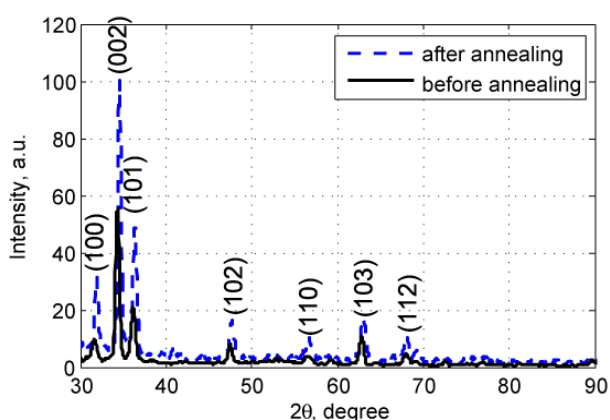


Рисунок 4. Результаты рентгеноструктурного анализа до и после отжига.

Размеры кристаллитов, рассчитаны методом Вильямсона - Холла, составляют 12,4 нм и 16,9 нм для образцов до и после отжига соот-

ветственно. Это объясняется процессом спекания наноразмерных областей полученных структур ZnO. При высокой температуре процесс слияния цинка или кислородных дефектов происходит на границах зерен, вызывая объединения зерен в процессе отжига. Термическая обработка при относительно низкой температуре может стать основным подходом к дальнейшему совершенствованию кристаллических свойств наноструктурных пленок ZnO, обусловленным уменьшением дефектов. При этом относительно низкая температура процесса позволяет использовать этот метод для подложек любых типов.

Таким образом, в качестве чувствительного элемента ПАВ сенсора использовались высококачественные химически чистые наностержни ZnO с гексагональной структурой, ориентацией вдоль оси c , перпендикулярной к подложке, диаметром до 90 нм, длиной до 1,3 мкм и плотностью размещения 100 мкм⁻². Такие параметры наноструктур были учтены при построении модели ПАВ сенсора для исследования его чувствительности.

Анализ влияния наностержней ZnO на чувствительность ПАВ сенсора

Адсорбция молекул газа чувствительной поверхностью между ВПП 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 [5]. Моделирование ПАВ сенсора на основе наностержней с помощью программной платформы COMSOL Multiphysics представлено в [6]. Была установлена связь между толщиной промежуточного слоя ZnO и чувствительностью сенсора для определения концентрации водорода.

Расчет выходных характеристик двухпортового ПАВ сенсора на подложке ниобата лития с двумя ВПП с немодифицированной чувствительной областью и с наностержнями ZnO при введении аналита (10 нг/мм²) был произведен методом конечных элементов в программной платформе COMSOL Multiphysics на частоте 433 МГц.

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 Рис. 5 показаны периодические деформации на поверхности подложки в МЭМС модуле программной платформы COMSOL Multiphysics, собственная мода наблюдается на частоте 433 МГц. В этом случае колебания в направлении сдвига по толщине эффективно затухают и практически незаметны.

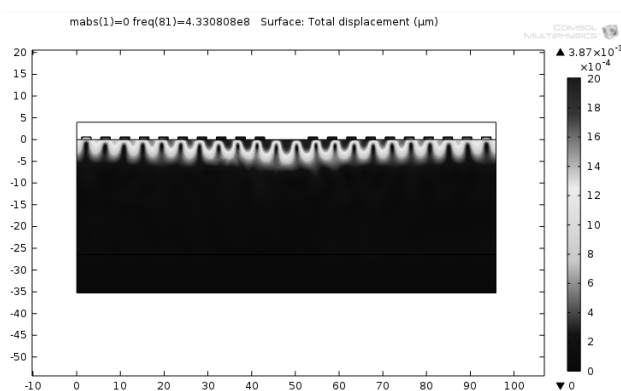


Рисунок 5. Общее смещение поверхности моделированного ПАВ резонатора на частоте 433 МГц.

На Рис. 6 показано смещение частотной зависимости входного импеданса ПАВ сенсора с немодифицированной чувствительной областью при введении аналита. В этом случае сдвиг частоты составляет 4 кГц, чувствительность к инерционной нагрузке – $3.89 \cdot 10^{-15}$ г/Гц.

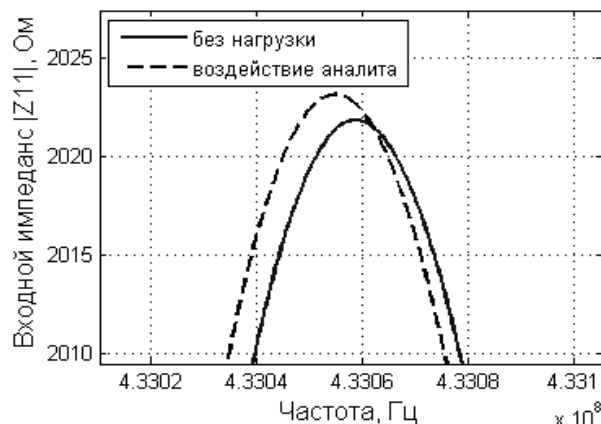


Рисунок 6. Частотная зависимость входного импеданса ПАВ сенсора с немодифицированной чувствительной областью без нагрузки и при введении аналита.

Для изучения влияния таких морфометрических параметров нанострежней ZnO как форма, диаметр, длина, плотность размещения на чувствительность к инерционной нагрузке в качестве входных параметров модели были приняты параметры синтезированных с помощью нанотехнологического подхода «снизу-вверх» структур. Инерционная 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 , инерционная нагрузка Δm рассчитывалась по формуле:

$$\Delta m = S \cdot c = (2\pi R h N + 4aw) \cdot c,$$

где: a – полупериод ВШП и w – апертура. Моделирование проводилось при введении аналита (10 нг/мм^2) в области между ВШП. Параметры нанострежней взяты из результатов низкотемпературного синтеза, описанного выше.

На Рис. 7 представлены частотные зависимости входного импеданса ПАВ сенсора с наностержнями ZnO, полученные в результате моделирования введения аналита (пунктирная линия). В этом случае сдвиг частоты составляет 4 МГц, чувствительность к инерционной нагрузке – $6.46 \cdot 10^{-17}$ г/Гц.

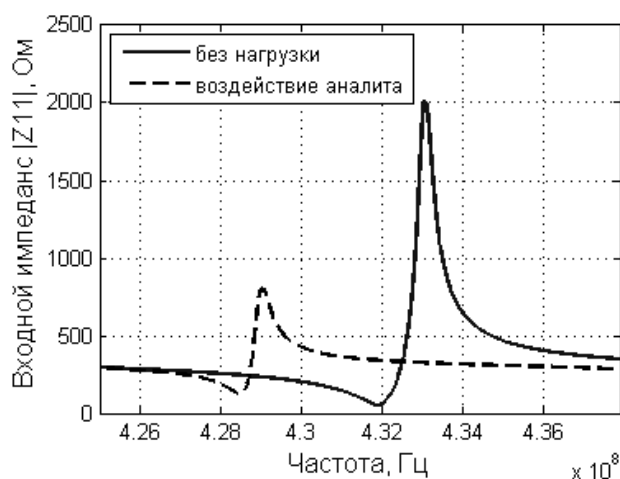


Рисунок 7. Частотная зависимость входного импеданса ПАВ сенсора с наностержнями ZnO без нагрузки и при введении аналита.

Заключение

В работе предложена конструкция высокочувствительного ПАВ сенсора для определения концентрации различных веществ. Приведены результаты получения высококачественных наноструктур ZnO для применения в качестве чувствительного элемента такого сенсора. Показано, что применение наностержней ZnO значительно улучшает чувствительность благодаря увеличению площади чувствительной области. Обеспечение селек-

тивности такого сенсора возможно за счет нанесения дополнительных мембран, например, напыления тонкого слоя платины для детектирования водорода.

Список использованной литературы

[1] A. Orlov et.al. Morphology and Structure of ZnO Nanorods for SAW Sensors Applications, Conference Proceedings 23rd International Crimean Conference «Microwave & Telecommunication Technology» (CriMiCo'2013), Sevastopol : Weber Publishing, pp. 830 – 831 (2013).

[2] A. Orlov et.al, Synthesis of ZnO Nanorods for Acoustic Wave Sensor, Conference Proceedings 2013 IEEE XXXIII International Scientific Conference Electronics and Nanotechnology ELNANO, Kyiv, pp. 25 – 27 (2013).

[3] V. Ulianova et.al. ZnO nanostructures as sensing element of acoustic wave sensor // Eastern-European Journal of enterprise technologies, 6/12 (66), pp. 72 – 75 (2013).

[4] D. Morgan. Surface Acoustic Wave Filters with Applications to Electronic Communications and Signal Processing. Elsevier, UK. 448 p. (2007).

[5] Y. J. Lee et.al. Development of a SAW gas sensor for monitoring SO₂ gas // Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 64, no. 2, pp. 173 – 178 (1998).

[6] N. Gouthami et.al, Design and simulation of 3D ZnO nanowire based gas sensor for conductivity studies, The COMSOL Conference, 5 p. (2011).

Стаття надійшла до редакції 06.10.2014 р.