

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

На правах рукопису

УЛЬЯНОВА ВЕРОНІКА ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 539.232, 532.785, 681.586

**СЕНСОРИ НА АКУСТИЧНИХ ХВИЛЯХ НА ОСНОВІ
НАНОСТРУКТУРОВАНОГО ОКСИДУ ЦИНКУ**

Спеціальність 05.27.01 – твердотільна електроніка

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник –
Орлов Анатолій Тимофійович
кандидат технічних наук, доцент

Київ – 2016

ЗМІСТ

ЗМІСТ	2
СПИСОК СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ПЕРЕДУМОВ ЗАСТОСУВАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО ОКСИДУ ЦИНКУ У КОНСТРУКЦІЯХ СЕНСОРІВ НА АКУСТИЧНИХ ХВИЛЯХ	14
1.1. Типи акустичних хвиль та базові конструкції п'єзореzonаторів для сенсорних застосувань	15
1.2. Сенсори на акустичних хвилях, чутливі до масового навантаження	19
1.2.1. Конструкції та характеристики сенсорів на ОАХ, чутливих до масового навантаження	20
1.2.2. Конструкції та характеристики сенсорів на ПАХ, чутливих до масового навантаження	24
1.3. Сенсори на ПАХ на основі електричного навантаження	31
1.3.1. Хімічні сенсори на основі електричного навантаження	32
1.3.2. Сенсори УФ випромінювання на ПАХ	34
1.4. Властивості наноструктурованого ZnO та застосування у сенсорах на акустичних хвилях	36
1.5. Технології отримання наноструктурованого ZnO	39
1.6. Висновки до розділу та постановка завдання	44
РОЗДІЛ 2. АНАЛІЗ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО ZnO ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ У СЕНСОРАХ НА АКУСТИЧНИХ ХВИЛЯХ	47
2.1. Вплив морфології наноструктурованого ZnO на п'єзоелектричні властивості	47
2.2. Моделювання чутливого до масового навантаження сенсора на основі ТПР мембранного типу	55
2.3. Аналіз чутливості до масового навантаження сенсора на ПАХ з наноструктурованим чутливим шаром	61

2.4.	Моделювання сенсора на ПАХ, чутливого до електричного навантаження	70
2.5.	Висновки до розділу	72
РОЗДІЛ 3. УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ НАНО-СТРУКТУРОВАНОГО ZnO НА П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНИХ ПІДКЛАДКАХ		73
3.1.	Електрохімічне осадження наноструктурованого ZnO	74
3.2.	Формування зародкових полікристалічних шарів ZnO	79
3.2.1.	Атомно-шарове осадження полікристалічних шарів ZnO	79
3.2.2.	Золь-гель технологія формування зародкових шарів ZnO	81
3.3.	Гідротермальний синтез наноструктурованого ZnO	84
3.3.1.	Загальний опис синтезу наноструктурованого ZnO гідротермальним методом	84
3.3.2.	Експериментальне дослідження впливу зародкового шару та підкладки на морфологію наноструктурованого ZnO	85
3.3.3.	Експериментальне дослідження впливу прекурсорів на морфологію наноструктурованого ZnO	88
3.3.4.	Експериментальне дослідження впливу концентрації розчину на морфологію наноструктурованого ZnO	92
3.3.5.	Експериментальне дослідження впливу температури процесу на морфологію наноструктурованого ZnO	94
3.3.6.	Експериментальне дослідження впливу часу процесу на морфологію наноструктурованого ZnO	97
3.3.7.	Експериментальне дослідження впливу відпалу на кристалографічні властивості наноструктурованого ZnO	98
3.4.	Синтез легованого наноструктурованого ZnO низькотемпературними хімічними методами	101
3.5.	Формування областей наноструктурованого ZnO методом фотолітографії	103
3.6.	Формування багат шарової структури на основі наноструктурованого ZnO	105

3.7. Формування чутливих центрів на поверхні наноструктурованого ZnO	109
3.8. Висновки до розділу	111
РОЗДІЛ 4. СЕНСОРИ УЛЬТРАФІОЛЕТОВОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ОСНОВІ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО ОКСИДУ ЦИНКУ	113
4.1. Топологія сенсора та технологія виготовлення	113
4.2. Механізм відгуку сенсора УФ випромінювання на ПАХ	123
4.3. Дослідження характеристик сенсорів УФ випромінювання на ПАХ	124
4.4. Удосконалення експлуатаційних характеристик сенсорів УФ випромінювання за допомогою плазми газового розряду	129
4.5. Висновки до розділу	133
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	134
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	136
ДОДАТОК А. Довідка про практичне впровадження	155

СПИСОК СКОРОЧЕНЬ

ALD – atomic layer deposition – атомно-шарове осадження

MSC – multistrip coupler – багатосмушковий відгалужувач

RMSC – reversing multistrip coupler – реверсивний багатосмушковий відгалужувач

АСМ – атомно-силова мікроскопія

АЧХ – амплітудно-частотна характеристика

ЗШП – зустрічно-штирьовий перетворювач

КМОН – комплементарна структура метал-оксид-напівпровідник

КР – кварцовий резонатор

МСЕ – метод скінченних елементів

ОАХ – об'ємні акустичні хвилі

ПАХ – поверхневі акустичні хвилі

РЧ – радіочастотний

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

ТПР – тонкоплівковий резонатор

УФ – ультрафіолетове (випромінювання)

ФЧХ – фазочастотна характеристика

ВСТУП

Актуальність теми. Постійно зростаюча необхідність контролю стану навколишнього середовища і технологічних процесів, збільшення кількості клінічних тестів зумовлює підвищений інтерес до розроблення новітніх високочутливих селективних сенсорних пристроїв, що забезпечать швидке та надійне вимірювання фізичного впливу, характеристик речовин або випромінювання.

Головними перевагами сенсорів на акустичних хвилях, що уже протягом більше 40 років успішно застосовуються у техніці, екології, медицині та інших галузях людської діяльності, є одностороння планарна структура, здатність до безпосередньої взаємодії з аналітом, невеликий гістерезис, малі розміри, частотний вихідний сигнал та висока чутливість, що зумовлена сильною залежністю властивостей акустичної хвилі від впливу зовнішніх фізичних факторів та змін, що відбуваються на активній поверхні приладу. Визначення кожного окремого фізичного впливу потребує розробки окремої специфічної конструкції приладу та формування чутливого елемента, тому пошук і дослідження нових матеріалів та розроблення на їх основі універсальних чутливих та надійних сенсорів є **актуальною проблемою**.

Водночас значної популярності набуває використання в електроніці наноструктурованих матеріалів з метою вдосконалення характеристик існуючих та розробки принципово нових приладів. Наноструктурований ZnO став перспективним функціональним матеріалом сенсорів на акустичних хвилях завдяки напівпровідниковим, механічним, п'єзоелектричним, оптичним та електричним властивостям, біосумісності, нетоксичності, хімічній та фотохімічній стабільності, електрохімічній активності та ін. ZnO має унікальну здатність утворювати численні форми нанорозмірних структур, зокрема нанострижні, що забезпечують велике співвідношення площі поверхні до об'єму, а масиви стрижнів характеризуються винятковими п'єзоелектричними властивостями. Для формування наноструктурованого ZnO протягом останніх

років широко використовуються низькотемпературні методи синтезу завдяки відносно низькій вартості, простоті реалізації, можливості синтезу наноструктур різної морфології в залежності від технологічних параметрів.

Не дивлячись на те, що на сьогодні існує велика кількість робіт, присвячених синтезу та використанню наноструктурованого ZnO, технологічні основи отримання матеріалу низькотемпературними методами на монокристалічних п'єзоелектричних підкладках, які є основою сенсорів на акустичних хвилях, потребують вдосконалення, зв'язок морфології наноструктурованого шару з технологічними режимами синтезу на підкладках такого типу не встановлений, а аналіз впливу морфології наноструктурованого ZnO на чутливість сенсорів на акустичних хвилях не проводився. Виходячи з цього, виникає необхідність удосконалення технології отримання наноструктурованого оксиду цинку та встановлення закономірностей формування матеріалу на п'єзоелектричних підкладках з метою створення сенсорів на основі наноструктурованого ZnO для вирішення існуючих задач швидкої та надійної, а також віддаленої та енергонезалежної реєстрації параметрів середовища.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційне дослідження виконувалось на кафедрі мікроелектроніки Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» за Державною цільовою науково-технічною програмою «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010 – 2014 роки (Постанова Кабінету Міністрів України від 28 жовтня 2009 р. № 1231), з урахуванням пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки (Закон України Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки від 12 жовтня 2010 року № 2519-17), згідно переліку пріоритетних тематичних напрямів наукових досліджень і науково-технічних розробок на період до 2015 року (Постанова Кабінету Міністрів України від 7 вересня 2011 р. № 942), середньострокових пріоритетних напрямів інноваційної діяльності загальнодержавного рівня на 2012 – 2016 роки (Постанова Кабінету Міністрів України від 12 березня 2012 р. № 294), в рамках НДР за пріоритетною

програмою Міністерства освіти і науки України, напрям 06 «Нові речовини і матеріали» та НДР у рамках міжнародного співробітництва: НДР «Розроблення технології низькотемпературного гібридного синтезу масивів наноструктур на основі оксиду цинка для сенсорів та перетворювачів на поверхневих акустичних хвилях» (№ 2717, Держ. реєстраційний № 0114U001610, держ. обліковий № 0216U003956), НДР «Розроблення технології синтезу високоефективних мультифункціональних наноструктурованих матеріалів для мікро- та альтернативної енергетики» (№ 2868, Держ. реєстраційний № 0115U000404), НДР «Розробка технології і створення твердотільної сенсорної системи на основі двухпортового резонатора та масиву наноструктур» (№ 2817, Держ. реєстраційний № 0115U000403).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розроблення фізико-технологічних засад створення та дослідження чутливості сенсора на акустичних хвилях на основі наноструктурованого оксиду цинку.

Реалізація поставленої мети потребує вирішення наступних задач.

1. Провести аналіз впливу морфометричних параметрів наноструктурованого ZnO на ефективний коефіцієнт електромеханічного зв'язку та порівняти п'єзоелектричні властивості наноструктурованих шарів різноманітної морфології.

2. Встановити залежність чутливості до масового навантаження сенсорів на основі резонаторів на об'ємних (ОАХ) та поверхневих акустичних хвилях (ПАХ) від морфологічних параметрів наноструктурованого ZnO.

3. Експериментально дослідити та встановити закономірності впливу параметрів процесу формування наноструктурованого ZnO низькотемпературними методами на п'єзоелектричних підкладках на структурні властивості синтезованого матеріалу. На основі встановлених закономірностей удосконалити технологію отримання наноструктурованого ZnO на п'єзоелектричних підкладках, зокрема на $128^\circ\text{YX} - \text{LiNbO}_3$.

4. Розробити сенсор ультрафіолетового (УФ) випромінювання на ПАХ з чутливим елементом на основі наноструктурованого ZnO. Експериментально дослідити характеристики розробленого сенсора.

Об'єкт дослідження – сенсори на акустичних хвилях, чутливі до масового та електричного навантаження, на основі наноструктурованого ZnO та їхні характеристики.

Предмет дослідження – технологічні режими одержання, морфометричні властивості наноструктурованого ZnO, чутливість сенсорів на акустичних хвилях на основі наноструктурованого ZnO.

Методи дослідження. Для вирішення поставлених завдань використовувалися сучасні експериментальні методи формування наноструктурованих матеріалів (низькотемпературна технологія синтезу – гідротермальний метод, золь-гель метод, метод атомно-шарового осадження) та дослідження структури, морфології та складу поверхні (скануюча електронна мікроскопія, рентгеноструктурний аналіз, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія); моделювання проводилося за допомогою методу скінченних елементів; тестування виготовлених за допомогою мікроелектронної технології сенсорів виконувалося за методикою вимірювання частотних характеристик фільтрів на ПАХ. Аналіз і обробка отриманої інформації проводилися за допомогою ЕОМ.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше встановлено закономірності між параметрами синтезу та морфометричними властивостями наноструктурованого ZnO у формі нанострижнів, сформованого низькотемпературними методами синтезу на монокристалічних п'єзоелектричних підкладках 128°YX – LiNbO_3 , що дозволило удосконалити технологію синтезу наноструктурованого ZnO.

2. Вперше експериментально показано, що наноструктурований ZnO та ZnO:Al , сформований за допомогою низькотемпературного синтезу у якості чутливого елемента сенсора на ПАХ, забезпечує найбільший зсув частоти при

найменшій інтенсивності випромінювання з довжиною хвилі 365 ± 3 нм у порівнянні з існуючими аналогами.

3. Запропоновано метод зменшення часу відновлення сенсора на основі наноструктурованого ZnO та ZnO:Al після опромінення УФ випромінюванням шляхом обробки плазмою газового розряду поверхні сенсора.

4. На основі результатів моделювання п'єзоелектричних властивостей продемонстровано підвищення ефективності перетворення енергії та зменшення товщини активного шару при використанні наноструктурованого ZnO у порівнянні з полікристалічним та показано покращення чутливості сенсора на ОАХ та на ПАХ як результат використання наноструктурованого чутливого шару.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Визначено технологічні режими формування стрижневих наноструктур на провідних та монокристалічних п'єзоелектричних підкладках.

2. Продemonстровано поєднання низькотемпературного хімічного синтезу наноструктурованих матеріалів та класичних мікроелектронних технологій, що дозволяє використовувати визначені технологічні режими для виготовлення пристроїв електроніки, зокрема сенсорних перетворювачів та багатошарових структур перетворення та накопичення енергії.

3. Показано, що наноструктурований ZnO, синтезований за допомогою удосконаленої технології, може виступати у якості єдиного п'єзоелектричного функціонального матеріалу у конструкціях сенсорів, зокрема чутливого елемента сенсора та п'єзоелектричного активного шару, що дозволить уникнути використання дорогих технологій формування п'єзоелектричних матеріалів.

4. Показано, що метод вимірювання за зсувом частоти резонатора та сенсори на ПАХ на основі наноструктурованого ZnO є перспективними для застосування у системах реєстрації УФ випромінювання широкого призначення та як активні середовища у газоаналізаторах.

Використання результатів дисертаційного дослідження при виконанні науково-дослідних робіт, зокрема у рамках міжнародного співробітництва з Hanoi University of Science and Technology (Соціалістична Республіка В'єтнам) та з Indian Institute of Technology Bhubaneswar (Республіка Індія), підтверджено відповідною довідкою.

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота є узагальненням результатів теоретичних і експериментальних досліджень, проведених автором самостійно. Головну ідею роботи та напрям досліджень було запропоновано науковим керівником, а її практичне втілення належить здобувачеві. Постановка задачі досліджень та обговорення отриманих результатів проводилися за участі наукового керівника та співавторів наукових праць.

В роботах, опублікованих у співавторстві, здобувачеві належить наступне. Розробка моделей сенсорів на ПАХ та ОАХ, аналіз впливу параметрів чутливого наноструктурованого шару на чутливість сенсорів, моделювання п'єзоелектричних властивостей наноструктурованого ZnO, обробка та узагальнення результатів [111, 117, 118, 121 – 123, 157]. Дослідження впливу параметрів технологічного процесу на морфологію наноструктурованого ZnO, внесення пропозиції щодо вдосконалення та реалізації технології синтезу наноструктурованого ZnO, виготовлення дослідних зразків, аналіз морфології та кристалографічних властивостей [70, 87, 89, 90, 93, 119, 125, 127 – 139, 141, 144, 145]. Формування наноструктурованого ZnO та ZnO:Al у якості чутливого елемента сенсора УФ випромінювання, проведення експериментальних досліджень з покращення робочих характеристик сенсора, обробка та узагальнення результатів [140, 148, 153]. Автор дисертації особисто представляв результати досліджень на конференціях та на Surface Acoustic Wave Sensor Symposium (Відень, Австрія, 2014).

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень, викладені у дисертації, оприлюднено на: II, III Міжнародних науково-практичних конференціях «Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки», (Чернівці, 2012, 2013 pp.);

Міжнародній науково-практичній конференції молодих учених та студентів «Актуальні задачі сучасних технологій» (Тернопіль, 2012 р.); XVI Щорічний відкритий науково-технічній конференції Інституту телекомунікацій, радіоелектроніки та електронної техніки НУ «ЛП» з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем (Львів, 2013 р.); 2013, 2014, 2015 IEEE XXXIII International Scientific Conference Electronics and Nanotechnology (ELNANO), (Київ, 2013, 2014, 2015 рр.); VI Міжнародній науково-технічній Конференції молодих вчених «Електроніка-2013» (Київ, 2013 р.); Международной конференции «Украина – Россия – Сколково единое инновационное пространство», (Київ, 2013 р.); 23-й Міжнародній конференції «Microwave & Telecommunication Technology» (CriMiCo'2013) (Севастополь, 2013 р.); 3-й Міжнародній конференції “Nanomaterials: Applications & Properties – 2013 (NAP-2013)”, (Алушта, 2013 р.); Республіканській науковій конференції, присвяченій 90-річчю з дня народження академіка Н.А. Борисевича «Научные проблемы современной физики» (Брест, Білорусь, 2013 р.); 12-й Міжнародній конференції «Сучасні проблеми радіоелектроніки, телекомунікацій та комп'ютерної інженерії» (TCSET'2014) (Львів – Славське, 2014 р.); 37th International Spring Seminar on Electronics Technology “Advances in Electronic System Integration” (ISSE 2014), (Дрезден, Німеччина, 2014 р.); Научном семинаре по оптике и теоретической физике, посвященном 70-летию со дня рождения А.Н. Сердюкова (Гомель, Білорусь, 2014 р.); 28th European Frequency and Time Forum (Невшатель, Швейцарія, 2014 р.); 6-тій Українсько-польській науково-практичній конференції «Електроніка та інформаційні технології» (ЕліТ-2014) (Львів, 2014 р.); 6-тій Міжнародній науково-технічній конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології» (Одеса, 2014 р.); X-й міжнародній науковій конференції «Electronics and Applied Physics» (Київ, 2014); Surface Acoustic Wave Sensor Symposium (Відень, Австрія, 2014 р.); 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (ICNBME-2015), (Кишинів, Молдова, 2015 р.); Першій науково-практичній конференції біомедичних інженерів та технологів України «Сучасний стан та

перспективи біомедичної інженерії і медичної промисловості України» (Київ, 2015р.).

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 33 наукові праці, у тому числі 10 статей у наукових фахових виданнях, з них 3 статті у виданнях іноземних держав та 3 статті у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз, 22 тези доповідей у збірниках матеріалів конференцій та 1 стаття в іншому науковому виданні.

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 4 розділів, висновків, списку використаної літератури та 1 додатка. Вона містить 156 сторінок, 87 рисунків, 17 таблиць, вставлених у текст та 1 таблицю на окремому аркуші, список використаної літератури із 158 найменувань на 19 сторінках.

РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ПЕРЕДУМОВ ЗАСТОСУВАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО ОКСИДУ ЦИНКУ У КОНСТРУКЦІЯХ СЕНСОРІВ НА АКУСТИЧНИХ ХВИЛЯХ

Сенсори на акустичних хвилях охоплюють великий клас вимірювальних перетворювачів параметричного типу, в основі роботи яких лежить поширення акустичних хвиль у пружному середовищі, а перетворення вхідного збурення відбувається у результаті модуляції параметрів п'єзоелектричного резонатора чи перетворювача з резонансними електричними властивостями [1]. Такі сенсори охоплюють усі різновиди акустичних хвиль, придатних для реалізації селективних перетворювачів, та усі модифікації таких пристроїв – резонатори, фільтри, лінії затримки тощо.

За допомогою сенсорів на акустичних хвилях вимірюють такі фізичні величини та параметри як сила, маса, деформація, прискорення, тиск, температура, швидкість потоку, електричний струм, напруга, потужність, концентрація, вологість, мікромаса, товщина плівок, мікропереміщення, кутова швидкість та ін. Визначення кожного окремого фізичного впливу потребує розробки окремої специфічної конструкції приладу. Для покращення чутливості та селективності сенсорів на акустичних хвилях використовуються додаткові чутливі елементи.

У структурі резонатора зазвичай визначають елемент, варіація параметрів якого відповідає змінам, що відбуваються у всій структурі. Зокрема, для частотних сенсорів застосовують види впливів, орієнтовані на власне п'єзоелектричний елемент або плівку на його поверхні. У цьому випадку реалізується керування податливістю і масою коливальної системи. В амплітудних сенсорах вплив орієнтується на навколишнє середовище – модуляція його акустичних властивостей досягається зміною умов випромінювання ультразвуку з поверхні резонатора, реалізується керування втратами. Іноді амплітудні сенсори створюють на основі резонаторів, що керуються частотою.

1.1. Типи акустичних хвиль та базові конструкції п'єзореzonаторів для сенсорних застосувань

Під час поширення коливань між елементами структури або внаслідок взаємодії приладу з середовищем відбувається обмін енергією, що визначає особливості поведінки п'єзореzonатора як електричного елемента та вигляд його частотної характеристики загасання. Збурення, що вимірюється, модулює характеристичні параметри елементів структури і взаємодію між цими елементами, у результаті чого зазвичай змінюється швидкість поширення акустичної хвилі та загасання, що фундаментально пов'язані зі змінами густини енергії акустичної хвилі та розсіянням потужності та призводять до зміни АЧХ.

Прикладення періодичного збурення (електричне поле / напруга) до п'єзоелектричного матеріалу спричиняє пружну деформацію, яка поширюється у твердому тілі у вигляді поздовжніх або поперечних деформацій решітки, або у вигляді комбінації обох [2, 3] і навпаки. Поширення акустичних хвиль у п'єзоелектричних матеріалах визначається двома пов'язаними системами рівнянь: рівнянням механічного руху і рівнянням Максвелла для електромагнітного поля. З них визначається рівняння стану п'єзоелектричного середовища [4]. Фундаментальні рівняння, що описують поширення механічних хвиль у п'єзоелектричних середовищах, докладно описані в [2, 5].

Сенсори на акустичних хвилях умовно поділяють на 2 класи: сенсори на ОАХ та сенсори на ПАХ, що поширюються відповідно в об'ємі структури або уздовж поверхні твердого тіла, при цьому енергія ПАХ локалізована у приповерхневому шарі. У сенсорах на ОАХ та ПАХ поширюються поздовжні або поперечні хвилі. При поширенні поздовжніх хвиль відбувається паралельне до напрямку поширення хвилі зміщення частинок матеріалу, а при поширенні поперечної хвилі – перпендикулярне. Зміщення частинок матеріалу при поширенні поперечної хвилі може бути перпендикулярним або паралельним до чутливої поверхні для вертикальних або горизонтальних поперечних хвиль відповідно. Природа акустичних хвиль, що генеруються у п'єзоелектричному

матеріалі визначається властивостями як самого матеріалу, так і конфігурацією металевих електродів на його поверхні. У таблиці 1.1 перераховані деякі з найбільш поширених акустичних режимів для сенсорних застосувань.

Таблиця 1.1

Акустичні хвилі, що використовуються в сенсорах

Тип хвилі	Опис поширення хвилі	Тип конструкції	Середовище аналізу
Об'ємні акустичні хвилі (Bulk acoustic waves – BAW)			
Поздовжні об'ємні хвилі	Деформація вузлів ґратки паралельна до напрямку поширення хвилі.	ТПР	Газ, пара
Поперечні об'ємні хвилі (thickness shear mode – TSM)	Деформація вузлів ґратки перпендикулярна до напрямку поширення хвилі.	КР	Газ, пара, рідина
Поверхневі акустичні хвилі (Surface acoustic waves – SAW)			
Хвилі Релея	Вузли ґратки виконують обернений рух по еліптичній орбіті у вертикальній до поверхні площині вздовж напрямку поширення хвилі.	Одно- та двопортові лінії затримки	Газ, пара
Приповерхневі об'ємні акустичні хвилі (surface skimming bulk waves – SSBW)	Хвилі, що поширюються під невеликим кутом до поверхні.	Додаткова електродна ґратка між ЗШП	Газ, пара, рідина
Горизонтально поляризовані поперечні акустичні хвилі (shear horizontal SAW – SH-SAW) або поверхневі зсувні хвилі (Surface transverse wave – STW)	Хвилі, які обмежені поверхнею за допомогою решітки (масив електродів або періодично рифлена поверхня).	Додаткова електродна ґратка між ЗШП	Газ, пара, рідина
Хвилі Лява	Хвилі, які обмежені поверхнею за допомогою хвилеводного шару нижчої швидкості.	Багатошарові структури	Газ, пара, рідина
Горизонтально поляризовані поперечні плоскі хвилі (shear-horizontal acoustic plate mode – SH-APM)	Об'ємні хвилі, що затиснуті між верхньою та нижньою поверхнями хвилеводного шару. Коливання ґратки паралельні поверхні підкладки та перпендикулярні до напрямку поширення хвилі	Хвилеводні структури	Газ, пара, рідина
Хвилі Лемба або згинні плоскі хвилі (Flexural plate wave – FPW)	Вузли ґратки виконують обернений рух по еліптичній орбіті у вертикальній до поверхні площині вздовж напрямку поширення хвилі і	Мембранні структури	Газ, пара, рідина

Основні конструкції приладів на ОАХ (КМ, ТПР мембранного типу та ТПР з брегівським акустичним відбивачем) та ПАХ схематично зображено на рис. 1.1.

На відміну від суцільних електродних структур резонаторів на ОАХ у конструкції приладів на ПАХ використовують тонкоплівкові ЗШП для генерації і прийому акустичних хвиль.

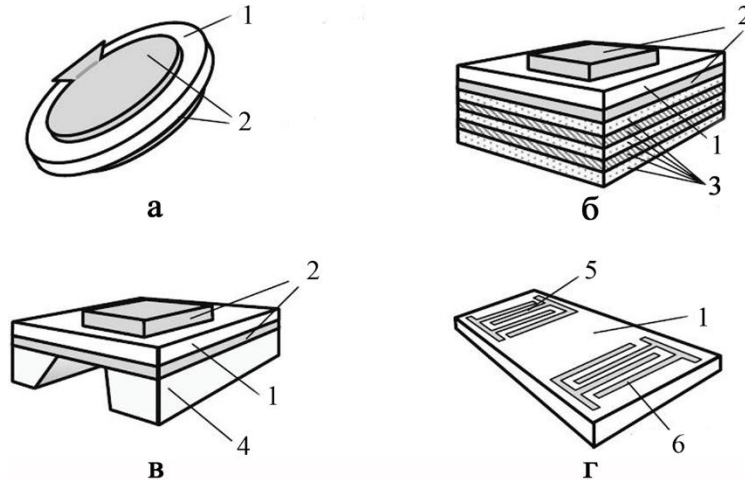


Рис. 1.1 Типові конструкції сенсорів на акустичних хвилях (а – КР; б – ТПР з брегівським акустичним відбивачем; в – ТПР мембранного типу; г – двопортова лінія затримки на ПАХ):

- 1 – п'єзоелектричний матеріал;
- 2 – електроди;
- 3 – брегівський акустичний відбивач;
- 4 – допоміжна підкладка;
- 5 – ЗШП (порт 1);
- 6 – ЗШП (порт 2).

Резонатори на ОАХ найчастіше є однопортовими приладами, у той час як прилади на ПАХ можуть бути як одно- так і двопортовими. Типові властивості найпоширеніших сенсорів наведено у таблиці 1.2.

Взаємодії між речовиною, що аналізується, і активною поверхнею пристрою зумовлюють зміну фазової швидкості поширення хвилі. Зазвичай вимірюються такі характеристики акустичних режимів як резонансна частота, фазовий зсув або загасання [6].

Таблиця 1.2

Типові властивості найпоширеніших сенсорів на акустичних хвилях

	КР	ТПР	ПАХ
Діапазон робочих частот	5 – 30 МГц	500 МГц – 20 ГГц	30 МГц – 1 ГГц
Чутливість до зміни маси	+	+	+
Чутливість до зміни ємності	–	–	+
Добротність (приблизно)	10^5	10^3	10^4

Тим не менше, для окремих пристроїв, таких як однопортові резонатори на ОАХ, можуть виконуватися прямі вимірювання імпедансу.

Загалом, будь-які зміни фізичних властивостей сенсора на акустичних хвилях чи його чутливого елемента призводять до зміни швидкості поширення ν та/або загасання α акустичної хвилі. Такі зміни зумовлені багатьма факторами, кожен з яких може представлятися як потенційний сенсорний відгук: комбінації будь-яких з цих параметрів змінює механічні та/або електричні граничні умови, створюючи зміни фазової швидкості поширення акустичної хвилі та/або загасання [7]:

$$\Delta\gamma \approx \frac{\delta\gamma}{\delta m} \Delta m + \frac{\delta\gamma}{\delta E} \Delta E + \frac{\delta\gamma}{\delta \eta} \Delta \eta + \frac{\delta\gamma}{\delta \sigma} \Delta \sigma + \frac{\delta\gamma}{\delta \varepsilon} \Delta \varepsilon + \frac{\delta\gamma}{\delta p} \Delta p + \frac{\delta\gamma}{\delta T} \Delta T + \dots, \quad (1.1)$$

де γ – комплексний фактор поширення акустичної хвилі $\Delta\gamma = \Delta\alpha / k - j(\Delta\nu / \nu_0)$, $j = \sqrt{-1}$, k – хвильове число; m , E , η , σ , ε , p , T – маса, модуль Юнга, в'язкість, електропровідність, діелектрична проникність, тиск та температура відповідно. Під час вимірювання кожного з цих параметрів необхідно враховувати або зменшувати вплив інших.

Сенсори на акустичних хвилях можуть бути використані в частотно-диференційній конфігурації (Рис. 1.2) для мінімізації впливів навколишнього середовища, таких як температура, вологість та інших впливів, що знижують якість вимірювань.

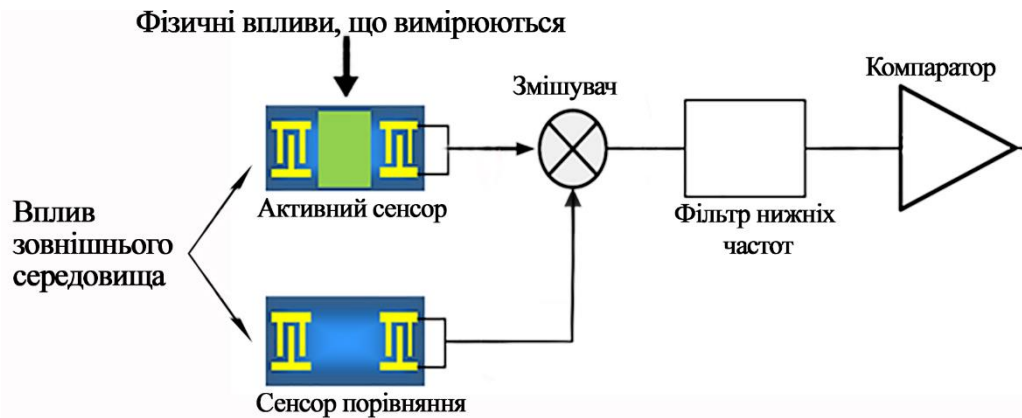


Рис. 1.2 Диференційна схема підключення п'єзореzonансного сенсора.

1.2. Сенсори на акустичних хвилях, чутливі до масового навантаження

Основний механізм, що використовується у сенсорах для кількісного визначення фізико-хімічної адсорбції, як в комерційних, так і в дослідницьких цілях, полягає у визначенні масового навантаження на поверхні сенсора. У таблиці 1.3 наведено типові значення масової чутливості для найбільш поширених типів сенсорів на акустичних хвилях.

Таблиця 1.3

Типові значення масової чутливості сенсорів на акустичних хвилях [8]

Тип конструкції	Теоретична чутливість до зміни маси (Гц·см ² /мкг)	Діапазон частот (МГц)
КР на поперечних ОАХ (підкладка – АТ-кварц)	$2,3 \cdot f_0^2$ $5,7/t^2$	5 – 30
ТПР на поздовжніх ОАХ	$0,59 \cdot f_0^2$ $16,3/t^2$	900 – 1000
Лінія затримки на ПАХ ST-кварц Y-кварц	$1,32 \cdot f_0^2$ $1,35 \cdot f_0^2$	25 – 500
ST-кварц ПАХ резонатор	$1,26 \cdot f_0^2$	25 – 500
Лінія затримки на ZnO/Al/Si ₃ N ₄ на основі хвиль Лемба	$(0,019..0,022)/t^2$	1 – 10
Лінія затримки на ST-кварці на основі горизонтально поляризованих поперечних плоских хвиль	$(80..400)/t^2$	25 – 200

f_0 – резонансна частота, t – товщина мембрани.

1.2.1. Конструкції та характеристики сенсорів на ОАХ, чутливих до масового навантаження

Пристрої, що найбільш часто використовуються для визначення адсорбованої речовини, це сенсори на основі КР і ТПР на ОАХ, які складаються з тонкого шару п'єзоелектричного матеріалу, розташованого між двома електродами. Прикладення напруги між двома електродами викликає механічні напруги, що зумовлюють деформації п'єзоелектричного матеріалу, що збуджує акустичну хвилю. Кристалографічна орієнтація п'єзоелектричного матеріалу обирається таким чином, що він коливається в режимі поперечної (зсувної) хвилі при подачі напруги на металеві електроди для структур на основі КР. Основними факторами у визначенні довжини акустичної хвилі є товщина п'єзоелектричного матеріалу і швидкість звуку в матеріалі.

При роботі в режимі товщинних зсувних хвиль максимум хвилі розташовується біля поверхні кристалу, що робить прилад високочутливим до малих змін на поверхні, зокрема масового навантаження [3]. Маса, що жорстко приєднується до поверхні, переміщуються синхронно з поверхнею, тим самим ефективно збільшуючи товщину пристрою, збільшується і довжина хвилі, та, як результат, відбувається відносне зменшення резонансної частоти структури.

Як правило, вихідний сигнал у відповідь на збурення може бути вимірний двома способами: визначення зміни резонансної частоти під час впливу речовини, або шляхом моніторингу імпедансу пристрою. Зчитування резонансної частоти проводять в автогенераційному режимі з використанням коливального контура, підключеного до частотоміра через буфер або РЧ розгалужувач, щоб не навантажувати ланцюг. Цей режим роботи називається «активним», оскільки кристал використовується як визначальний елемент резонансної частоти у системі керування зі зворотнім зв'язком [5].

Сенсори на основі КР отримали широку популярність в 1960-х і 70-х роках для контролю товщини шарів при їх осадженні у вакуумі [9] і досі використовуються в якості in-situ моніторингу товщини в газофазних процесах

осадження [10]. Згодом вони були вдосконалені, як газові сенсори, шляхом адсорбції додаткових чутливих шарів або молекул-мішеней газу на активну чутливу область. Вони є комерційно доступними з режимом функціонування на робочих частотах до 100 МГц, однак для визначення газів зазвичай використовують структури з частотою 5 – 30 МГц, оскільки для конструкцій з більш високими робочими частотами потрібні більш тонкі кварцові шари, що робить їх надзвичайно крихкими. Такі фактори, як деградація чутливого шару під час впливу середовища, характеристики якого вимірюються, або під час спроб відновлення такого шару (механічне очищення, нагрівання), період використання, концентрації газу і наявність інших молекул в навколишньому середовищі можуть істотно впливати на робочі характеристики сенсора.

Завдяки низьким робочим частотам, значною перевагою сенсора на основі КР є те, що недорога електроніка може бути використана для детектування газів.

Зміна резонансної частоти Δf внаслідок дії масового навантаження Δm визначається за формулою (1.2):

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho\mu}}\Delta m, \quad (1.2)$$

де ρ – густина кристалу, μ – модуль пружності при зсуві, A – активна площа металевого електрода, f_0 – робоча частота приладу.

Для забезпечення селективності та підвищення чутливості використовують полімерні, напівпровідникові та наноструктуровані матеріали (Таблиця 1.4).

У приладах на основі ТПР поширюються переважно поздовжні хвилі з частотою до 20 ГГц [11], у результаті чого значно покращується чутливість до зміни маси у порівнянні з КР, проте унеможливується робота у рідинних середовищах за рахунок різкого зниження добротності. Такі сенсори демонструють високу чутливість до газових, парових та біологічних середовищ. У конструкціях ТПР мембранного типу (Рис. 1.1) чутливий шар розташовується на верхньому або нижньому електроді або у витравленій області.

Таблиця 1.4

Деякі чутливі матеріали, що використовуються у сенсорах на основі КР

Матеріал	Аналіт або параметр	Джерело
Полівінілхлоридні мембрани	Етанол, метанол, хлороформ, бензол, ацетон та циклопентанон	[12]
Плівки оксиду індію та олова (ІТО)	NO	[13]
Органічні моношари	NH ₃	[14]
Політіюфени	NO ₂	[15]
Самоорганізовані моношари алкантіолів	Пари оцтової кислоти	[16]
Нановолоконні мембрани полівінілового спирту і поліакрилової кислоти	NH ₃	[17]
Багатошарові вуглецеві нанотрубки	Відносна вологість	[18]
Одношарові вуглецеві нанотрубки	Відносна вологість	[19]
Вуглецеві нанотрубки	Концентрації летючих органічних сполук менше 100 ppm	[20]

Конструкція резонатора з брегівським акустичним відбивачем (Рис. 1.1) складається з п'єзоелектричного шару, затиснутого між двома електродами, та розміщена на структурі брегівського акустичного відбивача [21], що забезпечує обмеження механічної енергії у п'єзоелектричному шарі. Такі резонатори мають нижчий коефіцієнт електромеханічного зв'язку, а чутливий елемент формується на верхньому електроді.

Зсув частоти визначається за формулою (1.3):

$$\Delta f = -\frac{v_0}{2\rho} \left(\frac{I}{h_0} \right)^2 \left(\frac{\Delta m}{A} \right), \quad (1.3)$$

де v_0 – швидкість поширення акустичної хвилі, h_0 – товщина ненавантаженого сенсора.

Резонансна частота одного з перших сенсорів на основі ТПР [22] складала 1 ГГц, а конструкція представляла собою п'єзоелектричну мембрану AlN товщиною 5,5 мкм, розташовану між двома золотими електродами. Сенсор покривали чутливими шарами поліметилметакрилату (PMMA),

модифікованими для визначення парів метанолу та була досягнута чутливість до зміни маси біля $550 \text{ Гц} \cdot \text{см}^2/\text{г}$.

Було отримано структури на основі ТПР на пластинах кремнію (001), використовуючи $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{AlN}$ мембрани, що містять паладій і чутливі шари на основі тетра-феніл порфірину [23]. Показано, що сенсори на ТПР з товщиною 1 мкм на основі c-AlN з робочою частотою близько $1,25 \text{ ГГц}$ демонструють чутливість близько $38,4 \text{ кГц} \cdot \text{см}^2/\text{нг}$, що на порядок більше, ніж для сенсорів на основі КР. Ці ТПР згодом були використані для визначення різних концентрацій водню та чадного газу, для яких зсув частоти становив приблизно 24 кГц та 5 кГц для 30 ppm H_2 і 600 ppm CO відповідно.

Продемонстровано використання наноматеріалів в якості газочутливих шарів сенсорів на ТПР. Було використано одношарові вуглецеві нанотрубки, включені в амфіфільні органічні матриці арахідату кадмію для визначення парів ацетону. Як правило, сенсори газу на ТПР використовують один резонатор, проте у [24] показано, що диференційний режим добре підходить для визначення низьких концентрацій летючих органічних сполук. Система складалася з двох сенсорів на ТПР на основі AlN , один з яких піддається впливу аналізованого газу, а інший є порівняльним. Спостерігалось зміщення частоти величиною 20 кГц у відповідь на 4 ppm парів формальдегіду, а чутливості для бензолу, етанолу та формальдегіду складали 2500 Гц/ppm , 84 Гц/ppm і 5067 Гц/ppm .

Очевидно, що значне збільшення чутливості до маси можна очікувати, коли резонансна частота пристрою на акустичних хвилях зростає в гігагерцовому діапазоні. Тому сенсори на основі ТПР з п'єзоелектричним шаром товщиною на кілька порядків нижчою ніж у сенсорах на основі КР є перспективними кандидатами для широкого застосування у сенсорах газів за умови, що відношення сигнал-шум буде контролюватися.

Оскільки резонансна частота обернено пропорційна товщині п'єзоелектричного шару для всіх пристроїв на ОАХ, проблема створення резонаторів з більш високою частотою пов'язана з обмеженнями, що полягають

у формуванні тонких п'єзоелектричних шарів. Використовуючи п'єзоелектричні шари з більшою швидкістю акустичних хвиль та меншої товщини, резонансна частота і чутливість ТПР збільшується (Таблиця 1.5).

Таблиця 1.5

Фізичні властивості деяких матеріалів, що використовуються для ТПР [25]

П'єзоелектричний матеріал	v_0 (м/с)	ρ (кг/м ³)	$\frac{v_0}{2\rho h_0}$ (Гц·см ²)/нГ
АТ-Кварц ($h_0 = 100$ мкм)	3750	2648	0,708
c-AlN ($h_0 = 1$ мкм)	11345	3260	17400
c-ZnO ($h_0 = 1$ мкм)	6370	5665	5622

ТПР, що працюють на частоті близько 1 ГГц, для газового аналізу можуть проявляти значення добротності Q в діапазоні 200 – 10000. Ця величина може бути меншою ніж для КР, які працюють на частотах від 10 до 30 МГц, однак КР не можуть бути виготовлені для роботи в гігагерцовому діапазоні. Гірша добротність ТПР призводить до зниження відношення сигнал – шум. Такі заходи, як видалення ізолюючого шару, зміна матеріалу електрода або осадження п'єзоелектричного шару більш високої якості підвищують величину добротності ТПР. Зокрема, для ТПР з брегівським акустичним відбивачем формується додатковий відбиваючий шар, що забезпечує резонанс з високою добротністю.. Однією з найбільш важливих переваг є те, що порівняно з усіма сенсорами на акустичних хвилях, сенсори на основі ТПР найбільш перспективні для сумісності та інтеграції з класичними інтегральними схемами на КМОН і технологіями виготовлення.

1.2.2. Конструкції та характеристики сенсорів на ПАХ, чутливих до масового навантаження

П'єзоелектричні прилади на основі ПАХ – лінії затримки – були вперше розроблені Вайтом та Вольтмером в 1965 році [26], а перші сенсори на основі

ПАХ з'явилися у 1979 році [27]. З того часу розроблені методи збудження та прийому хвиль, відбивання, хвилеводного поширення, фокусування та підсилення, запропоновано способи отримання заданих дисперсійних характеристик на основі різноманітних фізичних явищ. Були розроблені двопортові лінії затримки на підкладках кварцу і LiNbO_3 для моніторингу газів, таких як SO_2 [28], H_2 [29], CO_2 [30], H_2S [31], NO [32], фосфорорганічних сполук [33] та інших речовин.

У своїй базовій конструкції сенсори на ПАХ складаються з п'єзоелектричної підкладки, на поверхні якої формують металеві ЗШП. Це найбільш поширені структури для сенсорного застосування з можливістю формувати чутливий шар між двома ЗШП. Проте, якщо електропровідність шару низька, він може бути нанесений на весь пристрій. Відстань між ЗШП визначає затримку між передачею і прийомом ПАХ. Основним фактором у визначенні довжини акустичної хвилі є геометрія ЗШП, сформованого на п'єзоелектричній підкладці. Як правило, для сенсорних застосувань використовують однакову ширину пальця та інтервалу між ними, проте можливе використання аподизованих ЗШП, що покращує частотну вибірність.

Для забезпечення поширення акустичних хвиль відстань між двома сусідніми штирями повинна дорівнювати половині довжини звукової хвилі. Зазвичай центральну частоту f_0 для лінії затримки виражають формулою (1.4):

$$f_0 = \frac{v_0}{L}, \quad (1.4)$$

де L – період ЗШП, що відповідає відстані між електродами, з'єднаними з одноіменною шиною та чисельно дорівнює довжині ПАХ, λ_0 .

Завдяки симетрії ПАХ поширюється в обох протилежних напрямках, проте у більшості приладів використовується лише одна хвиля та забезпечується поглинання другої за допомогою нанесення на поверхню спеціального покриття, що представляє собою матеріал з великим коефіцієнтом загасання. ПАХ поширюються уздовж поверхні до вихідного ЗШП, де акустична енергія хвилі перетворюється в електричний сигнал. Вибір

п'єзоелектричної підкладки і орієнтації кристала, а також чутливих елементів, досліджувався різними групами вчених, щоб визначити допоміжні режими поширення ПАХ, чутливість до механічних або електричних збурень та їх вплив на загальні характеристики пристрою [2].

Зміна резонансної частоти сенсора на ПАХ описується через зміну фазової швидкості ПАХ за формулою (1.5):

$$\frac{\Delta f}{f_0} \cong k \frac{\Delta v}{v_0}, \quad (1.5)$$

де k – відстань між ЗШП.

Масове навантаження з'являється у випадку адсорбції аналіту на поверхні сенсора та, зазвичай, призводить до зниження фазової швидкості поширення ПАХ чи збільшення загасання. Зсув частоти відповідає відносній концентрації аналіту у газовій чи паровій фазі або біоаналіту. Чутливість до зміни маси визначають з урахуванням частоти за формулою (1.6) [34]:

$$S_m^f = \lim_{\Delta m \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta f / f_0}{\Delta m / A} \right) = \left(\frac{v_g}{v_0} \right) S_m^v, \quad (1.6)$$

де v_g – групова швидкість ПАХ, яка розраховується з дисперсійних характеристик. Для одношарових структур значення групової та фазової швидкості рівні, тому і чутливість до зміни маси за швидкістю і частотою рівні. Оскільки чутливість до зміни маси визначається на одиницю площі, це означає, що мініатюризація не призводить до втрати чутливості, що робить їх придатними для застосування у системах «лабораторія н чипі» (lab-on-chip) та інших мініатюрних пристроях.

Сенсори на основі хвиль Релея демонструють високу чутливість до масового навантаження та зміни електричних властивостей середовища, вони технологічні та найбільш надійні. Головним недоліком сенсорів на основі хвиль Релея є високі втрати при поширенні у рідинних середовищах. Відпрацьовані методи розрахунку та формування додаткових електродних систем (MSC, відбивачів) можуть значно покращити чутливість та точність вимірювання за допомогою таких сенсорів.

Окрім хвиль Релея, інші режими поширення хвиль стали багатообіцяючими для сенсорних застосувань (Таблиця 1.1). Додавання відповідних проміжних шарів або хвилеводів на підкладку використовується для забезпечення конкретного режиму поширення акустичних хвиль (Рис. 1.3).

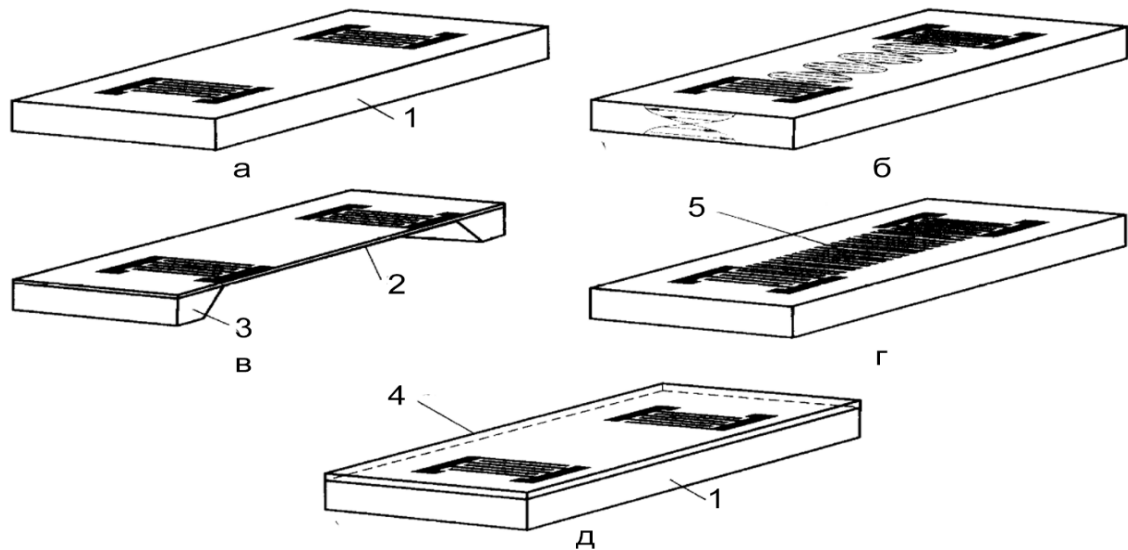


Рис. 1.3 Схематичне зображення ліній затримки на основі хвиль Релея (а), поперечних плоских хвиль SH-APM (б), хвиль Лемба (в), поверхневих зсувних хвиль STW (г), хвиль Лява (д) [35]:

- 1 – п'єзоелектрична підкладка;
- 2 – мембрана;
- 3 – допоміжна підкладка;
- 4 – хвилеводний шар;
- 5 – направляюча решітка.

Прилади на основі поширення горизонтально поляризованих поперечних плоских хвиль (SH-APM) поєднують у собі кращі якості приладів на ОАХ та ПАХ. Для збудження та прийому акустичної хвилі формують вхідний та вихідний ЗШП як у сенсорах на основі ПАХ. У цьому випадку підкладка, товщиною порядку довжини хвилі, виконує роль бар'єра між сигнальним та чутливим середовищами (Рис. 1.4).

Максимальне зміщення з'являється на верхній та нижній поверхні пластини, є поперечним та використовується для аналізу рідинних середовищ.

Оскільки хвиля взаємодіє з обома поверхнями підкладки, одна з них може бути використана в якості чутливої області – це значна перевага у порівнянні з іншими сенсорами, що полягає у можливості ізоляції середовища, що аналізується, від електродів.

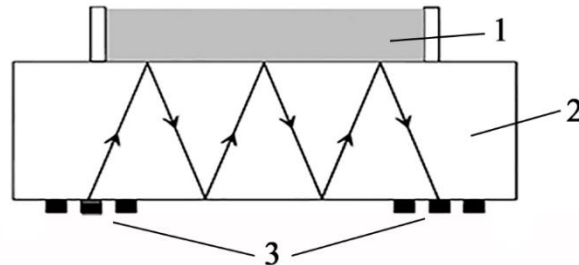


Рис. 1.4 Схематичне зображення структури сенсора на основі поперечних плоских хвиль:

- 1 – рідинне середовище певної в'язкості;
- 2 – п'єзoeлектрична підкладка;
- 3 – вхідний та вихідний ЗШП.

Поширення хвиль Лемба подібне до поширення хвиль Релея та відбувається у мембранах товщиною меншою за довжину хвилі (Рис. 1.5) [36].

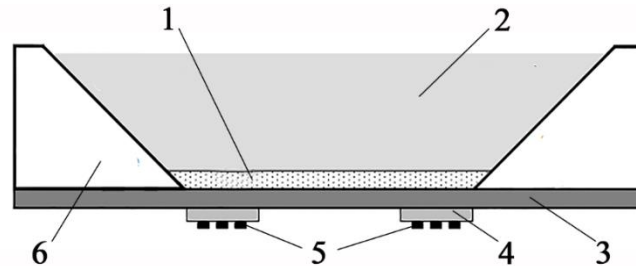


Рис. 1.5 Схематичне зображення структури сенсора на основі хвиль Лемба:

- 1 – чутливий шар;
- 2 – рідинне чи газове середовище;
- 3 – пластина Si_xN_y ;
- 4 – шар ZnO ;
- 5 – вхідний та вихідний ЗШП;
- 6 – допоміжна підкладка Si .

Перевагою антисиметричного режиму поширення згинних плоских хвиль є низька швидкість поширення хвилі, що стає меншою ніж швидкість поширення хвилі у рідині. Резонансна частота таких сенсорів низька – 5 – 20 МГц, проте вони демонструють високу чутливість вимірювань в'язкості, масового навантаження у рідинних та біологічних середовищах [37].

Чутливість до зміни маси головним чином залежить від концентрації акустичної енергії поблизу поверхні підкладки, через яку поширюється акустична хвиля. Сенсори на основі хвиль Лемба мають найвищу чутливість до масового навантаження, демонструють високу чутливість до вимірювання густини рідини та забезпечують формування чутливої частини та ЗШП на різних сторонах підкладки, проте технологія виготовлення таких сенсорів складна, а надійність залишається низькою, що пов'язано з використанням мембрани у структурі.

Існують сенсори на основі горизонтально поляризованих поперечних акустичних хвиль (SH-SAW) або поверхневих зсувних хвиль (STW), в яких поперечні коливання обмежені тонким шаром поверхні, на якій розміщені ЗШП. Обираючи відповідні кристалографічні напрямки, може збуджуватися виключно поперечна хвиля, що дозволяє успішно використовувати сенсор у рідинах [35].

Конструкція сенсорів на основі хвиль Лява відрізняється від попередніх тим, що для обмеження поширення акустичної хвилі використовують тонкий шар матеріалу з нижчою швидкістю поширення хвилі, що забезпечує хвилеводні властивості. Такі сенсори придатні для хімічних та біологічних досліджень у рідинних середовищах та демонструють чутливість до зміни маси на рівні $300 \text{ см}^2/\text{г}$ при товщині сенсора 3,5 – 6,5 мкм [38, 39].

Встановлено, що чутливість хвиль Лява може бути більшою, ніж хвиль Релея через хвилеводні властивості, що забезпечуються підбором додаткових шарів. У багатьох випадках більше утримання акустичної хвилі на поверхні пристрою досягається в режимі поширення горизонтально поляризованих ПАХ в порівнянні з нешаруватими структурами, які підтримують режим хвиль Релея [6]. Багатошарові сенсори на ПАХ використовуються для визначення

органічних парів поглинутих полімером, або з чутливими елементами на основі вуглецевих нанотрубок. Наприклад, у [40] показано, що сенсори на основі хвиль Лява з використанням молекулярних полімерних чутливих шарів придатні для визначення газів або парів. Крім того, успішно застосовуються пристрої на хвилях Лява для визначення фосфороорганічних парів, для яких досягнута чутливість в 10 разів краща, ніж для пристроїв на основі хвиль Релея, що працюють на аналогічній частоті. Застосування чутливих елементів на основі вуглецевих нанотрубок з використанням проміжного шару SiO_2 на ST кварцових підкладках для визначення маси органічних парів описано у [41]. У [42] досліджено багатошарові структури PMMA/ SiO_2 /кварц. Показано, що такі структури мають вищу чутливість до зміни маси в порівнянні з пристроями на основі тільки SiO_2 або PMMA шарів.

Застосування каталізаторів і домішок також може значно поліпшити чутливість і селективність сенсора газів на ПАХ. Наприклад, леговані HCl і CSA нановолокна поліаніліну використовують в якості газочутливих шарів [43]. Величини відгуків можуть бути збільшені у 50 разів для каталітично активованого чутливого шару. Наприклад, лінії затримки на ПАХ на основі $\text{ZnO}/36^\circ\text{YX-LiTaO}_3$ з чутливим шаром WO_3 , активованим Au, призводить до зсуву частоти приблизно на величину 755 кГц у відповідь на 1% H_2 у повітрі [44]. Запропоновано сенсор парів ртуті на основі подвійної лінії затримки на ПАХ структурі з шаром золота у якості чутливої області [45].

Продемонстровано використання масивів хімічних сенсорів на ПАХ з чутливими елементами, що містять самоорганізовані моношари органічних матеріалів і шарів, оброблених плазмою у поєднанні з новим кластерним аналізом для вибіркового контролю летючих органічних сполук [46].

Важко задовольнити вимоги для всіх аналітів за допомогою однієї конструкції сенсора, оскільки специфічні вимоги до роботи сенсора визначають структурні конфігурації, використовувані матеріали, робочу частоту та режим поширення акустичних хвиль. Таким чином, вибір матеріалів і структурних параметрів є результатом узгодження між технологічністю, чутливістю

приладу, довгостроковою стабільністю, селективністю і робочою температурою.

Стабільність, селективність, відновлюваність, час відгуку та повторюваність сенсорів біологічних речовин залежить від властивостей додаткового чутливого шару на поверхні сенсора, умов вимірювання, та власне конструкції сенсора та матеріалів, що використовуються.

Розраховуючи чутливість для певних пристроїв встановлено, що найвища чутливість до масового навантаження досягається у сенсорах на основі ТПР та резонаторного типу на ПАХ [8].

1.3. Сенсори на ПАХ на основі електричного навантаження

За допомогою сенсорів на ПАХ визначають електричні збурення на поверхні сенсора. Під час поширення ПАХ уздовж поверхні п'єзоелектричного матеріалу механічна хвиля супроводжується електричним полем, що взаємодіє з зарядами на або поблизу поверхні [7]. Взаємодія між молекулами та чутливим шаром, або зміни властивостей чутливого шару, зумовлюють зміни електричних граничних умов на поверхні структури, що призводить до зміни швидкості поширення або загасання електромеханічної хвилі та виражається формулою (1.7) [47]:

$$\frac{\Delta v}{v_0} = -\frac{K^2}{2} \frac{1}{1 + \left(\frac{v_0 \varepsilon_p}{\sigma_{sh}} \right)^2}, \quad (1.7)$$

де σ_{sh} – поверхнева провідність шару, ε_p – ефективна діелектрична проникність структури, K^2 – коефіцієнт електромеханічного зв'язку ПАХ хвилі на поверхні приладу.

Це рівняння дійсне за умови, що товщина плівки значно менша за довжину ПАХ. Залежності від поверхневої провідності зображено на рис. 1.6: швидкість ПАХ монотонно зменшується, а загасання проходить через пік при зміні провідності.

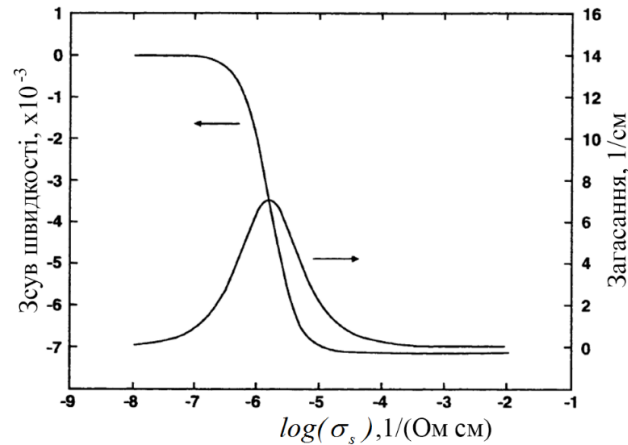


Рис. 1.6 Залежності зміни швидкості ПАХ та загасання від поверхневої провідності чутливого шару.

1.3.1. Хімічні сенсори на основі електричного навантаження

Розробка сенсорів хімічних речовин, чутливих до електричного навантаження потребує вибору п'єзоелектричної підкладки з високим K^2 , оскільки чутливість таких сенсорів на ПАХ пропорційна K^2 на поверхні пристрою. Взаємодія з аналітом збільшує провідність чутливого шару, що призводить до зменшення резонансної частоти. Для виокремлення впливу електричного навантаження від зміни маси або іншого механічного впливу на порівняльному сенсорі формують шар металу з високою провідністю, на якому створюють чутливий шар. Різниця зсуву частоти для такого сенсора та сенсора без додаткового шару металу буде зумовлена власне зміною провідності [47].

Для пристроїв на кварці ST-зрізу ($K^2 = 0,11\%$) чутливість може бути підвищена шляхом додавання відповідного чутливого шару, наприклад ZnO, що збільшує K^2 на поверхні пристрою [48]. У [49] описано розробку багатошарових пристроїв на основі $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZnO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ структур з чутливим шаром для визначення NO_2 , де Si_3N_4 використовується як пасивуючий шар. В інших роботах використовувалися лінії затримки на частоті 261 МГц на кварцовій підкладці 24°Y-зрізу з чутливим шаром легованого рутенієм триоксиді вольфраму для визначення оксиду азоту [50]. Результати отримано

для різних значень відносної вологості, виміряно зсув частоти близько 50 кГц у відповідь на 3 ppm в присутності 100 ppm NH_3 при робочій температурі 250°C. Досліджено чутливість 128°XY LiNbO_3 сенсорів на ПАХ з чутливим шаром WO_3 по відношенню до NO і NO_2 в присутності додаткових газів, таких як CO і CH_4 [32].

У випадку шаруватих структур на основі сильних п'єзоелектричних підкладок, таких як XZ-LiNbO_3 ($K^2 = 4,54\%$), додавання п'єзоелектричного проміжного шару не завжди може збільшити K^2 на поверхні пристрою, який є важливою величиною для вимірювання електричних збурень. Наприклад, показано, що використання проміжного шару ZnO знижує коефіцієнт електро механічного зв'язку на поверхні пристрою. Для пристрою з періодом електродів рівним 24 мкм і товщиною шару ZnO 1,2 мкм K^2 на поверхні пристрою знижений з 4,54 до 2,81% [51]. Незважаючи на це, чутливість до електричних збурень збільшується в результаті узгодження швидкості та діелектричної проникності ПАХ до поверхневої провідності. Наприклад, ZnO/XZ-LiNbO_3 пристрої на ПАХ з чутливим шаром InO_x товщиною 40 нм має негативний зсув частоти у відповідь на H_2 , той же сенсор показує позитивний зсув частоти по відношенню до NO_2 . Зміщення частоти понад 91 кГц спостерігається для 2,125 ppm NO_2 [52].

Існує інша конструкція сенсорів на ПАХ для визначення концентрації хімічних речовин, яка дозволяє розробляти в тому числі і пасивні сенсори [53], на поверхню яких безпосередньо не здійснюється вплив речовини або фізичної величини, що вимірюється. У цьому випадку з газом або рідиною контактує імпеданс ($Z(\text{H})$), що під'єднується до вихідного ЗШП через узгоджувальний імпеданс Z_m і розташовується поза герметичного корпусу (Рис. 1.7). Зміна зовнішнього імпедансу, чутливого до певної фізичної величини, буде впливати на параметри радіосигналу S_{11} , що вимірюється. P_{11} ілюструє відбивання акустичної хвилі.

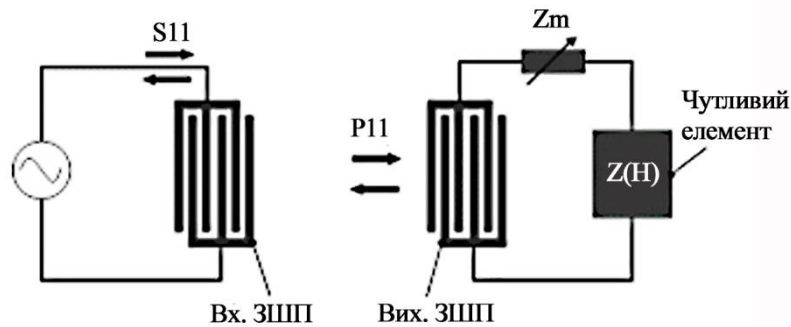


Рис. 1.7 Конструкція бездротового сенсора на ПАХ з електричним навантаженням.

На основі такої конструкції розроблено сенсор водню з резонансною частотою 433 МГц, резистивний чутливий елемент на основі ZnO сформовано на плівці Cr/Au на скляній підкладці [54].

Існують і інші конструкції, в яких між входним та відбиваючим ЗШП формують керувальний ЗШП, з'єднаний із зовнішнім імпедансом. Завдяки такій конструкції перетворювача можливе його застосування для визначення концентрацій у рідинних середовищах.

1.3.2. Сенсори УФ випромінювання на ПАХ

Сенсори УФ випромінювання знайшли широке застосування не тільки для вирішення ряду практичних задач на землі (контроль забруднення, знезараження, детектування загоряння, визначення дефектів структури тощо), але і в космічній галузі [55]. Всі ці застосування вимагають високої чутливості, великого відношення сигнал-шум і високої швидкості спрацьовування. Кремнієві фотодетектори і фотопомножувачі характеризуються високою чутливістю і швидкодією в УФ області спектру, проте мають ряд значних обмежень, пов'язаних з фільтрацією спектра, деградацією з часом, використанням вакууму і потужних джерел живлення [56]. Ці недоліки істотно звужують область їх застосування. Щоб частково їх уникнути були розроблені

сенсори УФ випромінювання на основі широкозонних напівпровідників (SiC, InGaN/GaN–SiC, GaN/AlN–SiC та ін.) [57].

Покращити чутливість УФ сенсорів можна і шляхом нанесення додаткових поглинаючих шарів і легування. Наприклад в [58] в конструкції фотопровідних УФ сенсорів типу метал-напівпровідник-метал використовувалися наноструктуровані тонкі плівки, що складаються з легованих алюмінієм нанострижнів ZnO (ZnO:Al), в яких були сформовані нанорозмірні отвори.

У порівнянні з напівпровідниковими УФ сенсорами, сенсори на ПАХ мають значні переваги, оскільки піддаються мініатюризації, можуть застосовуватися в інтегральних гібридних схемах, а також придатні для енергонезалежного та віддаленого моніторингу.

Нанесення чутливого до УФ випромінювання шару на структуру резонатора дозволяє за рахунок фотоелектричного ефекту при його опроміненні генерувати носії зарядів на поверхні. При цьому відбуваються зміни умов поширення ПАХ: змінюється коефіцієнт електромеханічного зв'язку та діелектрична проникність матеріалу. Взаємодія між ПАХ, що поширюється, і генерованими носіями зарядів, відома як акустоелектричний ефект, який викликає зміну швидкості поширення ПАХ та резонансної частоти резонатора [2]. Після вимкнення джерела УФ випромінювання відбувається рекомбінація носіїв зарядів, і провідність поверхневого шару падає, що призводить до відновлення резонансної частоти резонатора до початкового рівня.

В [59] показано покращення чутливості сенсора УФ випромінювання на основі ПАХ за допомогою ультратонкого шару золота і наноструктурованого шару ZnO, осаженного на п'єзоелектричну підкладку $41^\circ\text{YX-LiNbO}_3$.

Розроблено також сенсор УФ випромінювання на основі лінії затримки ZnO/ST-кварц, що демонструє зсув частоти біля 50 кГц при інтенсивності УФ випромінювання 6 мВт/см^2 [60]. За допомогою структури ЗШП/ZnO/Si з акустичним відбивачем показано зсув частоти 400 кГц при опроміненні випромінюванням з довжиною хвилі 380 нм та інтенсивністю 3 мВт/см^2 в

режимі третьої гармоніки, та зсув частоти 10 кГц в режимі основної моди [61]. Встановлено, що схожа структура ZnO/Si забезпечує зсув частоти 27,4 кГц при опроміненні випромінюванням з довжиною хвилі 365 нм та інтенсивністю $0,6 \text{ мВт/см}^2$ [62]. Отримано зсув частоти 26 кГц при опроміненні з інтенсивністю $0,6 \text{ мВт/см}^2$ сенсора на ПАХ зі структурою нанострижні ZnO/ AlN/Si [63].

У роботі [64] описаний сенсор УФ випромінювання на ПАХ з аподизованим ЗШП і MSC. Тут створений методом напилення чутливий ZnO наноструктурований шар продемонстрував хорошу поглинаючу здатність на довжині хвилі 365 нм, і при потужності випромінювання 150 мкВт/см^2 забезпечив зсув максимуму резонансної частоти резонатора (40 МГц) на 67 кГц.

Сенсори УФ випромінювання на основі хвиль Лява зі структурою ZnO/36°Y-LiTaO₃ продемонстрували зсув частоти 150 кГц та збільшення загасання на 6,4 дБ при довжині хвилі 254 нм та інтенсивності випромінювання 350 мкВт/см^2 . При опроміненні випромінюванням з довжиною хвилі 365 нм зафіксовано збільшення загасання на 2,5 дБ, а зсув частоти не спостерігався [65].

Відповідно до [64], зсув частоти при використанні суцільного чутливого шару у 10 разів менший, ніж при використанні наноструктурованого шару ZnO.

1.4. Властивості наноструктурованого ZnO та застосування у сенсорах на акустичних хвилях

Високий потенціал наноструктурованого ZnO для використання у пристроях електроніки з 2000 року привернув увагу дослідників наукової спільноти по усьому світу та пов'язаний з такими властивостями як висока радіаційна стійкість, висока рухливість електронів, ширина забороненої зони і величина енергії зв'язку екситона рівні відповідно 3,37 еВ і 60 меВ за кімнатної температури. Структура вюрцита забезпечує високий коефіцієнт електромеханічного зв'язку й обумовлює п'єзоелектричні властивості ZnO. Крім того, ZnO у своїй об'ємній формі є нетоксичним, біохімічно стабільним і біологічно сумісним матеріалом. Виняткові властивості, які забезпечують

детектування йонів металів, глюкози за допомогою потенціометричних вимірювань, клітинного детектування, зробили цей матеріал привабливим для визначення хімічних та біологічних речовин. Унікальна властивість до наноструктурування на практично будь-яких підкладках у формі нанорозмірних кілець, ременів, замків, фортець, волокон тощо представляє можливість удосконалення електронних, фотовольтаїчних, оптичних приладів, сенсорів та відкриває можливість створювати нанорозмірні пристрої для різних застосувань.

Починаючи з 2006 року п'єзoeлектричні властивості наноструктурованого ZnO дозволили створити перші наногенератори, які ефективно перетворюють механічну енергію у електричну [66]. Проведені експериментальні дослідження за допомогою АСМ та моделювання наноматеріалів показали, що окремі стрижні ZnO або масиви нанострижнів можуть успішно використовуватися в якості наногенераторів [67], досліджено п'єзoeлектричні коефіцієнти окремих стрижнів [68] як власне п'єзoeлектричного матеріалу. Представлено пристрій, що складається з 700 рядів нанострижнів ZnO, що виробляє енергію з напругою 1,26 В [69]. Трьохшарова комбінація таких масивів дозволяє отримати пікову густину потужності $2,7 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-3}$.

Наноструктурований ZnO, що складається з нанокристалічних стрижнів, завдяки ряду унікальних властивостей може використовуватися як єдиний функціональний матеріал сенсорів на акустичних хвилях та перетворювачів енергії [70]. Геометрична форма та кристалографічні властивості стрижнів, або інших за формою наноструктур, визначають інтегральні властивості масиву або наноструктурованої плівки. Очікується різке збільшення коефіцієнту електромеханічного зв'язку завдяки зменшенню ефективної діелектричної проникності масиву наноструктур ZnO.

Тонкі плівки ZnO використовуються в якості п'єзoeлектричного шару у сенсорах вологості на основі ТПР [71, 72] та забезпечують чутливість на рівні $8970 \text{ Гц} \cdot \text{см}^2/\text{нг}$ на частоті 3,94 ГГц [73], а також у біосенсорах, що забезпечують чутливість $2400 \text{ Гц} \cdot \text{см}^2/\text{нг}$ при визначенні ДНК та протеїнів на частоті 2 ГГц [74]. Проте для масового впровадження як приладів генерації та збору енергії,

так і сенсорів на акустичних хвилях потрібне вирішення суттєвих проблем, які пов'язані зі збільшенням ефективності перетворення енергії та деградацією характеристик наноструктурованих шарів та пристрою у цілому. Тому конструкція приладів, визначення впливу параметрів наноструктурованого шару на ефективність перетворення енергії та технологія виготовлення досі потребують вивчення, аналізу та вдосконалення.

Іншою важливою властивістю наноструктурованих матеріалів, зокрема ZnO, для застосування в сучасних сенсорах є велике співвідношення площі поверхні до об'єму, що дозволяє формувати чутливий елемент збільшеної площі поверхні на мініатюрному пристрої. Розвинена поверхня, велика кількість обірваних зв'язків та дефектів дозволяє утримувати велику кількість чутливого елемента, наприклад антигену, і, таким чином, збільшує чутливість сенсора, що полягає у підвищенні ймовірності адсорбції або взаємодії антитіло-антиген для біологічних сенсорів. Існує можливість використовувати ZnO у *in-vivo* сенсорах та системах *lab-on-chip*.

Наноструктурований ZnO застосовується у сенсорах на ПАХ у якості біо- чи газочутливих елементів [75], оскільки особливості таких структур дозволяють у більш широкому діапазоні та більш прецизійно керувати властивостями та характеристиками сенсора. Розроблено сенсор для визначення біоплівки, чутливий до мінімальної маси 5,3 пг аналіту [76]. У якості захисного покриття було використано одноатомний шар Al_2O_3 , а у якості чутливого елемента – шари ZnO, отримані методом імпульсного лазерного нанесення (абляції). Наноструктурований ZnO з покриттям Pt використовується для визначення водню у конструкціях бездротових сенсорів на ПАХ з резонансною частотою 433 МГц. Отримано відгук у вигляді збільшення загасання на 0,04 дБ у присутності 200 ppm водню [54].

Нанострижні ZnO використовувалися для покращення чутливості рідинних сенсорів на ПАХ [77]. Встановлено залежність між довжиною стрижнів і чутливістю сенсора. Показано, що для хвилеводного шару з відношенням довжини стрижня до довжини хвилі рівним 0,014, чутливість

значно підвищується з 8,35 до 39,76 $\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кг}^{-1}$. Серед сенсорів на основі хвиль Лева високу чутливість продемонстрували структури $\text{ZnO}/90^\circ\text{ST}$ -кварц – $18,77 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кг}^{-1}$ [78]. Відомі біосенсори на основі хвиль Лебма з наноструктурованим ZnO у структурі $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cr}/\text{Au}/\text{ZnO}$, що забезпечують чутливість $8,52 \cdot 10^7 \text{ см}^2/\text{г}$ [79].

Продemonстровано застосування наноструктурованого ZnO для значного покращення можливості визначення біомолекулярної флуоресценції у порівнянні з іншими підкладками (кремній, кварц, полімери) [80].

Наноструктурований ZnO є перспективним матеріалом для виготовлення чутливих сенсорів УФ випромінювання. Було встановлено, що нанострижні ZnO більш чутливі до УФ випромінювання, ніж полікристалічний ZnO при фактично незмінній ширині забороненої зони [64]. Так, автори в [81] повідомили про створення високопродуктивного УФ сенсора на основі нанострижнів ZnO , в якому електричний струм виникає навіть під дією дуже слабкого УФ випромінювання.

1.5. Технології отримання наноструктурованого ZnO

Технології отримання наноструктурованого ZnO за підходом «знизу вгору» поділяють на 2 основні класи: 1) осадження з газової фази, 2) утворення наноструктурованих матеріалів з розчину. Такі методи як хімічне осадження з газової фази (chemical vapor deposition – CVD) [82], хімічне осадження з газової фази за участі плазми (plasma enhanced-chemical vapor deposition – PE-CVD) [83], металорганічне хімічне осадження з газової фази (metal-organic chemical vapor deposition – MOCVD) [84], фізичне осадження з газової фази (physical vapor deposition – PVD) [85], молекулярно-променева епітаксія (molecular beam epitaxy – MBE) [86] добре вивчені та широко застосовуються для синтезу високоякісних наноструктурованих матеріалів, в тому числі і оксиду цинку. Проте, перелічені методи потребують високих температур синтезу та використання складного вакуумного обладнання.

Методи формування матеріалів з розчину забезпечують синтез наноструктурованих матеріалів різноманітної морфології за допомогою самозбірки при низькотемпературних хімічних [87–89] та електрохімічних [90] технологіях без використання дорогих вакуумних та інших мікроелектронних процесів. За допомогою електрохімічного методу отримують наноструктуровані матеріали на провідних підкладках або плівках металів. Хімічні методи утворення наноструктурованих матеріалів з розчину дозволяють отримувати такі матеріали на поверхнях з різними фізичними та хімічними властивостями в залежності від параметрів процесу. Перевагами таких методів є низька вартість, простота реалізації, можливість синтезу наноструктур різної форми залежно від технологічних параметрів.

Загалом, існує два основних етапи синтезу наноструктурованого ZnO з розчину: (1) підготовка зародкового тонкого шару ZnO і (2) формування власне наноструктурованого шару. Для першого кроку застосовують метод атомно-шарового осадження (atomic layer deposition – ALD) [91], радіочастотне напилення [92], золь-гель метод [93–97]. Для другого кроку використовують метод хімічного осадження з розчину або гідротермальний метод.

Електрохімічне осадження було запропоновано для формування різноманітних видів наноструктурованих шарів ZnO, використовуючи розчини на основі нітрату цинку $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ [98] або хлориду цинку ZnCl_2 [99]. Такий метод є більш контрольованим ніж інші хімічні методи, дешевим, проте може бути використаний для синтезу наноструктурованих плівок лише на провідних поверхнях.

Формування наноструктурованого ZnO за допомогою методу хімічного осадження з водного розчину на основі $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ відбувається на катоді за низьких температур. Морфологія наноструктурованого шару залежить від складу розчину, температури та часу синтезу, а також напруги, що прикладається між електродами. Зазвичай для реалізації цього методу використовують двохелектродні системи.

Атомно-шарове осадження (ALD) та золь-гель методи використовуються для синтезу зародкових полікристалічних шарів, що забезпечують необхідні для формування наноструктурованих матеріалів центри кристалізації на діелектричних або напівпровідникових плівках. ALD – сучасна технологія осадження тонких плівок, що ґрунтується на самообмежених послідовних хімічних реакціях на поверхні твердого тіла та дозволяє контролювати товщину отриманої плівки з точністю до одного атомарного шару. ALD є більш дорогою технологією, робочі температури зазвичай становлять 200 – 400°C, проте дозволяє досягти контролю за товщиною на рівні 0,1 Å. Золь-гель технологія практично не має обмежень у реалізації, а товщина отриманих плівок зазвичай більша на 3 порядки.

Першими прекурсорами, що використовувалися для формування плівок ZnO за допомогою ALD були ацетат цинку $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ та вода [100]. Використання таких прекурсорів вимагає відносно високих температур – найнижча температура, що повідомляється в літературі становить 280°C. Для зниження температури процесу до 100 – 200°C використовують диетил цинку (DEZ) у якості прекурсору.

Диметил цинку (DMZ), що дуже схожий за своїми властивостями з DEZ, також іноді використовують як джерело атомів Zn у ALD. Під час дослідження впливу прекурсорів на властивості плівки встановлено, що при використанні DMZ швидкість росту плівки дещо більша, ніж при використанні DEZ, проте обидва прекурсори дозволяють формувати плівки однаково високої якості [101].

Для формування наноструктурованого ZnO золь-гель методом у якості прекурсору використовують $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ або $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [102]. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ після розчинення у воді кристалізується у вигляді маленьких кристалітів, які під час нагрівання розкладаються до кристалітів меншого розміру. $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ у водному розчині частково гідролізується та іонізується, утворюючи основний ацетат цинку. Для очищення розчину $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ додають діетаноламін.

Процес формування плівок ZnO з використанням $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ чи основного ацетату цинку включають процеси гідролізу, конденсації та

поліконденсації. Після випаровування молекул води утворюються кінцеві продукти реакції $\text{HO} - (\text{Zn} - \text{O} - \text{Zn})_n - \text{OH}$, де n – кількість молекул, що беруть участь у процесі (полі)конденсації.

Під час поліконденсації реакція протікає рівномірно у всіх напрямках у площині підкладки, процес кристалізації стає стійким і, таким чином, однорідним. Механізм реакції призводить до утворення в площині плоскої плівки ZnO , на відміну від випадку використання $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в якості матеріалу-прекурсору, де кристалізація є швидкою і випадковою. Через такі основні відмінності, у разі використання $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, кристаліти є менші за розміром у порівнянні з результатами, отриманими з використанням $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [93].

Формування наноструктурованої плівки гідротермальним методом відбувається у еквімолярному водному розчині на основі $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ або $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ та $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$. Спочатку відбувається гідроліз $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ з утворенням формальдегіду та аміаку, що діє в якості рН буфера та забезпечує невисоку концентрацію аміаку. Аміак, в свою чергу, також гідролізується з утворенням йонів амонію та гідроксидних йонів. Іон OH^- утворює комплексну сполуку з Zn^{2+} з наступним розкладанням на ZnO за даних умов. В процесі дегідратації формуються центри кристалізації нанокристалів ZnO , після чого ріст продовжується в результаті конденсації гідроксиду цинку на поверхні сформованих нанокристалів. Крім цього, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ та аміак можуть кінетично контролювати концентрацію Zn^{2+} , підтримуючи її на достатньо низькому рівні. Швидкістю реакцій, а також властивостями сформованого матеріалу, можна керувати шляхом корегування таких параметрів реакції як концентрація реагентів, температура середовища та час процесу.

Незважаючи на велику кількість досліджень, деякі основні результати яких приведено у таблиці 1.6, технологія формування наноструктурованого ZnO на п'єзоелектричних підкладках, зокрема на $128^\circ\text{YX} - \text{LiNbO}_3$, що широко використовується для розробки та виготовлення резонаторів на ПАХ завдяки високому коефіцієнту електромеханічного зв'язку, залишається невідпрацьованою, не встановлено основні закономірності між параметрами синтезу та властивостями наноструктурованого матеріалу.

Таблиця 1.6

Деякі основні результати формування наноструктурованого ZnO

Підкладка	Технологія отримання зародкового шару	Технологія отримання, джерело Zn	Форма та товщина шару	Концентрація, температура та час	Джерело
Al ₂ O ₃	-	MOCVD, DEZn	Нерівномірні по товщині нанострижні, 4 мкм	750 – 850°C, 1 год.	[84]
Si (100)	-	PE-CVD	Щільно упаковані утворення, 100 – 220 нм	100 – 300°C, 1 год.	[83]
LiNbO ₃ (0001)	-	MOCVD, DEZn	Тонка плівка з зерен діаметром до 80 нм	800°C, 1 год.	[103]
Плівка Cu	-	Електрохімічне осадження, ZnCl ₂	Щільно упаковані нанострижні	0,05 моль/л, 90°C, 30 хв.	[104]
ITO	РЧ напилення	Гідротермальний синтез на основі Zn(NO ₃) ₂	Нанострижні, 1,3 мкм	0,5 моль/л, 65 – 85°C	[105]
Si (100)	ALD	Гідротермальний синтез на основі Zn(NO ₃) ₂	Нанострижні, 40-180 нм	0,01 моль/л, 90°C, 4 год.	[91]
Al ₂ O ₃	Золь-гель	Гідротермальний синтез на основі Zn(Ас) ₂	Щільно упаковані нанострижні	0,03 моль/л, 90°C, 1,5 год.	[106]
ITO/PES пластик	Золь-гель	Гідротермальний синтез на основі Zn(NO ₃) ₂	Стрижневі структури	0,025 моль/л, 95°C, 3 год	[96]
PET полімер	Золь-гель	Гідротермальний синтез на основі ZnCl ₂	Щільно упаковані нанострижні, 1 мкм	0,25 моль/л, 90°C, 1 год	[107]
Плівка Cr, Al на склі	Напилення	Гідротермальний синтез на основі Zn(NO ₃) ₂	Стрижневі структури, 1 мкм	0,025 моль/л, 90°C, 6 год	[54]
AlN/Si	Золь-гель	Гідротермальний синтез на основі Zn(NO ₃) ₂	Стрижневі структури, 800 нм	0,016 моль/л, 90°C, 4 год	[108]
64° YX LiNbO ₃	РЧ напилення	Гідротермальний синтез на основі Zn(NO ₃) ₂	Щільно упаковані нанострижні	0,0125 моль/л, 70°C, 1 год	[43]

1.6. Висновки до розділу та постановка завдання

1. Існують два основні класи сенсорів на акустичних хвилях, що використовуються для визначення різноманітних фізичних величин у газовій, паровій або рідинній фазах – сенсори на ОАХ і сенсори на ПАХ. Важко задовольнити вимоги для всіх аналітів за допомогою однієї конструкції сенсора, оскільки специфічні вимоги до роботи сенсора визначають режим поширення акустичних хвиль, структурні конфігурації, використовувані матеріали та робочі параметри сенсорів. Сучасні дослідження зосереджені на покращенні чутливості, стабільності та селективності сенсорів на акустичних хвилях, що є результатом узгодження між технологічністю, вибором матеріалів і структурних параметрів.

2. Основний механізм, що використовується у сенсорах на акустичних хвилях різних конфігурацій для кількісного визначення фізико-хімічної адсорбції, полягає у визначенні масового навантаження на поверхні сенсора, що зумовлює зазвичай зменшення резонансної частоти структури та збільшення загасання. З аналізу літературних даних встановлено, що найвища чутливість до масового навантаження досягається у сенсорах на основі ТПР та резонаторного типу на ПАХ. Значне збільшення чутливості до маси досягають при підвищенні резонансної частоти пристрою до гігагерцового діапазону, що реалізується для сенсорів на основі ОАХ. Проблема створення резонаторів з більш високою частотою пов'язана з обмеженнями, що полягають у формуванні тонких п'єзоелектричних шарів. Оскільки масове навантаження з'являється у випадку адсорбції аналіту на поверхні сенсора, то збільшення площі поверхні чутливого елемента призведе до покращення чутливості сенсора на основі конструкції резонатора на ПАХ.

3. Розроблення сенсорів на ПАХ, чутливих до електричного навантаження (сенсорів хімічних речовин та випромінювання) потребує вибору матеріалів з високим K^2 , якщо чутливий елемент розміщено безпосередньо в конструкції перетворювача, оскільки чутливість сенсорів на ПАХ пропорційна

K^2 на поверхні пристрою. Взаємодія з аналітом збільшує провідність чутливого шару, що призводить до зменшення резонансної частоти. Таким чином, існує проблема підбору чутливого шару, який задовольнятиме ряд вимог: високий K^2 , селективність до аналіту (речовини або випромінювання), забезпечення низького часу відгуку, стабільності та відновлюваності.

4. За літературними даними встановлено, що наноструктурований ZnO, який характеризується розвиненою поверхнею та вигідним поєднанням фізичних та хімічних властивостей, відповідає вимогам, що висуваються до чутливого елемента сенсорів на акустичних хвилях, чутливих як до масового так і до електричного навантаження, а також може використовуватися в якості єдиного функціонального матеріалу сенсорів.

5. З аналізу технологічних методів отримання наноструктурованого оксиду цинку встановлено, що низькотемпературні хімічні методи доцільно використовувати для формування наноструктурованих шарів ZnO, а також легованих наноструктурованих шарів ZnO у конструкціях сенсорів на акустичних хвилях. Визначено, що для формування наноструктурованих шарів ZnO на п'єзоелектричних підкладках низькотемпературними хімічними методами існує ряд проблем, зокрема необхідність формувати центри кристалізації, а форма та властивості нанокристалів, що формуються, залежить від як кожного технологічного параметру окремо, так і від поєднання таких параметрів.

Властивості наноструктурованого ZnO, вплив морфометричних властивостей на чутливість сенсорів на акустичних хвилях, а також зв'язок властивостей з технологічними режимами синтезу наноструктурованого ZnO на п'єзоелектричних підкладках, особливо для застосування в якості чутливого матеріалу сенсорних перетворювачів, потребують дослідження. Виходячи з наведених висновків метою роботи є розроблення фізико-технологічних засад створення та дослідження чутливості сенсора на акустичних хвилях на основі наноструктурованого оксиду цинку. Реалізація поставленої мети потребує вирішення наступних задач.

1. Провести аналіз впливу морфометричних параметрів наноструктурованого ZnO на ефективний коефіцієнт електромеханічного зв'язку та порівняти п'єзоелектричні властивості наноструктурованих шарів різноманітної морфології.
2. Встановити залежність чутливості до масового навантаження сенсорів на основі резонаторів на об'ємних (ОАХ) та поверхневих акустичних хвилях (ПАХ) від морфологічних параметрів наноструктурованого ZnO.
3. Експериментально дослідити та встановити закономірності впливу параметрів процесу формування наноструктурованого ZnO низькотемпературними методами на п'єзоелектричних підкладках на структурні властивості синтезованого матеріалу. На основі встановлених закономірностей удосконалити технологію отримання наноструктурованого ZnO на п'єзоелектричних підкладках, зокрема на $128^\circ\text{YX} - \text{LiNbO}_3$.
4. Розробити сенсор ультрафіолетового (УФ) випромінювання на ПАХ з чутливим елементом на основі наноструктурованого ZnO. Експериментально дослідити характеристики розробленого сенсора.

РОЗДІЛ 2. АНАЛІЗ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО ZnO ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ У СЕНСОРАХ НА АКУСТИЧНИХ ХВИЛЯХ

2.1. Вплив морфології наноструктурованого ZnO на п'єзоелектричні властивості

П'єзоелектричні властивості наноматеріалів є актуальним питанням, що вивчається у багатьох наукових роботах. Встановлено, що наноматеріали демонструють кращі п'єзоелектричні властивості ніж об'ємні п'єзоелектрики, що робить їх перспективними кандидатами для застосування в електроніці [66].

Товщинний коефіцієнт електромеханічного зв'язку, який визначає зв'язок між розтягом або стисненням по товщині активного шару та електричним полем, що напрямлене по товщині, розраховують за формулою (2.1):

$$K^2 = \frac{e_{33}^2}{c_{33}^D \epsilon_{33}^S}, \quad (2.1)$$

де e_{33}^2 – п'єзоелектричний коефіцієнт, c_{33}^D – пружна жорсткість при постійній електричній індукції, ϵ_{33}^S – діелектрична проникність при постійній деформації.

Зміна швидкості поширення акустичної хвилі Δv , що залежить від пружної жорсткості як $v = \frac{c_{33}^D(1+K^2)}{\rho}$, пов'язана з коефіцієнтом електромеханічного зв'язку наступним виразом:

$$\frac{\Delta v}{v} = (1+K^2)^{1/2} - 1. \quad (2.2)$$

П'єзоелектричний наноструктурований матеріал, що складається з масиву стрижнів з повітряними проміжками характеризується зниженою діелектричною проникністю, що зумовлює підвищення коефіцієнту електромеханічного зв'язку, а також швидкості поширення акустичної хвилі.

Проте, характеристики приладів на основі п'єзоелектричних матеріалів залежать від ефективного коефіцієнта електромеханічного зв'язку ($K_{\text{еф}}^2$), що

визначається для певної структури. Такий коефіцієнт залежить від власного коефіцієнта електромеханічного зв'язку п'єзоелектричного матеріалу та механічного зв'язку між основним п'єзоелектричним елементом та іншими елементами структури. Зокрема, величина $K_{\text{еф}}^2$ структури з п'єзоелектричним елементом зазвичай менша ніж власний коефіцієнт електромеханічного зв'язку п'єзоелектричного матеріалу [109].

Відомо, що $K_{\text{еф}}^2$ може розраховуватися на основі експериментальних даних для резонатора на ОАХ (ПАХ), враховуючи вплив верхнього та нижнього електродів (ЗШП), виходячи із значень частот послідовного та паралельного резонансів за формулою (2.3) [110]:

$$K_{\text{еф}}^2 = \frac{\pi^2(f_p - f_s)}{4f_p}, \quad (2.3)$$

де f_p та f_s – частоти паралельного та послідовного резонансів.

У даній роботі побудовано модель, що реалізується за допомогою МСЕ та дозволяє проаналізувати вплив товщини та морфології активного п'єзоелектричного шару на характеристики резонатора [111]. МСЕ – числовий метод вирішення задач прикладної фізики, який має ряд переваг, зокрема можливість моделювання області довільної форми, вибір сітки різної щільності, моделювання елементів різних геометричних розмірів однієї конструкції, можливість розглядати різноманітні граничні умови та ін. Програмна платформа COMSOL Multiphysics є потужним інтерактивним середовищем моделювання і розв'язання всіх видів наукових та інженерних задач, заснованих на диференціальних рівняннях. Використовуючи вбудовані алгоритми та конструкції, існує можливість створювати необхідні фізичні моделі, задаючи відповідні фізичні величини, такі як властивості матеріалу, навантаження, обмеження джерел і потоків та удосконалювати конструкцію приладу більш зручним шляхом ніж за допомогою аналітичних виразів. Платформа COMSOL Multiphysics використовує набір рівнянь частинних похідних, що представляють модель у цілому. Доступ здійснюється за допомогою гнучкого

графічного інтерфейсу користувача, або шляхом програмування сценаріїв мовою COMSOL Script або MATLAB [112]. «MEMS» модуль програмної платформи COMSOL Multiphysics, що використовувався у даній роботі, призначений для вирішення задач в області мікроелектромеханіки та дозволяє моделювати процеси, що протікають у сенсорах та інших п'єзоелектричних пристроях [113].

Для визначення K_{ef}^2 резонатора на ОАХ з п'єзоелектричним шаром та встановлення впливу товщини п'єзоелектричного елемента на K_{ef}^2 побудовано спрощену модель резонатора на ОАХ, структура якого представлена на рис. 2.1.

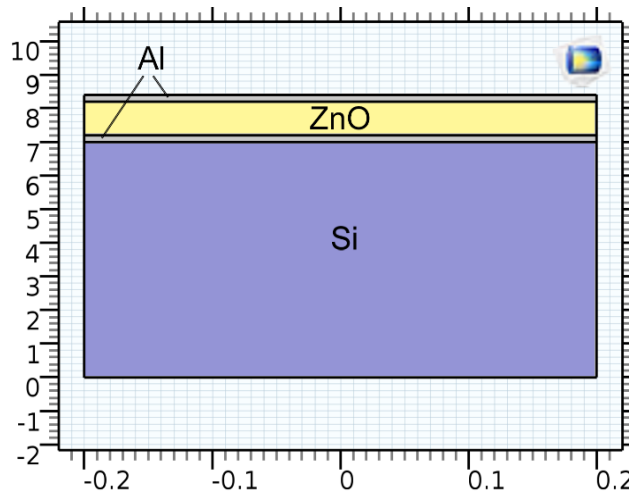


Рис. 2.1 Схематичне зображення резонатора з п'єзоелектричним шаром ZnO (масштаб по осях у мкм).

У якості матеріалу п'єзоелектричного шару обрано ZnO, який розміщено між двома алюмінієвими електродами на підкладці кремнію. На верхній електрод накладалася умова прикладення напруги 1 В, а на нижній електрод – заземлення. Умова механічно вільної поверхні накладалася на поверхню верхнього електрода та нижню границю підкладки. Умова симетрії накладалася на вертикальні границі зразка, що дозволило моделювати нескінченну структуру. Області ZnO визначаються як області п'єзоелектричного матеріалу, електроди та підкладка – як матеріали з лінійною пружністю. Для опису п'єзоелектричного матеріалу використовувалися рівняння (2.4):

$$\begin{aligned} T &= c_E S - e^T E \\ D &= e S + \varepsilon_S E \end{aligned} \quad (2.4)$$

де T – тензор напруг, S – тензор деформацій, D – вектор електричної індукції, E – вектор напруженості електричного поля, c_E – матриця пружності, e – матриця п'єзоелектричних компонентів, ε_S – матриця діелектричних сталих. У програмному пакеті, що використовувався, розв'язуються рівняння теорії пружності та рівняння електростатики у вигляді (2.5) та (2.6):

$$T = c_E S, \quad (2.5)$$

$$-\nabla \cdot (\varepsilon_0 \varepsilon_r \nabla V) = \rho_V, \quad (2.6)$$

де ε_0 – діелектрична проникність вакууму, ε_r – діелектрична проникність чутливого шару, V – потенціал, ρ_V – об'ємна густина заряду. Товщина шару ZnO змінювалася від 150 нм до 5 мкм, розрахунок проводився за допомогою режиму «Frequency Domain».

У результаті моделювання отримано сімейство кривих (Рис. 2.2), що описують залежність вхідного імпедансу від частоти для різних товщин п'єзоелектричного шару. Залежності нормовано по частоті відносно частоти послідовного резонансу.

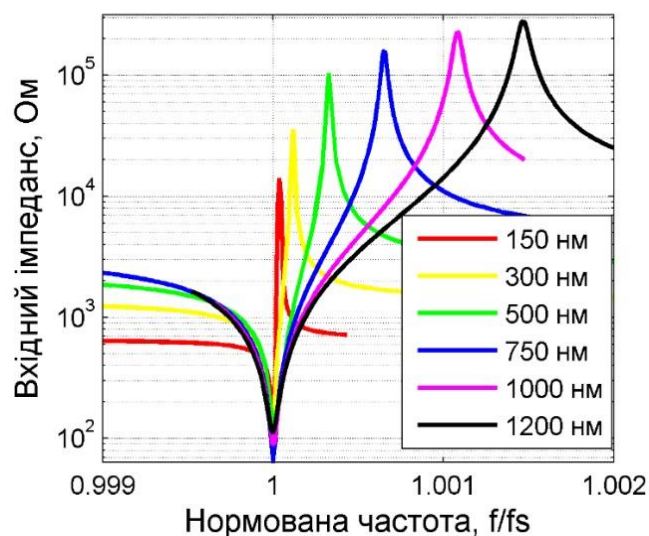


Рис. 2.2 Залежності вхідного імпедансу від частоти для різних товщин активного шару.

З аналізу отриманих залежностей для кожного значення товщини п'єзоелектричного шару за формулою (2.3) розраховано $K_{\text{еф}}^2$ (Таблиця 2.1).

Таблиця 2.1

Величина $K_{\text{еф}}^2$ для резонатора з плівковим п'єзоелектричним елементом

Товщина плівки ZnO, нм	$K_{\text{еф}}^2$
150	0,0001
300	0,0003
500	0,0008
750	0,0016
1000	0,0027
1200	0,0036
5000	0,03

Для визначення $K_{\text{еф}}^2$ резонатора на ОАХ з наноструктурованим п'єзоелектричним матеріалом було побудовано структуру, зображену на рис. 2.3.

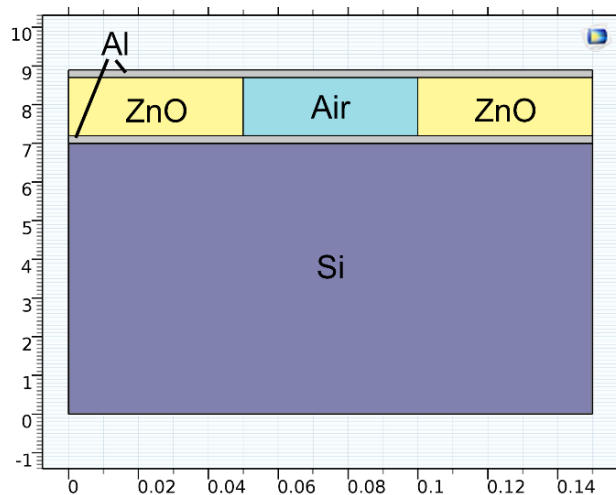


Рис. 2.3 Схематичне зображення резонатора з наноструктурованим п'єзоелектричним шаром (масштаб по осях у мкм).

Умова симетрії накладалася на вертикальні границі зразка, що дозволяє моделювати у даному випадку періодичну структуру «стрижень ZnO / повітряний проміжок». На верхній електрод накладалася умова прикладення напруги 1 В, а на нижній електрод – заземлення. Умова механічно вільної поверхні накладалася на поверхню верхнього електрода, нижньою границю

підкладки та на межу поділу стрижень / повітря та повітря / електроди. Області ZnO визначалися як області п'єзоелектричного матеріалу, а область повітря – як матеріал, що описується у рамках моделі електричних матеріалів, електроди та підкладка – як матеріали з лінійною пружністю. За допомогою такої фізичної моделі було проаналізовано вплив довжини, діаметра та щільності розміщення стрижнів на K_{ef}^2 (Таблиця 2.2).

Таблиця 2.2

Розраховані значення K_{ef}^2 для вказаних значень діаметра стрижнів та відстані між стрижнями при довжині стрижня 600 нм

Діаметр, нм Відстань, нм	20	40	50	75	100	150	200
50	0,0033	0,003	0,0029	0,0027	0,0026	0,0025	0,0024
100	0,0037	0,0033	0,0031	0,0029	0,0028	0,0026	0,0025
150	0,0044	0,0035	0,0032	0,003	0,0029	0,0028	0,0026
200	0,0054	0,0037	0,0034	0,0032	0,0029	0,003	0,0027
250	0,0064	0,0041	0,0039	0,0034	0,0031	0,0029	0,003

У якості вхідних параметрів моделі обрано відстань між стрижнями, діаметр та висоту стрижня. Змінюючи величини вхідних параметрів, отримано залежності вхідного імпедансу від частоти та за формулою (2.3) розраховано K_{ef}^2 . Отримані результати при довжині стрижня 600 нм зведено в таблицю 2.2.

Значення $K_{\text{ef}}^2 = 0,003$, характерне для масиву стрижнів довжиною 600 нм практично для усіх розглянутих співвідношень діаметра та відстані між стрижнями, відповідає суцільному шару, товщиною 1,2 мкм. При збільшенні довжини стрижня роль співвідношення діаметр / відстань між стрижнями істотно сильніше впливає на зміну значення величини K_{ef}^2 .

Додатково моделювання проводилося для довжин стрижнів 1 і 1,5 мкм. За отриманими результатами побудовано графіки залежностей K_{ef}^2 від діаметра при заданих значеннях довжини та відстані між стрижнями – 1,5 мкм та 100 нм відповідно (Рис. 2.4).

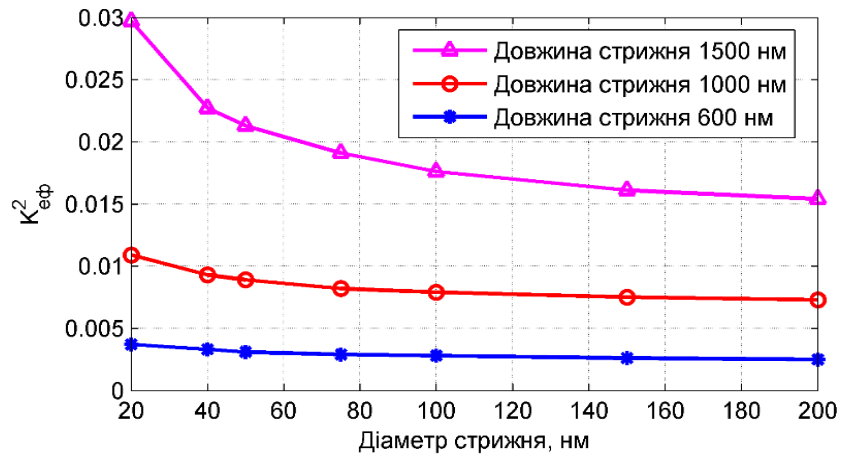


Рис. 2.4 Залежність ефективного коефіцієнта електромеханічного зв'язку від діаметра стрижнів при заданих довжинах стрижнів та відстані між стрижнями 100 нм.

Діаграма (Рис. 2.5) ілюструє залежність K_{eff}^2 від двох параметрів при заданій довжині стрижня. Показано, що при зменшенні діаметра та збільшенні довжини стрижня величина K_{eff}^2 зростає.

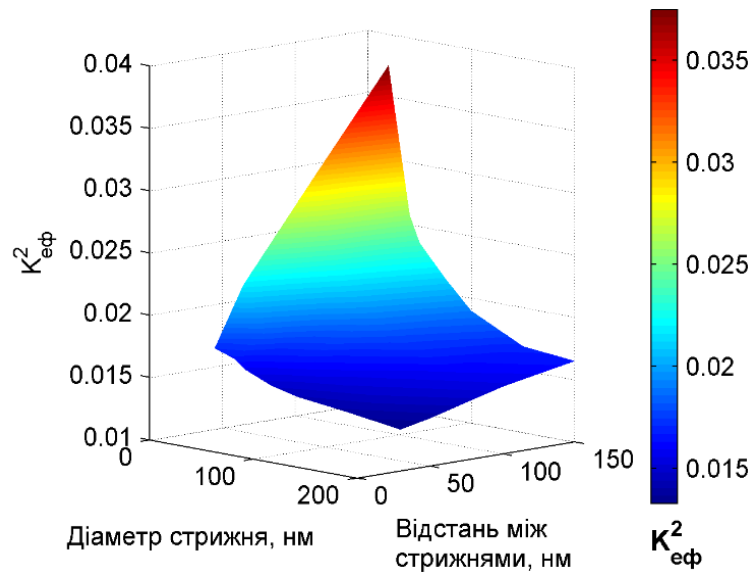


Рис. 2.5 Залежність ефективного коефіцієнта електромеханічного зв'язку від параметрів стрижнів при довжині 1,5 мкм.

Розраховане значення K_{eff}^2 для масиву стрижнів довжиною 1,5 мкм, діаметром до 100 нм та відстанню між стрижнями більше 100 нм відповідає розрахованому значенню K_{eff}^2 для суцільної плівки ZnO товщиною 5 мкм.

Використовуючи інтерполяцію, за розрахованими значенням $K_{\text{еф}}^2$ побудовано діаграму (Рис. 2.6), на якій по осях вказані вхідні параметри моделі, а кольором зображено розрахований $K_{\text{еф}}^2$. У такому представленні кожна площина відповідає постійному значенню відстані між стрижнями, у той час як діаметр і довжина стрижня змінюються в зазначених межах.

З аналізу результатів встановлено, що при одночасному збільшенні відстані між стрижнями, довжини стрижня і зменшенні діаметра значення $K_{\text{еф}}^2$ збільшується.

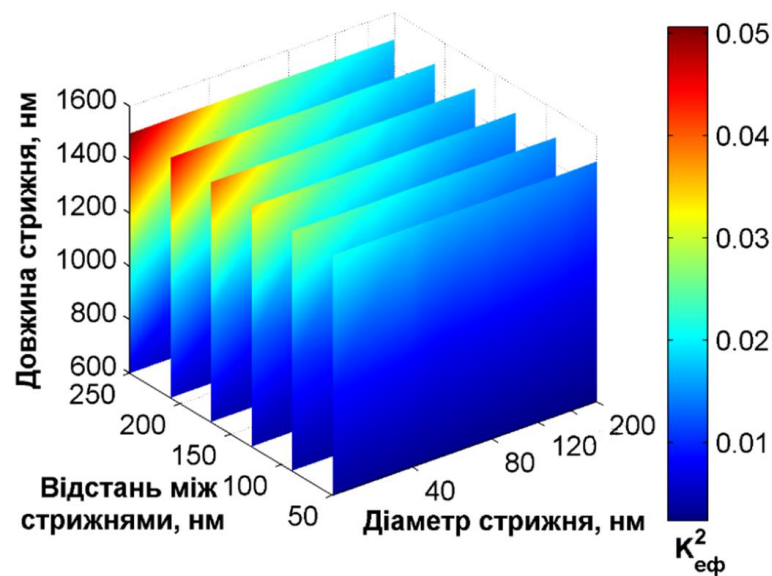


Рис. 2.6 Залежність ефективного коефіцієнта електромеханічного зв'язку від параметрів наноструктурованого шару.

Таким чином, використання наноструктурованого шару, що складається з нанострижнів ZnO, дозволяє покращити ефективність перетворення енергії у порівнянні з суцільним шаром при одночасному зменшенні товщини активного шару. Запропонований підхід є гнучким та придатним для розгляду наноструктурованих шарів будь-яких п'єзоелектричних матеріалів та морфологічних характеристик.

2.2. Моделювання чутливого до масового навантаження сенсора на основі ТПР мембранного типу

Мініатюрні сенсори на акустичних хвилях на основі акустичних резонаторів, чутливі до масового навантаження, забезпечують високу чутливість та точність визначення хімічних та біологічних аналітів. Осадження плівки чи аналіту певної маси на поверхні структури призводить до пропорційної зміни резонансної частоти та добротності резонатора.

У конструкції резонатора на ОАХ, де металевий електрод є поверхнею, на якій відбувається взаємодія чутливого матеріалу та аналіту, біосумісність наноструктурованих матеріалів є бажаною властивістю.

Осадження однорідної плівки чи аналіту змінює резонансну частоту ТПР, що продемонстрували високу чутливість до масового навантаження [114]. При застосуванні наноструктурованих матеріалів для вирішення актуальних проблем виникає необхідність прогнозування ефективності і надійності приладів, яка може бути реалізована за допомогою різних методів моделювання. Використання наноструктурованих матеріалів є перспективним для покращення чутливості сенсорів на основі ТПР, забезпечуючи високу ефективну площу поверхні при одночасному зменшенні розмірів чутливого шару.

Одним із методів є створення еквівалентної моделі тонкого шару, за допомогою якої проводиться моделювання середовища як макрооб'єкта, що описується поведінкою та властивостями наноструктур у кожній точці об'єму. У таблиці 2.3 приведено параметри еквівалентного шару, що моделюється.

Конструкція сенсора на основі ТПР мембранного типу на ОАХ (Рис. 2.7), що використовувалась для моделювання, побудована у “MEMS” модулі програмної платформи COMSOL Multiphysics на основі ТПР описаного у [115].

Резонатор мембранного типу на ОАХ використовується для реалізації запропонованого підходу до аналізу впливу наноструктурованого шару на чутливість сенсора. Класична теорія п'єзоелектричних перетворень, що пропонує еквівалентні схеми резонатора (модель Баттерворта, модель Мейсона

і т.д.) [116], дають змогу оцінити поздовжні вібраційні коливання по товщині в простій одновимірній конфігурації, але недостатньо адекватно передбачають наявність паразитних мод та інших паразитних ефектів. Тому МСЕ було обрано для моделювання тривимірної структури сенсора. За допомогою такого універсального підходу існує можливість виконувати моделювання приладів складної геометрії, матеріалів з неоднорідними властивостями та враховувати різноманітні граничні умови.

Таблиця 2.3

Параметри еквівалентного чутливого шару

Площа чутливого шару	70x70 мкм ²
Радіус стрижня	45 нм
Довжина стрижня	1,1 мкм
Густина стрижнів	65 мкм ⁻²
Ефективна площа поверхні	$1,04 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2$
Масове навантаження	$5,2 \cdot 10^{-12} \text{ кг}$

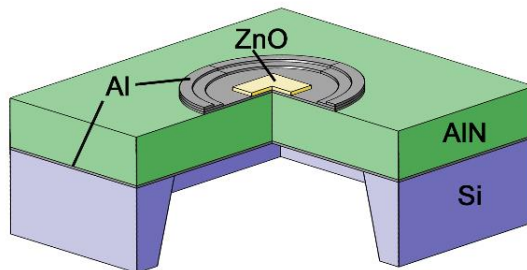


Рис. 2.7 Структура резонатора на ОАХ.

ТПР складається з тонкоплівкового п'єзоелектричного матеріалу, затиснутого між двома металевими електродами. Це найпростіший спосіб реалізації резонатора в діапазоні частот до одиниць ГГц, що складається з найменшої кількості шарів. У цьому випадку межа поділу між повітрям та верхнім і нижнім електродами забезпечують близьку до ідеальної акустичну ізоляцію, і тому може досягатися краща якість приладу. Поширення хвиль в об'ємі зумовлює виникнення поперечних хвиль, що призводить до виникнення

паразитних резонансів, які погіршують частотні характеристики резонатора, а також чутливість сенсора. Для вирішення цієї проблеми використовують метод масового навантаження з потовщенням кромки верхнього електрода для придушення небажаних резонансних мод [115].

Резонатор мембранного типу виготовляється шляхом травлення кремнієвої підкладки, на якій формують мембрану, що складається з п'єзоелектричного шару AlN, розміщеного між двома електродами. Повітряний зазор під електродом забезпечує акустичну ізоляцію. Верхній електрод складається з декількох кілець різної ширини, розміщених одне над іншим, вертикальний переріз якого представляє собою драбинчасту структуру, що сприяє ослабленню поперечних мод. Поширення акустичної хвилі на частоті 464 МГц та геометричні параметри конструкції наведено на рис. 2.8 та у таблиці 2.4 відповідно.

У моделі використовувалися нижченаведені властивості матеріалів, що містять відповідні анізотропні компоненти. Матриця жорсткості: $c_{11}^E=410$, $c_{12}^E=149$, $c_{13}^E=99$, $c_{22}^E=410$, $c_{23}^E=149$, $c_{33}^E=389$, $c_{44}^E=c_{55}^E=c_{66}^E=126$ (ГПа). Коефіцієнти електромеханічного зв'язку: $e_{15}=-0,48$, $e_{24}=-0,48$, $e_{31}=e_{32}=-0,58$, $e_{33}=1,55$ (Кл/м²). Відносна діелектрична проникність: $\epsilon_{11}=\epsilon_{22}=9,20817$, $\epsilon_{33}=10,2566$. Густина AlN – 3300 кг/м³. Для алюмінієвих електродів: модуль Юнга – 70 ГПа, коефіцієнт Пуассона – 0,35 та густина $\rho=2700$ кг/м³. Для кремнієвого шару, модуль Юнга – 2330 ГПа, коефіцієнт Пуассона – 0,17 та густина – 2200 кг/м³.

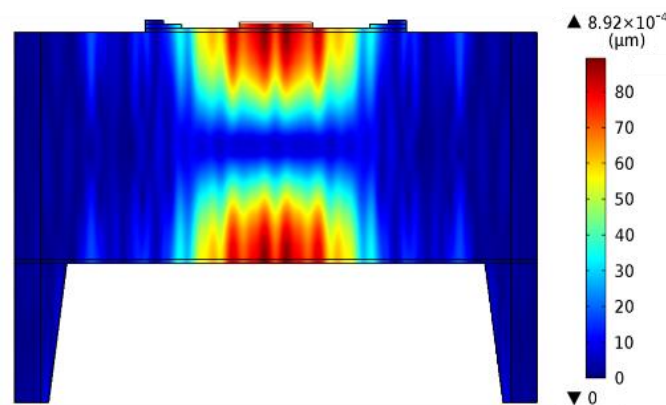


Рис. 2.8 Загальне зміщення поверхні резонатора на ОАХ.

Таблиця 2.4

Матеріали та геометричні параметри шарів

Структурний елемент	Товщина	Ширина
П'єзоелектричний шар, AlN	11,4 мкм	500 мкм
Підкладка, Si	8 мкм	500 мкм
Нижній електрод, Al	200 нм	500 мкм
Верхній електрод, Al	200 нм	Ø250 мкм
Кільце верхнього електрода 1, Al	200 нм	Ø250(35) мкм
Кільце верхнього електрода 2, Al	200 нм	Ø250(17) мкм

Механічні фіксовані граничні умови накладалися до країв оптимально узгоджених шарів, забезпечуючи нульове горизонтальне та вертикальне зміщення. Такий підхід збільшує довжину резонатора та моделює поширення та поглинання акустичних хвиль у прилеглих областях. Це означає, що пристрій зафіксовано з боків, які віддалені від модельованої області. Електричні граничні умови $V_1 = 1$ і $V_2 = 0$ використовувалися з метою встановлення різниці потенціалів між верхнім і нижнім електродами. Акустичні втрати п'єзоелектричного матеріалу були враховані через коефіцієнт загасання $\eta_c^E = 0,0007$, і коефіцієнт діелектричних втрат $\eta_\epsilon^S = 0,01$, а сам п'єзоелектричний шар описувався рівняннями (2.4). Запропонована модель була реалізована за допомогою MСE.

Як можна бачити з рис. 2.8, за визначеної ширини електрода, механічне зміщення концентрується під центральною частиною верхнього електрода. Завдяки структурі електрода лише невелика частина енергії поширюється у прилеглому до піделектродного шарі. З аналізу розподілу щільності зміщення випливає, що розміщення чутливого елемента найбільш ефективно у середині верхнього електрода.

Ефективність ТПР мембранного типу може бути визначена за допомогою вхідного імпедансу. АЧХ та ФЧХ модельованого резонатора зображені на рис. 2.9. Залежність вхідного імпедансу від частоти має два характерні піки, що

визначають частоту послідовного резонансу та частоту паралельного резонансу. Відсутність паразитних резонансів та вигляд фазової характеристики свідчать про правильність вибору геометрії та коректну побудову моделі.

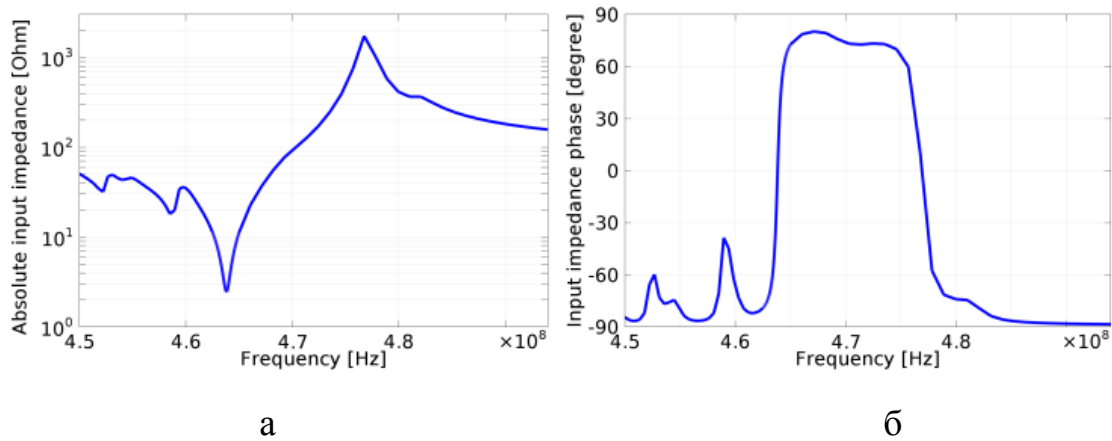


Рис. 2.9 Залежності вхідного імпедансу (а) та фази (б) від частоти.

Як видно з отриманих характеристик, запропонована структура резонатора може бути використана для визначення чутливості сенсора. Для оптимізації запропонованого сенсора моделювання виконувалось у два кроки. Спочатку вихідні характеристики були розраховані для структури з чутливим елементом в якості якого використовувався полікристалічний ZnO. Ефективна поверхня може бути визначена шляхом простого двовимірного розподілу. Потім чутливий елемент був замінений еквівалентною макромоделлю наноструктурованого матеріалу з високорозвиненою поверхнею з метою дослідження впливу характеристик поверхні на чутливість сенсора.

Масове навантаження, що зумовлює зсув частоти, залежить від ефективної площі поверхні чутливого елемента S і поверхневої концентрації аналіту c . Такі параметри нанострижнів як радіус R , висота h , густина розміщення N враховувалися у розрахунку ефективного масового навантаження Δm за формулою (2.7):

$$\Delta m = S \cdot c = (2\pi R h N + b^2) \cdot c, \quad (2.7)$$

де b – сторона чутливого елемента квадратної форми.

Характеристика провідності прямої передачі використовувалась для визначення зсуву частоти як відгуку на масове навантаження, що представлено на рис. 2.10.

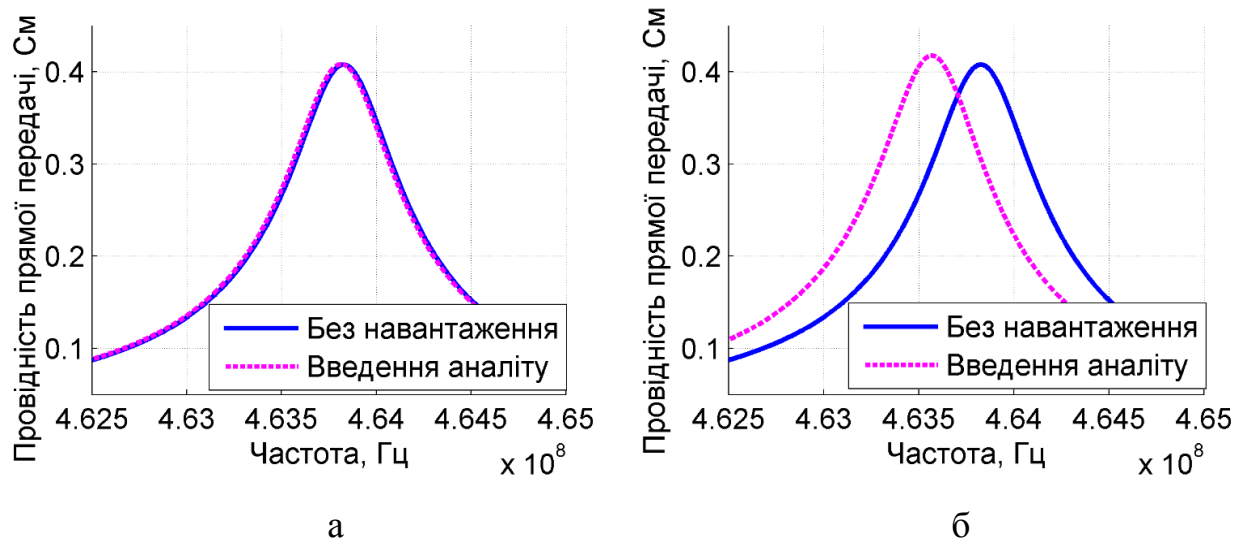


Рис. 2.10 Залежність провідності прямої передачі від частоти для резонатора на ОАХ з полікристалічним ZnO (а) та з наноструктурованим ZnO (б).

Введення аналіту з концентрацією 50 нг/мм^2 призводить до зміни резонансних умов у структурі сенсора на ОАХ та впливає на власну частоту та добротність резонатора. З аналізу результатів видно, що пік залежності провідності прямої передачі зміщується у бік менших значень для обох випадків. Для сенсора з полікристалічним чутливим шаром зсув частоти складає 13,4 кГц, а для сенсора з наноструктурованим чутливим шаром – 274,6 кГц для однакових масових навантажень [117].

Для інтегральної оцінки чутливості пристрою були розраховані чутливість до зміни маси і чутливість до зміни маси на одиницю площі для обох випадків (Таблиця 2.5). Результати показують, що чутливість пристрою становить $2,59 \cdot 10^9 \text{ Гц} \cdot \text{см}^2/\text{г}$ за резонансної частоти 463,7 МГц.

Параметри чутливості можуть бути удосконалені при підвищенні робочої частоти приладу завдяки високій питомій потужності. За рахунок збільшення площі поверхні чутливого елемента може спостерігатися більший зсув частоти, але чутливість до зміни маси практично не змінюється.

Таблиця 2.5

Вихідні характеристики сенсорів на ОАХ

Параметр	Полікристалічний чутливий шар	Наноструктурований чутливий шар
Зсув частоти, кГц	13,4	274,6
Зсув частоти, %	0,0029	0,0592
$ Y_{21} $ Зміна амплітуди, %	0,1162	2,39
Чутливість до зміни маси, Гц/г	$2,584 \cdot 10^{12}$	$5,291 \cdot 10^{13}$
Чутливість до зміни маси на одиницю площі, Гц·см ² /г	$1,2659 \cdot 10^8$	$2,588 \cdot 10^9$

2.3. Аналіз чутливості до масового навантаження сенсора на ПАХ з наноструктурованим чутливим шаром

Проблема оцінки та передбачення чутливості та інших характеристик приладів з наноструктурованими матеріалами полягає у складності моделювання, оскільки параметри наноструктурованого матеріалу можуть значно відрізнятися від параметрів макрооб'єктів [118, 119]. Тому виникає необхідність розробки методів моделювання, що враховуватимуть параметри наноструктурованих матеріалів.

Моделювання сенсора на ПАХ на основі нанострижнів за допомогою програмної платформи COMSOL Multiphysics представлено в [120]. У цій роботі встановлено зв'язок між товщиною проміжного шару ZnO та чутливістю сенсора для визначення концентрації водню. Особливий інтерес представляє дослідження впливу параметрів наноструктурованого шару на вихідні характеристики приладу.

Для проведення моделювання структури за допомогою МСЕ двопортовий резонатор на ПАХ було обрано в якості основної структури газового сенсора (Рис. 2.11). На поверхні п'єзoeлектричної підкладки формуються два ЗШП; між

ними для збільшення ефективної площі поверхні розміщується масив нанострижнів ZnO в якості чутливого елемента [121–123].

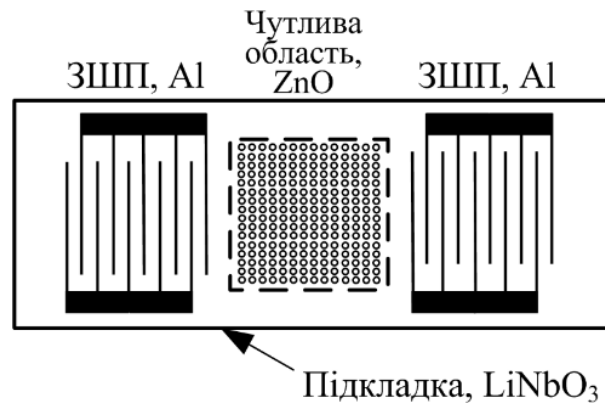


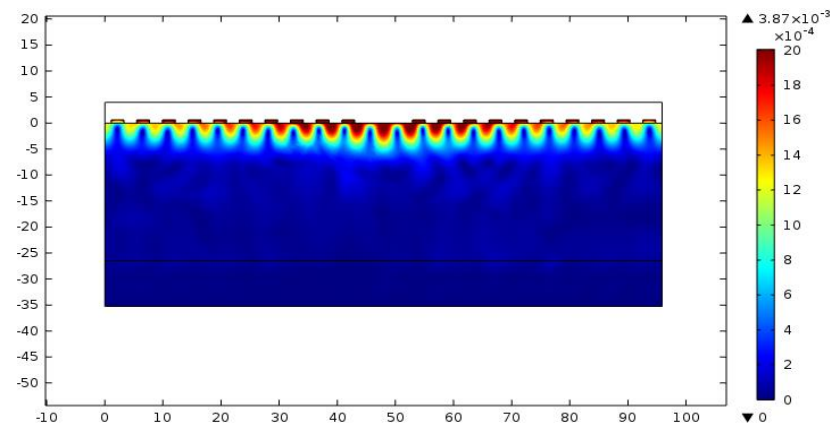
Рис. 2.11 Схематичне представлення сенсора на ПАХ.

Розмір п'єзоелектричної підкладки складав 320 x 90 мкм. Період та апертура ЗШП визначають резонансну частоту приладу [4]. Відстань між ЗШП було обрано як чверть періоду ЗШП для забезпечення чутливості та допустимого рівня втрат при поширенні поверхневої акустичної хвилі. Моделювання проводилося для підкладок кварцу ST-зрізу ($ST - SiO_2$) та ніобату літію $128^\circ YX$ – зрізу ($128^\circ YX - LiNbO_3$). Алюміній Al використовувався в якості матеріалу електродів. Коефіцієнт металізації складав 0,5 мкм, а ширина штирів – 0,6 мкм.

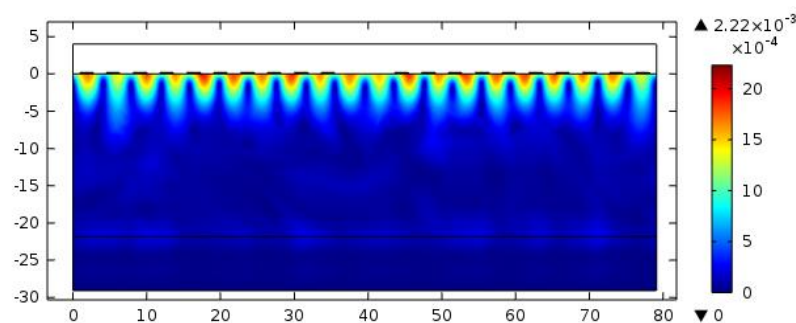
Моделювання ПАХ сенсора виконувалося за допомогою частотного аналізу у двовимірному режимі наближення шляхом розв'язання рівнянь (2.4). Застосовувалися наступні граничні умови. Періодичні граничні умови накладалися на обидві вертикальні межі підкладки, щоб змодельовати безперервне поширення хвиль Релея на межах структури. Верхня поверхня підкладки залишалася вільною для механічних впливів, а нижня границя п'єзоелектричного шару була обрана такою, що не має заряду. Оптимально узгоджений шар був доданий в нижній частині підкладки для забезпечення загасання хвилі Релея і уникнення відбиття хвиль від нижнього краю. Такі умови попередили виникнення паразитних збурень і, таким чином, паразитних товщинних резонансів, які погіршують ефективність структури. Фіксовані

граничні умови накладалися до нижньої межі цього шару, щоб імітувати кінцеву товщину підкладки і жорстко закріплену конструкцію. Зсув у бічному напрямку був обмежений. Періодичний електричний потенціал 5 В прикладався до непарних штирів вхідного і вихідного ЗШП, а парні штирі заземлялися для забезпечення електромагнітного збурення. Щільність розбиття сітки збільшувалася для приповерхневих областей.

На рис. 2.12 зображено періодичні концентрації напружень на поверхні підкладок $128^\circ \text{YX} - \text{LiNbO}_3$ та $\text{ST} - \text{SiO}_2$ у “MEMS” модулі програмної платформи COMSOL Multiphysics. Конструкції побудовано таким чином, щоб забезпечити власну моду на частоті близько 433 МГц. У цьому випадку товщинні коливання ефективно загасають і практично непомітні.



а



б

Рис. 2.12 Загальне зміщення поверхні резонатора на ПАХ на частоті 433 МГц на підкладках $128^\circ \text{YX} - \text{LiNbO}_3$ (а) та $\text{ST} - \text{SiO}_2$ (б).

Ефективність таких структур була проаналізована за допомогою характеристик вхідного імпедансу і фази вхідного імпедансу (Рис. 2.13).

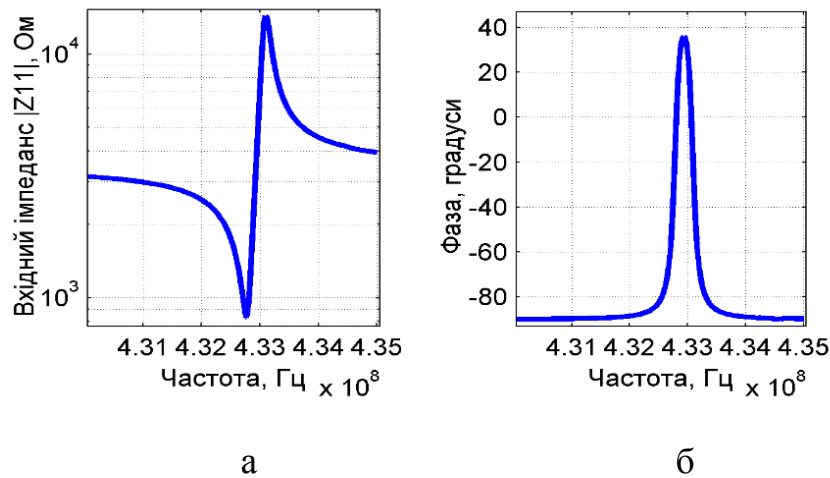


Рис. 2.13 Залежності вхідного імпедансу (а) та фази (б) від частоти.

Залежність вхідного імпедансу від частоти має два характерні піки, що визначають резонансні властивості структури: частоту послідовного резонансу (імпеданс є мінімальним) та частоту паралельного резонансу (імпеданс є максимальним). Відсутність паразитних резонансів та вигляд фазової характеристики свідчать про правильність вибору геометрії та коректну побудову моделі.

За допомогою додаткового моделювання продемонстровано збільшення загасання сигналу при збільшенні відстані між ЗШП. Зважаючи на це, обрано відстань між ЗШП та площу чутливого елемента з метою забезпечення як високої чутливості, так і потужності сигналу з високою завадостійкістю. Представлені характеристики демонструють придатність моделі для визначення робочих характеристик сенсора.

Адсорбція молекул газу на чутливий елемент між ЗШП зумовлює зміну швидкості поширення ПАХ та її загасання. Ці зміни можуть бути визначені з дуже високою точністю як зсув частоти [124].

Для визначення початкового зсуву частоти виконувалося моделювання сенсора з немодифікованою наноструктурованим матеріалом чутливою областю

[122, 125]. На рис. 2.14 показано зсув частотної залежності вхідного імпедансу ПАХ сенсора на підкладці $128^\circ \text{ YX} - \text{LiNbO}_3$ з немодифіковано чутливою областю без навантаження та при введенні аналіту, що складає 3,77 кГц. Розрахована чутливість до інерційного навантаження становить $2,4268 \cdot 10^{14}$ Гц/г. Збільшення амплітудного значення вхідного імпедансу, що зображено на рисунку, виникло в результаті недостатньо точного розбиття частотного діапазону. Для деяких значень в околі центральної частоти значення вхідного імпедансу не розраховані, проте це не впливає на визначення зсуву частоти.

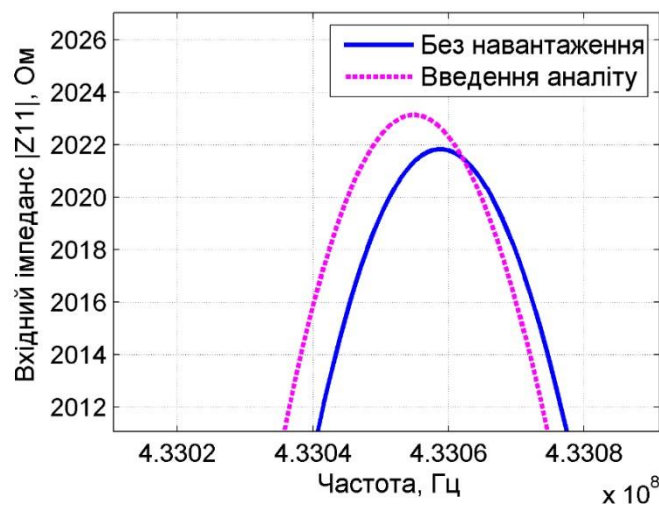


Рис. 2.14 Частотні залежності вхідного імпедансу сенсора на ПАХ з немодифіковано чутливою областю без навантаження та при введенні аналіту.

Зсув частоти визначається величиною масового навантаження. Допустиме масове навантаження, що вносить механічні збурення кількісно залежить від ефективної площі поверхні S і поверхневої концентрації аналіту c . Такі параметри нанострижнів як радіус R , висота h , густина розміщення N впливають на значення ефективної поверхні чутливого елемента та можуть бути враховані у розрахунку ефективного масового навантаження Δm за формулою:

$$\Delta m = S \cdot c = (2\pi R h N + 4aw) \cdot c, \quad (2.8)$$

де: a – півперіод ЗШП та w – апертура. Моделювання проводилося без аналіту та за умови введення аналіту з концентрацією 10 нг/мм². Умова масового навантаження у моделі накладалася на область між ЗШП.

Моделювання проводилося для двох підкладок з метою перевірки впливу наноструктурованого чутливого шару на чутливість сенсорів [121, 122]. Для моделювання використовувалися однакові параметри чутливого шару. Отримано значення чутливості до зміни маси та чутливості до зміни маси на одиницю площі (Таблиця 2.6).

Таблиця 2.6

Вхідні та вихідні параметри сенсорів на частоті 433 МГц.

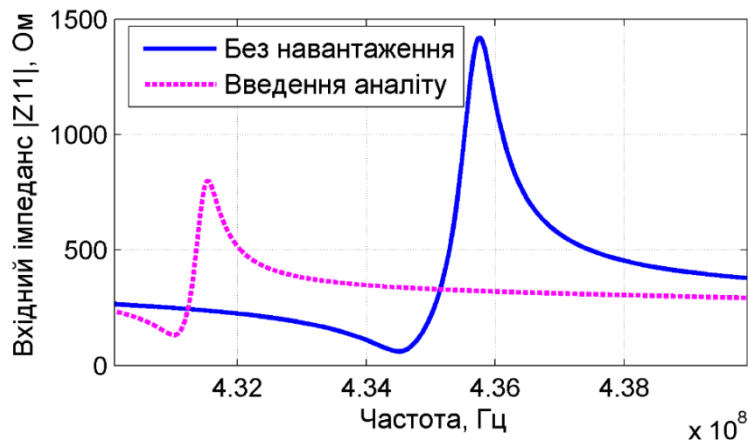
Матеріал підкладки	ST – SiO ₂	128° YX – LiNbO ₃
Радіус стрижня, нм	25	
Довжина стрижня, мкм	1	
Густина стрижнів, мкм ⁻²	100	
Ефективна площа, м ²	2,57 · 10 ⁻⁸	
Масове навантаження, г	2,57 · 10 ⁻¹⁰	
Зсув частоти, МГц	1,104	4
Чутливість до зміни маси, Гц/г	4,30 · 10 ¹⁴	1,59 · 10 ¹⁶
Чутливість до зміни маси на одиницю площі, Гц·см ² /г	1,10 · 10 ¹¹	4,10 · 10 ¹²

На рис. 2.15 показано зсув частотних характеристик сенсорів на різних підкладках з резонансною частотою 433 МГц за умови введення аналіту. З аналізу отриманих даних встановлено, що значення масової чутливості на одиницю площі сенсора на підкладці 128° YX – LiNbO₃ на порядок вище ніж сенсора на підкладці ST – SiO₂ на однаковій резонансній частоті.

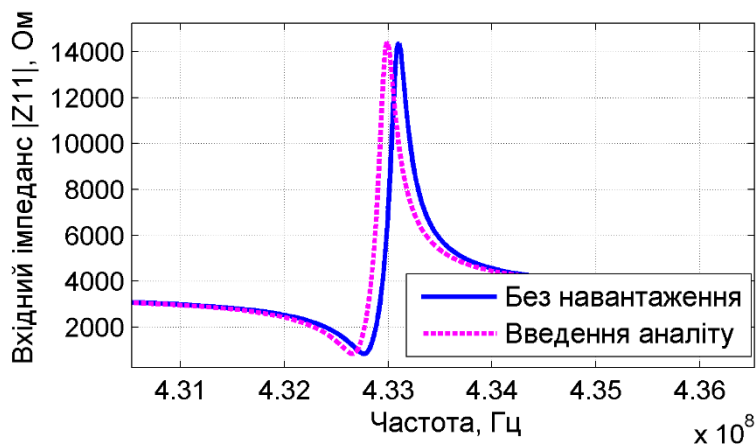
За даними публікації [76] експериментально встановлена чутливість сенсора з чутливим елементом на основі ZnO становить 1,85 · 10¹⁰ Гц/г, а у результаті моделювання показано можливість збільшення чутливості до величини 1,59 · 10¹⁶ Гц/г на частоті 433 МГц.

Для встановлення впливу морфометричних параметрів стрижнів на такі характеристики приладу як чутливість до зміни маси та чутливість до зміни

маси на одиницю площі під час проведення моделювання у якості вхідних параметрів моделі використано експериментально визначені параметри стрижнів.



а



б

Рис. 2.15 Частотні залежності вхідного імпедансу сенсора на ПАХ на підкладках $128^\circ \text{YX} - \text{LiNbO}_3$ (а) та $\text{ST} - \text{SiO}_2$ (б) без навантаження та при введенні аналіту.

Проводилося моделювання впливу геометричних параметрів стрижня на чутливість сенсора на підкладці $\text{ST} - \text{SiO}_2$ на частоті 120 МГц [123]. Вхідні і отримані вихідні параметри моделі наведено у таблицях 2.7 – 2.9. Головним параметром, що визначає ефективне масове навантаження є ефективна площа поверхні, яка, в свою чергу, залежить від геометричних параметрів нанострижнів.

Таблиця 2.7

Вхідні параметри та отримані характеристики сенсора на частоті 120 МГц при радіусі стрижня 25 нм та довжині стрижня 1 мкм.

Густина стрижнів, мкм^{-2}	100	150	200	250
Зсув частоти, кГц	15,215	22,731	30,06	37,479
Відносний зсув частоти, %	0,0126	0,0188	0,0249	0,0311
Зсув амплітуди, Y_{21} , %	0,8561	1,2969	1,7605	2,2467
Масове навантаження, г, $\times 10^{-8}$	1,50	2,21	2,92	3,62
Ефективна площа, м^2 , $\times 10^{-7}$	3,00	4,42	5,83	7,25
Чутливість до зміни маси Гц/г, $\times 10^{12}$	1,01	1,03	1,03	1,03
Чутливість до зміни маси на одиницю площі, Гц· см^2 /г, $\times 10^9$	3,04	4,54	6,01	7,5

Таблиця 2.8

Вхідні параметри та отримані характеристики сенсора на частоті 120 МГц при довжині стрижні 1 мкм та густині розміщення 100 мкм^{-2} .

Радіус стрижня, нм	10	25	50	75
Зсув частоти, кГц	6,52	15,2	29,9	44,9
Зсув частоти, %	0,0054	0,0126	0,0248	0,0372
Зсув амплітуди, Y_{21} , %	0,3604	0,8561	1,7579	2,7514
Масове навантаження, г, $\times 10^{-8}$	0,655	1,50	2,92	4,33
Ефективна площа, м^2 , $\times 10^{-7}$	1,31	3,00	5,80	8,66
Чутливість до зміни маси Гц/г, $\times 10^{12}$	0,995	1,01	1,03	1,04
Чутливість до зміни маси на одиницю площі, Гц· см^2 /г, $\times 10^9$	1,3	3,04	5,95	8,97

На рис. 2.16 показано залежності чутливості до зміни маси від геометричних параметрів нанострижнів. Встановлено, що при збільшенні радіусу стрижнів до 75 нм, довжині стрижня 1 мкм та густині розміщення 100 мкм^{-2} досягається збільшення чутливості до зміни маси до $8,97 \cdot 10^9 \text{ Гц} \cdot \text{см}^2/\text{г}$

для сенсора на основі ПАХ резонатора на підкладці ST – SiO₂ з резонансною частотою 120 МГц.

Таким чином, створено моделі за допомогою МСЕ, які дозволяють визначати чутливість сенсора за конкретних параметрів наноструктурованого чутливого шару.

Таблиця 2.9

Вхідні параметри та отримані характеристики сенсора на частоті 120 МГц при радіусі стрижня 25 нм та густині розміщення 100 мкм⁻².

Довжина стрижня, мкм	0,5	1	1,5	2	2,5
Зсув частоти, кГц	8,15	15	22,7	30,06	37,5
Зсув частоти, %	0,0068	0,0126	0,0188	0,0249	0,0311
Зсув амплітуди, Y ₂₁ , %	0,4408	0,8561	1,2969	1,7605	2,2467
Масове навантаження, г, $\times 10^{-8}$	0,797	1,50	2,21	2,92	3,62
Ефективна площа, м ² , $\times 10^{-7}$	1,59	3,00	4,42	5,83	7,24
Чутливість до зміни маси Гц/г, $\times 10^{12}$	1,02	1,01	1,03	1,03	1,03
Чутливість до зміни маси на одиницю площі, Гц·см ² /г, $\times 10^9$	1,63	3,04	4,54	6,01	7,49

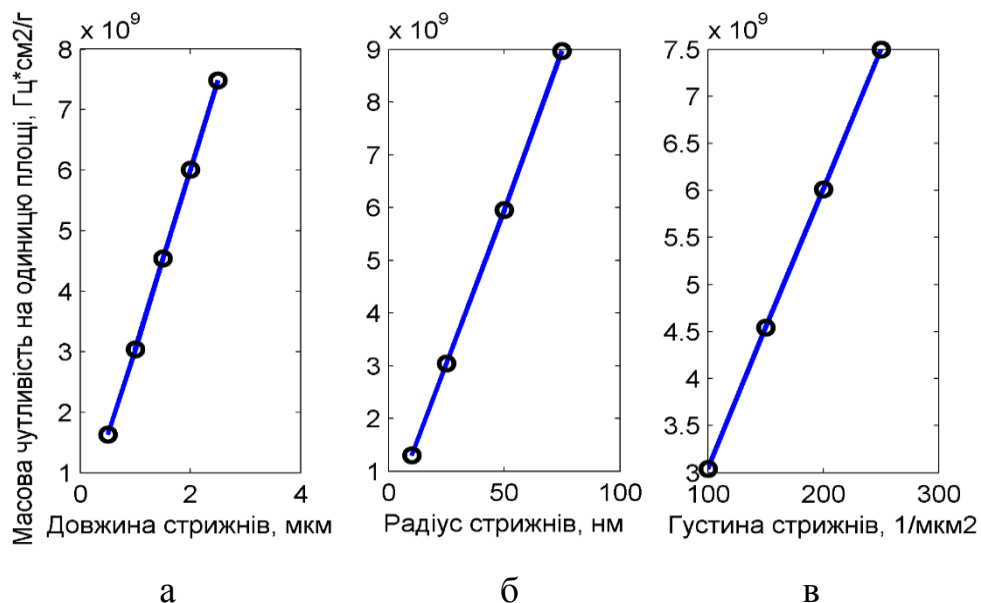


Рис. 2.16 Залежності масової чутливості сенсора від довжини (а), радіуса (б) та густини (в) стрижнів при постійних значеннях інших параметрів.

2.4. Моделювання сенсора на ПАХ, чутливого до електричного навантаження

Адсорбція матеріалу, що визначається, або вплив випромінювання може спричиняти зміну провідності чутливого шару на поверхні перетворювача. Особливо важливим є визначення зміни провідності для сенсорів випромінювання. Зміні швидкості поширення ПАХ під час дії електричного навантаження описується формулою (1.7). Таким чином, зміна швидкості поширення ПАХ залежить від багатьох факторів, серед яких як параметри матеріалу, так і геометричні параметри перетворювача та його складових.

Для проведення моделювання структури за допомогою МСЕ двопортовий резонатор на ПАХ було обрано в якості основної структури сенсора (Рис. 2.11).

Моделювання ПАХ сенсора виконувалося за допомогою частотного аналізу у двовимірному режимі наближення. Використовувалася конструкція, зображена на Рис. 2.12 з суцільним шаром, товщиною 250 нм, розміщеним на поверхні усього перетворювача. Діелектрична проникність шару розрахована з урахуванням структури «стрижень ZnO / повітряний проміжок» і задана рівною 4,65. Періодичні граничні умови накладалися на обидві вертикальні межі підкладки, щоб змодельовати безперервне поширення хвиль Релея на межах структури. Верхня поверхня підкладки залишалася вільною для механічних впливів, а нижня границя п'єзоелектричного шару була обрана такою, що не має заряду. Оптимально узгоджений шар був доданий в нижній частині підкладки для забезпечення загасання хвилі Релея і уникнення відбиття хвиль від нижнього краю. Такі умови попередили виникнення паразитних збурень і, таким чином, паразитних товщинних резонансів, які погіршують ефективність структури. Фіксовані граничні умови накладалися до нижньої межі цього шару, щоб забезпечити кінцеву товщину підкладки і жорстко закріплену конструкцію. Періодичний електричний потенціал 5 В прикладався до непарних штирів вхідного і вихідного ЗШП, а парні штирі заземлялися для забезпечення електромагнітного збурення. Щільність розбиття сітки

збільшувалася для приповерхневих областей. Електричне навантаження описується електростатичним рівнянням (2.6):

Враховуючи провідність чутливого шару, електростатичне рівняння набуває виду (2.9) [126]:

$$-\nabla \cdot \left(\left(\frac{\sigma}{j\omega} + \varepsilon_0 \varepsilon_r \right) \nabla V \right) = \rho_v, \quad (2.9)$$

де σ – провідність чутливого шару, $\omega = 2\pi f$ – робоча частота сенсора.

Електричні граничні умови для випадку зміни провідності чутливого шару виражаються шляхом заміни ε_r еквівалентною діелектричною сталою $\varepsilon_r - j\sigma/\omega\varepsilon_0$ у меню опису чутливого матеріалу ZnO розробленої моделі за допомогою програмної платформи COMSOL Multiphysics.

Структура та результати моделювання зсуву частоти при зміні провідності чутливого шару для сенсорів з центральною частотою 38,25 МГц при товщині шару 250 нм представлено на рис. 2.17.

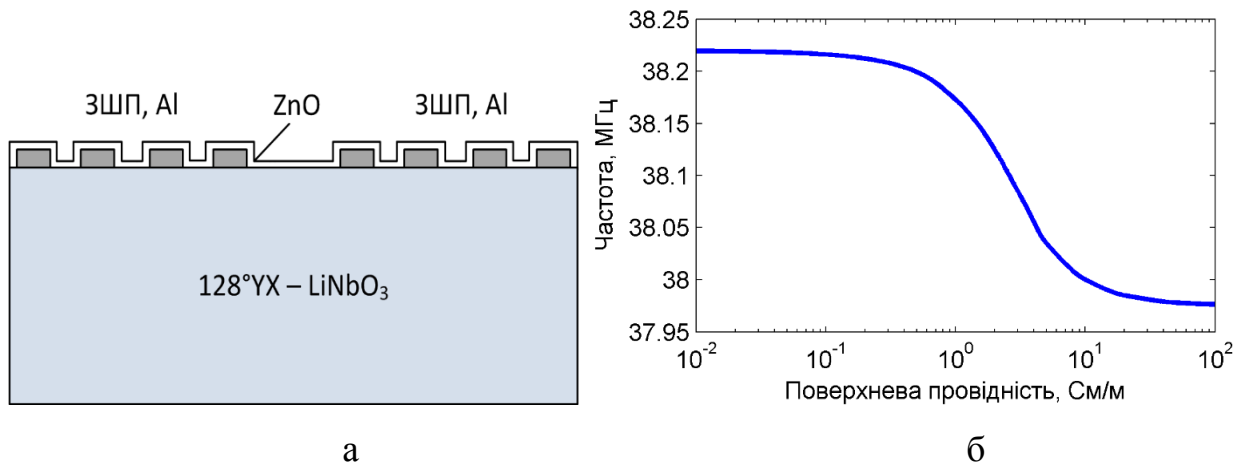


Рис. 2.17 Структура сенсора (а) та залежність центральної частоти сенсора від поверхневої провідності чутливого шару (б).

За допомогою методу скінченних елементів побудовано модель сенсора, чутливого до електричного навантаження, що демонструє зсув частоти 243 кГц при зміні провідності чутливого шару у діапазоні 10⁻² – 10² См/м.

2.5. Висновки до розділу

1. Побудовано модель структури на основі наноструктурованого ZnO та проведено моделювання п'єзоелектричних властивостей за допомогою MCE, що дозволяє аналізувати вплив морфометричних характеристик наноструктурованих п'єзоелектричних матеріалів на K_{ef}^2 приладу. Встановлено, що одночасне збільшення довжини, відстані між стрижнями та зменшення діаметра нанострижнів ZnO, що складають масив, призводить до збільшення ефективного коефіцієнту електромеханічного зв'язку, що дозволяє зменшити товщину активного шару.

2. Побудовано модель сенсора, чутливого до масового навантаження, на основі тонкоплівкового резонатора мембранного типу з наноструктурованим чутливим шаром різноманітної морфології, що дозволяє аналізувати його чутливість. У результаті моделювання п'єзоелектричних властивостей показано, що чутливість до зміни маси такого сенсора збільшується на порядок при використанні наноструктурованого ZnO з заданими морфометричними характеристиками замість полікристалічного за рахунок збільшення площі чутливого елемента та становить $2,588 \cdot 10^9$ Гц·см²/г на частоті 463,7 МГц.

3. Побудовано модель сенсора на основі ПАХ резонатора та продемонстровано можливість збільшення масової чутливості сенсора на підкладці 128° YX – LiNbO₃ до величини $1,59 \cdot 10^{16}$ Гц/г на частоті 433 МГц за рахунок використання наноструктурованого ZnO. Показано, що при підборі параметрів наноструктурованого шару можливе покращення масової чутливості сенсора на ПАХ на підкладці ST – SiO₂ у 8 разів на частоті 120 МГц до величини $8,97 \cdot 10^9$ Гц·см²/г. Продemonстровано придатність сенсора на ПАХ з наноструктурованим ZnO до використання у якості сенсора, чутливого до електричного навантаження.

РОЗДІЛ 3. УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО ZnO НА П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНИХ ПІДКЛАДКАХ

Для використання у сенсорах на акустичних хвилях наноструктуровані шари ZnO формують на поверхні п'єзоелектричного матеріалу або металевого електрода у якості чутливого елемента та на неп'єзоелектричних підкладках у якості активного п'єзоелектричного елемента за допомогою класичних мікроелектронних або низькотемпературних методів. Низькотемпературні методи синтезу наноструктурованих матеріалів набули значної популярності завдяки простоті реалізації, сумісності з іншими мікроелектронними технологіями, низькій вартості та гнучкості процесу.

Технологічні параметри синтезу обумовлюють форму, геометричні та фізичні властивості наноструктурованого матеріалу. Встановлення закономірностей між умовами синтезу та властивостями матеріалу залишається актуальним питанням, вирішення якого розширить можливості створення високочутливих сенсорів на акустичних хвилях.

Аналіз морфології сформованих наноструктурованих матеріалів у даній роботі проводився за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії (S4800 Hitachi, JCM-5000 NeoScope JEOL, Mira3 Tescan). Кристалічність наноструктур та напрямок росту проаналізовано за допомогою рентгенографічних досліджень (Rigaku ULTIMA IV). Вимірювання проведено в асиметричному режимі, який дозволяє отримувати інформацію про кристалічну фазу приповерхневого шару. Метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії використовувався для елементарного аналізу отриманих зразків (Mira3 Tescan).

3.1. Електрохімічне осадження наноструктурованого ZnO

Електрохімічна комірка (Рис. 3.1), що використовувалася в даній роботі, складається з колби, нагрівача з магнітною мішалкою та потенціостату.

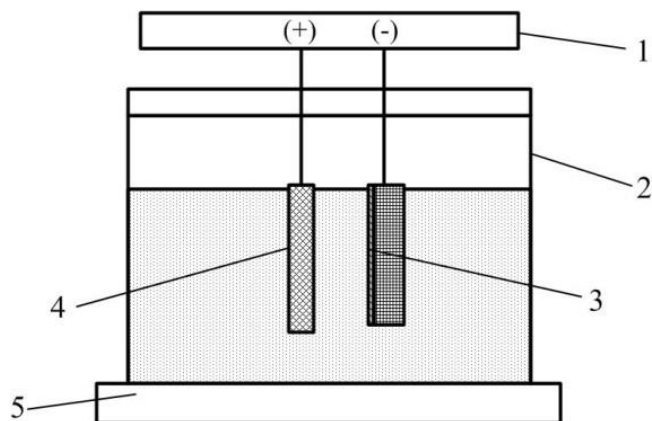


Рис. 3.1 Схема установки синтезу наноструктурованого ZnO методом електрохімічного осадження:

- 1 – потенціостат;
- 2 – колба;
- 3 – робочий електрод (підкладка з плівкою металу);
- 4 – електрод порівняння;
- 5 – нагрівач з магнітною мішалкою.

Електрохімічні реакції відбувались у водному розчині чистого для аналізу гексагідрату нітрату цинку $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і уротропіну $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (фарм.) однакових молярних концентрацій. Для дослідження впливу концентрації на структуру плівки, концентрації прекурсорів становили 0,025 і 0,05 моль/л. Компоненти додавалися до 600 мл деіонізованої води, утворюючи прозорий розчин. На попередньо очищені протягом 30 хв у розчині $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ підкладки кремнію Si (111), ніобату літію $128^\circ\text{YX} - \text{LiNbO}_3$, ситалу та на алюмінієву фольгу осаджувалися плівки металу методом магнетронного розпилення. Між допоміжним електродом, в якості якого використовується нержавіюча сталь, та робочим електродом, яким була плівка металу на підкладці, прикладалася напруга. Для аналізу впливу значення

прикладеної напруги на морфологію наноструктурованої плівки прикладалася напруга 2 В або 1,5 В. Електроди розміщувалися таким чином, щоб відстань між ними становила 2 см.

Синтез відбувався за температури 60°C з одночасним перемішуванням протягом 90 хв. Після нагрівання розчину до температури 60°C з постійним перемішуванням за допомогою магнітної мішалки починався синтез, про що свідчило помутніння розчину та утворення коагуляту білого кольору. Протягом усього процесу синтезу об'єм повільно перемішувався для підтримання однорідної концентрації та температури у розчині. Після закінчення процесу проводилося очищення зразків у деіонізованій воді та сушка за температури 60°C протягом 30 хв.

Осаджені наноструктуровані шари у розчині з концентрацією прекурсорів 0,025 моль/л зображено на рис. 3.2 та рис. 3.3, при синтезі між електродами прикладалася напруга 2 В.

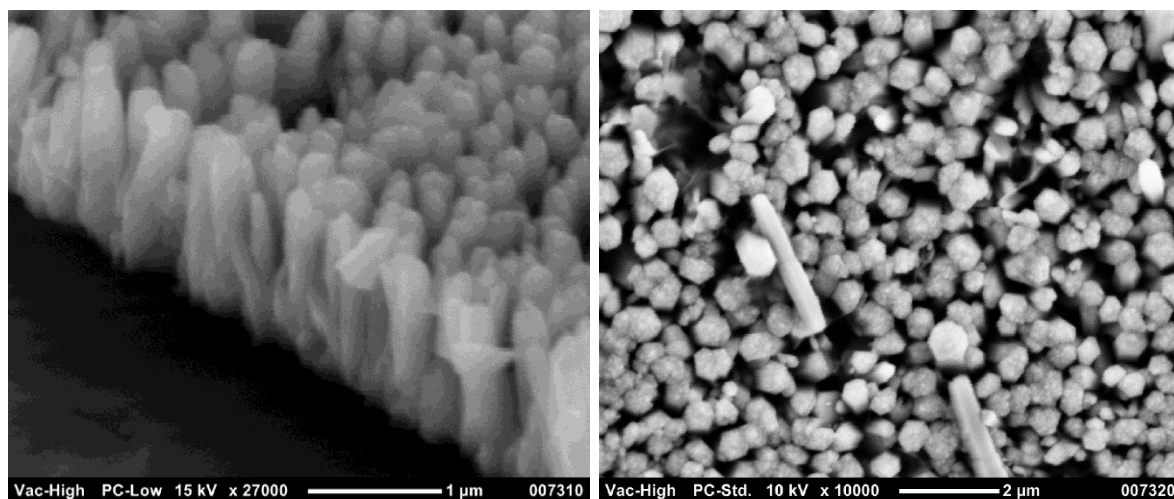


Рис. 3.2 Наноструктурований ZnO, осаджений на плівках золота, сформованих на алюмінієвій фользі.

Отримані на плівках золота у розчинах з концентрацією прекурсорів 0,025 моль/л та прикладеною напругою 2 В наноструктуровані шари складаються зі стрижнів, діаметр яких становить 150 – 180 нм, 250 – 300 нм, довжина – 1 мкм, 3 мкм, густина розміщення – $20 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, $30 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ для

структур на плівках золота на алюмінієвій фользі та підкладках 128°YX – LiNbO_3 відповідно [127]. На підкладках 128°YX – LiNbO_3 спостерігаються області з довшими стрижнями, що пояснюється нерівномірністю провідного шару, в той час як алюмінієва фольга забезпечує однорідну провідну підкладку та рівномірний розподіл електричного поля біля поверхні підкладки. В обох випадках наявне зрощування стрижнів в основі, що може бути зумовлено кінетикою або тривалістю процесу [90].

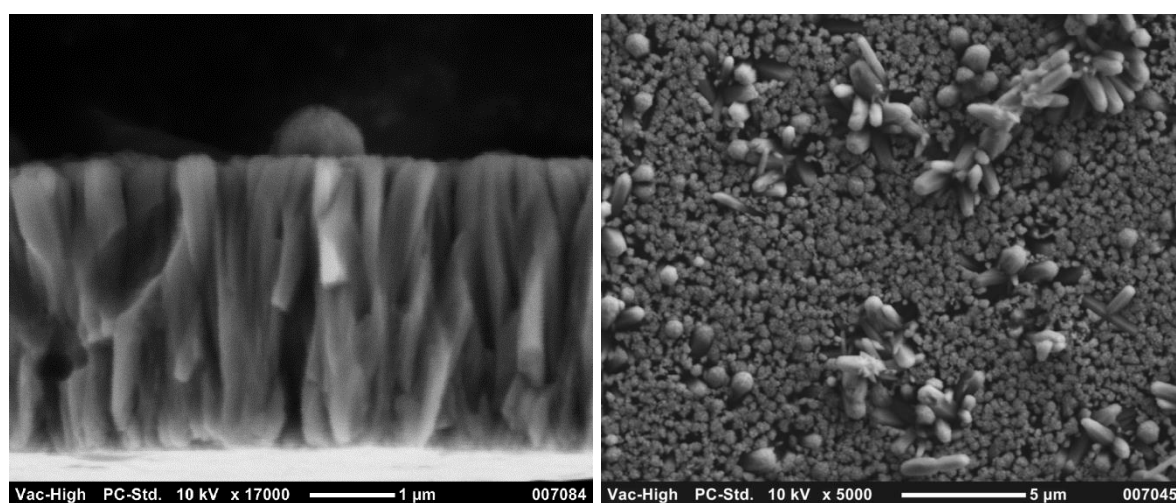


Рис. 3.3 Наноструктурований ZnO , осаджений на плівках золота, сформованих на підкладках 128°YX – LiNbO_3 .

Наноструктуровані шари на підкладках ситалу з плівками нікелю та нержавіючої сталі, сформованими методом магнетронного розпилення, осаджувалися у розчині з концентрацією прекурсорів $0,05$ моль/л з метою дослідження впливу концентрації на геометричні розміри наноструктур. Крім цього, на плівках нікелю було сформовано тонкий шар золота методом електролітичного осадження з диціаноауратного електроліту.

За результатами скануючої електронної мікроскопії (Рис. 3.4 та Рис. 3.5) встановлено, що сформовані шари складаються з гексагональних щільно упакованих утворень, діаметр яких складає $500 - 800$ нм, товщина – 1 мкм.

Спостерігається формування монокристалічних мікророзмірних частинок, розміщених на поверхні наноструктурованої плівки. Таким чином,

концентрація розчину значно впливає на діаметр та морфологію сформованих структур [127].

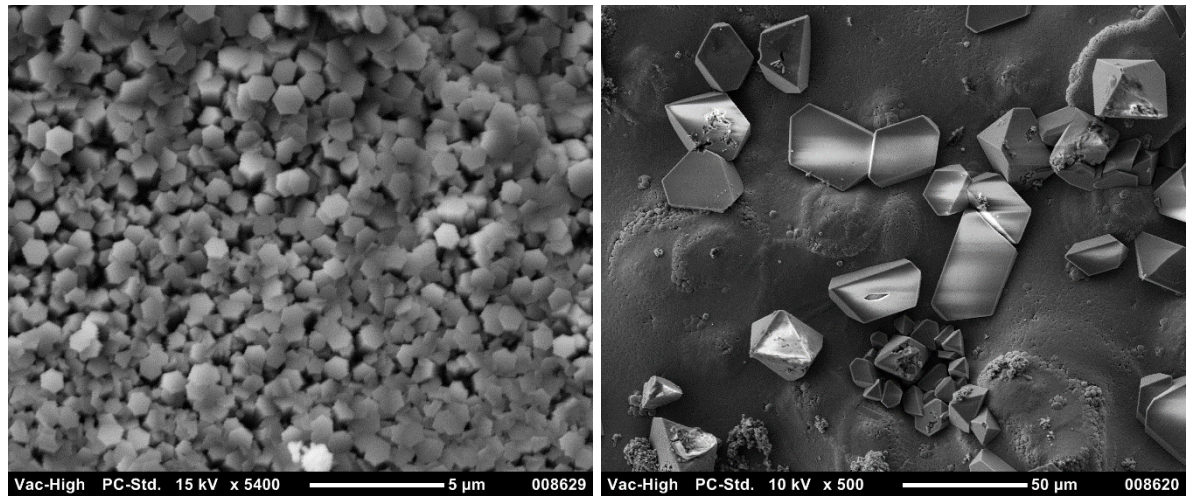


Рис. 3.4 Наноструктурований ZnO, осаджений на плівках нікелю з осадженим тонким шаром золота на підкладках ситалу.

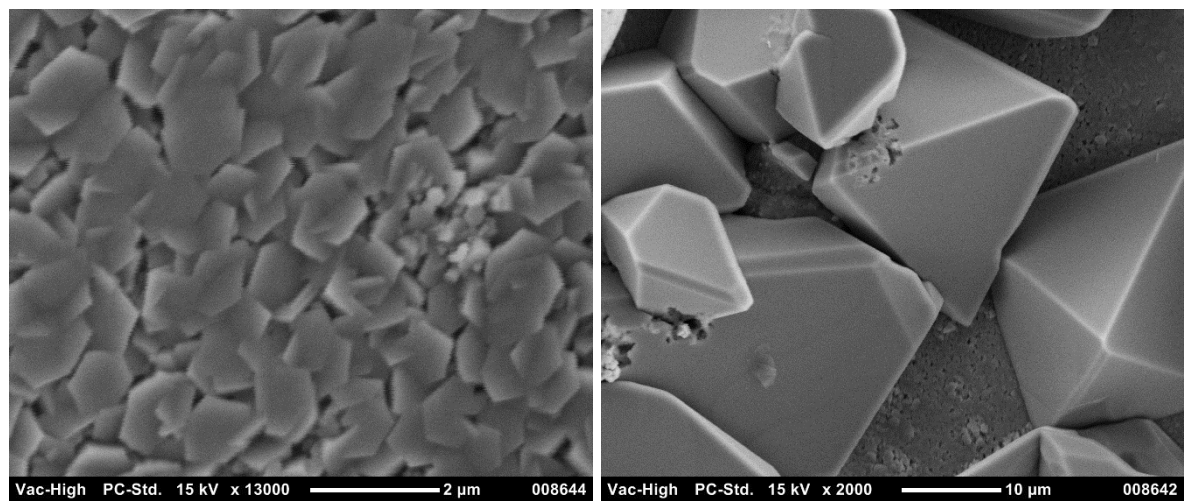


Рис. 3.5 Наноструктурований ZnO, осаджений на плівках нержавіючої сталі на ситалі.

Для розглянутих вище наноструктурованих шарів ZnO рентгенограма, зображена на рис. 3.6, є типовою – максимальний рефлекс відповідає кристалографічній площині (002), таким чином, сформовано монокристалічний матеріал з гексагональною структурою.

Експериментально досліджувався вплив прикладеного потенціалу на структуру плівки та можливість формування наноструктурованої плівки

методом електрохімічного осадження на плівках нікелю, отриманих методом магнетронного розпилення на підкладках Si (111). Для цього використовувався розчин з концентрацією прекурсорів 0,05 моль/л, між електродами прикладалася напруга 1,5 В, синтез проводився за температури 60°C. Сформована за таких умов плівка має структуру низької щільності та складається з волокон, товщина яких становить декілька десятків нанометрів (Рис. 3.7) [127].

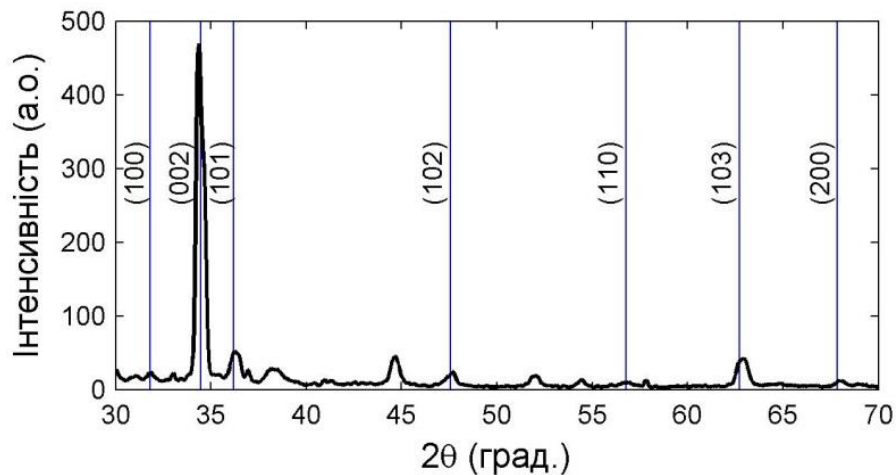


Рис. 3.6 Рентгенограма наноструктурованого ZnO, сформованого на плівках нікелю з осадженим тонким шаром золота на ситалі.

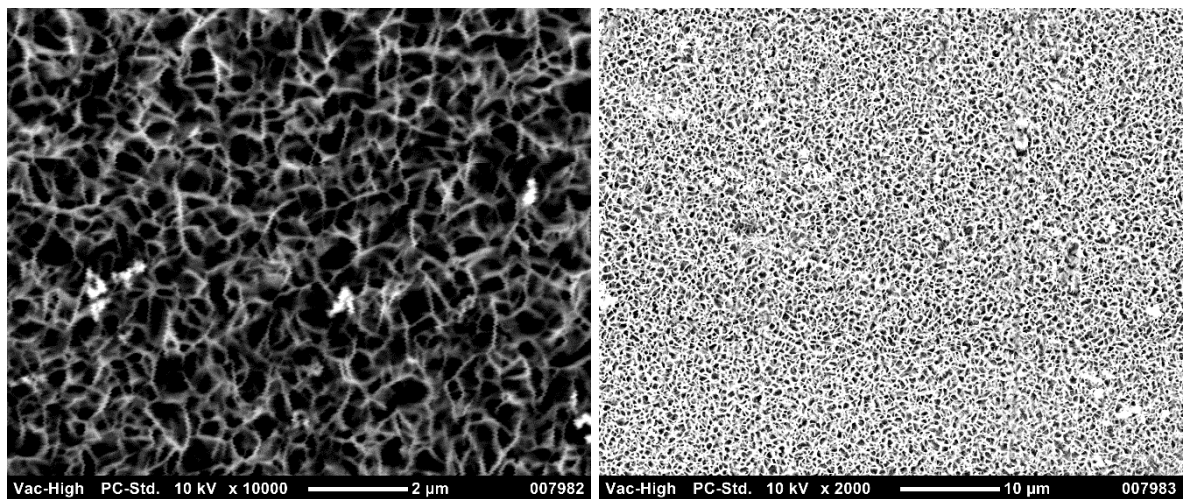


Рис. 3.7 Наноструктурований ZnO, осаджений на плівках нержавіючої сталі на ситалі.

На рентгенограмі (Рис. 3.8) виділяються рефлекси, що відповідають кристалографічним площинам оксиду цинку (002), (101) та (110).

Передбачається, що неоднорідність та дефекти можуть бути усунуті шляхом формування однорідної товстої провідної плівки, а також підбором таких параметрів процесу як концентрація прекурсорів, температура розчину, значення прикладеної напруги, час процесу.

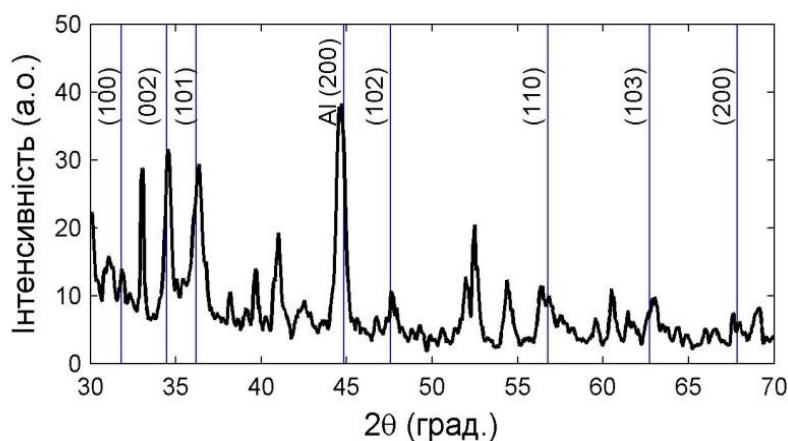


Рис. 3.8 Рентгенограма наноструктурованого ZnO, осаджених на плівках алюмінію на кремнії.

Таким чином, у розчині на основі $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ з концентрацією 0,025 моль/л та за напруги 2 В на провідних плівках сформовано наноструктуровані шари ZnO, що складаються зі стрижнів діаметром до 180 нм та довжиною до 3 мкм. У розчині на основі $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ з концентрацією 0,05 моль/л та за напруги 2 В сформовано наноструктуровані шари ZnO, що складаються з гексагональних щільно упакованих структур, діаметр яких складає 500 – 800 нм, товщина структури – 1 мкм. Сформована у розчині з концентрацією 0,05 моль/л та за напруги 1,5 В плівки мають порувату структуру та складається з волокон, товщина яких становить декілька десятків нанометрів.

3.2. Формування зародкових полікристалічних шарів ZnO

3.2.1. Атомно-шарове осадження полікристалічних шарів ZnO

З метою дослідження впливу методу формування зародкового шару на властивості наноструктур для отримання зародкового шару ZnO методом ALD

на попередньо очищених пластинах Si (100) було реалізовано технологічний процес у реакторі Savannah S100 (Ultratech/CambridgeNanotech Inc.) за температури 200°C [128]. DEZ та вода використовувалися у якості прекурсорів Zn та O відповідно. Газ N₂ зі швидкістю потоку ~20 sccm використовувався у якості газу-носія та продувального газу. Один цикл ALD складався з наступних кроків: введення H₂O (0,015 с)/продування N₂ (20 sccm, 10 с)/введення DEZ (0,015 с)/продування N₂ (20 sccm, 10 с). 400 циклів дозволяють отримати зародкову плівку товщиною 45 нм, що підтверджується мікрофотографіями (Рис. 3.9).

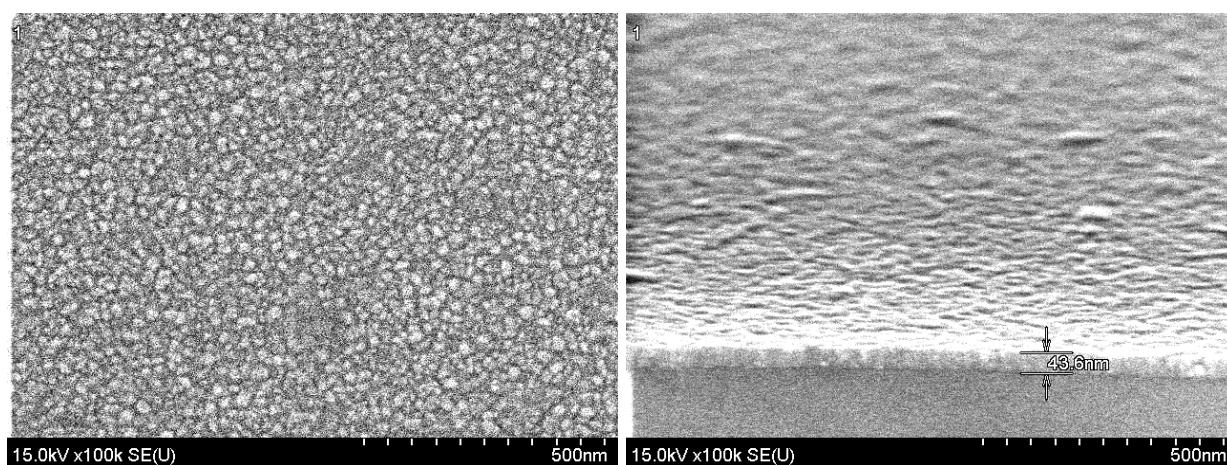


Рис. 3.9 Зародковий шар ZnO, осаджений на підкладках кремнію.

Отримані плівки складаються з зерен діаметром до 50 нм, мають незначну шорсткість та демонструють відмінну адгезію до підкладки. Така структура отриманого матеріалу створює передумови до формування високоякісних наноструктурованих матеріалів.

Інтенсивні дифракційні піки відповідають площинам (100), (002) та (101) ZnO, що підтверджує структуру вюрциту отриманих зразків (Рис. 3.10) [128]. Проте інтенсивність піків досить низька, що характерне для хаотичного росту кристалітів.

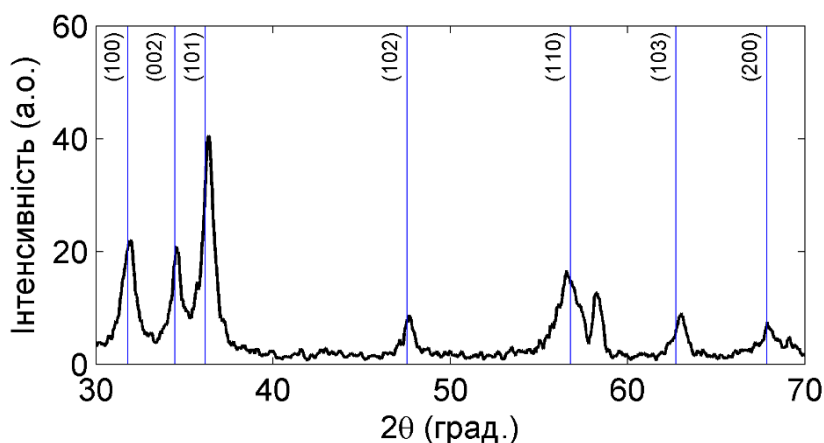


Рис. 3.10 Рентгенограма наноструктурованого ZnO, осадженого на підкладках кремнію.

3.2.2. Золь-гель технологія формування зародкових шарів ZnO

Використана у роботі золь-гель технологія формування наноструктурованих матеріалів полягає в отриманні золю та наступному переведенні його в гель. Основними перевагами методу є низька вартість та можливість формувати наноструктуровані матеріали на підкладках, незалежно від їхнього хімічного складу, форми та жорсткості, оскільки процес є гнучким та може бути реалізований за кімнатних температур.

У даній роботі для синтезу зародкової плівки, яка забезпечить центри росту наноструктурованого матеріалу використовується $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Необхідним технологічним процесом перед нанесенням золь-гелю є очищення підкладок, для чого використовувався 50% розчин перекису водню H_2O_2 , процес відбувався за температури 30°C протягом 30 хв. Такий процес очищення застосовувався у кожному експерименті перед нанесенням золь-гелю для формування зародкової плівки.

Золь-гель на основі ацетату цинку $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ та ізопропанолу використовувався для створення зародкового шару ZnO [129]. Розчин моноетаноламіну додавався за кімнатної температури у якості стабілізатору. Концентрація $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ становила 0,3 моль/л, а молярне співвідношення

моноетаноламіну до $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - 1,0$. Перемішування отриманої суміші за допомогою магнітної мішалки відбувалося за температури 65°C до утворення однорідного розчину. Після чого розчин охолоджувався до кімнатної температури та фільтрувався за допомогою мембранного фільтра з діаметром пор $0,22\text{ мкм}$. Золь-гель наносили методом центрифугування на очищені підкладки за кімнатної температури з частотою обертання 3000 об/хв протягом 30 с . Після кожного нанесення плівка сушилася за температури 100°C протягом 30 хв у печі для спікання для остаточного випарювання органічних складових та формування кристалічної структури плівки ZnO . Після нанесення декількох шарів проводився відпал отриманої плівки за температури 400°C протягом 30 хв для формування однорідної та стабільної структури.

На підкладці $128^\circ\text{YX} - \text{LiNbO}_3$ та кварцовому склі (Рис. 3.11) нанесено 2 та 3 шари золь-гелю відповідно та проведено відпал за температури 400°C . Плівка, сформована двома нанесеннями золь-гелю має товщину 60 нм , а трьома – близько 75 нм . Зроблено висновок, що кількість нанесень впливає на результуючу товщину зародкової плівки [130, 131].

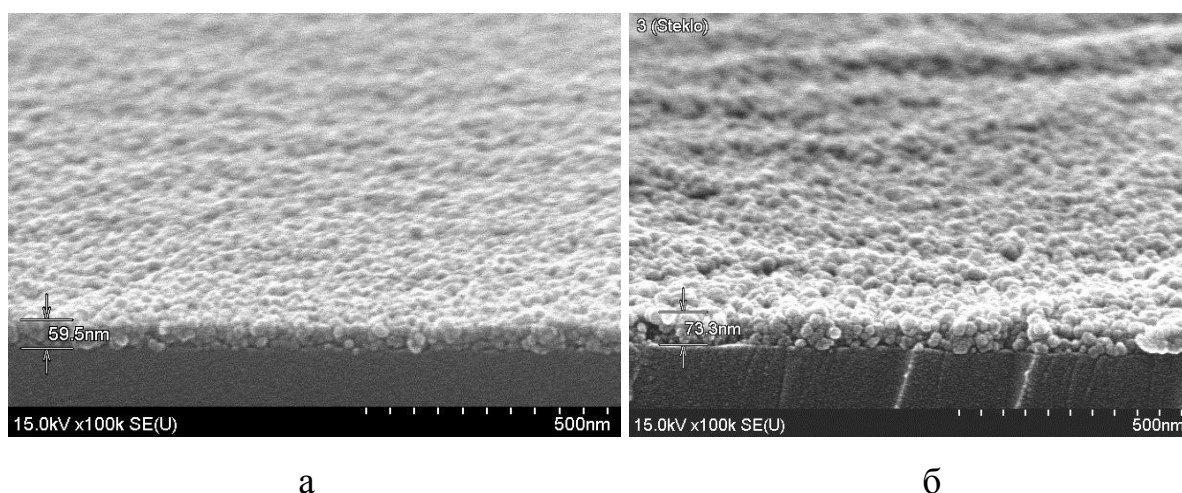


Рис. 3.11 Зародкові шари ZnO , отримані на підкладці ніобату літію (а) та кварцовому склі (б).

Характер дифрактограми (Рис. 3.12), а саме слабка інтенсивність піків, свідчить про те, що кристаліти у плівці не мають яскраво вираженого напрямку росту та утворюються хаотично.

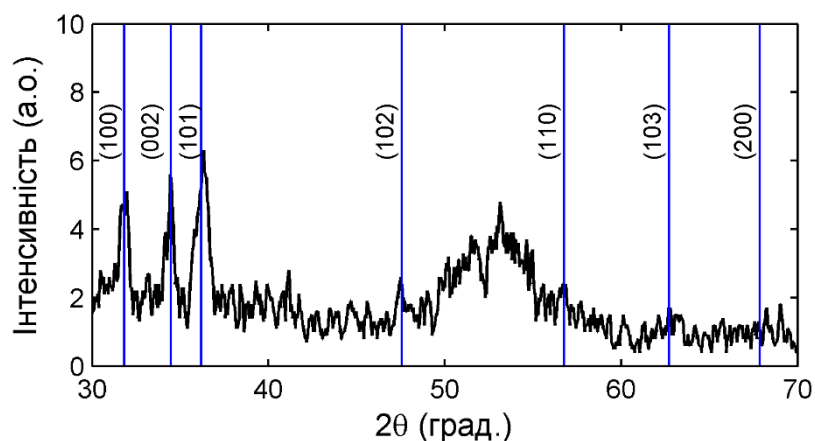


Рис. 3.12 Рентгенограма наноструктурованого ZnO, осадженого на підкладці $128^\circ\text{YX} - \text{LiNbO}_3$.

Для дослідження впливу концентрації золь-гелю на морфологію зародкової плівки в наступному експерименті концентрація $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ становила 0,8 та 1,2 моль/л [129]. Після 5 нанесень методом центрифугування плівка відпалювалася за температури 400°C , мікрофотографії зразків представлено на рис. 3.13.

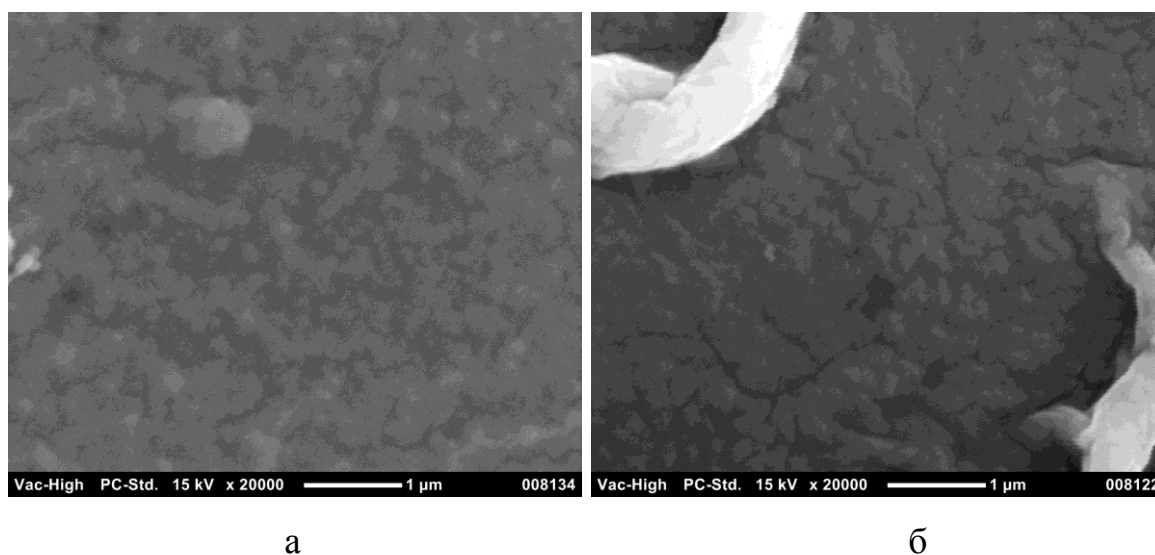


Рис. 3.13 Зародкові шари ZnO, отримані при концентрації золь-гелю 0,8 моль/л (а) та 1,2 моль/л (б).

Встановлено, що при меншій концентрації золь-гелю розмір окремих зерен менший, а розподіл зерен по поверхні підкладки більш однорідний. У

результаті аналізу мікрофотографій встановлено сильну залежність між концентрацією золь-гелю і морфометричними характеристиками зародкового шару.

При концентрації золь-гелю 0,8 моль/л плівка є гладкою та містить зерна малого діаметра. Шорсткість зародкових шарів збільшується зі збільшенням концентрації золь-гелю. При концентрації золь-гелю 1,2 моль/л діаметр зародкових центрів становить 50 – 90 нм.

3.3. Гідротермальний синтез наноструктурованого ZnO

3.3.1. Загальний опис синтезу наноструктурованого ZnO гідротермальним методом

Гідротермальний метод використовується у дослідженні для формування наноструктурованої плівки з розчину на попередньо сформованому зародковому шарі.

Морфологія наноструктурованих шарів головним чином залежить від концентрації реагентів, температури середовища та часу процесу. Параметри основного процесу синтезу варіювалися для дослідження впливу того чи іншого параметру.

Основний процес синтезу було реалізовано у проведеному дослідженні за наступних умов. У еквімолярний водний розчин $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ з концентрацією 0,05 моль/л за кімнатної температури поміщали підкладки зі сформованими зародковими шарами. Водневий показник pH розчину визначався за допомогою індикаторного паперу та дорівнював 7. Синтез проводився за умови атмосферного тиску. Розчин нагрівали до температури 85 – 90°C з перемішуванням за допомогою магнітної мішалки та залишали на 120 хв без жодного перемішування. Після закінчення процесу зразки декілька разів промивали деіонізованою водою та сушили за температури 60°C в печі для спікання.

3.3.2. Експериментальне дослідження впливу зародкового шару та підкладки на морфологію наноструктурованого ZnO

Для дослідження впливу зародкового шару на морфологію наноструктурованої плівки у даній роботі проводилося формування плівки за основним процесом (п. 3.3.1) на очищених та без жодних зародкових шарів підкладках $128^\circ \text{YX} - \text{LiNbO}_3$. В результаті експерименту було сформовано окремі стрижневі структури (Рис. 3.14) довжиною до 700 нм та діаметром близько 250 нм [127]. Стрижні хаотично розміщені на підкладці, мають вертикальну або горизонтальну орієнтацію. Рівномірна гексагональна форма пояснюється структурою вюрциту з гексагональною елементарною коміркою.

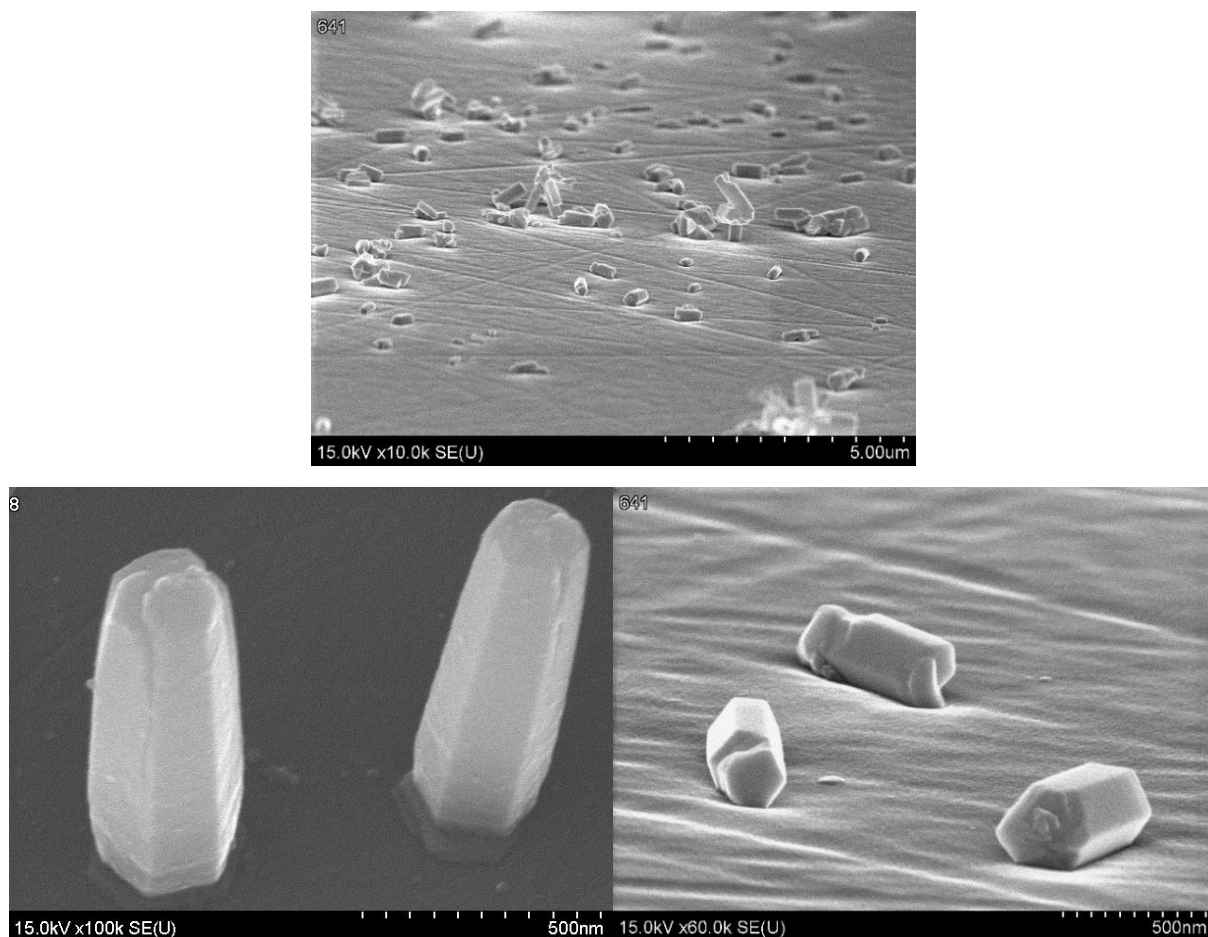


Рис. 3.14 Нанострижні ZnO, сформовані на очищених підкладках $128^\circ \text{YX} - \text{LiNbO}_3$.

У наступному експерименті було сформовано наноструктуровані плівки на зародкових шарах, методику формування яких описано у п. 3.2.2.

Встановлено, що морфологія наноструктурованої плівки, що формується гідротермальним методом, залежить від товщини зародкового шару: центри кристалізації в плівках товщиною 40 – 75 нм, осаджених золь-гель методом, є передумовою формування масиву високої щільності вертикальних стрижневих наноструктур.

Нанострижні, зображені на рис. 3.15, формувалися в розчині з концентрацією $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,025 моль/л на отриманих зародкових шарах. Щільність нанострижнів, синтезованих на зародкових шарах з концентрацією золь-гелю 0,8 моль/л, становить $48 \cdot 10^8 \text{см}^{-2}$, а з концентрацією золь-гелю 1,2 моль/л – $62 \cdot 10^8 \text{см}^{-2}$, при цьому останні були більш вертикальними [129].

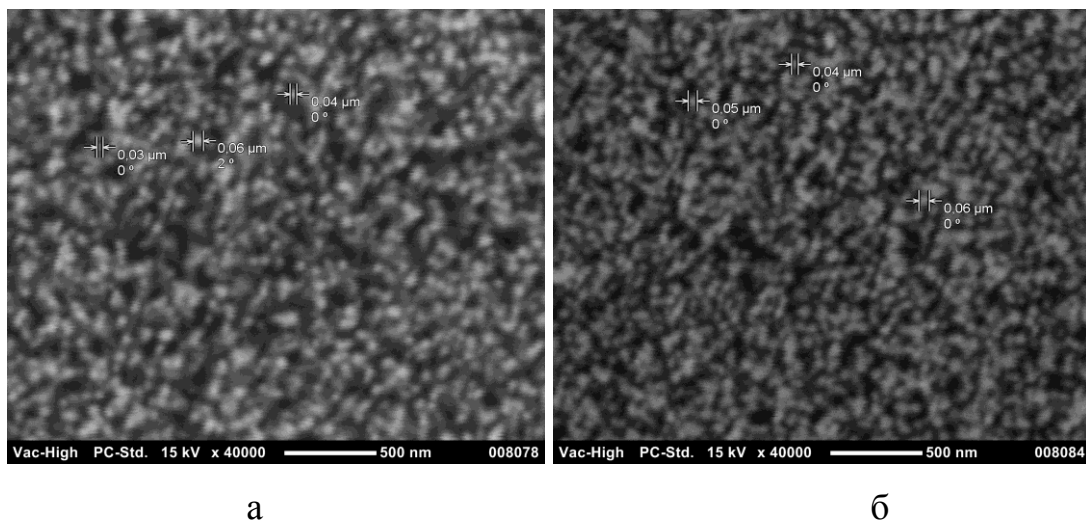


Рис. 3.15 Мікрофотографії нанострижнів ZnO , сформованих при концентрації золь-гелю: а – 0,8 моль/л, б – 1,2 моль/л.

При зменшенні концентрації золь-гелю відбувається формування окремих зародкових центрів на підкладці. Використовуючи золь-гель з концентрацією 0,3 моль/л п'ятьма нанесеннями методом центрифугування, було сформовано зародкову плівку з чіткими зернами та встановлено зв'язок між діаметром зерна та діаметром стрижневих структур (Рис. 3.16) [132, 133]. Формування

наноструктурованої плівки на зародкових шарах відбувалося за основним процесом, описаним в п. 3.3.1.

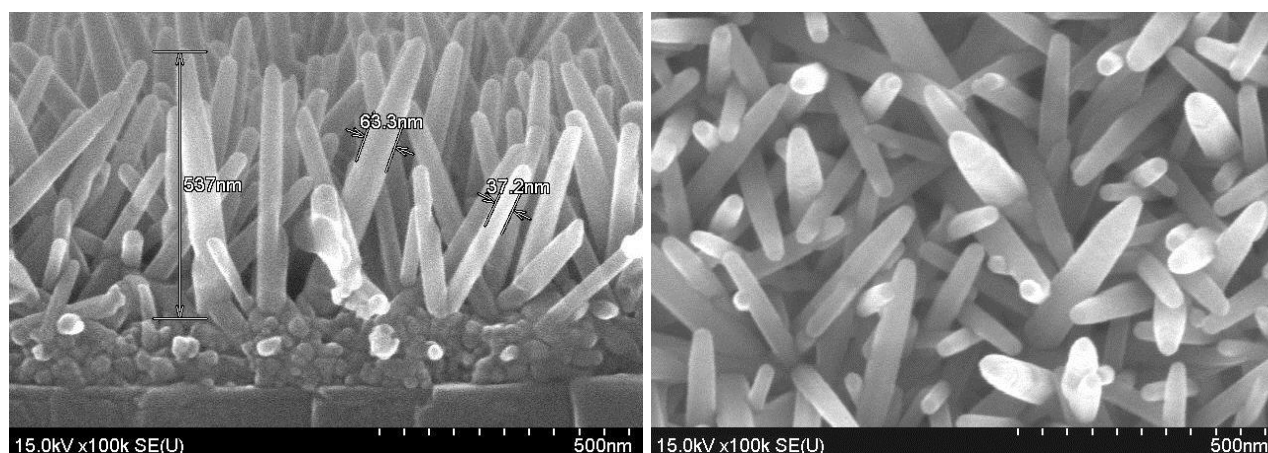


Рис. 3.16 Наноструктурований ZnO, сформований на зародковому шарі при концентрації золь-гелю 0,3 моль/л на підкладках 128°YX – LiNbO₃.

Встановлено, що діаметр зародкового центра або зерна і відповідно стрижневої структури складає 30 – 50 нм. З рис. 3.16 визначено, що товщина зародкової плівки, сформованої п'ятьма нанесеннями золь-гелю складає 120 нм.

За описаною технологією було сформовано наноструктуровані плівки, що складаються з окремих стрижнів на підкладках кварцу ST42°45' – 4 шари золь-гелю послідовно наносилися на очищену підкладку, а синтез стрижнів відбувався за описаною в п. 3.3.1 технологією за температури 95 – 98°C (Рис. 3.17) [134]. Діаметр стрижнів коливається у межах 65 – 140 нм, а довжина складає 1,3 мкм.

За описаною технологією було сформовано наноструктуровані плівки, що складаються з окремих стрижнів на підкладках танталату літію 42°YX – LiTaO₃ (Рис. 3.18).

Досягнуто успішне формування нанострижнів ZnO на монокристалічних підкладках 128°YX – LiNbO₃, ST42°45' кварцу та 42°YX – LiTaO₃ з попередньо сформованим зародковим шаром. Зародкові шари забезпечують необхідні для формування наноструктур центри кристалізації на будь-яких, у тому числі монокристалічних підкладках [135, 136].

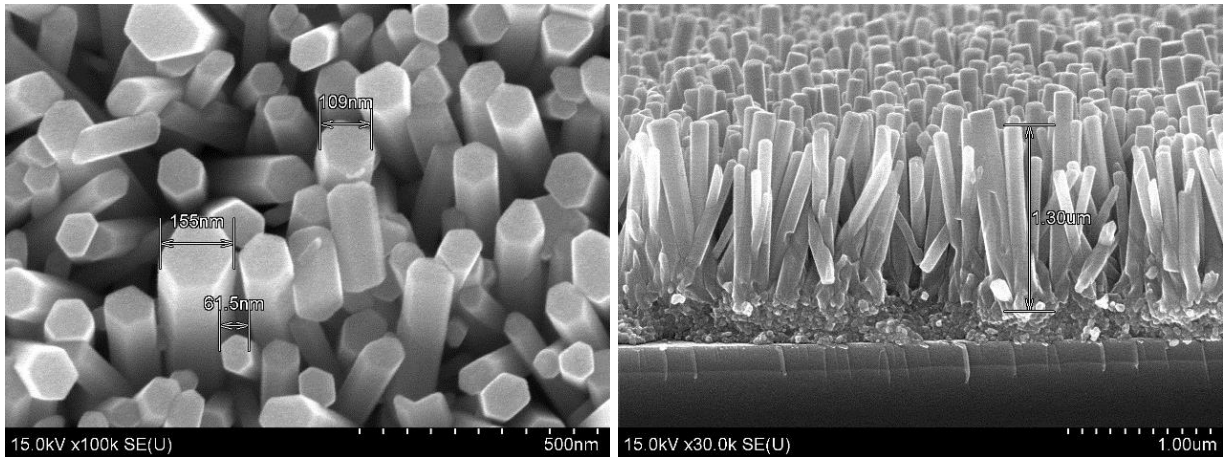


Рис. 3.17 Наноструктурований ZnO, сформований на зародковому шарі при концентрації золь-гелю 0,3 моль/л на підкладках ST42°45' – кварцу.

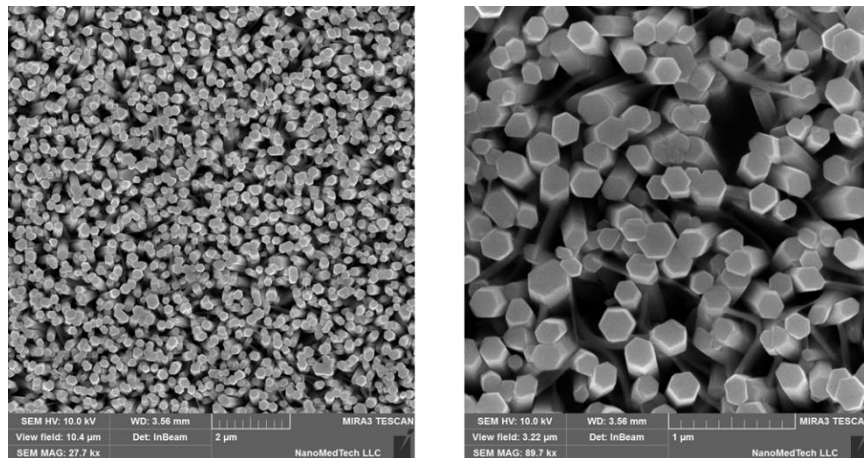


Рис. 3.18 Наноструктурований ZnO, сформований на підкладках 42°YX – LiTaO₃.

Результати формування наноструктурованих плівок на підкладках кремнію приведені в наступних підпунктах.

3.3.3. Експериментальне дослідження впливу прекурсорів на морфологію наноструктурованого ZnO

На зародковому шарі, сформованому нанесенням 5 шарів золь-гелю на основі ацетату цинку та відпаленому протягом 60 хв за температури 400°C (за технологією описаною в п. 3.2.2), проводилося формування

наноструктурованого оксиду цинку у розчині на основі ацетату цинку [128].

Еквімолярний водний розчин $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ та $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ з концентрацією 0,03 моль/л використовувався для експерименту. Температура синтезу підтримувалася на рівні 85 – 90°C, час синтезу становив 90 хв. Результати синтезу представлено у вигляді мікрофотографій на рис. 3.19.

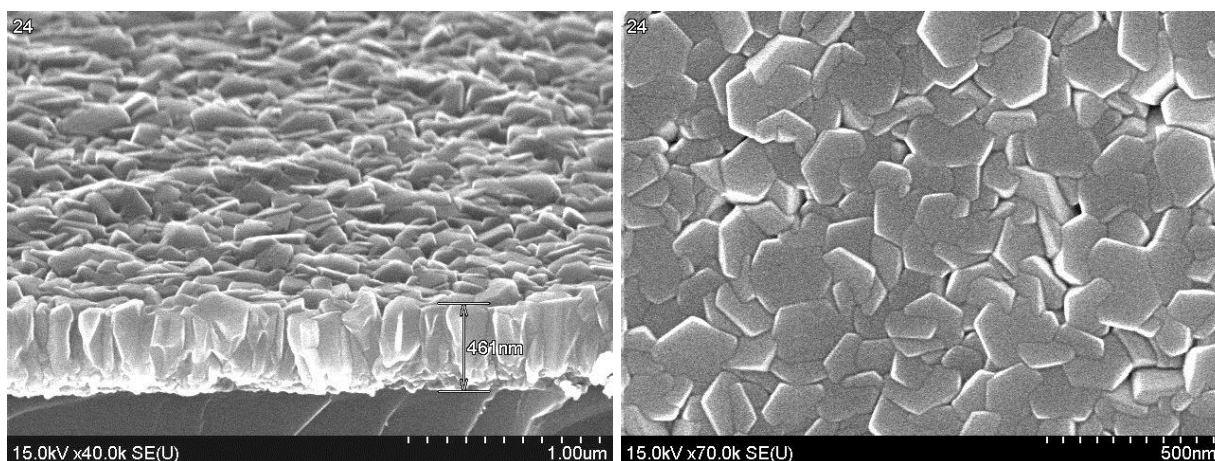


Рис. 3.19 Наноструктурований ZnO, отриманий з розчину на основі ацетату цинку на кварцовому склі на зародковому шарі, сформованому золь-гель методом.

За таких самих умов в одному технологічному циклі у даному дослідженні проводився синтез наноструктурованих шарів ZnO на зародкових центрах, сформованих методом ALD, що описаний в п. 3.2.1. Результати представлено на рис. 3.20.

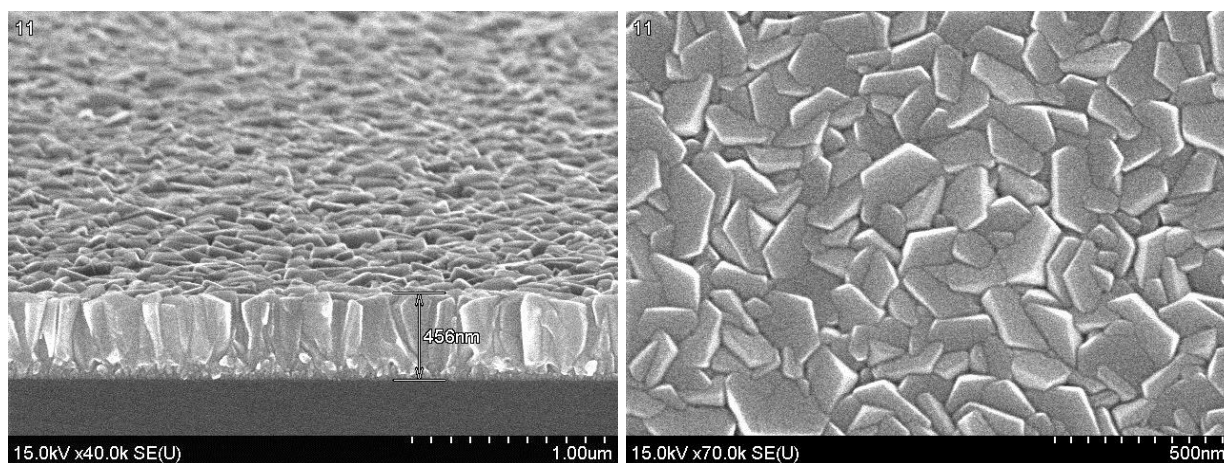


Рис. 3.20 Наноструктурований ZnO, отриманий з розчину на основі ацетату цинку на зародковому шарі, сформованому методом ALD.

Встановлено, що наноструктуровані шари, сформовані на зародкових центрах, отриманих методом ALD та золь-гель методом, мають схожу структуру та складаються з щільно упакованих гексагональних пластинчатих утворень. Товщина шарів, синтезованих за однакових умов на різних зародкових центрах, становить 450 – 460 нм.

На рис. 3.21 зображено наноструктуровані шари, синтезовані з розчину на основі $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ на зародкових центрах, сформованих золь-гель методом (п. 3.2.2), за описаною в п. 3.3.1 технологією. Діаметр стрижнів складає 35 – 60 нм, а довжина до 450 нм, густина розміщення – 80 – 90 мкм^{-2} . Нахил стрижнів пояснюється шорсткістю зародкового шару.

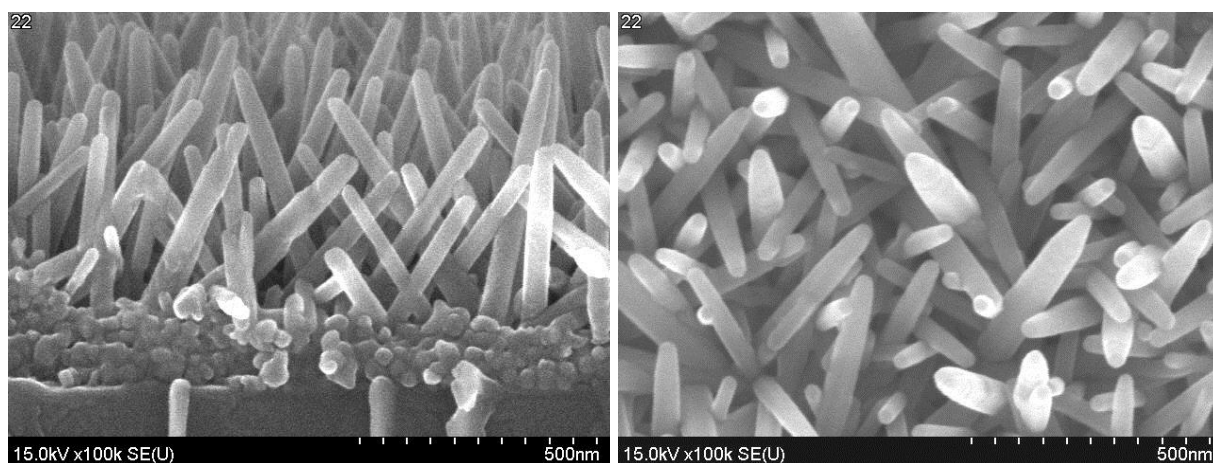


Рис. 3.21 Наноструктурований ZnO на підкладці $128^\circ\text{YX} - \text{LiNbO}_3$, отриманий з розчину на основі нітрату цинку на зародковому шарі, сформованому золь-гель методом.

На рис. 3.22 зображено наноструктуровані шари, синтезовані з розчину на основі $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ на зародкових центрах, сформованих методом ALD (п. 3.2.1), за описаною в п. 3.3.1 технологією. Діаметр стрижнів складає 60 – 80 нм, а довжина до 580 нм, густина розміщення – 50 – 70 мкм^{-2} . Характерним є звуження стрижнів на кінцях.

Для синтезованих матеріалів отримано рентгенограми (Рис. 3.23), що характеризуються максимальним піком, який відповідає площині (002), а інтенсивності рефлексів (100), (101), (102), (103) незначні, що підтверджує

формування монокристалічних утворень зі структурою вюрциту. Необхідно зазначити, що інтенсивність піку (002) для попередніх зразків, сформованих з розчину на основі ацетату цинку вдвічі перевищує пік (002) для зразків, сформованих з розчину на основі нітрату цинку.

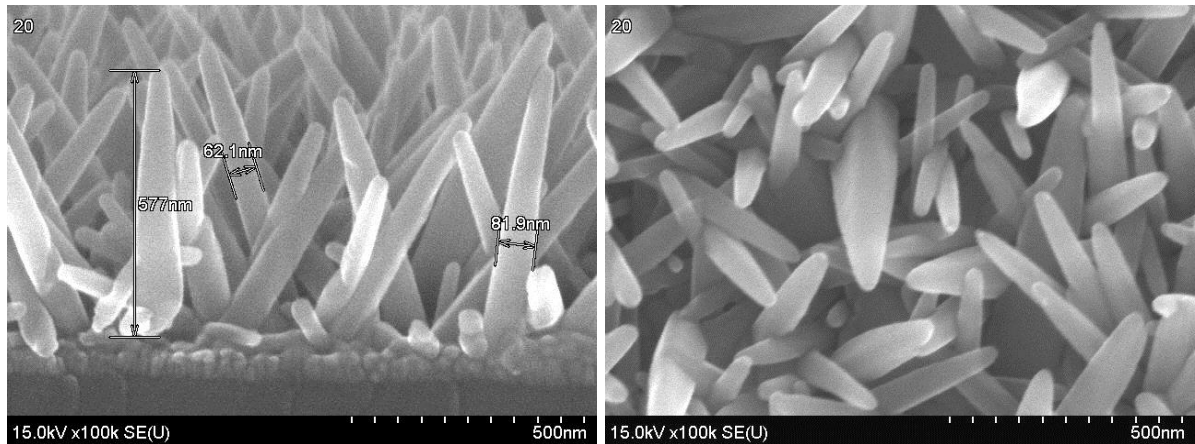


Рис. 3.22 Наноструктурований ZnO на підкладці Si, отриманий з розчину на основі нітрату цинку на зародковому шарі, сформованому методом ALD.

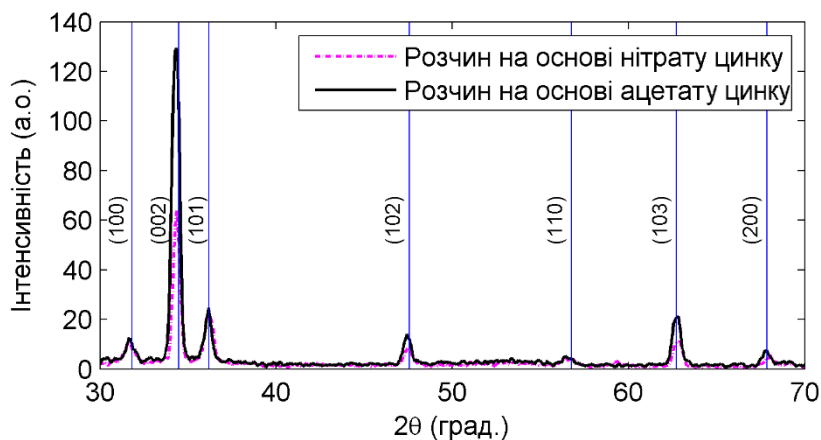


Рис. 3.23 Рентгенограма наноструктурованого ZnO, отриманого з розчинів на основі нітрату цинку та ацетату цинку.

Встановлено, що з розчину на основі $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ формується матеріал, що складаються з щільно упакованих гексагональних пластинчатих утворень, а з розчину на основі $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ за тих самих умов – із стрижневих структур. Метод формування та морфологія зародкового шару впливає виключно на діаметр нанострижнів, а характер і форма залежить від технологічних параметрів другої стадії низькотемпературного синтезу.

3.3.4. Експериментальне дослідження впливу концентрації розчину на морфологію наноструктурованого ZnO

У даній роботі дослідження проводилося для двох концентрацій $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ – 0,025 та 0,05 моль/л на підкладках Si та $128^\circ\text{YX} - \text{LiNbO}_3$ з попередньо сформованими зародковими шарами ZnO [137, 138]. Інші параметри синтезу описано у п. 3.3.1. Під час росту для забезпечення однорідності розчину та температури у всьому об'ємі використовувалася магнітна мішалка. Після закінчення формування наноструктур зразки декілька разів промивалися деіонізованою водою та сушилися за кімнатної температури.

Для обох типів підкладок спостерігається збільшення щільності розміщення стрижневих наноструктур при збільшенні концентрації розчину (Рис. 3.24). Для стрижнів, сформованих на підкладках кремнію, щільність розміщення становить $62 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ та $80 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ при концентрації розчину 0,025 і 0,05 моль/л відповідно. Для стрижнів, сформованих на підкладках $128^\circ\text{YX} - \text{LiNbO}_3$, – $66 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ та $90 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ при концентрації розчину 0,025 і 0,05 моль/л відповідно. Діаметр структур становить 40 – 60 нм, що відповідає розміру зерна зародкового шару. Стрижні, сформовані при більших концентраціях розчину, мають більш вертикальну орієнтацію.

З отриманих мікрофотографій встановлено, що стрижневі наноструктури сформовані рівномірно на поверхні обох типів підкладок. Деякі дефекти зумовлені недостатньо високою якістю зародкового шару, зокрема нерівномірною товщиною та неоднорідністю по всій поверхні.

На рентгенограмі (Рис. 3.25) пік найбільшої інтенсивності відповідає площині (002), причому інтенсивність піку для зразків, синтезованих при концентрації прекурсор 0,025 моль/л, дещо більша, що свідчить про переважну кристалізацію у напрямку (002).

Таким чином, концентрація розчину впливає на напрямок кристалізації стрижневих структур.

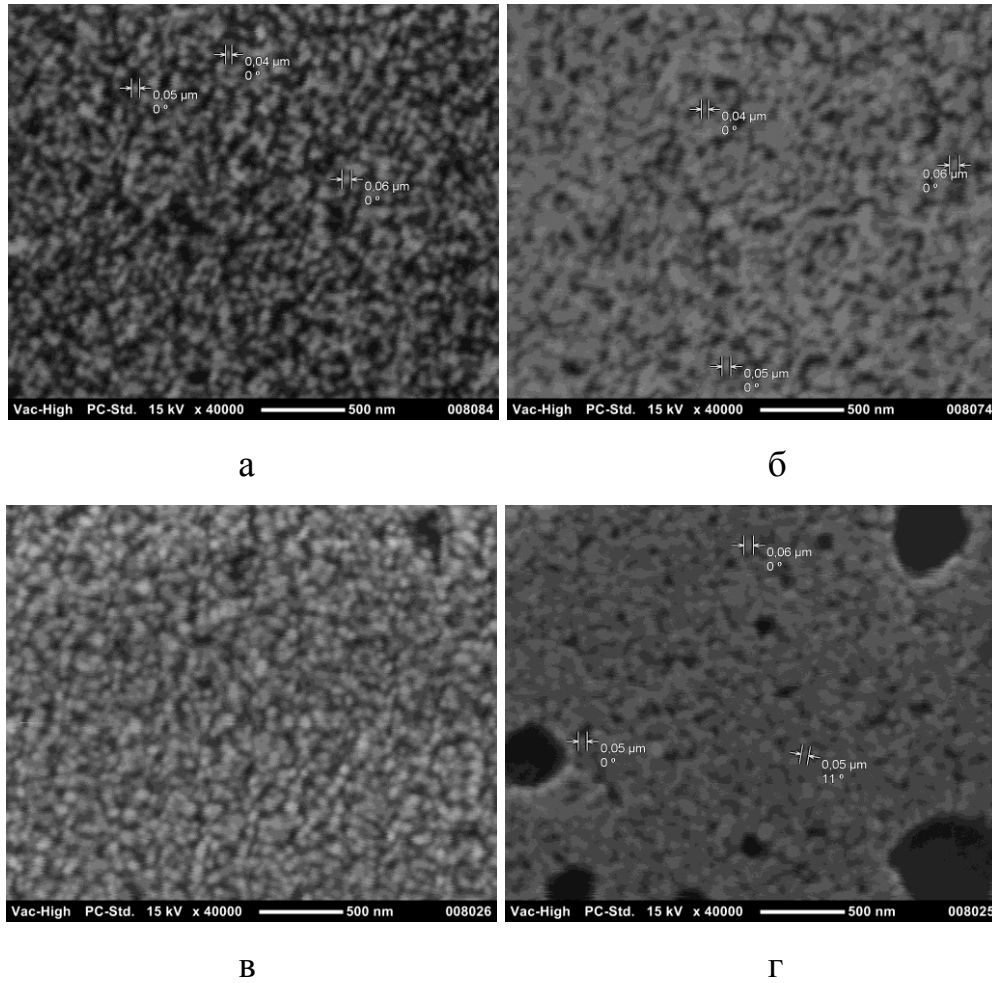


Рис. 3.24 Мікрофотографії сформованих на підкладках Si (а, б) та 128°YX – LiNbO_3 (в, г) стрижневих наноструктур ZnO: а, в - концентрація розчину 0,025 моль/л, б, г – концентрація розчину 0,05 моль/л.

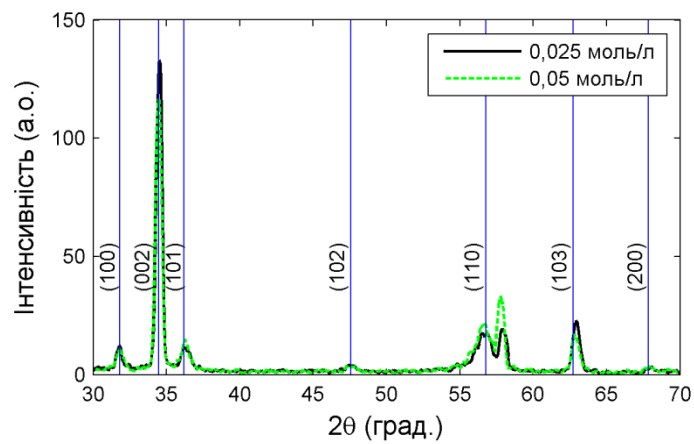


Рис. 3.25 Рентгенограма наноструктурованого ZnO при концентрації розчину 0,025 та 0,05 моль/л.

3.3.5. Експериментальне дослідження впливу температури процесу на морфологію наноструктурованого ZnO

Очищення підкладок та синтез зародкового шару відбувався за описаною в п. 3.2.2 технологією. Концентрація золь-гелю становила 0,3 моль/л. Синтез наноструктурованих плівок проводився за описаною в п. 3.3.1 технологією за температури 65°C – для першої групи зразків, за 95°C – для другої та за 98°C – для третьої. Розчин перемішувався за допомогою магнітної мішалки протягом 5 хв, а процес синтезу без перемішування тривав 30 хв для першої та другої і 120 хв для третьої груп зразків відповідно. Перед аналізом зразки промивалися деіонізованою водою та сушилися за температури 60°C.

З мікрофотографій зразків (Рис. 3.26) видно, що наноструктуровані плівки, синтезовані за температури 65°C, складаються з окремих пластинчатих структур та мають загальну товщину 3,75 мкм.

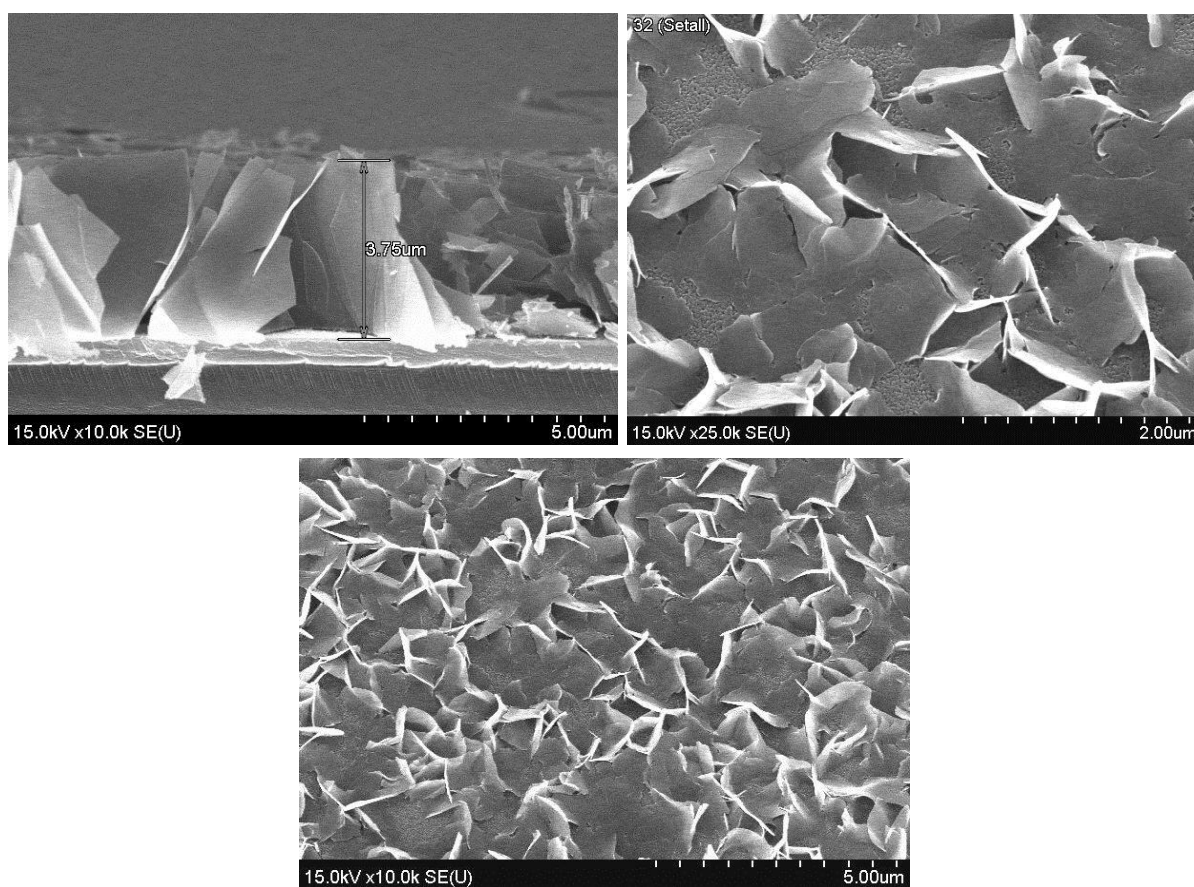


Рис. 3.26 Наноструктурований ZnO, сформований за температури 65°C на підкладці 128°YX – LiNbO₃.

Пластівці розташовуються рівномірно по всій поверхні, що аналізувалася (10x9 мкм). Помітно, що під сформованою плівкою наявний зародковий шар, проте пластинки розташовано на ньому, незважаючи на наявні центри кристалізації [87].

За температури 95°C сформовано наноструктуровану плівку, зображену на рис. 3.27. Загальна товщина зародкового шару складає 80 нм, а розмір зерна – 35 – 65 нм. Плівка складається із стрижневих структур, діаметр стрижня відповідає розміру окремого зерна та складає 35 – 65 нм, а довжина – до 0,5 мкм. Деякі стрижні нахилені, що може бути спричинене нерівністю або дефектами зародкового шару, а відстань між стрижнями коливається від 30 до 80 нм.

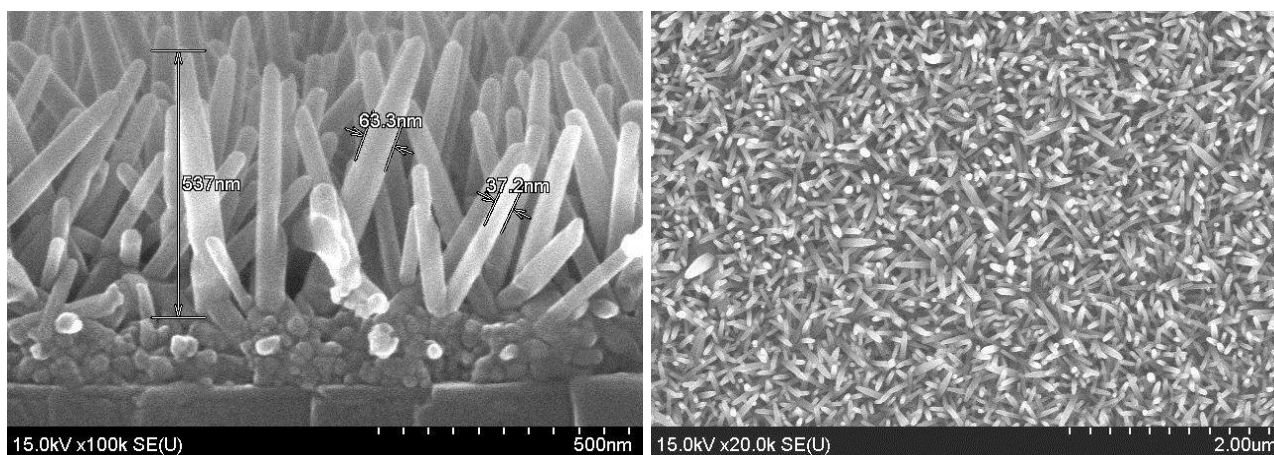


Рис. 3.27 Наноструктурований ZnO, сформований за температури 95°C на підкладці 128°YX – LiNbO₃.

За результатами рентгеноструктурного аналізу (Рис. 3.28) встановлено, що інтенсивність піків, що відповідають площині (002) для стрижневих структур більше ніж в 3 рази перевищує інтенсивність цього ж піку для наноструктурованого ZnO, сформованого за нижчої температури. Інтенсивність інших рефлексів незначна, що підтверджує переважну орієнтацію сформованих структур.

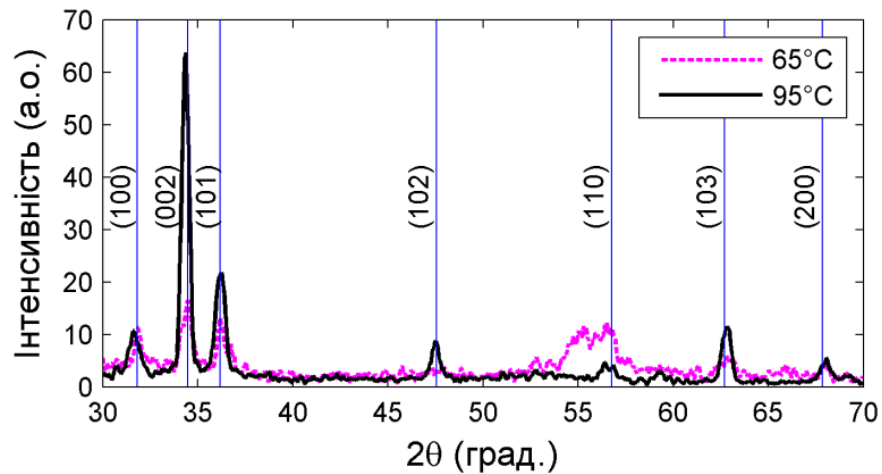


Рис. 3.28 Рентгенограма наноструктурованого ZnO, сформованого за температури 65°C та 95°C на підкладці 128°YX – LiNbO₃.

При підвищенні температури до 98°C та збільшенні часу синтезу було сформовано нанострижні з яскраво вираженою гексагональною морфологією та вертикальною орієнтацією відносно підкладки (Рис. 3.29). Кількість стрижнів збільшеного до 80 – 90 нм діаметра більша, ніж для зразку, сформованого за температури 95°C.

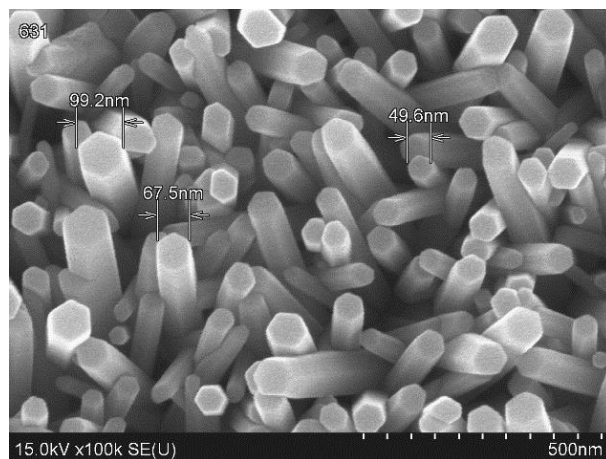


Рис. 3.29 Наноструктурований ZnO, сформований за температури 98°C.

Таким чином, температура синтезу впливає на форму структур, причому необхідна температура для формування стрижневих структур вища за 90°C, що пов'язано з процесами кристалізації.

3.3.6. Експериментальне дослідження впливу часу процесу на морфологію наноструктурованого ZnO

Для встановлення залежності між часом синтезу та морфологією наноструктурованого ZnO у даній роботі застосовувалася технологія, описана в п. 3.3.1. Час синтезу становив 30, 60 та 120 хв. Мікрофотографії наноструктурованих плівок ZnO, сформованих протягом 30 хв та 60 хв зображено на рис. 3.30, а протягом 120 хв – на рис. 3.29.

Зародковий шар, сформований за допомогою золь-гель методу, забезпечує центри кристалізації та має товщину 150 – 180 нм, діаметр зерна – близько 50 нм. Протягом 30 хв синтезовано нанострижні ZnO вертикальної та нахиленої на кут 45° – 70° орієнтації; довжина нанострижнів – 140 – 160 нм, а середній діаметр – 55 нм. Масив, сформований протягом 60 хв, складається з вертикальних та нахилених на кут 55° – 80° стрижнів довжиною 270 – 310 нм та середнім діаметром 70 нм. Нанострижні ZnO переважно вертикальної орієнтації довжиною 500 – 650 нм та діаметром 60 – 80 нм сформовано протягом 120 хв. Кількість нанострижнів збільшеного діаметра (біля 150 нм) більша для зразків, синтезованих при збільшеному часі процесу, в той час як масив стрижнів, синтезований протягом меншого часу, складається зі переважно однакових стрижнів, що пов'язано зі зміною швидкості процесу та концентрації у середовищі.

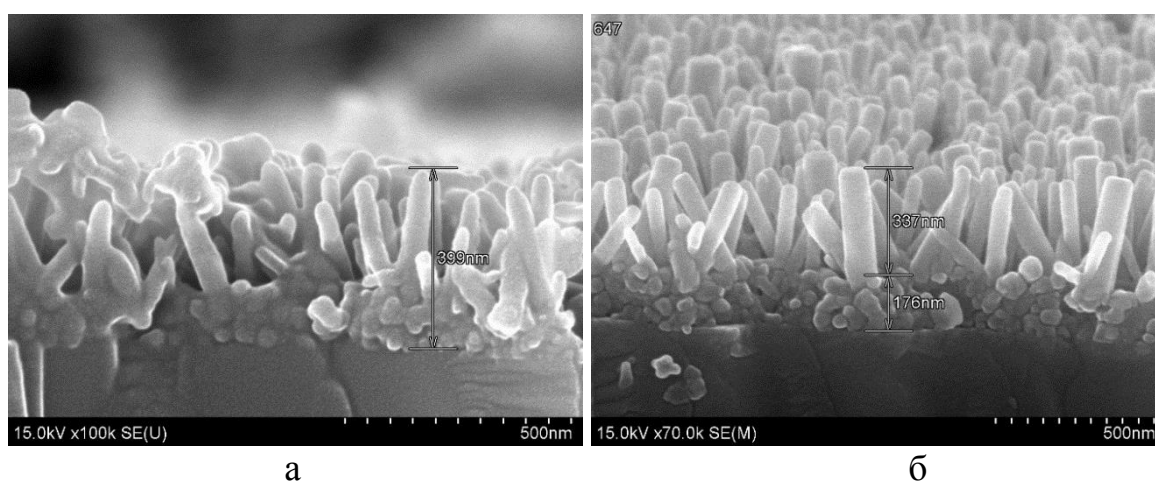


Рис. 3.30 Наноструктурований ZnO, сформований протягом 30 хв (а) та 60 хв (б).

Встановлено, що час синтезу впливає головним чином на довжину та діаметр стрижня. При збільшенні часу синтезу збільшується і розкид морфометричних параметрів стрижнів.

3.3.7. Експериментальне дослідження впливу відпалу на кристалографічні властивості наноструктурованого ZnO

Кристалографічна структура визначає поведінку і властивості (особливо механічні) твердотілого матеріалу. Отримання монокристалічних наноструктур становить великий інтерес для низки практичних застосувань. Процес температурної обробки може сприяти зміні структури і стехіометрії напівпровідникового матеріалу. Оскільки дислокації та інші структурні дефекти рухаються в матеріалі, їх утворення або анігіляція відбувається на поверхні. Термічна обробка чи відпал використовується в якості важливого підходу для зміни властивостей матеріалу й усунення дефектів в плівках ZnO [139].

За температури 350°C протягом 60 хв проводився відпал наноструктурованого ZnO, сформованого на підкладці $128^{\circ}\text{YX} - \text{LiNbO}_3$ з розчину на основі $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ на зародковому шарі, осажденому золь-гель методом – перша група (Рис. 3.21), а також відпал плівок, синтезованих на зародкових шарах, сформованих методом ALD з розчину на основі $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – друга група (Рис. 3.20) та $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ – третя група зразків (Рис. 3.22).

Для трьох груп зразків спостерігається подвоєння інтенсивності піку, що відповідає площині (002) та деяке зниження інтенсивностей інших піків (Рис. 3.31).

Окрім цього, кут дифракції дифракційного піку, що відповідає площині (002) гексагональної фази ZnO для плівок після відпалу після відпалу стає ближче до стандартного кута спектра дифракції рентгенівських променів (Таблиця 3.1).

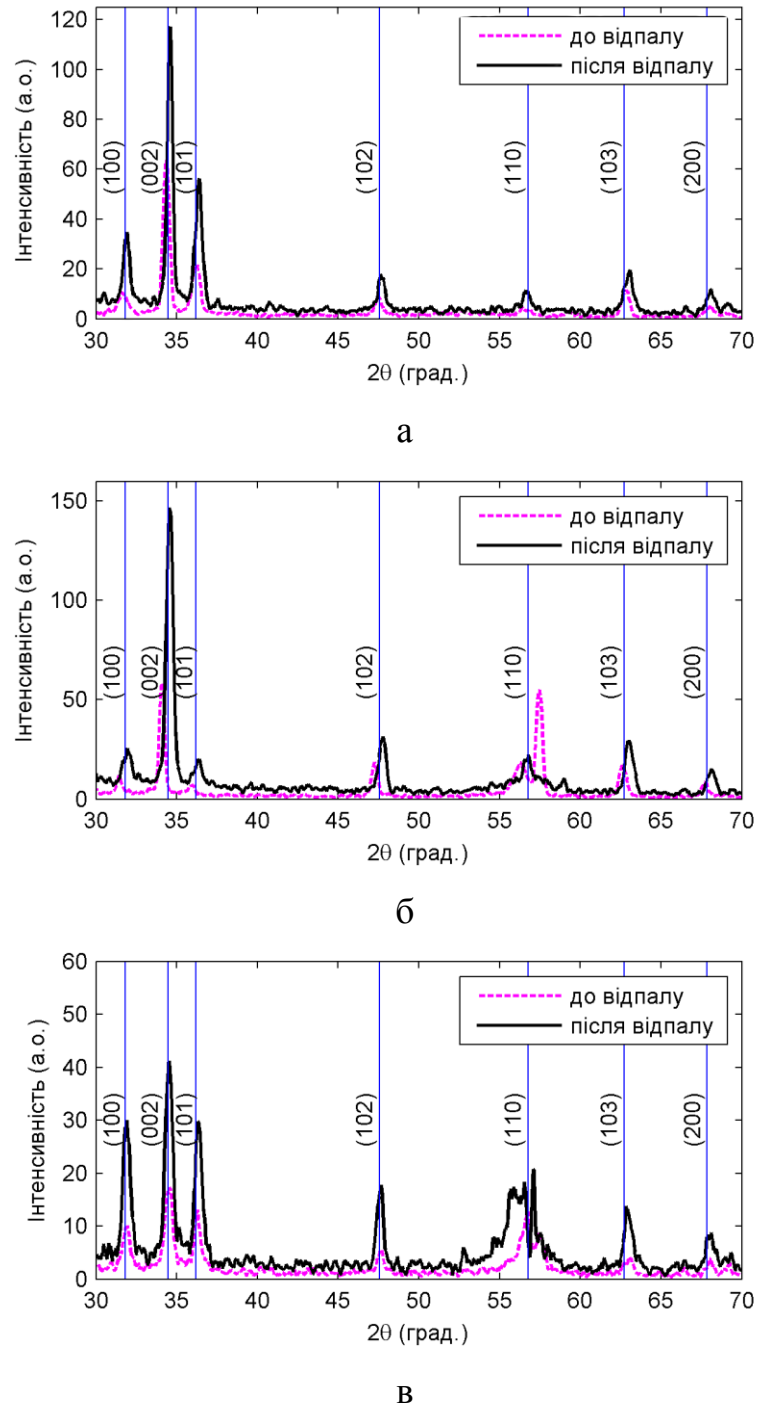


Рис. 3.31 Рентгенограми наноструктурованого ZnO першої (а), другої (б) та третьої (в) груп зразків

Збільшення розмірів кристалітів (Таблиця 3.2) після відпалу пояснюється процесом спікання нанорозмірних областей отриманого наноструктурованого ZnO. При високій температурі злиття цинку або кисневих дефектів відбувається на межах зерен, зумовлюючи об'єднання зерен в процесі відпалу.

Таблиця 3.1

Дифракційні піки для зразків

2θ, градуси							Індекси Міллера		
Картка №: 01- 075-6445	До відпалу	Після відпалу	До відпалу	Після відпалу	До відпалу	Після відпалу	h	k	l
	Перша група		Друга група		Третя група				
31,819	31,6	31,88	31,36	31,99	31,94	31,82	1	0	0
34,466	34,32	34,56	34,05	34,54	34,46	34,48	0	0	2
36,19	36,2	36,35	36,12	36,33	36,16	36,32	1	0	1
47,568	47,5	47,67	47,33	47,79	48,02	47,58	1	0	2
56,781	56,73	56,5	56,21	56,6	56,65	56,36	1	1	0
62,726	62,93	62,97	62,54	62,95	63,27	62,86	1	0	3
67,859	68,36	68,1	67,69	68,08	68,02	68,1	1	1	2

Таблиця 3.2

Розміри кристалітів для зразків, розраховані методом Вільямсона – Холла

Розміри кристалітів, нм					
Перша група		Друга група		Третя група	
До відпалу	Після відпалу	До відпалу	Після відпалу	До відпалу	Після відпалу
12,4	16,9	15,9	19,2	10,2	16,2

Помічено, що дифрактограми нанострижнів до і після відпалу показали однакову форму. Це означає, що плівки ZnO, отримані гідротермальним методом, характеризуються незмінною орієнтацією вздовж осі *c*, яка є перпендикулярною до підкладки, а також означає, що кристалографічна орієнтація плівок не порушується після подальшої термічної обробки. Продемонстровані дифракційні піки відповідають стандартним дифракційним пікам гексагональної фази вюрциту ZnO (PDF картка №: 01-075-6445) для всіх груп зразків.

Таким чином, термічна обробка при відносно низькій температурі може стати основним підходом до подальшого вдосконалення кристалічних властивостей наноструктурних плівок ZnO, обумовленого зменшенням дефектів. При цьому відносно низька температура процесу дозволяє використовувати цей метод для підкладок будь-яких типів.

3.4. Синтез легованого наноструктурованого ZnO низькотемпературними хімічними методами

Синтез легованих алюмінієм (ZnO:Al) наноструктурованих плівок проводився у даному дослідженні на основі описаної технології на підкладках $128^\circ\text{YX} - \text{LiNbO}_3$ [140]. Легування забезпечувалось додаванням у розчин нітрату алюмінію $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ як у золь-гель так і у розчин для гідротермального синтезу. Концентрація $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ у розчині становила 1,5 ммоль/л. У результаті отримано масив вертикально орієнтованих стрижнів довжиною близько 500 нм та діаметром 50 – 80 нм (Рис. 3.32).

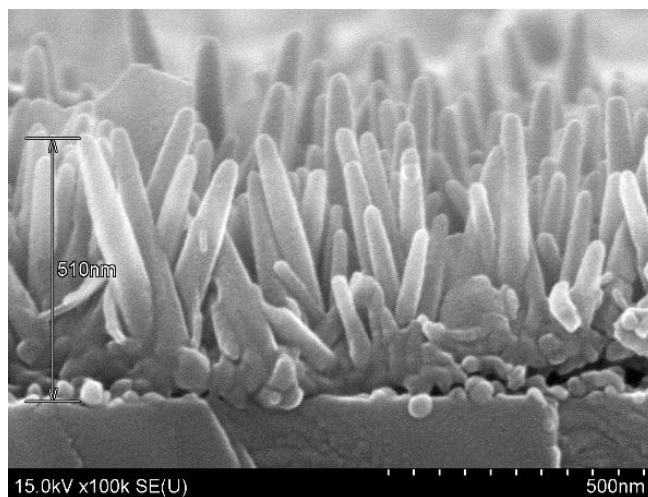


Рис. 3.32 Наноструктурований ZnO:Al на підкладці $128^\circ\text{YX} - \text{LiNbO}_3$.

За тих самих умов проводився синтез наноструктурованого ZnO:Al на підкладках Si протягом 30 та 60 хв (Рис. 3.33 та Рис. 3.34).

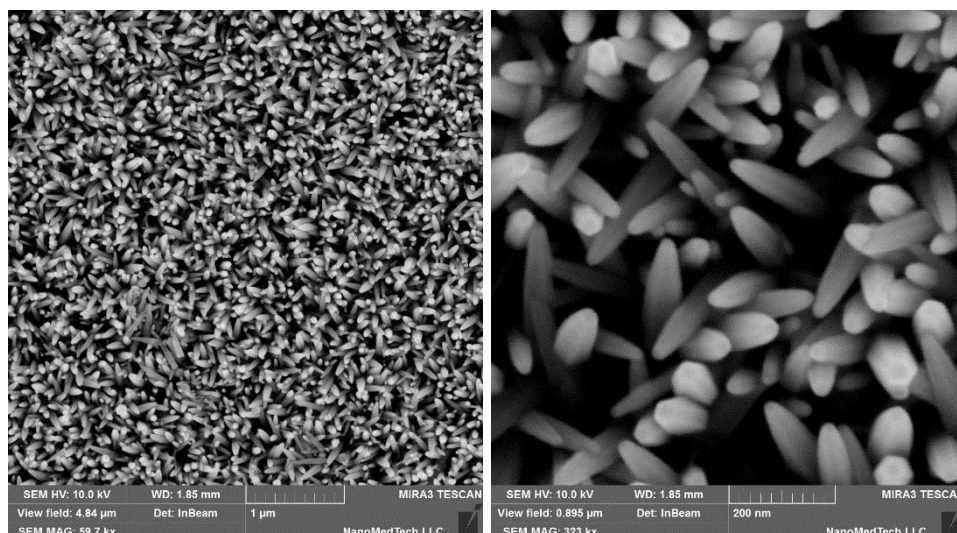


Рис. 3.33 Наноструктурований ZnO:Al на підкладці Si, синтезований протягом 30 хв.

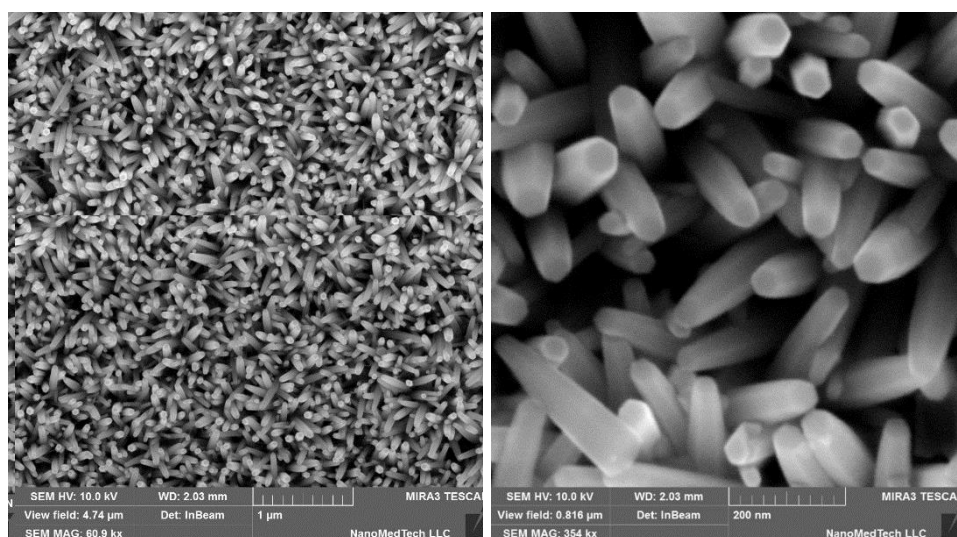


Рис. 3.34 Наноструктурований ZnO:Al на підкладці Si, синтезований протягом 60 хв.

Як було показано у п. 3.3.6, час синтезу впливає на діаметр стрижня. За отриманими результатами діаметр стрижня збільшується і для легованих нанострижнів при збільшенні часу синтезу. Діаметри та щільність розміщення стрижнів, що синтезувалися протягом 30 хв, складає 50 ± 10 нм та 100 мкм^{-1} , а протягом 60 хв – 75 ± 15 нм та 65 мкм^{-1} відповідно.

Метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) використовувався для елементарного аналізу отриманих зразків (Рис. 3.35).

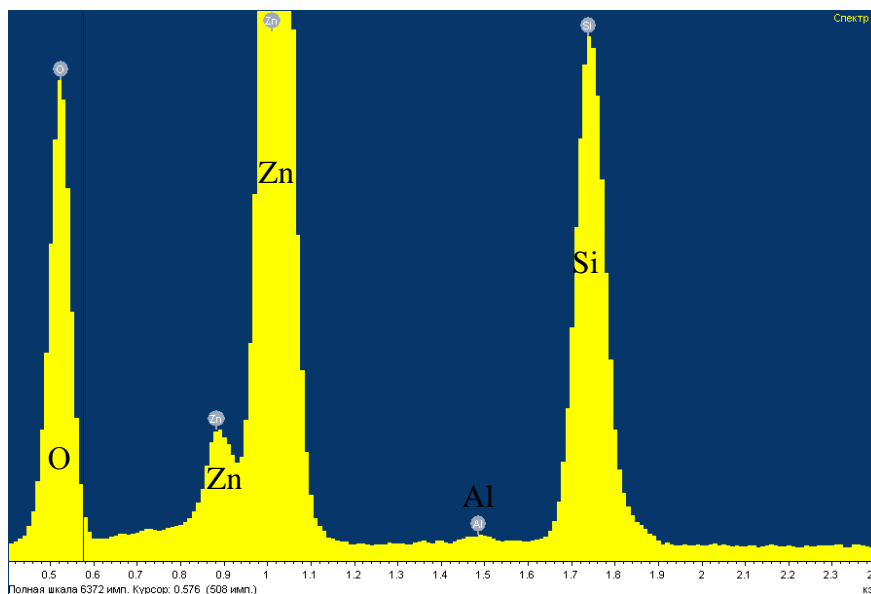


Рис. 3.35 EDX спектр наноструктурованого легованого алюмінієм оксиду цинку

Аналіз атомарного складу синтезованих за різною тривалістю процесу зразків наноструктурованого ZnO:Al показав, що час синтезу також впливає на вміст домішки у синтезованому наноструктурованому матеріалі (Таблиця 3.3).

Таблиця 3.3

Атомарний склад зразків

Час синтезу, хв	30				60			
Компонент	O	Al	Si	Zn	O	Al	Si	Zn
Вміст, ат.%.	40,34	0,20	16,63	42,83	38,18	0,30	24,06	37,49

3.5. Формування областей наноструктурованого ZnO методом фотолітографії

У технології напівпровідникових приладів важливе місце займає літографія – процес формування вікон для локального напилення, легування, травлення та інших процесів. Для локального формування наноструктурованих матеріалів на поверхні підкладки недорогим та сумісним з іншими технологіями є метод фотолітографії.

У дослідженні сформовано мікрообласті наноструктурованих шарів на підкладці $128^\circ\text{YX} - \text{LiNbO}_3$ за основними технологічними операціями, схематично зображеними на рис. 3.36 [141]. Наноструктурований ZnO формувався за описаною в п. 3.3.3 технологією з розчину на основі $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Для формування мікрообластей використовувався традиційний метод фотолітографії, розчин соляної кислоти HCl з концентрацією 0,5% використовувався для травлення.

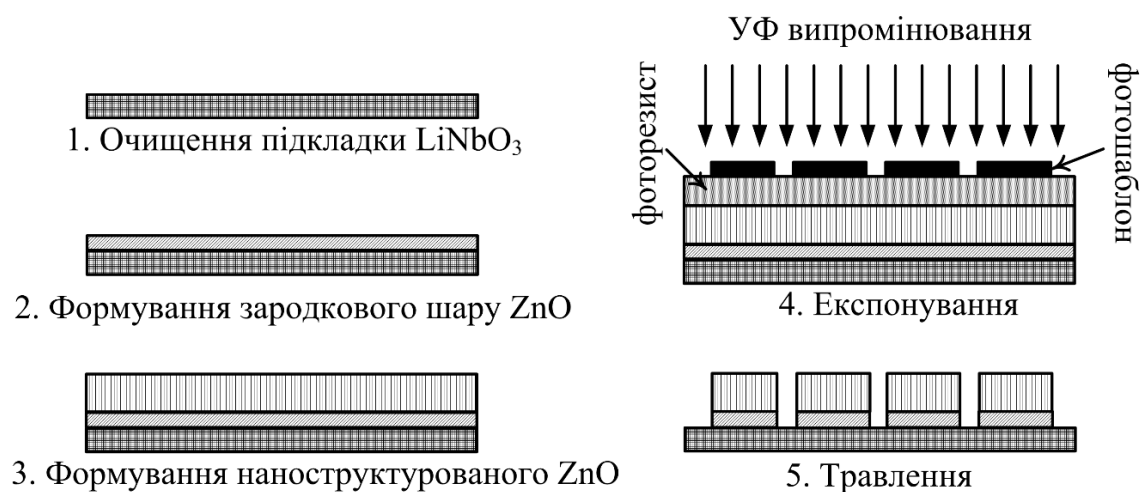


Рис. 3.36 Технологічний процес формування областей наноструктурованого ZnO.

Як видно з рис. 3.37 у результаті процесу сформовано квадратні області $3 \times 3 \text{ мкм}^2$ та прямокутні області $3 \times 10 \text{ мкм}^2$. Наноструктурований шар складається з щільно упакованих пластинчатих структур. Товщина шару становить близько 450 нм. передбачається, що такий метод може бути успішно реалізований і для формування областей наноструктурованого ZnO іншої морфології.

Таким чином, нанотехнологічний підхід було поєднано з фотолітографією: з розчину на основі ацетату цинку сформовано наноструктуровані мікрообласті ZnO.

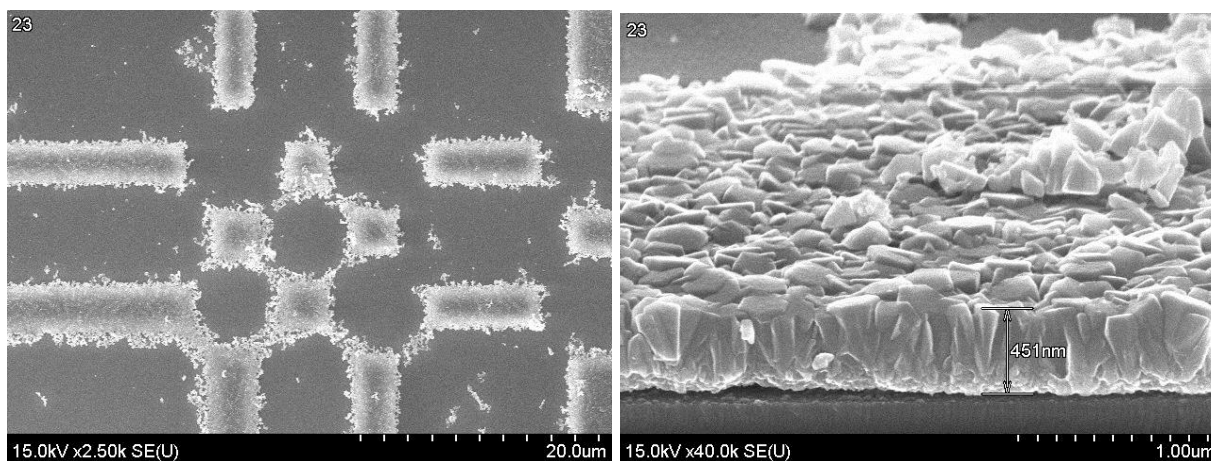


Рис. 3.37 Мікрообласті наноструктурованого ZnO.

3.6. Формування багатошарової структури на основі наноструктурованого ZnO

За результатами проведених експериментальних досліджень за допомогою АСМ показано, що стрижні ZnO або масиви нанострижнів можуть успішно використовуватися у якості наногенераторів [67]. Зокрема досліджуються п'єзоелектричні коефіцієнти окремих стрижнів [68] як власне п'єзоелектричного матеріалу. Встановлено, що наноматеріали демонструють кращі п'єзоелектричні властивості, ніж об'ємні п'єзоелектрики [66].

Такі структури демонструють високу ефективність, але надійність приладів залишається низькою. Технологічні особливості формування верхнього електрода створюють ряд проблем у виготовленні надійних резонаторів на ОАХ, перетворювачів енергії та пристроїв збору енергії механічних коливань, а також сенсорів на акустичних хвилях на основі п'єзоелектричних наноструктурованих матеріалів.

Продемонстровано ефективне формування верхнього електрода за допомогою РЧ розпилення на плівці ZnO, сформованій таким самим методом [142]. Формування верхнього електрода можливе, проте якщо наноструктурований шар складається з масиву стрижнів низької щільності, виникає проблема створення електричного контакту між двома електродами

внаслідок потрапляння металу у проміжки між стрижнями, а також збільшення імовірності руйнування верхнього електрода у процесі подальших технологічних операцій або експлуатації.

Досліджувалися різноманітні конструкції верхнього електрода. Зокрема, рухомий плоский верхній електрод, що дозволяє здійснювати деформацію стрижнів під кутом [143], проте такий метод складний у реалізації і також ненадійний.

У даній роботі сформовано проміжний шар діоксиду кремнію SiO_2 , що сприяє вирішенню ряду практичних проблем [144, 145]. Зображена на рис. 3.38 багатошарова структура була виготовлена у наступному технологічному процесі.

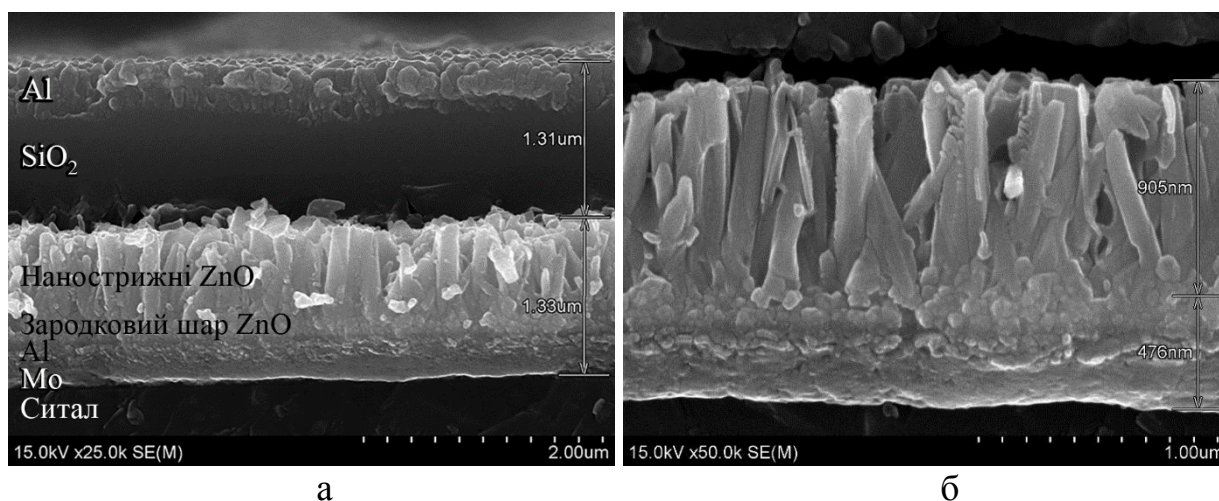


Рис. 3.38 Багатошарова структура на основі наноструктурованого ZnO (а) та активна область у збільшеному масштабі (б).

Для створення нижнього електрода на попередньо очищену підкладку ситалу осаджувалися тонкі плівки молібдену Mo (100 нм) і Al (150 нм). Наноструктурований ZnO синтезувався гідротермальним методом у два етапи: створення центрів кристалізації золь-гель методом та подальший синтез нанострижнів у водному розчині $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ з концентрацією 0,05 моль/л за температури 85 – 90°C протягом 120 хв. Наноструктурований шар покривали тонкою плівкою SiO_2 (700 нм), після чого наносили верхній електрод методом магнетронного розпилення Al (300 нм). З представленого

зображення визначено, що діаметр одного зародкового зерна складає 60 - 90 нм, а товщина усього зародкового шару ZnO – близько 200 нм. Наноструктурований шар складається з масиву стрижнів довжиною 900 нм та діаметром 60 – 100 нм.

Пластину розділяли на зразки 7x7 мм та проводили дослідження п'єзоелектричних властивостей [144]. У п'єзокерамічному активному шарі товщиною 280 мкм, що розміщувався під зразком, збуджувалися акустичні коливання, які виконували імітацію різноманітних зовнішніх механічних впливів. Вихідним сигналом, що знімався між сформованими верхнім і нижнім електродам, вважався електричний імпульс, зумовлений поляризацією нанострижнів ZnO. Максимальна амплітуда вихідного сигналу досягла 200 мВ, що свідчить про наявність п'єзоелектричних властивостей структури. Використання підкладки ситалу з діелектричними властивостями забезпечило надійну ізоляцію зразка та п'єзокерамічного шару, в якому збуджувалися акустичні коливання. Шар SiO₂ покращує надійність приладу – деградації структури не відбулося при коливаннях, зумовлених вхідною напругою 40 В на п'єзокерамічному шарі.

На основі такої структури може бути реалізована конструкція п'єзо-фотовольтаїчного мікроенергетичного перетворювача [146], в якому виконується інтеграція перетворювача механічної енергії та перетворювача енергії випромінювання в одній комірці. Така комірка складається з двох електродів, між якими синтезовано масив нанострижнів ZnO низької щільності, а проміжки між стрижнями заповнюються двома типами полімерів – органічним напівпровідниковим полімером та п'єзоелектричним полімером. Використання двох типів полімерних матеріалів та електричний контакт стрижневих нанострижнів з двох кінців надає можливість використовувати одночасно два принципи перетворення енергії – п'єзоелектричний ефект під час механічних впливів та фотовольтаїчний ефект під час опромінення, причому за рахунок використання композитного матеріалу на основі ZnO спостерігається підвищення ефективності механоелектричного перетворення завдяки зниженню ефективної діелектричної проникності та підвищенню пружної податливості.

Використання ZnO в якості прозорого електрода збільшує площу контакту неорганічного ZnO та органічного полімеру, що дає змогу реалізувати гібридний сонячний елемент та підвищити ефективність фотоелектричного перетворення енергії.

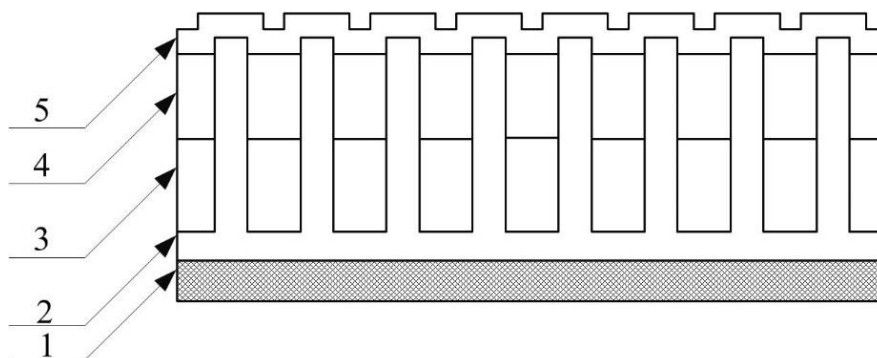


Рис. 3.39 Багатошарова структура п'єзо-фотовольтаїчного мікроенергетичного перетворювача:

- 1 – підкладка;
- 2 – прозорий електрод та стрижневі наноструктури ZnO;
- 3 – органічний полімер;
- 4 – вузькозонний органічний напівпровідник;
- 5 – верхній електрод.

Для реалізації такої конструкції перспективним є використання низькотемпературних методів синтезу наноструктурованого ZnO, оскільки це дозволяє використовувати будь-які підкладки, в тому числі гнучкі полімери, тканини тощо. Крім цього, низькотемпературні методи синтезу дозволяють формувати масиви наноструктур різної щільності, довжини та форми, що відкриває широкі можливості для формування бажаного шару.

Таким чином, багатошарові структури на основі наноструктурованого ZnO, синтезованого низькотемпературними методами, можуть бути успішно використані як для дослідження різноманітних механічних та електричних властивостей, так і стати основою комплексних приладів збору енергії, зокрема для живлення сенсорів.

3.7. Формування чутливих центрів на поверхні наноструктурованого ZnO

Благородні метали, такі як Pt, Pd, Au, Ag, Ti та Ni, що мають каталітичні властивості, використовуються для покращення чутливості сенсорів водню. Серед них платина – найефективніший каталізатор для дисоціації H_2 до H^+ за кімнатної температури. Продemonстровано застосування плівкового чутливого шару Pt/ZnO, осадженого на поверхні лінії затримки на ПАХ, для досягнення максимального зсуву частоти 55 кГц при концентрації водню 1% [147].

У даній роботі показано формування частинок Pt на поверхні наноструктурованого у форму стрижнів ZnO методом магнетронного напылення (Рис. 3.40) [148].

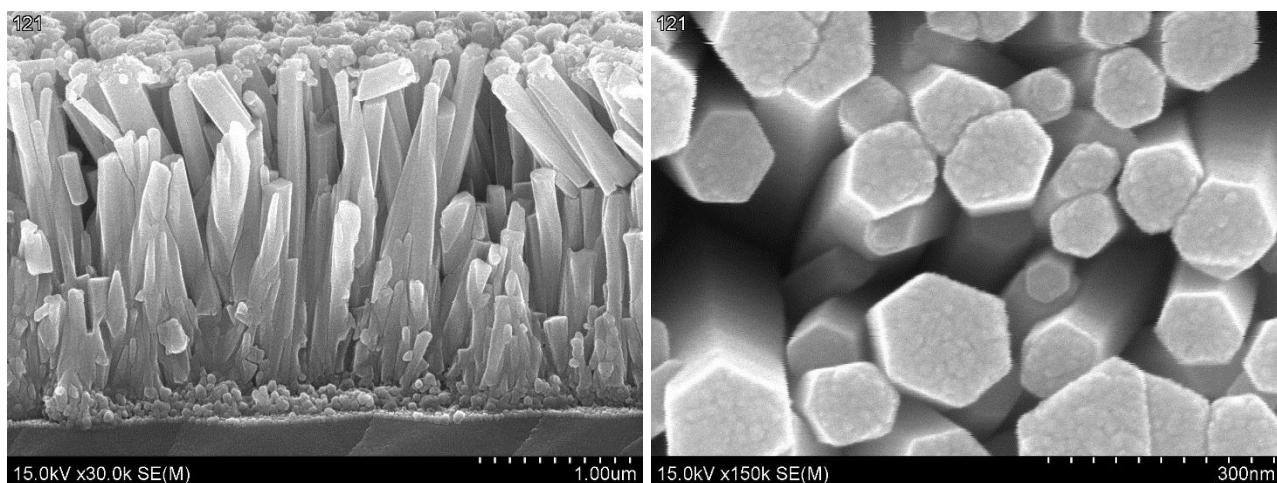


Рис. 3.40 Наноструктурований ZnO з напыленими частинками Pt.

Синтез наноструктурованого ZnO проводився за описаною технологією (п. 3.3.1) на кварцовому склі. Руйнування стрижнів у торці зразка пов'язане з розрізанням пластини для здійснення аналізу. Діаметр частинки Pt не перевищує 100 нм.

Виконувалося осадження наночастинок золота з золю у водному середовищі на сформований наноструктурований ZnO на кварцовому склі методом центрифугування (Рис. 3.41). У якості стабілізатора використано цитрат натрію [149].

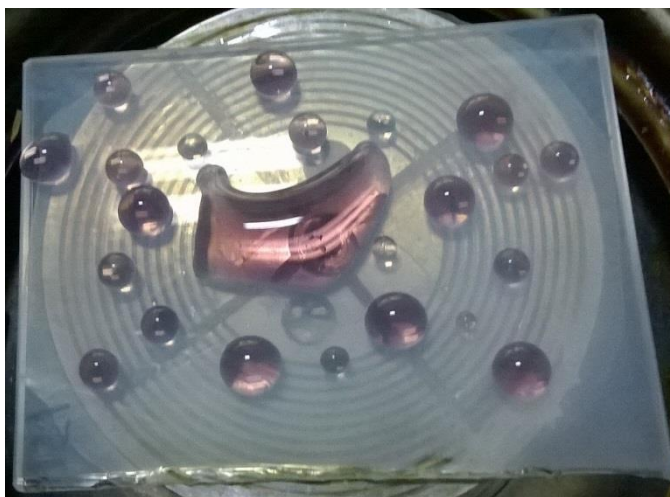


Рис. 3.41 Нанесення золю на наноструктурованому ZnO на кварцовому склі.

Спостерігалось утримування чітких крапель золю на сформованій плівці наноструктурованого ZnO, що може пояснюватися морфологією шару та виникненням сили поверхневого натягу на нижній межі краплі, оскільки наноструктурований шар складається з масиву нанострижнів невисокої щільності. Метод центрифугування дозволяє сформувати тонкий рівномірний шар золю на поверхні наноструктурованого ZnO. З рис. 3.42 видно, що наночастинки мають діаметр до 10 нм та розташовуються на кінцях стрижнів.

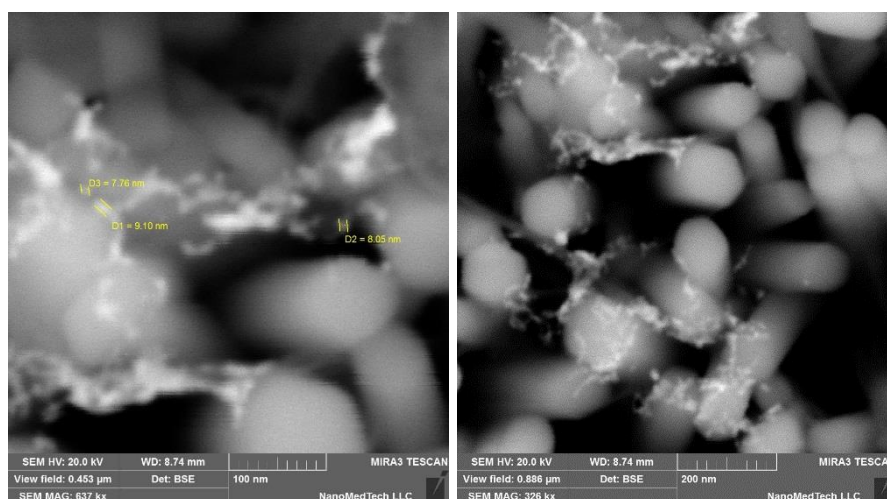


Рис. 3.42 Наноструктурований ZnO з осадженими наночастинками золота.

Таким чином, показано можливість формувати методами класичного магнетронного розпилення додаткові чутливі шари або осаджувати з розчину частинки інших матеріалів на поверхні наноструктурованого ZnO.

3.8. Висновки до розділу

1. Наноструктурований ZnO синтезовано на провідних плівках методом електрохімічного осадження. Встановлено, що концентрація розчину та прикладена напруга впливають на морфологію наноструктурованого шару: сформовано стрижневі структури діаметром до 180 нм та довжиною до 3 мкм; при збільшенні концентрації вдвічі за тієї ж напруги сформовано наноструктуровані шари ZnO, що складаються з гексагональних щільно упакованих структур, а при зменшенні напруги спостерігалось формування плівок, що складаються з волокон, товщина яких становить декілька десятків нанометрів, що пояснюється властивостями поширення електричного поля.

2. За допомогою методу ALD та золь-гель методу сформовано зародкові шари товщиною 45 – 75 нм, що складаються з окремих кристалітів. Встановлено, що кількість нанесень та концентрація золь-гелю впливають на товщину та шорсткість шару, а також на діаметр та структуру зародкових центрів. Формування зародкових шарів є обов'язковою умовою синтезу наноструктурованої плівки, що складається з масиву нанострижнів. Морфологія зародкового шару визначає діаметр стрижня, оскільки зародки виступають центрами кристалізації.

3. Встановлено, що прекурсори впливають на морфологію наноструктурованого оксиду цинку, сформованого на підкладках Si та $128^\circ\text{YX} - \text{LiNbO}_3$: з розчину на основі ацетату цинку сформовано полікристалічні шари товщиною 460 нм, що складаються з щільно упакованих гексагональних пластинчатих утворень, а з розчину на основі нітрату цинку – із стрижневих структур довжиною до 580 нм і діаметром до 80 нм, що пов'язано з особливостями процесів кристалізації.

4. Показано, що збільшення щільності розміщення стрижневих наноструктур у межах 35 – 40% відбувається при збільшенні концентрації розчину вдвічі при гідротермальному синтезі на підкладках Si та $128^\circ\text{YX} - \text{LiNbO}_3$.

5. Встановлено, що температура синтезу впливає на форму структур, причому необхідна температура для формування стрижневих структур на підкладках $128^\circ\text{YX} - \text{LiNbO}_3$ вища 90°C , а за температури 65°C відбувається формування наноструктурованої плівки, що складається з пластинчатих утворень низької щільності, що пов'язано з процесами формування кристалів.

6. Встановлено, що в досліджуваному діапазоні температур, час синтезу лінійно впливає на довжину стрижневих структур, а разом із тим і на товщину наноструктурованого шару.

7. Експериментально доведено, що термічна обробка за температури 350°C протягом 60 хв сприяє вдосконаленню кристалічних властивостей наноструктурованого ZnO , сформованого на підкладках $128^\circ\text{YX} - \text{LiNbO}_3$, оскільки відбувається злиття дефектів на межах зерен, зумовлюючи об'єднання зерен в процесі відпалу.

8. Легований алюмінієм наноструктурований ZnO отримано гідротермальним методом при додаванні низької концентрації нітрату алюмінію. Встановлено вплив часу синтезу на діаметр легованих стрижневих структур та на вміст легуючої домішки.

9. Експериментально продемонстровано поєднання хімічного синтезу наноструктурованих матеріалів та фотолітографії: сформовано наноструктуровані мікророзмірні області ZnO 3×3 мкм².

10. Показано можливість успішного виготовлення та використання багат шарової структури на основі наноструктурованого ZnO , синтезованого низькотемпературними методами, для дослідження п'єзоелектричних властивостей, що може стати основою як експериментального дослідження п'єзоелектричних властивостей так і розборки приладів збору енергії механічних коливань, а також більш складних перетворювачів сонячної та механічної енергії, що перспективні зокрема для здійснення живлення сенсорів.

11. Експериментально продемонстровано можливість осадження частинок благородних металів на поверхні наноструктурованого ZnO , що сприятиме покращенню чутливості газових сенсорів.

РОЗДІЛ 4. СЕНСОРИ УЛЬТРАФІОЛЕТОВОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ОСНОВІ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО ОКСИДУ ЦИНКУ

4.1. Топологія сенсора та технологія виготовлення

Для сенсорів, де інформативним параметром є величина загасання і величина зсуву центральної частоти, широко використовуються лінії затримки на ПАХ [147]. Центральна частота f_0 та період слідування електродів ЗШП найпростішої лінії затримки пов'язані наближеним співвідношенням (1.4). Вношені втрати A_0 визначаються як максимальне значення коефіцієнта передачі пристрою у полосі робочих частот (4.1):

$$A_0 = 20 \log_{10}(\text{Max} / |\dot{K}(w)|), \quad (4.1)$$

де $\dot{K}(w) = |\dot{K}(w) / e^{j\varphi(w)}| = \dot{U}_{\text{вих}}(w) / \dot{U}_{\text{вх}}(w)$, $\varphi(w)$ – ФЧХ, $\dot{U}_{\text{вих}}(w)$ та $\dot{U}_{\text{вх}}(w)$ – напруга на виході та вході пристрою.

Проте, в сенсорах, де основною інформативною величиною є зсув центральної частоти, більш доцільно застосовувати резонатори з вузькою смугою пропускання та великим позасмуговим загасанням. Структура сенсора на основі резонатора на ПАХ забезпечує передачу сигналу з вхідного перетворювача на вихідний, а використання додаткових підходів та елементів конструкції (відбивачі, розгалужувачі) забезпечує чітко визначену частоту резонансу та вузьку смугу пропускання.

Розрахунок топології ЗШП виконують зазвичай на основі моделі дельта-функції [150], головними перевагами якої є те, що на частотні властивості ЗШП впливає періодичність, число дельта-джерел (штирів) та розподіл максимального значення інтенсивності джерел. Амплітуда результуючої хвилі, що збуджується перетворювачем, визначається вкладом окремих джерел. Сумарна комплексна амплітуда визначається формулою (4.2):

$$\psi_s(x) = V_t EA(w) \exp(jk_0 x), \quad (4.2)$$

$$\text{де } A(w) = \sum_{m=1}^M C_m \exp(-jk_0 x); C_m = -C_1 \exp(jm\pi) = \pm 1,$$

V_t – напруга, прикладена до перетворювача, $EA(w)$ – частотний коефіцієнт передачі перетворювача, $A(w)$ – множник системи, що визначається взаємним розміщенням та полярністю елементів, E – множник елемента, M – число джерел, k_0 – хвильовий вектор, C_m – коефіцієнт, що враховує зміну напрямку поля в зазорах.

Аподизація електродів полягає у взаємному перекриванні сусідніх електродів за деяким функціональним законом, що дозволяє покращити позасмугове загасання резонатора. Вплив геометрії аподизованого перетворювача проявляється при аналізі імпульсної характеристики (4.3):

$$h_a(t) = E \sum_{m=1}^M \frac{a_m C_m}{W} \delta(t - x_m / v_0), \quad (4.3)$$

де a_m – довжина m -го джерела, W – апертура, v_0 – швидкість хвилі на вільній поверхні.

Таким чином, імпульсна характеристика є послідовністю дельта-функцій, моменти часу виникнення яких відповідають розташуванню елементів, а амплітуди визначаються перекриванням електродів a_m . На практиці вираз (4.3) перетворюють у частотну область при постійному значенні E та отримують хорошу апроксимацію основної частотної характеристики.

Для аподизованих ЗШП частотний коефіцієнт передачі відображають у часову область за допомогою перетворення Фур'є. Оскільки в результаті отримують амплітудно-модульовані коливання (4.4), електроди перетворювача розміщують у точках, що відповідають мінімуму і максимуму, а довжину обирають прямо пропорційною амплітуді в цих точках.

$$\tilde{h}_a(t) = \frac{w_c E}{\pi W} a(v_0 t) \cos(w_c t). \quad (4.4)$$

Повний опис розрахунку топології ЗШП представлено у [4].

Добре оптимізована структура ПАХ резонатора забезпечує втрати на центральній частоті порядку 6 дБ з урахуванням двустороннього випромінювання ЗШП. Однак при формуванні додаткових шарів на поверхні підкладки значно збільшуються втрати на поширення ПАХ. Вимірювання центральної частоти при цьому ускладнюється через різке зниження добротності, що призводить до деградації різних характеристик резонатора одночасно (втрати в смузі пропускання, крутизна, позасмугове загасання та ін.). Тому виникає необхідність вибору конструкції, що забезпечить високу якість початкового резонатора.

Багатосмужкові відгалужувачі MSC складаються з системи ізольованих електродів, орієнтованих паралельно хвильовому фронту ПАХ. Хвиля, що проходить через відгалужувач поширюється в каналі, зміщеному відносно вхідного. За допомогою таких структур здійснюється зв'язок між ЗШП, ослаблюються паразитні вхідні сигнали, що виникають внаслідок збудження об'ємних хвиль. Число електродів, необхідних для створення MSC, обернено пропорційне величині коефіцієнта електромеханічного зв'язку підкладки – MSC практично може бути виконаний тільки на сильних п'єзоелектриках, таких як ніобат літію $128^\circ\text{YX} - \text{LiNbO}_3$ [4].

RMSC був запропонований після MSC і поєднує в собі як властивості MSC, так і властивості брегівського акустичного відбивача [151]. Такий елемент конструкції ефективно застосовується в вузькосмугових режекторних фільтрах і спектроаналізаторах завдяки загороджувальним властивостям, відносно вузькій смузі пропускання, придушенню об'ємних хвиль і зменшенню площі пристроїв.

Принцип роботи RMSC базової конфігурації пояснюється шляхом розгляду сукупності електричних потенціалів послідовних електродів RMSC, які збуджуються падаючою ПАХ, що поширюється у верхньому каналі (Рис. 4.1). Стрілкою показано напрямок поширення акустичної хвилі.

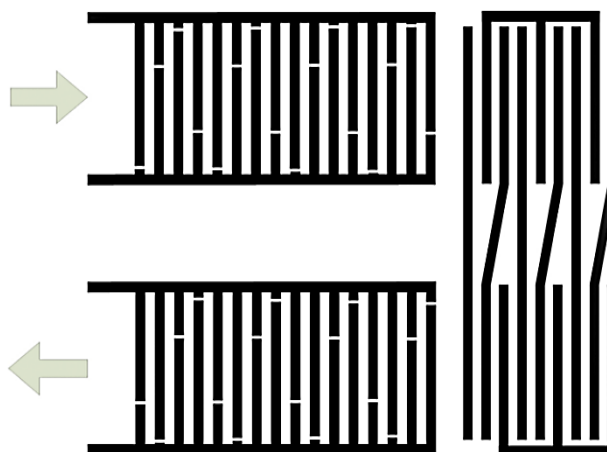


Рис. 4.1 Схематичне зображення конфігурації резонатора з аподизованими ЗШП та RMSC.

Потенціали верхнього каналу мають фази 0° , 120° , 240° і т.д., а нижнього каналу, завдяки чергуванню кожного другого і третього електрода, 0° , 240° , 120° чи 360° , 240° , 120° . Такий набір потенціалів перебуває у синхронізмі з ПАХ, що поширюється вліво. Це призводить до збудження ПАХ у нижньому каналі, що поширюється у протилежному напрямку. Кожен третій електрод має однаковий потенціал, що дозволяє заземлити кожен третій електрод та отримати структуру, яку використовують на практиці. Таку структуру аналізують за допомогою спектральної теорії періодичних смуг на п'єзоелектричному півпросторі. Моделювання та розрахунок детально описані в [152].

Відповідно до проведених досліджень, RMSC має високу добротність та більш стабільні характеристики при нанесенні додаткових шарів і, незважаючи на збільшення втрат, дозволяє вимірювати зсув центральної частоти з високою точністю. Резонатори з RMSC займають меншу площу кристала, що дозволяє конструювати більшу кількість мініатюрних сенсорів або масивів сенсорів на одній підкладці.

Матеріалом підкладки для отримання високоефективного ПАХ резонатора обрано 128°YX – LiNbO_3 , який характеризується високим коефіцієнтом електромеханічного зв'язку та успішно використовується для конструювання

резонаторів з RMSC [153]. Базова структура УФ сенсора на ПАХ складається з двох аподизованих ЗШП і RMSC (Рис. 4.1). Для розрахунку оптимальної АЧХ ЗШП був реалізований спосіб частотної вибірки, що використовує апроксимацію заданих частотних характеристик кінцевими комплексними рядами: перетворення Фур'є або кінцевим комплексним рядом Котельникова. У такому випадку рівняння передатної функції записується у вигляді: (4.5) [154]:

$$h(f) = \sum_{m=1}^{N_{init}} \left[a_m \cos \left[2\pi \frac{f}{P_{init}} \left(m - \frac{N_{init} + 1}{2} \right) \right] + i b_m \sin \left[2\pi \frac{f}{P_{init}} \left(m - \frac{N_{init} + 1}{2} \right) \right] \right] \quad (4.5)$$

$$\text{де } a_m = \frac{C_j + C_{init+l-j}}{2}, \quad b_m = \frac{C_j - C_{init+l-j}}{2}, \quad C_j \text{ і } C_{init+l-j} - \text{коефіцієнти}$$

штирів (електродів) ЗШП, W – апертура, N_{init} – кількість електродів у ЗШП.

Координати вершин штирів ЗШП обчислюються за формулою (4.6):

$$y_n = \frac{W}{2} \left[1 - (-1)^n h(f) \right] \quad (4.6)$$

Наступні перетворення [4, 155] дозволяють отримати координати в дійсному вигляді. Такий запис дозволив зв'язати довжину кожного електрода через вагові коефіцієнти зі членом ряду Фур'є, а зміна періодичності структури враховані через поліноми Лежандра восьмого степеня.

За допомогою математичного пакета Matlab було проведено розрахунок оптимальних ЗШП і RMSC на частоту резонансу в області 38 МГц (Рис. 4.2).

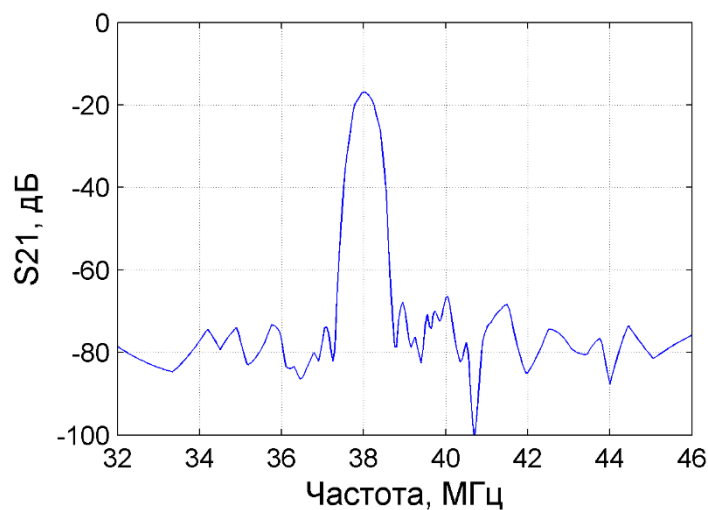


Рис. 4.2 Розрахована АЧХ резонатора на ПАХ.

Проведено генерування топології (Рис. 4.3) та виготовлено фотошаблон. Період ЗШП складає 102 мкм, таким чином ширина одного штиря, так як і проміжку між штирями дорівнює 25,5 мкм.

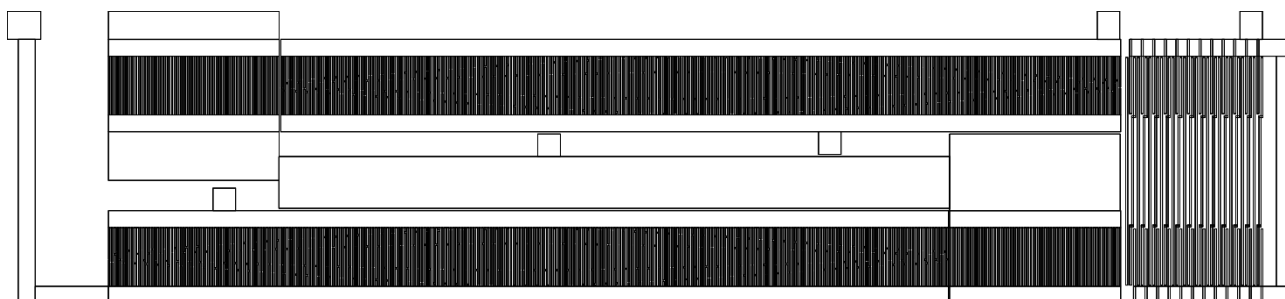


Рис. 4.3 Топологія виготовленого сенсора на ПАХ.

Для виготовлення резонатора використовувалася мікроелектронна технологія. Спочатку проводилося очищення пластини $128^\circ\text{YX-LiNbO}_3$ діаметром 76 мм у розчині H_2O_2 за температури 30°C протягом 30 хв. Плівка Al була сформована за допомогою магнетронного розпилення, а формування топології резонатора проводилося методом контактної фотолітографії. Виготовлені таким чином резонатори на пластині зображені на рис. 4.4.

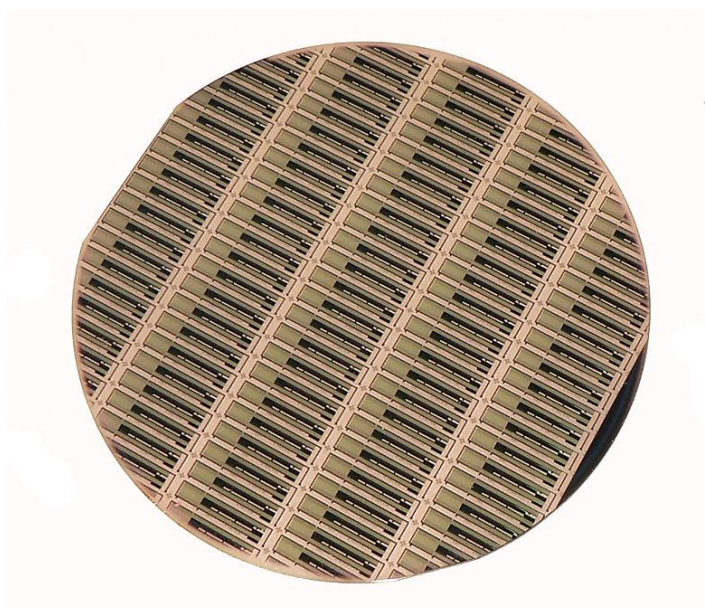
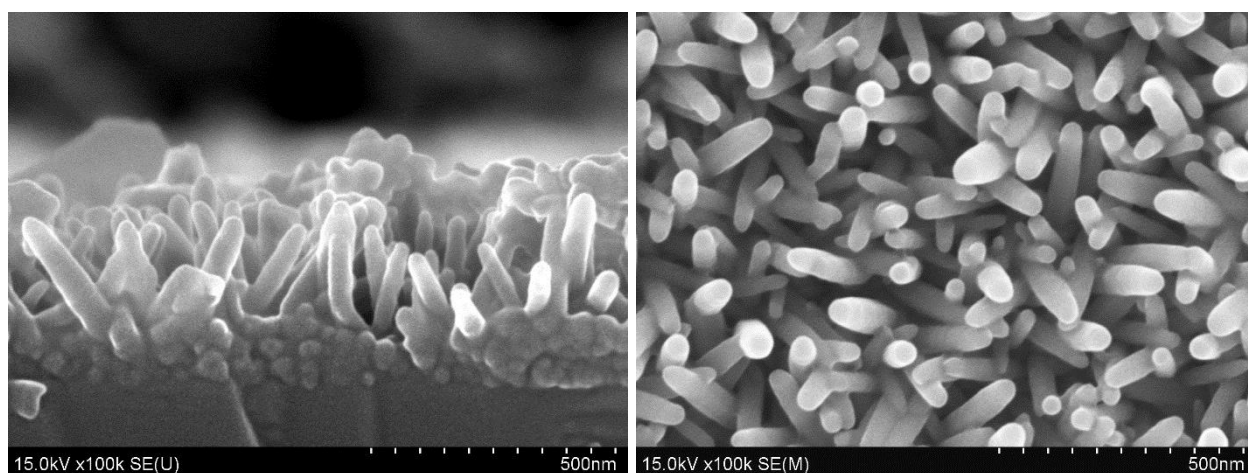


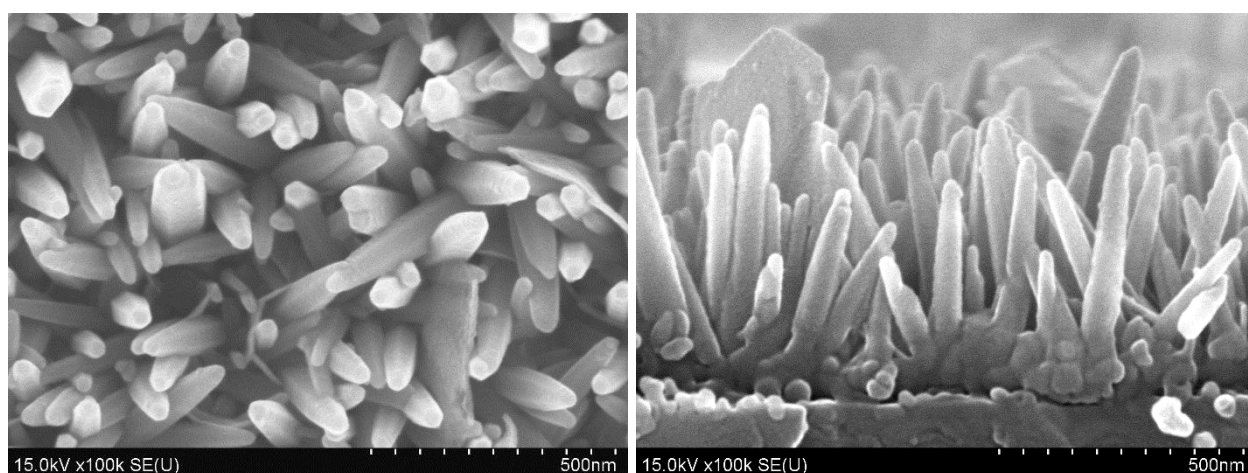
Рис. 4.4 Фотографія пластини $128^\circ\text{YX-LiNbO}_3$ діаметром 76 мм після проведення фотолітографії.

Для синтезу чутливого наноструктурованого шару стрижнів ZnO і ZnO:Al як на поверхні електродів так і в областях між ними був використаний технологічний підхід «знизу-вгору». Наноструктуровані шари, що складаються з масиву стрижнів ZnO, синтезували за температури 98°C протягом 30 хв [140]. Синтез наноструктур ZnO:Al проводився аналогічно, а процес легування забезпечувався додаванням $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ в золь-гель і розчин для гідротермального синтезу (п. 3.4). Для запобігання підвищенню втрат у резонаторній структурі концентрація алюмінію в наноструктурованому шарі становила 0,2 ат %.

Мікрофотографії одержаних наноструктурованих шарів приведені на рис. 4.5.



а



б

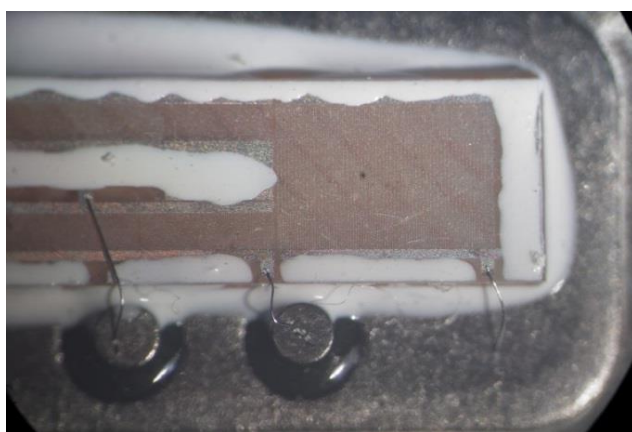
Рис. 4.5 Наноструктурований ZnO (а) та (б) ZnO:Al на поверхні резонатора.

Обидва типи отриманих наноструктурованих матеріалів складаються з масиву стрижнів, рівномірно розміщених по поверхні зразка, діаметром від 40 до 50 нм і довжиною 400 нм для ZnO і 500 нм для ZnO:Al. Різні товщина зародкового шару і довжина нанострижнів отримані за однакових умов синтезу (час і температура) для ZnO і ZnO:Al, що пояснюються наявністю легуючих компонентів в розчині і зумовлено зміною швидкості процесів.

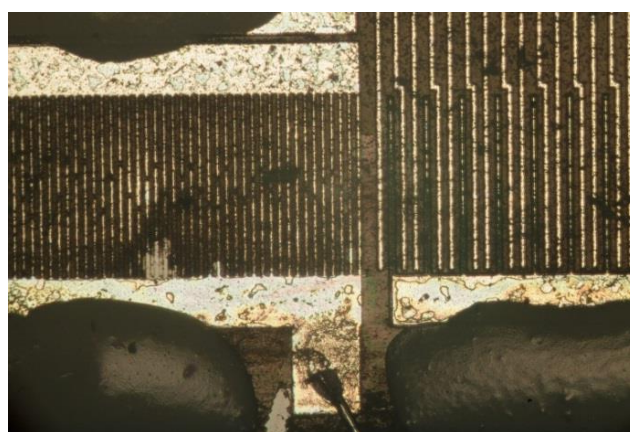
Після синтезу наноструктурованого чутливого шару пластину розділяли на окремі чіпи на установці різки пластин алмазними кругами та проводили корпусування у корпус SIP 6М (18,7 x 8,6 x 3,25 мм) (Рис. 4.6).



а



б



в

Рис. 4.6 Мікрофотографії корпусованого сенсора на ПАХ з наноструктурованим чутливим шаром ZnO: сенсор (а), розварювання контактів (б), збільшене зображення RMSC та ЗШП (в).

У якості поглинача акустичних хвиль, що наносився на кристал, крім активних областей ЗШП та RMSC, використовувався синтетичний полімер аморфної структури.

Можливе виготовлення сенсора на неп'єзоелектричній підкладці з п'єзоелектричним шаром. Проте, довжина акустичної хвилі, що поширюється у даному сенсорі складає близько 100 мкм, а товщина синтезованого п'єзоелектричного шару ZnO – 500 нм. У випадку використання п'єзоелектричної підкладки, акустична хвиля буде поширюватися по поверхні підкладки у значно товщому приповерхневому шарі, а чутливий шар ZnO буде лише впливати на зміну характеристик хвилі. У випадку використання п'єзоелектричної плівки на поверхні неп'єзоелектричної підкладки необхідно збільшувати резонансну частоту, що призведе до ускладнення реалізації ЗШП та призведе до значного підвищення втрат при поширенні хвилі, або збільшувати товщину п'єзоелектричної плівки, що значно збільшує час синтезу наноструктурованого матеріалу. Наноструктурований шар в запропонованому сенсорі ефективний як керуючий елемент, що змінює властивості середовища поширення ПАХ у широких межах.

Частотні характеристики резонаторів з наноструктурованим чутливим шаром і без нього були виміряні в даному дослідженні за допомогою векторного аналізатора електричних кіл ОБЗОР-403/1 (Рис. 4.7). При цьому одержано наступні параметри резонатора без наноструктурованого шару: резонансна частота – 38,01 МГц; ширина смуги пропускання – 460 кГц; вношувані загасання – 16,75 дБ. При нанесенні наноструктурованих шарів вказані параметри змінюються й приймають значення: 37,60 МГц, 420 кГц і 21 дБ для зразків з шаром ZnO і 37,40 МГц, 470 кГц і 32 дБ для зразків з шаром ZnO:Al відповідно. Таким чином, розроблені і виготовлені резонатори з чутливими до УФ випромінювання наноструктурованими шарами, мають вузьку смугу пропускання, відносно низький рівень загасань, що вносяться, і високий рівень загасання поза смугою пропускання.

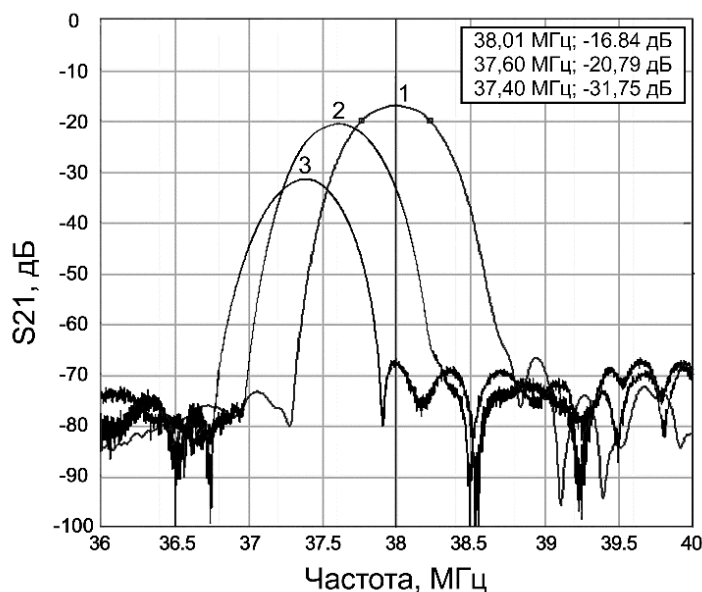


Рис. 4.7 Експериментально отримані АЧХ виготовленого резонатора на ПАХ (1) та сенсорів з чутливим елементом на основі ZnO (2) та ZnO:Al (3).

Початковий зсув частоти і збільшення загасання в резонаторах з наноструктурованими шарами більшою мірою обумовлені збільшенням масового навантаження на ЗШП і кристалічну підкладку ніобату літію. Коефіцієнт електромеханічного зв'язку K_s^2 визначається за формулою [156]:

$$K_s^2 = -\frac{2\Delta v}{v_0}, \quad (4.7)$$

де Δv – зміна фазової швидкості поширення ПАХ при наявності електропровідної плівки на поверхні п'єзоелектричної підкладки, у тому числі ЗШП [157], фазова швидкість поширення ПАХ на п'єзоелектричній підкладці v_0 дорівнює 3980 м/с та $K_s^2 = 0,054$ для підкладки $128^\circ\text{YX-LiNbO}_3$, що використовується для виготовлення резонатора.

З аналізу отриманих даних видно, що при нанесенні додаткового чутливого шару на структуру резонатора резонансна частота сенсора зменшується пропорційно до товщини шару, відповідно і швидкість поширення ПАХ, а разом з тим і K_s^2 знижуються.

4.2. Механізм відгуку сенсора УФ випромінювання на ПАХ

Нанесення чутливого до УФ випромінювання шару на структуру резонатора дозволяє за рахунок фотоелектричного ефекту при його опроміненні генерувати носії зарядів на поверхні. При цьому відбуваються зміни умов поширення ПАХ: змінюється коефіцієнт електромеханічного зв'язку та діелектрична проникність матеріалу.

Рівняння (4.8) та (4.9) описують зсув частоти та акустoeлектронне загасання внаслідок взаємодії носіїв заряду та ПАХ:

$$\frac{\Delta v'}{v_1} = -\frac{K_s^2}{2} \frac{\sigma_s^2}{\sigma_s^2 + (v_1 c_s)^2}, \quad (4.8)$$

$$\frac{\alpha}{k} = \frac{K_s^2}{2} \frac{v_1 c_s \sigma_s}{\sigma_s^2 + (v_1 c_s)^2}, \quad (4.9)$$

де $\Delta v' = v_2 - v_1$ зміна швидкості поширення ПАХ за рахунок провідності чутливого до УФ випромінювання шару, v_1 – фазова швидкість ПАХ для сенсора з чутливим шаром, v_2 – фазова швидкість ПАХ для сенсора після опромінення, $\sigma_s = \sigma h$, σ – поверхнева і об'ємна провідності чутливого шару, h – товщина чутливого шару, $c_s = \varepsilon_0 + \varepsilon_s$ – постійна матеріалу, ε_0 – діелектрична постійна, ε_s – діелектрична проникність чутливого шару, k – хвильове число.

Величина акустoeлектронної взаємодії пропорційна K_s^2 , так визначається підкладкою. Відомо, що ніобат літію перспективніше використовувати для приладів на основі цього явища, ніж кварц [3]. Пік загасання, а також і максимальне зменшення швидкості, спостерігається при деякій критичній величині провідності $\sigma_c = v_1 c_s$.

Таким чином, зсув частоти резонаторів на ПАХ з наноструктурованим ZnO або ZnO:Al відбувається за рахунок зменшення швидкості поширення ПАХ (1.4) через зміну провідності поверхневого шару при опроміненні УФ випромінюванням. При цьому товщина наноструктурованого шару є одним з

факторів, що визначають початковий зсув частоти сенсора у порівнянні з частотою вільного резонатора на ПАХ. Для визначення відгуку сенсора доцільним та зручним є вимірювання зсуву резонансної частоти.

4.3. Дослідження характеристик сенсорів УФ випромінювання на ПАХ

Для дослідження властивостей виготовлених зразків УФ сенсорів було зібрано вимірювальну систему (Рис. 4.8), що складається з наведених нижче частин.

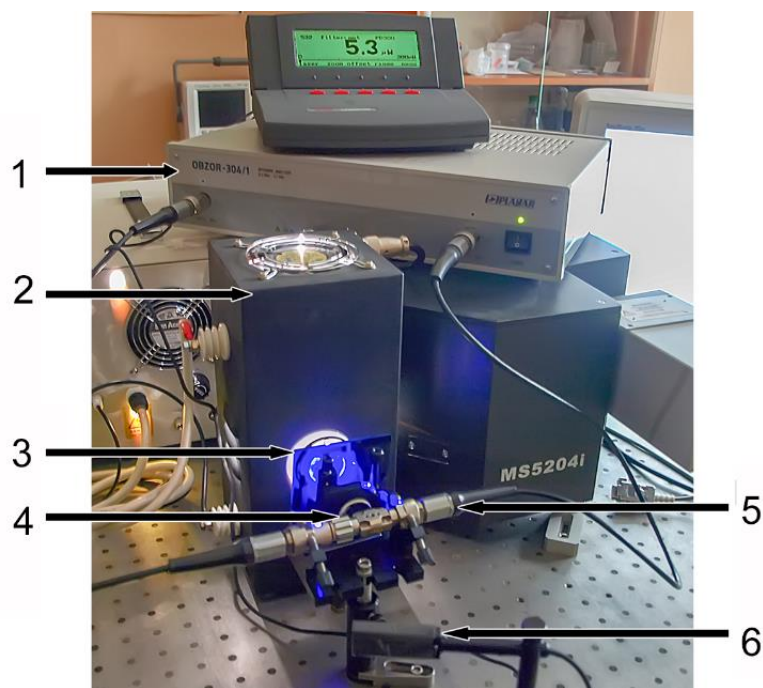


Рис. 4.8 Фотографія системи реєстрації УФ випромінювання на основі сенсорів на ПАХ:

- 1 – векторний аналізатор електричних кіл;
- 2 – джерело УФ випромінювання;
- 3 – широкопasmовий фільтр;
- 4 – інтерференційний фільтр;
- 5 – узгоджувальний ланцюг з контактуючим пристроєм для встановлення сенсора;
- 6 – фотодіодний сенсор.

Як джерело УФ випромінювання використовувалася ксенонова лампа L2479 фірми Hamamatsu з безперервним широким спектром випромінювання сумарною потужністю 300 Вт. Між лампою та сенсором встановлювалися широкопasmовий фільтр УФС 6 (325 – 375 нм), спектральна характеристика пропускання якого представлена на рис. 4.9, та інтерференційний фільтр для отримання випромінювання з довжиною хвилі 365 ± 3 нм і зменшення потужності випромінювання. Фотодіодний сенсор (PD300 RCHS, OPHIR) використовувався для калібрування потужності випромінювання. Виготовлений сенсор розміщувався в узгоджувальному ланцюзі з метою підвищення точності вимірювань. Векторний аналізатор електричних кіл (ОБЗОР-304/1) та програмне забезпечення, що дозволяє виконувати збір та обробку інформації, що надходить від векторного аналізатора кіл у режимі реального часу, використовувалися для отримання АЧХ сенсора протягом вимірювань.

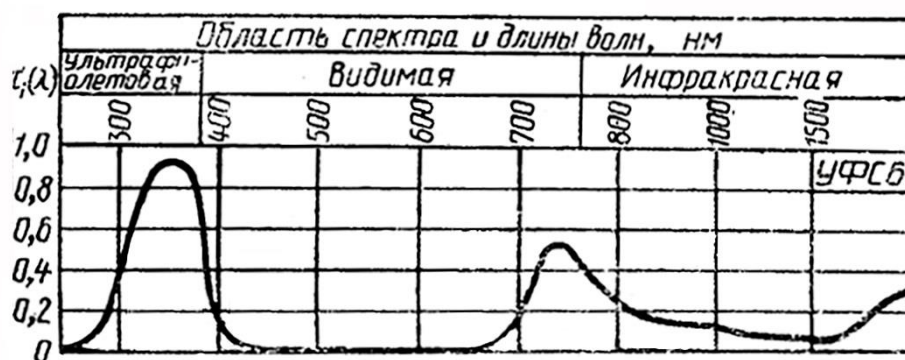


Рис. 4.9 Спектральна характеристика пропускання фільтра УФС6.

Сенсори поміщалися у вимірювальну установку, при опроміненні сенсора з наноструктурованим ZnO випромінюванням з широким спектром від джерела УФ випромінювання, відбувався швидкий зсув частоти, що досягає значення 144 кГц, оскільки потужність випромінювання складає 300 Вт (Рис. 4.10).

В експерименті після відповідної фільтрації за допомогою фільтра УФС 6 і спеціального інтерференційного фільтра (365 ± 3 нм), було проведено виділення спектральної частоти випромінювання, інтенсивність випромінювання дорівнювала 46 мкВт/см^2 . Отримані початкові частотні

характеристики та частотні характеристики сенсора після опромінення протягом 120 с представлені на рис. 4.11.

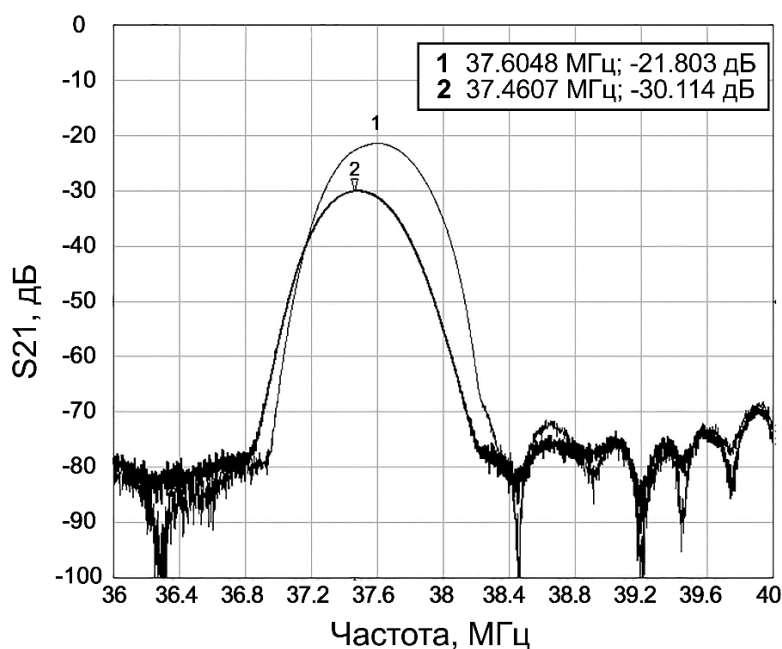
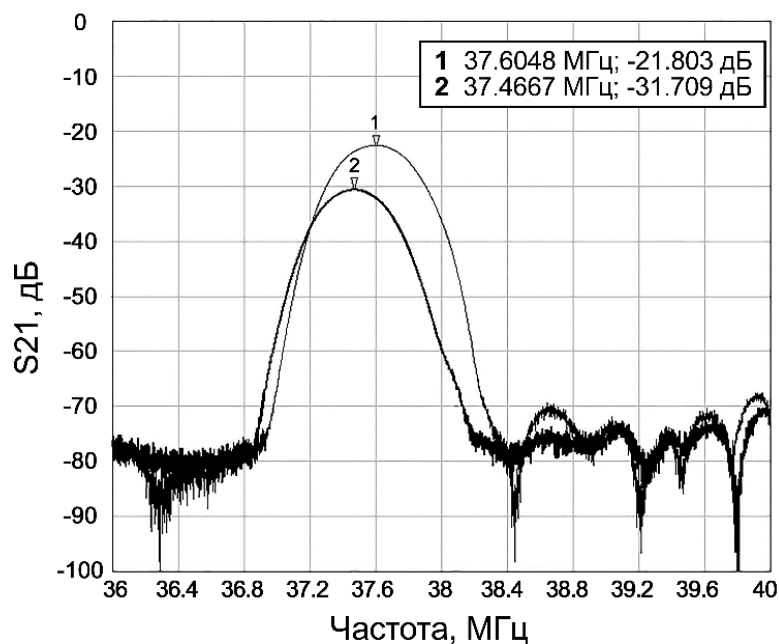


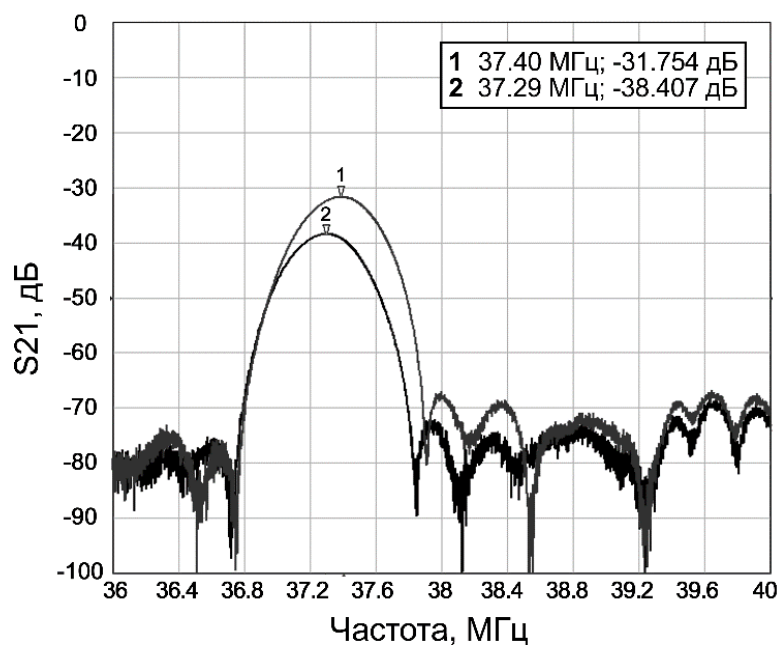
Рис. 4.10 Характеристика загасання УФ сенсора на ПАХ з наноструктурованим ZnO до (1) і після (2) опромінення випромінюванням широкого спектру.

За результатами вимірювань резонансна частота сенсора з чутливим елементом на основі ZnO становила 37,47 МГц, а для сенсора з чутливим елементом на основі ZnO:Al – 37,29 МГц. Зсув частоти для виготовлених сенсорів з наноструктурованими ZnO і ZnO:Al після їх опромінення УФ випромінюванням з довжиною хвилі 365 ± 3 нм склав $138 \pm 1,9$ кГц і $110 \pm 2,1$ кГц відповідно, а зміна загасань, що вносяться, – 9,9 дБ, 6,65 дБ. Потрібно зазначити, що рівень загасання поза смугою пропускання нижчий 70 дБ, що дозволяє визначати центральну частоту з високою точністю.

Обидва типи чутливих елементів забезпечили відмінну селективність до УФ випромінювання та подібні чутливості, жодних змін резонансної частоти не було виявлено при наявності природного денного освітлення та лампи розжарювання, чи під дією лазерного випромінювання з довжиною хвилі 532 нм.



а



б

Рис. 4.11 Характеристики загасання УФ сенсорів на ПАХ з наноструктурованим ZnO (а) і ZnO:Al (б) до (1) і після (2) опромінення УФ випромінюванням.

Розроблені сенсори демонструють кращу чутливість за меншої потужності випромінювання у порівнянні з іншими дослідженнями, зокрема [58]. Отримані у даній роботі результати свідчать про високу чутливість виготовлених УФ сенсорів на ПАХ у діапазоні довжин хвиль

365±3 нм. Чутливість до випромінювання з указаною довжиною хвилі відповідає ширині забороненої зони оксиду цинку – приблизно 3,37 еВ.

Встановлено, що величина квадрата ефективного коефіцієнта електромеханічного зв'язку для ніобату літію зі сформованим наноструктурованим шаром ZnO зменшується з 0,054 до 0,023 при опроміненні УФ випромінюванням у випадку зсуву частоти на 140 кГц.

Досліджено динаміку зміни частоти резонатора при його опроміненні і при циклічному процесі «опромінення-відновлення» з метою перевірки повторюваності відгуку сенсора (Рис. 4.12,а). Експериментально встановлено, що збільшення часу опромінення понад оптимальний слабо впливає на зсув центральної частоти резонатора. Найбільший зсув центральної частоти спостерігається протягом перших 10 с опромінення, а після 40 с зсув частоти стає незначним.

Важливими характеристиками сенсорів є відновлюваність та повторюваність вимірювань. Повне відновлення сенсорів, що полягає у поверненні частотних характеристик резонатора в початковий стан за рахунок природної рекомбінації носіїв заряду, відбувається протягом 50 хв. Повторюваність відгуків сенсорів перевірялася через 1, 2 та 3 місяці, було підтверджено стабільність і надійність чутливого шару.

Для партії з 15 зразків сенсорів на ПАХ з чутливим шаром на основі наноструктурованого ZnO досліджено динаміку зміни частоти при опроміненні УФ випромінюванням. За допомогою математичних методів визначено середнє значення частоти у деякі моменти вимірювань та 95% довірчий інтервал (Рис. 4.12, б). Частота у початковий момент вимірювань становить $37,5738 \pm 0,0112$ МГц, а після опромінення УФ випромінюванням – $37,4316 \pm 0,0114$ МГц.

Висока тривалість рекомбінації може бути пов'язана в основному з діелектричними властивостями чутливого шару і підкладки, особливостями конструкції сенсора, а також з тим, що відбувається накопичення зарядів, що генеруються в об'ємі матеріалу під час опромінення.

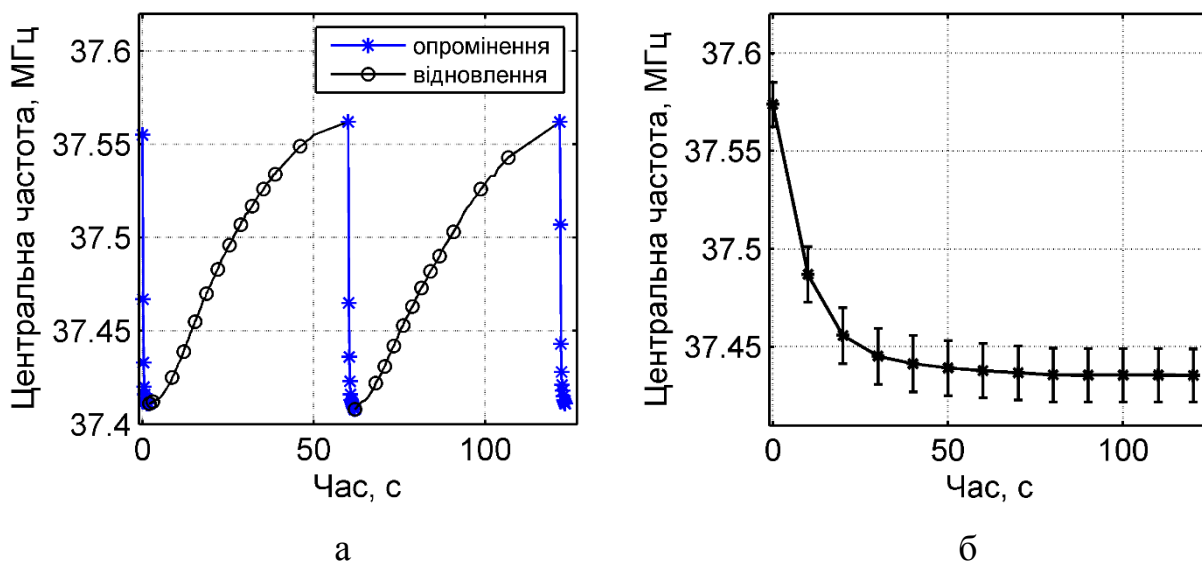


Рис. 4.12 Динаміка зміни частоти УФ сенсора на ПАХ:

а – декілька циклів «опромінення – відновлення»;

б – при однократному опроміненні (партія 15 зразків).

4.4. Удосконалення експлуатаційних характеристик сенсорів УФ випромінювання за допомогою плазми газового розряду

Для вирішення практичної задачі, яка полягає у тривалості відновлення характеристик сенсора можуть використовуватися впровадження у конструкцію провідних елементів, що ефективно знімають заряд, або додаткове покриття чутливого елемента шляхом хімічної полімеризації, в якому відбувається ефективна рекомбінація надлишкових фотогенерованих електронів, що призводить до зменшення часу відновлення після опромінення [147]. Такий метод ускладнює технологію виготовлення, призводить до зниження центральної частоти за рахунок масового навантаження, збільшує рівень загасань, що вносяться, та призводить до зменшення ефективного зсуву частоти.

З метою підвищення швидкості рекомбінації можуть також використовуватися джерела бета- та гама-випромінювання, що в свою чергу призводить до додаткових затрат та ускладнення експлуатації сенсора.

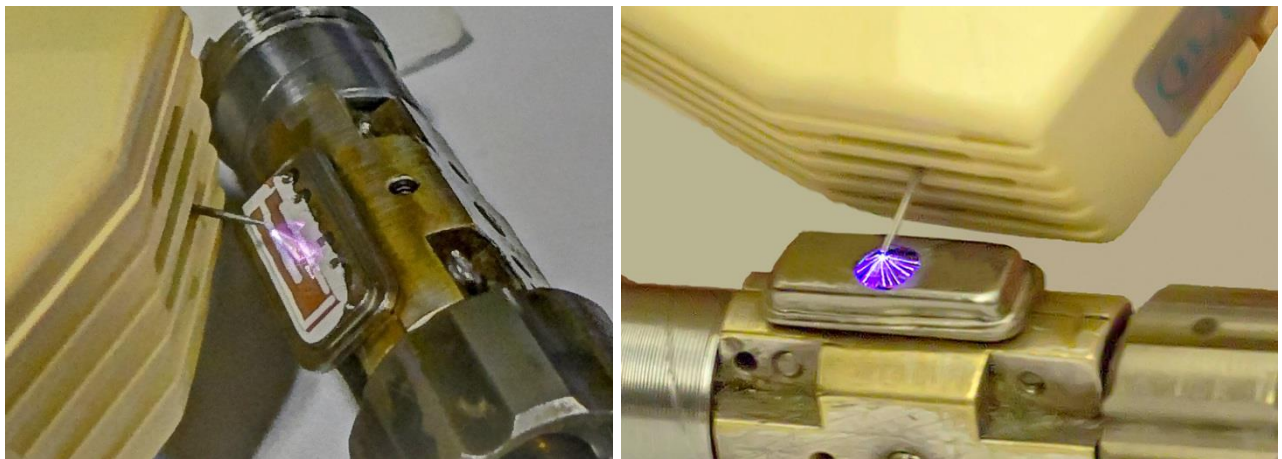
Крім цього, можливе використання термічної обробки. Проте недоліком такого процесу є висока інерційність, що потребує деякого часу на розігрів та охолодження перетворювача після кожного вимірювання. Використання такого процесу значно ускладнює кінцеву конструкцію сенсора та може призвести до пришвидшення деградації його характеристик внаслідок термодифузії.

У даному дослідженні використовується найбільш оптимальний за критерієм складності конструкції, витрат на виготовлення та швидкості обробки метод зняття заряду, який полягає у впливі плазми газового розряду при малих струмах. Під час такої обробки поверхня зразка майже не нагрівається, що виключає можливість деформації структури поверхневого шару.

Газовий розряд широко використовується для іонізації повітря без створення небажаних електростатичних зарядів. Плазма газового розряду утворюється при прикладанні високої напруги до голчастого електрода – коронарний розряд. Розміщуючи такий електрод поблизу зарядженої поверхні сенсора, виникає потік плазми високої щільності, що призводить до прискорення рекомбінації зарядів, що генеруються у шарі чутливого елемента протягом опромінення.

Для дослідження впливу плазми газового розряду на робочі характеристики сенсора виконувалася безпосередня обробка поверхні сенсора та обробка сенсора через отвір у верхній кришці діаметром 4,5 мм, який забезпечує потік зарядів до поверхні сенсора (Рис. 4.13). Час процесу складав 45 с.

Початкові характеристики сенсора після впливу плазми газового розряду були відновлені, хоча спостерігалось незначне невідновлення рівня втрат поза смугою пропускання навіть після обробки плазмою газового розряду (Рис. 4.14), але це не знижує точності вимірювань. Встановлено, що через 30 хв після обробки і цей параметр резонатора повертався до початкового значення.



а

б

Рис. 4.13 Фотографія процесу обробки плазмою газового розряду: а – корпусованого сенсора без кришки, б – сенсора через верхню кришку.

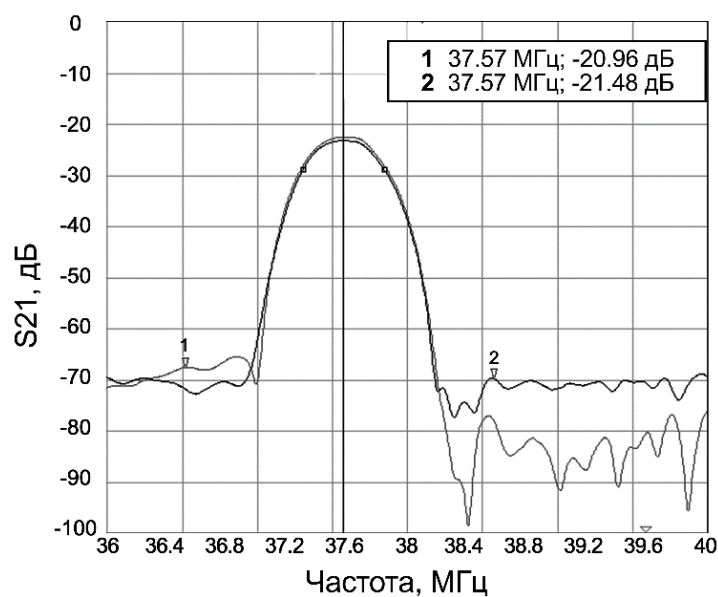


Рис. 4.14 Характеристики загасання УФ сенсорів на ПАХ з наноструктурованим ZnO – початкова (1), після вимірювання та обробки плазмою газового розряду (2).

Аналіз динаміки декількох циклів «опромінення – обробка плазмою газового розряду», що показана на рис. 4.15, а, показав, що для одного сенсора середнє значення центральної частоти та 95% довірчий інтервал до опромінення УФ випромінюванням становить $37,5607 \pm 0,0011$ МГц, після опромінення – $37,4316 \pm 0,0008$ МГц, а після обробки плазмою газового розряду

– $37,5607 \pm 0,007$ МГц. Середнє значення центральної частоти та 95% довірчий інтервал для 15 зразків до опромінення УФ випромінюванням становить $37,5738 \pm 0,012$ МГц, після опромінення – $37,4316 \pm 0,0114$ МГц, а після обробки плазмою газового розряду – $37,5735 \pm 0,0111$ МГц (Рис. 4.15, б).

У процесі обробки плазмою газового розряду спостерігалось утворення озону O_3 .

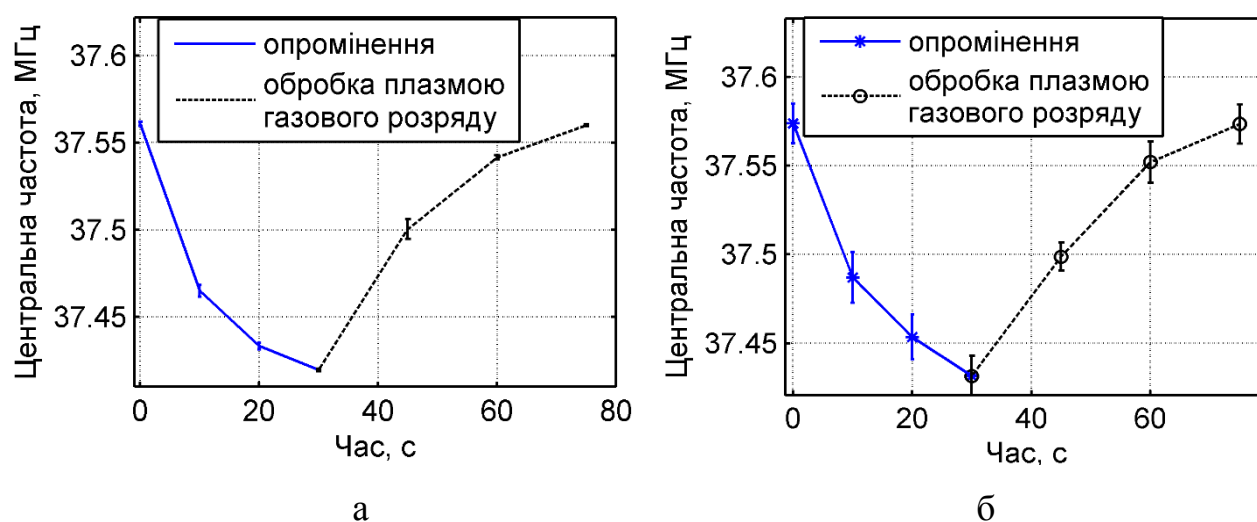


Рис. 4.15 Динаміка зміни частоти УФ сенсора на ПАХ у циклі «опромінення – обробка плазмою газового розряду»:

а – для одного перетворювача при повторенні п'яти циклів;

б – для 15 перетворювачів у партії.

Таким чином, продемонстровано ефективність методу, що полягає у використанні плазми газового розряду для відновлення характеристик сенсора УФ випромінювання на ПАХ.

4.5. Висновки до розділу

1. Конструкція резонатора на ПАХ з аподизованими ЗШП та RMSC забезпечує вузьку смугу пропускання, низький рівень внесених загасань та високе позасмугове загасання, високу добротність та стабільні характеристики при нанесенні додаткових шарів, і, незважаючи на збільшення втрат при нанесенні чутливих матеріалів, дозволяє вимірювати зсув центральної частоти з високою точністю.

2. Досліджено характеристики сенсорів на основі резонатора на ПАХ у системі реєстрації УФ випромінювання. Експериментально доведено чутливість та селективність наноструктурованого ZnO та ZnO:Al, синтезованого за удосконаленою технологією гідротермального синтезу, до випромінювання з довжиною хвилі 365 ± 3 нм. Вперше досягнуто зсув частоти $138 \pm 1,9$ кГц при інтенсивності випромінювання 46 мкВт/см^2 для сенсорів на ПАХ з чутливим елементом на основі наноструктурованого ZnO.

3. Встановлено час повного відновлення центральної частоти сенсора на ПАХ з чутливим елементом на основі наноструктурованого ZnO, що складає близько 45 хв та пояснюється діелектричними властивостями чутливого шару і підкладки, особливостями конструкції сенсора, а також накопиченням зарядів, що генеруються в об'ємі матеріалу під час опромінення.

4. Запропоновано метод зменшення часу відновлення сенсора на основі наноструктурованого ZnO та ZnO:Al після опромінення УФ випромінюванням шляхом обробки плазмою газового розряду поверхні сенсора та встановлено, що повне відновлення центральної частоти відбувається після обробки плазмою газового розряду протягом 45 с.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена актуальна наукова задача по розробленню фізико-технологічних засад створення та дослідженню чутливості сенсорів на акустичних хвилях на основі наноструктурованого оксиду цинку. Основні результати та висновки роботи полягають в наступному.

1. Проведено моделювання п'єзоелектричних властивостей наноструктурованого п'єзоелектричного шару ZnO, що дозволяє визначати вплив морфометричних характеристик наноструктурованого ZnO на ефективний коефіцієнт електромеханічного зв'язку. На основі результатів моделювання показано, що одночасне збільшення довжини, відстані між стрижнями та зменшення діаметра нанострижнів ZnO, що складають масив, покращує ефективність перетворення енергії та водночас дозволяє зменшити товщину активного шару у порівнянні з полікристалічним.

2. Проведено аналіз чутливості сенсорів на ОАХ та ПАХ з наноструктурованим шаром різноманітної морфології, чутливим до масового та електричного навантаження. У результаті моделювання підтверджено значне покращення масової чутливості сенсорів як результат використання наноструктурованого шару за рахунок збільшення площі поверхні чутливого елемента.

3. Встановлено закономірності між параметрами синтезу та морфометричними властивостями наноструктурованого ZnO у формі нанострижнів на провідних, монокристалічних та аморфних підкладках. На основі отриманих закономірностей удосконалено технологію синтезу наноструктурованого ZnO, досягнуто стабільність та повторюваність результатів формування матеріалу зокрема на монокристалічних п'єзоелектричних підкладках $128^\circ\text{YX} - \text{LiNbO}_3$.

4. Продемонстровано можливість застосування удосконаленої технології низькотемпературного синтезу наноструктурованого ZnO у

поєднанні з класичними мікроелектронними технологіями для виготовлення пристроїв електроніки, зокрема мікророзмірних областей наноструктурованого ZnO, багат шарових структур перетворення та накопичення енергії та чутливих областей сенсорів на акустичних хвилях, у тому числі чутливих елементів газоаналізаторів, модифікованих іншими матеріалами. Показано, що наноструктурований ZnO, синтезований за допомогою удосконаленої технології, може виступати у якості єдиного п'єзоелектричного функціонального матеріалу у конструкціях сенсорів (чутливого елемента сенсора та п'єзоелектричного активного шару), що дозволить уникнути використання дорогих технологій формування п'єзоелектричних матеріалів.

5. Розроблено та досліджено високочутливі макетні зразки сенсорів УФ випромінювання на основі резонатора на ПАХ на підкладці ніобату літію $128^\circ\text{YX} - \text{LiNbO}_3$ з аподизованими ЗШП та RMSC і чутливим шаром на основі наноструктурованого ZnO та ZnO:Al, синтезованого за допомогою удосконаленої технології низькотемпературного синтезу. За допомогою методу вимірювання за зсувом частоти резонатора досягнуто більший у порівнянні з існуючими аналогами зсув частоти, що становить $138 \pm 1,9$ кГц, при меншій інтенсивності випромінювання (46 мкВт/см^2) з довжиною хвилі 365 ± 3 нм.

6. Запропоновано метод зменшення до 45 с часу відновлення сенсора на основі наноструктурованого ZnO та ZnO:Al після опромінення УФ випромінюванням шляхом обробки плазмою газового розряду поверхні сенсора.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Малов В. В. Пьезорезонансные датчики / В. В. Малов. – Москва : Энергоатомиздат, 1989. – 272 с.
2. Campbell C. Surface Acoustic Wave Devices for Mobile and Wireless Communications / C. Campbell. – Academic Press, 1998. – 485 p.
3. Ballantine D. S. Acoustic Wave Sensors: Theory, Design, & Physico-Chemical Applications / D. S. Ballantine, R. M. White, S. J. Martin. – Academic Press, 1996. – 451 p.
4. Морган Д. Устройства обработки сигналов на поверхностных акустических волнах / Д. Морган. – Москва : Радио и связь, 1990 – 416 с.
5. Auld B. A. Acoustic fields and waves in solids / B. A. Auld. – Wiley, 1973. – 432 p.
6. Powell D. Layered surface acoustic wave chemical and bio-sensors / D. Powell, K. Kalantar-Zadeh, W. Wlodarski, S. Ippolito. – American Scientific, 2006. – 18 p.
7. Ricco A. J. Thin metal film characterization and chemical sensors: monitoring electronic conductivity, mass loading and mechanical properties with surface acoustic wave devices / A. J. Ricco, S. J. Martin // Thin Solid Films. – 1991. – Vol. 206, No. 1–2. – P. 94–101.
8. Ballantine Jr. D. S. Chapter 5 - Chemical and Biological Sensors. Acoustic Wave Sensors / D. S. Ballantine Jr., S. J. Martin, A. J. Ricco. – Burlington : Academic Press, 1997. – P. 222–330.
9. Buck R. P. Piezoelectric chemical sensors / R. P. Buck, E. Lindner, W. Kutner, G. Inzelt // Pure and Applied Chemistry. – 2004. – Vol. 76, No. 6. – P. 1139–1160.
10. Janshoff A. Piezoelectric Mass-Sensing Devices as Biosensors-An Alternative to Optical Biosensors? / A. Janshoff, H. J. Galla, null Steinem // Angewandte

- Chemie (International Ed. in English). – 2000. – Vol. 39, No. 22. – P. 4004–4032.
11. Lakin K. M. Thin film resonator technology / K. M. Lakin // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. – 2005. – Vol. 52, No. 5. – P. 707–716.
 12. Shafiqul Islam A. K. M. Transient parameters of a coated quartz crystal microbalance sensor for the detection of volatile organic compounds (VOCs) / A. K. M. Shafiqul Islam, Z. Ismail, M. N. Ahmad // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2005. – Vol. 109, No. 2. – P. 238–243.
 13. Zhang J. H. Quartz crystal microbalance coated with sol–gel-derived indium–tin oxide thin films as gas sensor for NO detection / J. H. J Zhang // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – Vol. 236, No. 1-3. – P. 23–30.
 14. Brousseau L. C. Molecular Design of Intercalation-Based Sensors. 1. Ammonia Sensing with Quartz Crystal Microbalances Modified by Copper Biphenylbis(phosphonate) Thin Films / L. C. Brousseau, T. E. Mallouk // Analytical Chemistry. – 1997. – Vol. 69, No. 4. – P. 679–687.
 15. Kim S.-R. Preparation of polythiophene LB films and their gas sensitivities by the quartz crystal microbalance / S.-R. Kim, S.-A. Choi, J.-D. Kim // Synthetic Metals. – 1995. – Vol. 71, No. 1–3. – P. 2027–2028.
 16. Matsuura K. Guest selective adsorption from the gas phase onto a functional self-assembled monolayer immobilized on a super-sensitive quartz-crystal microbalance / K. Matsuura, Y. Ebara, Y. Okahata // Thin Solid Films. – 1996. – Vol. 273, No. 1–2. – P. 61–65.
 17. Ding B. Electrospun nanofibrous membranes coated quartz crystal microbalance as gas sensor for NH₃ detection / B. Ding, J. Kim, Y. Miyazaki, S. Shiratori // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2004. – Vol. 101, No. 3. – P. 373–380.

18. Zhang Y. Quartz crystal microbalance coated with carbon nanotube films used as humidity sensor / Y. Zhang, K. Yu, R. Xu // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2005. – Vol. 120, No. 1. – P. 142–146.
19. Pisco M. A Novel Optochemical Sensor Based on SnO₂ Sensitive Thin Film for ppm Ammonia Detection in Liquid Environment / M. Pisco, M. Consales, S. Campopiano // *Journal of Lightwave Technology*. – 2006. – Vol. 24, No. 12. – P. 5000–5007.
20. Penza M. Acoustic and Optical VOCs Sensors Incorporating Carbon Nanotubes / M. Penza, G. Cassano, P. Aversa // *IEEE Sensors Journal*. – 2006. – Vol. 6, No. 4. – P. 867–875.
21. Zazerin A. Bragg reflector impedance lumped element simulation for solidly mounted resonator / A. Zazerin, A. Orlov, O. Bogdan // *X International Scientific Conference «Electronics and Applied Physics», Taras Shevchenko National University of Kyiv*. – Kyiv, Ukraine : 2014. – P. 184–185.
22. O'Toole R. P. Thin aluminum nitride film resonators: miniaturized high sensitivity mass sensors / R. P. O'Toole, S. G. Burns, G. J. Bastiaans, M. D. Porter // *Analytical Chemistry*. – 1992. – Vol. 64, No. 11. – P. 1289–1294.
23. Benetti M. Thin film bulk acoustic wave resonator (TFBAR) gas sensor / M. Benetti, D. Cannata, A. DAmico // *2004 IEEE Ultrasonics Symposium*. – 2004. – P. 1581–1584.
24. Lee H.-M. A Highly-Sensitive Differential-Mode Microchemical Sensor Using TFBARs with On-Chip Microheater for Volatile Organic Compound (VOC) Detection / H.-M. Lee, H.-T. Kim, H.-K. Choi // *19th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, 2006. MEMS 2006 Istanbul*. – 2006. – P. 490–493.
25. Benetti M. Microbalance chemical sensor based on thin-film bulk acoustic wave resonators / M. Benetti, D. Cannatà, F. Di Pietrantonio // *Applied Physics Letters*. – 2005. – Vol. 87, No. 17. – P. 173504.

26. White R. M. Direct piezoelectric coupling to surface elastic waves / R. M. White, F. W. Voltmer // *Applied Physics Letters*. – 1965. – Vol. 7, No. 12. – P. 314–316.
27. Wohltjen H. Surface acoustic wave probes for chemical analysis. II. Gas chromatography detector / H. Wohltjen, R. Dessy // *Analytical Chemistry*. – 1979. – Vol. 51, No. 9. – P. 1465–1470.
28. Grate J. W. Acoustic Wave Microsensors / J. W. Grate, S. J. Martin, R. M. White // *Analytical Chemistry*. – 1993. – Vol. 65, No. 21. – P. 940A–948A.
29. D'Amico A. Surface acoustic wave hydrogen sensor / A. D'Amico, A. Palma, E. Verona // *Sensors and Actuators*. – 1982. – Vol. 3. – P. 31–39.
30. Nieuwenhuizen M. S. A SAW gas sensor for carbon dioxide and water. Preliminary experiments / M. S. Nieuwenhuizen, A. J. Nederlof // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1990. – Vol. 2, No. 2. – P. 97–101.
31. Galipeau J. D. Theory, design and operation of a surface acoustic wave hydrogen sulfide microsensor / J. D. Galipeau, R. S. Falconer, J. F. Vetelino // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1995. – Vol. 24, No. 1–3. – P. 49–53.
32. Penza M. SAW NO_x gas sensor using WO₃ thin-film sensitive coating / M. Penza, L. Vasanelli // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1997. – Vol. 41, No. 1–3. – P. 31–36.
33. Rebière D. Synthesis and evaluation of fluoropolyol isomers as SAW microsensor coatings: role of humidity and temperature / D. Rebière, C. Déjous, J. Pistré // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1998. – Vol. 49, No. 1–2. – P. 139–145.
34. Wenzel S. W. Analytic comparison of the sensitivities of bulk-wave, surface-wave, and flexural plate-wave ultrasonic gravimetric sensors / S. W. Wenzel, R. M. White // *Applied Physics Letters*. – 1989. – Vol. 54, No. 20. – P. 1976–1978.
35. Vellekoop M. J. Acoustic wave sensors and their technology / M. J. Vellekoop // *Ultrasonics*. – 1998. – Vol. 36, No. 1-5. – P. 7–14.

36. White R. M. Plate-Mode Ultrasonic Oscillator Sensors / R. M. White, P. J. Wicher, S. W. Wenzel, E. T. Zellers // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. – 1987. – Vol. 34, No. 2. – P. 162–171.
37. Wenzel S. W. Flexural plate-wave gravimetric chemical sensor / S. W. Wenzel, R. M. White // Sensors and Actuators A: Physical. – 1990. – Vol. 22, No. 1-3. – P. 700–703.
38. Kovacs G. A love wave sensor for (bio)chemical sensing in liquids / G. Kovacs, M. J. Vellekoop, R. Haueis // Sensors and Actuators A: Physical. – 1994. – Vol. 43, No. 1–3. – P. 38–43.
39. Du J. A study of Love-wave acoustic sensors / J. Du, G. L. Harding, J. A. Ogilvy // Sensors and Actuators A: Physical. – 1996. – Vol. 56, No. 3. – P. 211–219.
40. Jakoby B. A novel molecularly imprinted thin film applied to a Love wave gas sensor / B. Jakoby, G. M. Ismail, M. P. Byfield, M. J. Vellekoop // Sensors and Actuators A: Physical. – 1999. – Vol. 76, No. 1–3. – P. 93–97.
41. Penza M. Layered SAW gas sensor with single-walled carbon nanotube-based nanocomposite coating / M. Penza, P. Aversa, G. Cassano // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2007. – Vol. 127, No. 1. – P. 168–178.
42. Du J. A multilayer structure for Love-mode acoustic sensors / J. Du, G. L. Harding // Sensors and Actuators A: Physical. – 1998. – Vol. 65, No. 2–3. – P. 152–159.
43. Sadek A. Z. A ZnO nanorod based layered ZnO/64° YX LiNbO₃ SAW hydrogen gas sensor / A. Z. Sadek, W. Wlodarski, Y. X. Li // Thin solid films. – 2007. – Vol. 515, No. 24. – P. 8705–8708.
44. Ippolito S. J. Layered SAW hydrogen sensor with modified tungsten trioxide selective layer / S. J. Ippolito, S. Kandasamy, K. Kalantar-Zadeh, W. Wlodarski // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2005. – Vol. 108, No. 1–2. – P. 553–557.

45. Caron J. J. A surface acoustic wave mercury vapor sensor / J. J. Caron, R. B. Haskell, D. G. Libby // Frequency Control Symposium, 1997., Proceedings of the 1997 IEEE International. – 1997. – P. 133–139.
46. Ricco A. J. Surface Acoustic Wave Chemical Sensor Arrays: New Chemically Sensitive Interfaces Combined with Novel Cluster Analysis To Detect Volatile Organic Compounds and Mixtures / A. J. Ricco, R. M. Crooks, G. C. Osbourn // Accounts of Chemical Research. – 1998. – Vol. 31. – P. 289–296.
47. Ricco A. J. Surface acoustic wave gas sensor based on film conductivity changes / A. J. Ricco, S. J. Martin, T. E. Zipperian // Sensors and Actuators. – 1985. – Vol. 8, No. 4. – P. 319–333.
48. Zadeh K. K. A novel Love-mode device based on a ZnO/ST-cut quartz crystal structure for sensing applications / K. K. Zadeh, A. Trinchì, W. Wlodarski, A. Holland // Sensors and Actuators A: Physical. – 2002. – Vol. 100, No. 2–3. – P. 135–143.
49. Nieuwenhuizen M. S. A silicon-based SAW chemical sensor for NO₂ by applying a silicon nitride passivation layer / M. S. Nieuwenhuizen, A. J. Nederlof // Sensors and Actuators B: Chemical. – 1992. – Vol. 9, No. 3. – P. 171–176.
50. Caron J. J. A surface acoustic wave nitric oxide sensor / J. J. Caron, T. D. Kenny, L. J. LeGore // Frequency Control Symposium, 1997., Proceedings of the 1997 IEEE International. – 1997. – P. 156–162.
51. Ippolito S. J. Investigation of multilayered surface acoustic wave devices for gas sensing applications employing piezoelectric intermediate and nanocrystalline metal oxide sensitive layers / S. J. Ippolito. – A thesis submitted in fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy. – 2006. – 228 p.
52. Ippolito S. J. Highly sensitive layered ZnO/LiNbO₃ SAW device with InOx selective layer for NO₂ and H₂ gas sensing / S. J. Ippolito, S. Kandasamy, K. Kalantar-Zadeh // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2005. – Vol. 111–112. – P. 207–212.

53. Li B. Surface Acoustic Wave Based Magnetic Sensors / B. Li, H. Al, J. Kosel // Modeling and Measurement Methods for Acoustic Waves and for Acoustic Microdevices / M. G. Beghi. – InTech, 2013. – P. 356–380.
54. Huang Y.-S. A passive wireless hydrogen surface acoustic wave sensor based on Pt-coated ZnO nanorods / Y.-S. Huang, Y.-Y. Chen, T.-T. Wu // Nanotechnology. – 2010. – Vol. 21, No. 9. – P. 095503.
55. Munoz Merino E. AlGaIn-based photodetectors for solar UV applications / E. Munoz Merino, E. Monroy, F. Calle // 1999. – P. 200–210.
56. Muñoz E. III nitrides and UV detection / E. Muñoz, E. Monroy, J. L. Pau // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2001. – Vol. 13, No. 32. – P. 7115.
57. Sang L. A Comprehensive Review of Semiconductor Ultraviolet Photodetectors: From Thin Film to One-Dimensional Nanostructures / L. Sang, M. Liao, M. Sumiya // Sensors. – 2013. – Vol. 13, No. 8. – P. 10482–10518.
58. Mamat M. H. Fabrication of an ultraviolet photoconductive sensor using novel nanostructured, nanohole-enhanced, aligned aluminium-doped zinc oxide nanorod arrays at low immersion times / M. H. Mamat, M. F. Malek, N. N. Hafizah // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2014. – Vol. 195. – P. 609–622.
59. Jo M. Sensitivity improvement of the surface acoustic wave ultraviolet sensor based on zinc oxide nanoparticle layer with an ultrathin gold layer / M. Jo, K. J. Lee, S. S. Yang // Sensors and Actuators A: Physical. – 2014. – Vol. 210. – P. 59–66.
60. Tsai W.-C. Room temperature fabrication of ZnO/ST-cut quartz SAW UV photodetector with small temperature coefficient / W.-C. Tsai, H. Kao, K.-H. Liao // Optics Express. – 2015. – Vol. 23, No. 3. – P. 2187.
61. Phan D.-T. Characteristics of SAW UV sensors based on a ZnO/Si structure using third harmonic mode / D.-T. Phan, G.-S. Chung // Current Applied Physics. – 2012. – Vol. 12, No. 1. – P. 210–213.

62. Guo Y. J. Ultraviolet sensing based on nanostructured ZnO/Si surface acoustic wave devices / Y. J. Guo, C. Zhao, X. S. Zhou // *Smart Materials and Structures*. – 2015. – Vol. 24, No. 12. – P. 125015.
63. Phan D.-T. SAW UV sensors using ZnO nanorods grown on AlN/Si structures / D.-T. Phan, G.-S. Chung // *2011 IEEE Sensors*. – 2011. – P. 335–337.
64. Peng W. Surface acoustic wave ultraviolet detector based on zinc oxide nanowire sensing layer / W. Peng, Y. He, C. Wen, K. Ma // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2012. – Vol. 184. – P. 34–40.
65. Pang H.-F. Love mode surface acoustic wave ultraviolet sensor using ZnO films deposited on 36° Y-cut LiTaO₃ / H.-F. Pang, Y.-Q. Fu, Z.-J. Li // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2013. – Vol. 193. – P. 87–94.
66. Wang Z. L. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays / Z. L. Wang, J. Song // *Science*. – 2006. – Vol. 312, No. 5771. – P. 242–246.
67. Gao Y. Electrostatic Potential in a Bent Piezoelectric Nanowire. The Fundamental Theory of Nanogenerator and Nanopiezotronics / Y. Gao, Z. L. Wang // *Nano Letters*. – 2007. – Vol. 7, No. 8. – P. 2499–2505.
68. Agrawal R. Giant Piezoelectric Size Effects in Zinc Oxide and Gallium Nitride Nanowires. A First Principles Investigation / R. Agrawal, H. D. Espinosa // *Nano Letters*. – 2011. – Vol. 11, No. 2. – P. 786–790.
69. Xu S. Self-powered nanowire devices / S. Xu, Y. Qin, C. Xu // *Nature Nanotechnology*. – 2010. – Vol. 5, No. 5. – P. 366–373.
70. Ульянова В. А. Функциональные материалы для эффективного преобразования энергии на основе наноструктур оксида цинка / В. А. Ульянова, А. Т. Орлов, А. В. Богдан, Г. А. Пашкевич, Ю. И. Якименко // *Украина – Россия – Сколково единое инновационное пространство: Материалы международной конференции*. – 2013. – С. 142–143.
71. Flewitt A. J. ZnO based SAW and FBAR devices for bio-sensing applications / A. J. Flewitt, J. K. Luo, Y. Q. Fu // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. – 2015. – Vol. 222. – P. 209–216.

72. Qiu X. Film Bulk Acoustic-wave Resonator (FBAR) based humidity sensor / X. Qiu, J. Zhu, J. Oiler // 2010 5th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS). – 2010. – P. 445–449.
73. Yan Z. ZnO-based film bulk acoustic resonator for high sensitivity biosensor applications / Z. Yan, X. Y. Zhou, G. K. H. Pang // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 90, No. 14. – P. 143503.
74. Gabl R. First results on label-free detection of DNA and protein molecules using a novel integrated sensor technology based on gravimetric detection principles / R. Gabl, H.-D. Feucht, H. Zeininger // Biosensors and Bioelectronics. – 2004. – Vol. 19, No. 6. – P. 615–620.
75. Lu Y. Multifunctional biosensor based on zno nanostructures. / Y. Lu // The Journal of the Acoustical Society of America. – 2012. – Vol. 131, No. 2. – P. 1667.
76. Kim Y. W. An ALD aluminum oxide passivated Surface Acoustic Wave sensor for early biofilm detection / Y. W. Kim, S. E. Sardari, M. T. Meyer // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2012. – Vol. 163, No. 1. – P. 136–145.
77. Water W. Using ZnO nanorods to enhance sensitivity of liquid sensor / W. Water, S.-E. Chen // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – Vol. 136, No. 2. – P. 371–375.
78. Chu S.-Y. An investigation of the dependence of ZnO film on the sensitivity of Love mode sensor in ZnO/quartz structure / S.-Y. Chu, W. Water, J.-T. Liaw // Ultrasonics. – 2003. – Vol. 41, No. 2. – P. 133–139.
79. Huang I.-Y. Development of a FPW allergy biosensor for human IgE detection by MEMS and cystamine-based SAM technologies / I.-Y. Huang, M.-C. Lee // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2008. – Vol. 132, No. 1. – P. 340–348.
80. Dorfman A. Nanoscale ZnO-Enhanced Fluorescence Detection of Protein Interactions / A. Dorfman, N. Kumar, J. Hahm // Advanced Materials. – 2006. – Vol. 18, No. 20. – P. 2685–2690.

81. Bai S. High-Performance Integrated ZnO Nanowire UV Sensors on Rigid and Flexible Substrates / S. Bai, W. Wu, Y. Qin // *Advanced Functional Materials*. – 2011. – Vol. 21, No. 23. – P. 4464–4469.
82. Satoh M. Epitaxial Growth of Zinc Oxide Whiskers by Chemical-Vapor Deposition under Atmospheric Pressure / M. Satoh, N. Tanaka, Y. Ueda // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol. 38, No. Part 2, No. 5B. – P. L586–L589.
83. Bekermann D. Highly Oriented ZnO Nanorod Arrays by a Novel Plasma Chemical Vapor Deposition Process / D. Bekermann, A. Gasparotto, D. Barreca // *Crystal Growth & Design*. – 2010. – Vol. 10, No. 4. – P. 2011–2018.
84. Perillat-Merceroz G. MOCVD growth mechanisms of ZnO nanorods / G. Perillat-Merceroz, P. H. Jouneau, G. Feuillet // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2010. – Vol. 209, No. 1. – P. 012034.
85. Jimenez-Cadena G. Synthesis of different ZnO nanostructures by modified PVD process and potential use for dye-sensitized solar cells / G. Jimenez-Cadena, E. Comini, M. Ferroni // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – Vol. 124, No. 1. – P. 694–698.
86. Heo Y. W. Site-specific growth of ZnO nanorods using catalysis-driven molecular-beam epitaxy / Y. W. Heo, V. Varadarajan, M. Kaufman // *Applied Physics Letters*. – 2002. – Vol. 81, No. 16. – P. 3046.
87. Orlov A. Influence of process temperature on ZnO nanostructures formation / A. Orlov, V. Ulianova, Y. Yakimenko, O. Bogdan, G. Pashkevich // *2014 IEEE 34th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO)*. – 2014. – P. 51–53.
88. Kumar P. S. Growth and characterization of ZnO nanostructured thin films by a two step chemical method / P. S. Kumar, A. D. Raj, D. Mangalaraj, D. Nataraj // *Applied Surface Science*. – 2008. – Vol. 255, No. 5. – P. 2382–2387.
89. Ulianova V. Formation of ZnO Nanostructured Thin Film by Hydrothermal Method / V. Ulianova, A. Orlov, O. Bogdan // *Proceedings of 3rd International*

- Conference “Nanomaterials: Applications & Properties – 2013 (NAP-2013).” – Alushta : Sumy: Sumy State University Publishing, 2013. – P. 01NTF22 (3pp).
90. Orlov A. Synthesis of ZnO nanorods for acoustic wave sensor / A. Orlov, V. Ulianova, Y. Yakimenko, O. Bogdan, G. Pashkevich // 2013 IEEE XXXIII International Scientific Conference Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – IEEE, 2013. – P. 25–27.
 91. Solís-Pomar F. Growth of vertically aligned ZnO nanorods using textured ZnO films / F. Solís-Pomar, E. Martínez, M. F. Meléndrez, E. Pérez-Tijerina // Nanoscale Research Letters. – 2011. – Vol. 6, No. 1. – P. 1–11.
 92. Mason A. D. Investigation of growth parameter influence on hydrothermally grown ZnO nanowires using a research grade microwave / A. D. Mason, T. F. Roberts, J. F. Conley // Semiconductor Device Research Symposium, 2009. ISDRS '09. International. – 2009. – P. 1–2.
 93. Bogdan A. V. Growing parameters and quality of ZnO seed-layer film. Part 1 / A. V. Bogdan, A. T. Orlov, V. A. Ulianova // Електроніка і зв'язок. – 2012. – № 6(71). – С. 7–12.
 94. Segawa H. Low-temperature crystallization of oriented ZnO film using seed layers prepared by sol–gel method / H. Segawa, H. Sakurai, R. Izumi // Journal of Materials Science. – 2011. – Vol. 46, No. 10. – P. 3537–3543.
 95. Ilican S. Preparation and characterization of ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating method / S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar // Journal of optoelectronics and advanced materials. – 2008. – Vol. 10, No. 10. – P. 2578–2583.
 96. Choi M.-Y. Mechanically Powered Transparent Flexible Charge-Generating Nanodevices with Piezoelectric ZnO Nanorods / M.-Y. Choi, D. Choi, M.-J. Jin // Advanced Materials. – 2009. – Vol. 21, No. 21. – P. 2185–2189.
 97. Shakti N. Structural and optical properties of sol-gel prepared ZnO thin film / N. Shakti, P. S. Gupta // Applied Physics Research. – 2010. – Vol. 2, No. 1. – P. 19–28.

98. Postels B. Electrodeposition of ZnO nanorods for device application / B. Postels, A. Bakin, H.-H. Wehmann // *Applied Physics A*. – 2008. – Vol. 91, No. 4. – P. 595–599.
99. Kim H. Growth of ZnO nanorods on various substrates by electrodeposition / H. Kim, J. Y. Moon, H. S. Lee // *Electronic Materials Letters*. – 2009. – Vol. 5, No. 3. – P. 135–138.
100. Tammenmaa M. Zinc chalcogenide thin films grown by the atomic layer epitaxy technique using zinc acetate as source material / M. Tammenmaa, T. Koskinen, L. Hiltunen // *Thin Solid Films*. – 1985. – Vol. 124, No. 2. – P. 125–128.
101. Tanskanen J. T. Influence of organozinc ligand design on growth and material properties of ZnS and ZnO deposited by atomic layer deposition / J. T. Tanskanen, J. R. Bakke, T. A. Pakkanen, S. F. Bent // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2011. – Vol. 29, No. 3. – P. 031507.
102. R Kaur A. V. S. Development of highly transparent and conducting yttrium-doped ZnO films: the role of sol-gel stabilizers / A. V. S. R Kaur // *Materials Science-Poland*. – 2004. – Vol. 22.
103. Wang Y. Annealing effect on properties of ZnO thin films grown on LiNbO₃ substrates by MOCVD / Y. Wang, H. Wang, S. Li // *Journal of Crystal Growth*. – 2005. – Vol. 284, No. 3–4. – P. 319–323.
104. Li G.-R. Electrochemical synthesis of orientation-ordered ZnO nanorod bundles / G.-R. Li, C.-R. Dawa, Q. Bu // *Electrochemistry Communications*. – 2007. – Vol. 9, No. 5. – P. 863–868.
105. Meen T. H. Growth Of ZnO Nanorods by Hydrotherothermal Method Under Different Temperatures / T. H. Meen, W. Water, Y. S. Chen // *IEEE Conference on Electron Devices and Solid-State Circuits, 2007. EDSSC 2007*. – 2007. – P. 617–620.

106. Jia G. Fabrication and optical properties of well-aligned ZnO nanorods on sapphire prepared by chemical bath deposition / G. Jia, Y. Wang // *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures*. – 2012. – Vol. 7, No. 1. – P. 261.
107. Yao I.-C. ZnO nanorods grown on polymer substrates as UV photodetectors / I.-C. Yao, T.-Y. Tseng, P. Lin // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2012. – Vol. 178. – P. 26–31.
108. Hong H.-S. High-sensitivity humidity sensors with ZnO nanorods based two-port surface acoustic wave delay line / H.-S. Hong, D.-T. Phan, G.-S. Chung // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2012. – Vol. 171–172. – P. 1283–1287.
109. Lesieutre G. A. Can a Coupling Coefficient of a Piezoelectric Device be Higher Than Those of Its Active Material? / G. A. Lesieutre, C. L. Davis // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. – 1997. – Vol. 8, No. 10. – P. 859–867.
110. Ivira B. Modeling for temperature compensation and temperature characterizations of BAW resonators at GHz frequencies / B. Ivira, P. Benech, R. Fillit // *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*. – 2008. – Vol. 55, No. 2. – P. 421–430.
111. Орлов А. Т. Активный элемент на основе наностержней ZnO для устройств сбора энергии / А. Т. Орлов, В. А. Ульянова, А. И. Зазерин, А. В. Богдан, Г. А. Пашкевич, Ю. И. Якименко // *Известия высших учебных заведений. Радиоэлектроника*. – 2016. – Vol. 59, No. 2. – P. 14–22.
112. Baker A. J. *Finite Elements: Computational Engineering Sciences* / A. J. Baker. – Wiley, 2012. – 288 p.
113. Красников Г. Е. Моделирование физических процессов с использованием пакета Comsol Multiphysics / Г. Е. Красников. – Москва : 2012. – 184 с..
114. Gabl R. Novel integrated FBAR sensors: a universal technology platform for bio- and gas-detection / R. Gabl, E. Green, M. Schreiter // *Proceedings of IEEE Sensors*, 2003. – 2003. – P. 1184–1188.
115. Yakimenko Y. Film bulk acoustic resonator finite element model in active filter design / Y. Yakimenko, A. Zazerin, A. Orlov, O. Bogdan // *Proceedings*

- of the 2014 37th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE). – 2014. – P. 486–490.
116. Gevorgian S. S. Tuneable Film Bulk Acoustic Wave Resonators / S. S. Gevorgian, A. K. Tagantsev, A. K. Vorobiev. – London : Springer London, 2013. – 243 p.
 117. Zazerin A. Sensitivity Evaluation of the Nanostructure-Enhanced BAW Mass Sensor / A. Zazerin, V. Ulianova, O. Bogdan, A. Orlov // 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering / V. Sontea, I. Tiginyanu. – Springer Singapore, 2016. – P. 345–348.
 118. Bogdan O. ZnO nanostructures as sensing element of acoustic wave sensor / O. Bogdan, A. Orlov, O. Petrishev, V. Ulianova // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2012. – Vol. 6, No. 12(60). – P. 16–22.
 119. Богдан О. В. Наноструктури ZnO як чутливий елемент сенсора на акустичних хвилях / О. В. Богдан, А. Т. Орлов, О. М. Петрищев, В. О. Ульянова // Матеріали II-ої міжнародної науково-практичної конференції “Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки.” – Чернівці: ЧНУ ім. Ю. Федьковича : 2012. – P. 183–184.
 120. Gouthami N. Design and Simulation of 3D ZnO Nanowire Based Gas Sensors for Conductivity Studies / N. Gouthami, D. Parthiban, M. Alagappan, G. Anju // Proceedings of the 2011 COMSOL Conference in Bangalore. – 2011. – 5 p.
 121. Богдан А. В. Анализ параметров сенсора на поверхностных акустических волнах с наностержнями ZnO / А.В. Богдан, А.И. Зазерин, А.Т. Орлов, Г.А. Пашкевич, В.А. Ульянова // Веснік Брэсцкага ўніверсітэта. Сер. 4, Фізіка. Матэматыка. – 2014. – № 2. – С. 5–12.
 122. Ульянова В. Двухпортовый ПАВ сенсор с наностержнями ZnO в качестве чувствительного элемента / В. Ульянова, А. Орлов, А. Зазерин, А. Богдан, Г. Пашкевич // Сенсорная электроника и микросистемные технологии. – Vol. 12, №1. – P. 63–69.

123. Bogdan O. Optimal parameters determination for nanostructure-enhanced surface acoustic waves sensor / O. Bogdan, A. Orlov, G. Pashkevich // Proceedings of the 2014 37th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE). – 2014. – P. 427–431.
124. Lee Y. J. Development of a saw gas sensor for monitoring SO₂ gas / Y. J. Lee, H. B. Kim, Y. R. Roh // Sensors and Actuators A: Physical. – 1998. – Vol. 64, No. 2. – P. 173–178.
125. Ульянова В. А. Высокочувствительный пав сенсор на основе наностержней ZnO / В. Ульянова, А. Орлов, А. Зацерин, А. Богдан, Г. Пашкевич // 6-та Міжнародна науково-технічна конференція «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології»: Тези доповідей. – 2014. – P. 103.
126. Peng W. Sensitivity simulation of surface acoustic wave ultraviolet detector by multi-physics method / W. Peng, Y. He // 2012 International Conference on Microwave and Millimeter Wave Technology (ICMMT). – 2012. – P. 1–4.
127. Богдан А. В. Формирование монокристаллических наноструктур оксида цинка на подложках ниобата лития и на металлических пленках / А. В. Богдан, А. Т. Орлов, Г. А. Пашкевич, В. А. Ульянова // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук. – 2014. – No. 3. – P. 117–122.
128. Orlov A. ZnO nanostructures via hydrothermal synthesis on atomic layer deposited seed-layers / A. Orlov, V. Ulianova, O. Bogdan, G. Pashkevich, N. Biyikli, E. Goldenberg, A. Haider // 2015 IEEE 35th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – 2015. – P. 89–92.
129. Bogdan A. V. Growing parameters and quality of ZnO seed-layer film. Part 2 / A. V. Bogdan, A. T. Orlov, V. A. Ulianova // Электроника и связь. – 2013. – No. 2(73). – P. 16–21.
130. 14. Ulianova V. A. Morphology and structure of ZnO nanorods for SAW sensors applications / V.A. Ulianova, A.T. Orlov, A.V. Bogdan, G.A. Pashkevich, Yu.I. Yakimenko // Proceedings of the 23rd International Crimean

- Conference Microwave and Telecommunication Technology (CriMiCo). – IEEE, 2013. – P. 830–831
131. Ульянова В. О. Формування зародкового шару ZnO золь-гель методом / В. О. Ульянова // Актуальні задачі сучасних технологій: збірник тез доповідей міжнародної науково-технічної конференції. – Тернопіль: Видавництво ТНТУ ім. Івана Пулюя : 2012. – P. 157.
 132. Orlov A. Peculiarity of seed-layer synthesis and morphometric characteristics of ZnO nanorods / A. Orlov, V. Ulianova, G. Pashkevich, O. Bogdan // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2014. – Vol. 6, No. 12(66). – P. 72–75.
 133. Ulianova V. Influence of seed-layer on ZnO nanorods structure / V. Ulianova, A. Orlov, G. Pashkevich, O. Bogdan // Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки: Матеріали III-ої міжнародної науково-практичної конференції. – Чернівці: ЧНУ ім. Ю. Федьковича : 2013. – P. 180–181.
 134. Ulianova V. ZnO nanorods synthesis on lithium niobate, quartz and quartz glass substrates / V. Ulianova, A. Orlov, O. Bogdan, G. Pashkevich // 6 Українсько-польська науково-практична конференція “Електроніка та інформаційні технології” (ЕЛІТ-2014). – Львів, Мукачево, Чинадієво : 2014. – P. 153–154.
 135. Орлов А. Т. Формування стрижневих наноструктур ZnO гідротермальним методом на підкладках Si та LiNbO₃ / А. Т. Орлов, В. О. Ульянова, О. В. Богдан // XVI щорічна відкрита науково-технічна конференція ІТРЕ НУ “ЛП” з проблем електроніки та інфокомунікаційних систем: Тези доповідей. – Львів: Видавництво Львівської політехніки : 2013. – P. 57.
 136. Богдан А. В. Формирование монокристаллических наноструктур оксида цинка на подложках ниобата лития / А. В. Богдан, А. Т. Орлов, В. А. Ульянова, Г. А. Пашкевич // Научные проблемы современной физики: сборник материалов Республиканской научной конференции,

- посвященной 90-летию со дня рождения академика Н.А. Борисевича. – Брест: БГУ имени А. С. Пушкина : 2013. – Р. 156–159.
137. Ульянова В. О. Вплив технологічних параметрів гідротермального методу на формування стрижневих наноструктур ZnO / В. О. Ульянова, А. Т. Орлов, О. В. Богдан // Вісник Національного університету „Львівська політехніка“, ”Електроніка”. – 2013. – Vol. 764. – Р. 83–87.
 138. Ульянова В. О. Гідротермальний метод формування стрижневих наноструктур ZnO при різних концентраціях розчинів / В. О. Ульянова // VI міжнародна науково-технічна Конференція молодих вчених «Електроніка-2013»:Збірник статей. – 2013. – Р. 149–152.
 139. Ulianova V. Post-growth Thermal Treatment of ZnO Nanorods / V. Ulianova, A. Orlov, O. Bogdan, G. Pashkevich // 12th International Conference Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science (TCSET'2014): Proceedings of the International Scientific Conference TCSET'2014. – Lviv-Slavske : 2014. – P. 269–271.
 140. Orlov A. SAW UV sensor based on ZnO and Al-doped ZnO nanorods / A. Orlov, V. Ulianova, Y. Yakimenko // 2015 IEEE 35th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – 2015. – P. 161–164.
 141. Ulianova V. Technological approach to the formation of ZnO nanostructured film microareas / V. Ulianova, A. Orlov, O. Bogdan // Nanoscience & Nanotechnology: Nanostructured materials application and innovation transfer. – 2014. – No. 14. – P. 173–175.
 142. Lin Y. C. Fabrication and analysis of ZnO thin film bulk acoustic resonators / Y. C. Lin, C. R. Hong, H. A. Chuang // Applied Surface Science. – 2008. – Vol. 254, No. 13. – P. 3780–3786.
 143. Гаврилов С. А. Нанохарвестер пьезоэлектрической энергии на основе массива нитевидных нанокристаллов ZnO и плоского медного электрода / С. А. Гаврилов, Д. Г. Громов, А. М. Козьмин // Физика твердого тела. – 2013. – Vol. 55, No. 7. – P. 1376 – 1379.

144. Orlov A. ZnO nanorods in energy harvesting devices / A. Orlov, V. Ulianova, Y. Yakimenko, O. Bogdan, G. Pashkevich // 2015 IEEE 35th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). – 2015. – P. 168–170.
145. Ulianova V. Piezoelectric features of ZnO nanorods / V. Ulianova, A. Orlov, A. Zazerin // X International Scientific Conference «Electronics and Applied Physics», Taras Shevchenko National University of Kyiv. – Kyiv, Ukraine : 2014. – P. 62–63.
146. Ульянова В.О. Комбінована система перетворення енергії на основі наноструктурованих матеріалів / В.О. Ульянова, О.В. Богдан, А.Т. Орлов, Ю.І. Якименко, Г.А. Пашкевич, А.І. Зазерін // Енергетика: економіка, технології, екологія. – 2015. – № 4. – С. 17–20.
147. Phan D.-T. Surface acoustic wave hydrogen sensors based on ZnO nanoparticles incorporated with a Pt catalyst / D.-T. Phan, G.-S. Chung // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2012. – Vol. 161, No. 1. – P. 341–348.
148. Bogdan O. ZnO Nanorods on the 128LN Substrate for Surface Acoustic Wave Sensors / O. Bogdan, A. Orlov, G. Pashkevich, V. Ulianova // 28th European Frequency and Time Forum. – Neuchâtel, Switzerland : 2014. – P. 61.
149. Бородинова Т. И. Золотые нанокристаллы как подложка для микрорамановской спектроскопии / Т. И. Бородинова // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2012. – Vol. 4, No. 2. – P. 02039(8cc).
150. Morgan D. P. Surface-wave devices for signal processing / D. P. Morgan. – Amsterdam : Elsevier, 1991. – ISBN 978-0-444-88845-7.
151. Danicki E. Theory and applications of RMSC / E. Danicki // Ultrasonics Symposium, 1992. Proceedings., IEEE 1992. – 1992. – P. 195–198.
152. Danicki E. Reversing multistrip coupler / E. Danicki // Ultrasonics. – 1993. – Vol. 31, No. 6. – P. 421–424.
153. Ulianova V. High-performance ultraviolet radiation sensors based on zinc oxide nanorods / V. Ulianova, A. Zazerin, G. Pashkevich, O. Bogdan, A. Orlov // Sensors and Actuators A: Physical. – 2015. – Vol. 234. – P. 113–119.

154. Пашкевич Г. А. Широкополосный акустооптический анализатор спектров / Г. А. Пашкевич, А. В. Богдан, В. К. Павленко, А. П. Шкадаревич // Тезисы докладов Республиканск научной конференции, посвященной 90-летию со дня рождения академика Н. А. Борисевича. – Брест : 2013. – Р. 152 – 155.
155. Орлов В. С. Фильтры на поверхностных акустических волнах / В. С. Орлов, В. С. Бондаренко. – Москва : Радио и связь, 1984. – 272 с.
156. Varadan V. K. RF MEMS and Their Applications / V. K. Varadan, K. J. Vinoy, K. A. Jose. – Wiley, 2002. – 406 p.
157. Богдан А. В. Пассивная ПАВ сенсорная система на основе наностержней ZnO / А. В. Богдан, А. И. Зазерин, А. Т. Орлов // Научный семинар по оптике и теоретической физике, посвященный 70-летию со дня рождения А.Н. Сердюкова. Гомель : Материалы семинара. – Гомель ГГУ им. Ф. Скорины : 2014. – Р. 192–196.
158. Peng W. Performance improvement of ZnO nanowire based surface acoustic wave ultraviolet detector via poly(3,4-ethylenedioxythiophene) surface coating / W. Peng, Y. He, Y. Xu // Sensors and Actuators A: Physical. – 2013. – Vol. 199. – Р. 149–155.

ДОДАТОК А

Довідка про практичне впровадження



НАУКОВО - ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ
НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ УКРАЇНИ "КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

03056, м.Київ, проспект Перемоги,37

Тел. /факс (044) 236-96-76



ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. Директора

ІНДІ Прикладної електроніки

Д.Д. Татарчук

«18» лютого 2016 р.

Д О В І Д К А

про практичне впровадження

результатів дисертаційної роботи Ульянової Вероніки Олександрівни
“Сенсори на акустичних хвилях на основі наноструктурованого оксиду цинку”
на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю
05.27.01 – твердотільна електроніка

Наноструктуровані матеріали є перспективними для використання у конструкціях пристроїв електроніки та створення новітніх універсальних чутливих та надійних сенсорів з метою покращення робочих параметрів, зокрема чутливості сенсорів. У дисертаційній роботі Ульянової В.О. побудовано математичні моделі сенсорів на акустичних хвилях з чутливими елементами на основі наноструктурованого оксиду цинку (ZnO), модель комірки перетворення механічної енергії в електричну на основі масиву нанострижнів ZnO; удосконалено технологію низькотемпературного синтезу наноструктурованого ZnO, в тому числі модифікованого іншими матеріалами, на аморфних та монокристалічних підкладках; розроблено та експериментально досліджено сенсори ультрафіолетового випромінювання з шаром наноструктурованого ZnO та легованого алюмінієм оксиду цинку (ZnO:Al), у якості чутливого елемента, синтезованого за допомогою технології низькотемпературного синтезу, які забезпечують більший зсув частоти при меншій інтенсивності ультрафіолетового випромінювання у порівнянні з існуючими аналогами.

Результати наукової роботи Ульянової В.О. були використані для визначення показників перетворення механічної енергії в електричну у комірці на основі нанострижнів ZnO, чутливості сенсорів на об'ємних та поверхневих акустичних хвилях з чутливими елементами на основі наноструктурованого ZnO, що дозволило прогнозувати вплив морфології наноструктурованого матеріалу у формі стрижнів на ефективний коефіцієнт електромеханічного зв'язку комірки перетворення механічної енергії та на чутливість сенсорів. Дисертантом встановленні залежності між морфометричними властивостями наноструктурованого шару та характеристиками приладів; розроблено технологічні режими синтезу наноструктурованого ZnO та ZnO:Al з бажаною морфологією; розроблено високочутливі сенсори ультрафіолетового випромінювання на основі резонатора на поверхневих акустичних хвилях. Продемонстровано поєднання низькотемпературного хімічного синтезу наноструктурованих матеріалів та класичних мікроелектронних технологій, що дозволяє використовувати визначені технологічні режими для виготовлення пристроїв електроніки, зокрема сенсорних перетворювачів та багатошарових структур перетворення та накопичення енергії. На основі результатів роботи показано, що наноструктурований ZnO може виступати у якості єдиного п'єзоелектричного функціонального матеріалу у конструкціях сенсорів, зокрема чутливого елемента сенсора та п'єзоелектричного активного шару, що дозволить уникнути використання дорогих технологій формування п'єзоелектричних матеріалів та призведе до покращення економічної ефективності впровадження приладів.

Результати моделювання чутливості сенсорів на акустичних хвилях з наноструктурованим шаром різноманітної морфології, чутливим до масового навантаження були використані при виконанні науково-дослідної роботи в рамках міжнародного співробітництва з **Hanoi University of Science and Technology** за Договором від 01 липня 2014 р. № М/152 -2014 “Нові фоточутливі матеріали на основі кремнієвих плівок з домішками рідкісноземельних металів для біо- хімічних сенсорів та інших датчиків та пристроїв, оснований на нанотехнологіях і MMC” (№ держреєстрації 0114U003745) згідно з Угодою між Урядами України та Соціалістичної Республіки В’єтнам про науково-технологічне співробітництво від 08.04.1996, Протоколу та додатку до Протоколу П’ятого засідання українсько-в’єтнамської Підкомісії з науково-технологічного співробітництва від 09.12.2011, Закону України від 16.01.2014 № 719-VII «Про Державний бюджет України на 2014 рік», наказу Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації від 04.06.2014 р. № 85 «Про фінансування спільних українсько-в’єтнамських науково-дослідних проектів у 2014 році».

Виконане автором математичне моделювання процесу перетворення механічної енергії в електричну з метою покращення ефективності перетворення та зменшення товщини активного шару при використанні наноструктурованого ZnO в малопотужних бездротових датчиках на акустичних хвилях та розроблені технологічні підходи для формування наноструктурованого ZnO та чутливих областей сенсорів на акустичних хвилях використані при виконанні науково-дослідної роботи в рамках міжнародного співробітництва з **Indian Institute of Technology Bhubaneswar** за Договором від 27 листопада 2015 р. № М/ 209 -2015 “Проектування і розробка аудіовізуального пристрою цифрового стетоскопу базованого на масиві легких придатних для носіння бездротових сенсорів акустичних хвиль” (№ держреєстрації 0115U005637, держ. обліковий №0216U005673) згідно з Угодою між Урядами України та Республіки Індія про науково-технологічне співробітництво від 10.12.2012 та Наказу Міністерства освіти і науки від 06.10.2015 р. № 1012 «Про фінансування спільних українсько-індійських науково-дослідних проектів у 2015 році».

Технологічні питання отримання наноструктурованого ZnO на п’єзоелектричних підкладках, закономірності між параметрами синтезу та структурними властивостями наноструктурованого ZnO у формі нанострижнів на провідних, монокристалічних та аморфних підкладках та удосконалення технології синтезу наноструктурованого ZnO на основі отриманих закономірностей, розроблені і відпрацьовані за тематикою дисертаційної роботи, використані при виконанні НДР за пріоритетною програмою Міністерства освіти і науки України, напрям 06 «Нові речовини і матеріали»: НДР «Розроблення технології низькотемпературного гібридного синтезу масивів наноструктур на основі оксиду цинка для сенсорів та перетворювачів на поверхневих акустичних хвилях» (№ 2717, Держ. реєстраційний №0114U001610, держ. обліковий №0216U003956), НДР «Розроблення технології синтезу високоефективних мультифункціональних наноструктурованих матеріалів для мікро- та альтернативної енергетики» (№ 2868, Держ. реєстраційний № 0115U000404).

Результати розробки сенсора ультрафіолетового випромінювання та методу покращення його експлуатаційних характеристик використані при виконанні науково-дослідної роботи «Розробка технології і створення твердотільної сенсорної системи на основі двухпортового резонатора та масиву наноструктур» (№ 2817, Держ. реєстраційний №0115U000403).

Заступник директора



О.В. Богдан