

РАДИОФИЗИКА, ЭЛЕКТРОНИКА, АКУСТИКА

УДК 537.226.86

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА

Ю. К. Алешин, А. П. Сухоруков

(кафедра радиофизики)

E-mail: aljoshin@phys.msu.ru

**Экспериментально определена чувствительность установки по пьезокварцевому микровзвешиванию с помощью электрохимического метода, работающего в режиме реального времени. Получены результаты, подтверждающие линейность зависимости ухода базовой частоты пьезокварцевого генератора от нанесенной массы металла для широкого диапазона измерений.**

Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания для аналитических приложений физической химии, биохимии и физической метрологии позволило разработать большой класс датчиков с селективными покрытиями для прямого определения концентраций индивидуальных веществ в жидких и газовых средах. Пьезорезонансные датчики — один из наиболее чувствительных типов измерительных преобразователей. На основе управляемых пьезокварцевых резонаторов (ПКР) реализуются измерения механических, теплофизических, электромагнитных воздействий, анализируются физические и химические характеристики различных сред. Как колебательная система пьезорезонатор (ПР) может быть представлен в виде структуры, состоящей из четырех основных элементов: вибратор, пленочные покрытия на его поверхностях (к ним относятся и электроды), элементы крепления вибратора и, наконец, внешняя среда.

Первоначально ПКР нашли широкое распространение в микроэлектронике в качестве точного толщиномеров в установках по напылению [1]. Затем при разработке новых схемотехнических решений генераторных схем, работающих при добротностях ПКР порядка сотни, появилась возможность применения метода пьезокварцевого микровзвешивания для широкого класса задач аналитического определения концентраций индивидуальных веществ в жидких средах и при толстых пленочных покрытиях в реальном времени [2].

Масс-чувствительные датчики условно разделяются на преобразователи селективного и неселективного типа. Отличительная черта селективных резонаторов — наличие сорбционного покрытия, обладающего ярко выраженной избирательностью в отношении сорбции-десорбции различных компонентов внешней среды. В большинстве случаев

на пьезоэлемент наносится специальное пленочное сорбирующее покрытие. Используются как твердые, так и жидкие сорбенты в виде тонких пленок постоянной толщины. Твердые сорбенты наносятся электрохимическим способом, методом вакуумного напыления, а также в виде раствора сорбента в растворителе, удаляемом затем химической или термической обработкой пьезоэлемента.

Для измерения чувствительности датчика был применен метод электрохимического осаждения при непрерывно действующей установке микробаланса. Осаждение осуществляется с точностью не менее чем 10 нг, измерение сдвига частоты при этом происходит без остановки и разборки установки. Калибровка проводилась стандартными электрохимическими способами по измерению величины заряда, прошедшего через электрохимическую ячейку.

Существует множество рабочих схем генераторов, которые применимы в различных условиях. Масс-чувствительный элемент в этих схемах чаще всего находится в цепи обратной связи. Наиболее часто используемыми из них являются транзисторная схема, так называемая емкостная «трехточка», и схема на TTL-логике, представленная на рис. 1. Последняя наиболее часто применяется для измерений в жидкостях в режиме реального времени, так

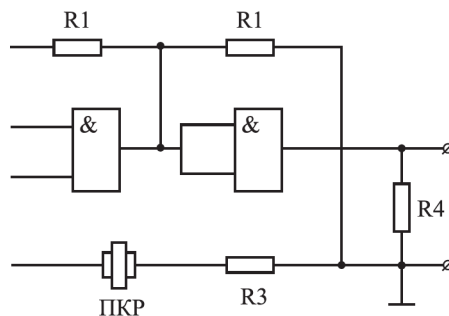


Рис. 1. Рабочая схема генератора

как максимальное смещение частоты может достигать 200 кГц, но данная схема обладает большим коэффициентом усиления и поэтому очень чувствительна к различного рода шумам и параметрам установки.

Рабочая ячейка, используемая в эксперименте, должна удовлетворять следующим требованиям: а) материал рабочей ячейки должен быть химически нейтральным по отношению к исследуемым жидкостям, б) надежная изоляция электродов ПКР от контакта с исследуемым веществом, в) возможность размещения в ячейке вспомогательного электрода потенциостата на достаточно большом расстоянии от рабочего электрода.

С учетом вышесказанного в качестве рабочей ячейки была сконструирована электрохимическая ячейка, в которой на шлифе был вклеен ПКР, одна сторона которого контактирует с электролитом, а другая электрически и радиофизически развязана с первой. Устройство представлено на рис. 2. Рабочая поверхность ПКР использовалась как электрод электрохимической ячейки и как поверхность для измерения массы металла, присоединенного к ПКР. При таком включении основная экспериментальная сложность при получении результатов заключалась в следующем: высокая частота электрических и электромеханических колебаний резонатора существенно влияла на работу потенциостата; а постоянная составляющая электрического потенциала создавала в цепи обратной связи генератора условия, мешающие его стабильной работе. В работе использовались бидистиллированная вода, образцы химически чистых веществ, полученные путем перегонки, и дважды перекристаллизованные соли.



Рис. 2. Фотография электрохимической ячейки с ПКР, вклеенным в шлиф

Радиотехнический кварцевый резонатор представляет собой тонкую кварцевую пластину с нанесенными с двух сторон серебряными электро-

дами. Электроды нанесены методом вакуумного напыления, так что толщина серебряного покрытия несколько микрон и нанесенный слой представляет собой поликристаллическую поверхность, изображенную на микрофотографии (рис. 3). При рабочей частоте 10 МГц в активной химической среде возникает множество факторов, уменьшающих стабильность рабочей частоты резонатора, что учитывалось при конструировании установки. В качестве вспомогательного электрода использовалась пластинка из платины.

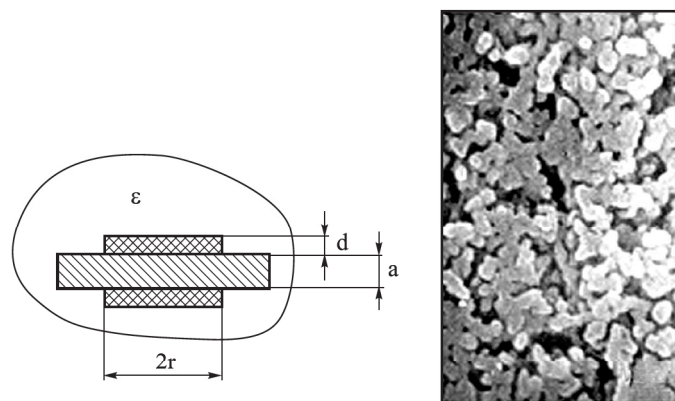


Рис. 3. Схематический вид ПКР и микрофотография поверхности его серебряных электродов

Эксперимент проводился следующим образом: между электродами пропусклся ток, величина, время протекания и направление которого регулировались с помощью потенциостата, при этом величина тока контролировалась микроамперметром. Изменение частоты генератора фиксировалось частотомером. Процесс проходил как в прямом, так и в обратном направлении (металл электрохимически осаждался на рабочий электрод и снимался с него). Снятие (растворение) и осаждение проводилось при различных режимах: величина тока изменялась от 10 до 150 мкА, время пропускания тока — от 10 до 100 с.

В ходе проведенных исследований было изучено влияние присоединенной массы на частоту колебаний пьезокварцевого резонатора. Усредненные данные по осаждению и растворению серебра и меди приведены на рис. 4. Из приведенных графиков видно, что экспериментальные данные хорошо описываются линейной зависимостью.

Экспериментально найдены следующие значения коэффициентов:

- при осаждении серебра  $4.1 \pm 0.05$  нг/Гц см<sup>2</sup>,
- при растворении серебра  $4.3 \pm 0.05$  нг/Гц см<sup>2</sup>,
- при осаждении меди  $4.0 \pm 0.05$  нг/Гц см<sup>2</sup>,
- при растворении меди  $4.1 \pm 0.05$  нг/Гц см<sup>2</sup>.

Различия в чувствительности при осаждении и растворении одного и того же металла можно связать с нелинейным характером зависимости частоты от массы и влиянием шероховатости поверх-

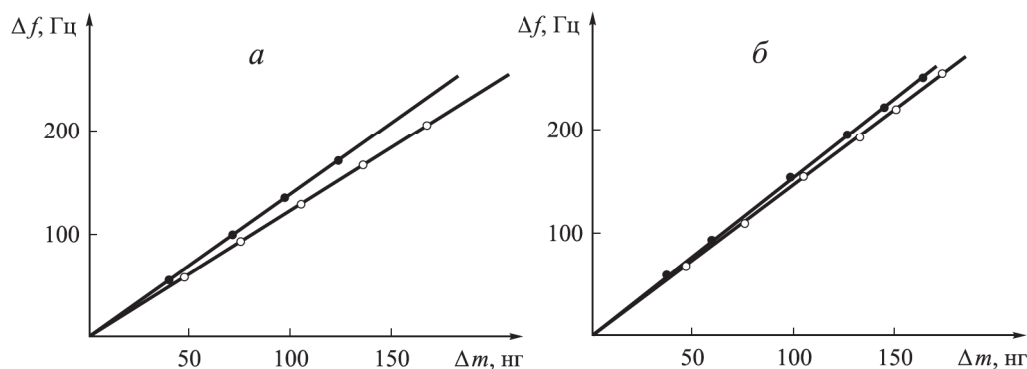


Рис. 4. Зависимость изменения частоты датчика микробаланса для определения чувствительности при осаждении (●) и растворении (○) меди (а) и серебра (б)

ности. Для практических целей необходимо использовать среднее значение чувствительности датчика для эксперимента по осаждению и растворению металлов. Расхождение же между чувствительностями для различных металлов обусловлено различными упругомеханическими свойствами наносимых пленок.

В эксперименте по гашению генерации осаждали медь и серебро. Генерация исчезает при изменении базовой частоты  $\Delta f$  от  $-10$  до  $-12$  кГц. Нами были проведены исследования изменения частоты генератора с ПКР в жидкости относительно воздуха: и для ряда жидкостей устойчивая генерация наблюдалась при  $\Delta f \approx 150$  кГц, т. е. влияние жидкого адсорбента на колебательный процесс в резонаторе

принципиально отличается от влияния осажденной твердофазной пленки.

Описанная установка является не только прибором для измерения чувствительности ПКР, но также высокоточным масс-чувствительным датчиком электрохимических процессов.

#### Литература

1. Sauerbray G.Z. // Z. Phys. 1959. **155**. P. 206.
2. Ермолаева Т.Н., Калмыкова Е.Н. Пьезокварцевые иммуносенсоры. Аналитические возможности и перспективы. Липецк, 2004. С. 52.

Поступила в редакцию  
11.12.2007