

# Перспективные сенсоры и сенсорные системы для обнаружения химических агентов

Л. В. Григорьев

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет  
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина),

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург  
lvgrigoryev@mail.ru, l.grigoryev@spbu.ru

**Аннотация.** Приведены результаты поисковой работы по созданию сенсоров и сенсорных систем для обнаружения биологически активных веществ и химических агентов.

**Ключевые слова:** акустоэлектроника, акустооптика, фотоника, рамановская спектроскопия, терагерцовая спектроскопия

В настоящее время активно развиваются направления функциональной микроэлектроники и интегральной кремниевой фотоники, направленные на создание сенсоров биологически активных веществ и патогенов [1–5]. Акустоэлектронные устройства и интегрально-оптические структуры (микрорезонаторы и микроволноводы, интерферометры Маха–Цендера) позволяют на их основе создавать различные высокочувствительные сенсоры биологически активных веществ (вредных веществ в промышленности, отравляющих веществ), определять вирусные и бактериальные патогены. Актуальность создания таких сенсоров обусловлена тем, что с их помощью можно создать комплексную систему реального времени для мониторинга заражения химическими веществами и (или) различными патогенами. Такие сенсоры могут объединяться в матрицы, что позволяет одновременно и в реальном масштабе времени проводить мониторинг многих химических соединений. Объединение матриц таких сенсоров с нейронной сетью позволяет создать на их основе адаптивную к окружающей обстановке систему мониторинга наличия опасных химических веществ или вредных патогенов.

В докладе представлены перспективы создания и применения акустоэлектронных приборов на поверхностных волнах (ПАВ) и интегрально-оптических структур в качестве сенсоров биологически активных веществ. Использование структур на ПАВ и структур интегральной оптики впоследствии позволит создавать из них матрицы сенсоров и уже на их основе автономные аналитические и мониторинговые сенсорные системы на кристалле («умные системы на кристалле»). Такие «умные» сенсоры далее могут интегрироваться в сетевые системы мониторинга обстановки, в том числе и автономные.

Для оценки возможности применения акустоэлектронных приборов на ПАВ и интегрально-оптических структур было проведено поисковое

исследование по чувствительности данных типов приборов к химическим веществам (метанолу) в паровой фазе.

Структуры на ПАВ и интегрально оптические структуры были сформированы на основе стандартной планарной кремниевой технологии микроэлектроники: на одной стороне электрохимически полированных пластин из монокристаллического кремния, ориентации (100), методом окисления в сухом кислороде выращивался слой из диоксида кремния толщиной 350 нм, далее на этой поверхности формировалась топология ПАВ прибора. Для этого на поверхность из SiO<sub>2</sub> методом лазерной абляции наносился тонкий слой пьезополупроводника ZnO толщиной 1,5 мкм. Проведенные рентгеноструктурные, электрофизические и оптические исследования свойств пьезополупроводникового слоя из ZnO позволили утверждать, что сформированная на поверхности Si-SiO<sub>2</sub> пленка ZnO имеет гексагональную структуру, ориентирована в перпендикулярном направлении (001) и обладает хорошими пьезоэлектрическими свойствами. Размеры кристаллитов оксида цинка, по данным рентгеноструктурного анализа, не превышали 12 нм.

Для датчиков на ПАВ были сформированы акустоэлектронные микровесы на поверхности слоя ZnO, которые состояли из двух встречно-штыревых преобразователей (ВШП) и сенсорной площадки из оксида цинка (рис. 1).

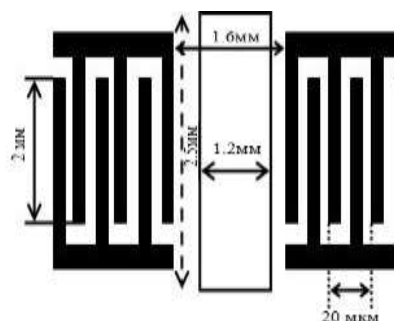


Рис. 1. Топология датчика на ПАВ

Следует отметить, что одной из главных проблем применения датчиков, работающих на принципе микровесов на ПАВ, для детектирования или анализа химических или биологических веществ является

дестабилизирующее влияние окружающей среды на сам ПАВ-преобразователь. Это обусловлено как высокой чувствительностью к присоединенной массе акустического волновода в ПАВ микровесах, так и высокой термочувствительностью ПАВ приборов, обусловленной термическим изменением размеров ПАВ звукопровода. Кроме того, необходимо учитывать и отклик ПАВ прибора на аэродинамическое нагружение звукопровода ПАВ.

Одним из решений, способных обеспечить защиту ПАВ прибора от дестабилизирующих внешних факторов является создание датчика химических или биологических веществ, типа «микровесы на ПАВ», на основе МЕМС/МОЕМС технологий: датчика с мембраной, отделяющей ПАВ структуру собственно от абсорбента химического вещества. Конструкция такого датчика приведена на рис. 2. В кремниевой пластине толщиной 350 мкм методом ионно-плазменного травления создана мембрана толщиной 85 мкм. На поверхности кремния был выращен слой диоксида кремния толщиной 0,3 мкм и на обратной к абсорбенту стороне мембраны сформирована ПАВ структура из ZnO и ВШП. Слой ZnO был нанесен методом лазерной абляции. Его толщина составила 3 мкм. ВШП были сформированы методом прецизионной лазерной гравировки из напыленного на поверхность оксида цинка слоя Sr. Толщина мембраны выбрана соизмеримой с длиной ПАВ, вследствие чего акустическая энергия проникает сквозь всю толщину мембраны и интерфейс с абсорбентом. Селективное поглощение абсорбентом искомого химического вещества или связывание абсорбентом искомого биомаркера приводит к изменению массы сорбента. Что в конечном итоге приводит к изменению нагрузки на мембрану и к изменению скорости ПАВ. В результате мы регистрируем изменение времени задержки распространения сигнала между ВШП.

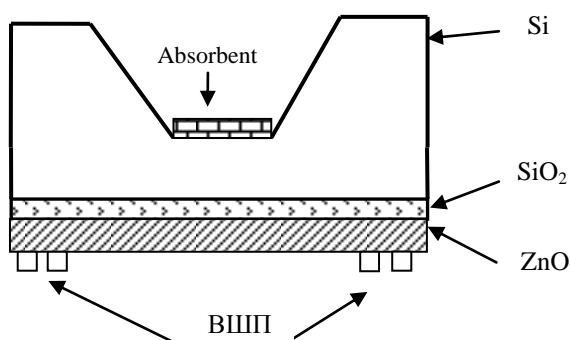


Рис. 2. Датчик типа «микровесы на ПАВ» по технологии МЕМС

Проведенное исследование чувствительности датчика на ПАВ к парам метанола показало, что на частоте 90 МГц, сдвиг частоты составил 80 кГц. Время реакции датчика на присутствие в атмосфере искомого вещества (время с момента напуска объема паров вещества) составило 43–55 мкс.

Интегрально-оптические структуры в виде кремниевых микрорезонаторов «диск» с планарными микроволноводами из кремния и структуры, содержащие планарный интерферометр Маха–Цендера, были сформированы на поверхности диоксида кремния структуры Si-SiO<sub>2</sub> методом лазерно-стимулированного формирования поликремниевого слоя. С помощью прецизионной лазерной гравировки поверхности этого слоя были созданы микрорезонаторы, планарные волноводы, интерферометры Маха–Цендера. Диаметр микрорезонаторов составил 12 мкм и его толщина была равна 2 мкм. Возбуждающий и приемный планарные волноводы отделялись от микрорезонаторов лучевым ионным травлением. Длина плеч микроинтерферометра составляла 450 мкм. Интерферометр возбуждался светом на длине волны 1,54 мкм от DPSS лазера через дифракционный элемент ввода. Опорное плечо микроинтерферометра заравнивалось слоем диоксида кремния.

Чувствительность датчиков на микрорезонаторах и на микроинтерферометре Маха–Цендера к парам метанола показало, время реакции датчика на присутствие в атмосфере искомого вещества (время с момента напуска объема паров вещества) составил 7–13 мкс.

Проведенные исследования показали возможность создания ПАВ датчика по технологии МЕМС с частотным выходом на основе акустоэлектронных микровесов с ПАВ. Формирование сенсора на ПАВ, основе структуры ZnO-SiO<sub>2</sub>-Si, позволяет осуществлять мониторинг химических веществ и создавать на этой основе сенсорные системы на кристалле.

Выполненными исследованиями подтверждена возможность создания интегрально-оптического сенсора химического вещества в паровой фазе. Интегрально-оптический сенсор на основе структуры SiO<sub>2</sub>-Si позволяет осуществлять мониторинг химических веществ без использования электрических сигналов и создавать на его основе сенсорные системы на кристалле с полностью оптическим управлением, способные работать в агрессивной или во взрывоопасной атмосфере.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] E. Uttenthaler, C. Kosslinger and etc. Quartz crystal biosensor for detection of African Swine Fever disease // *Anal. Chem Acta*, 1998, 362, 91-100.
- [2] J.W. Grate. Acoustic wave microsensors for vapor sensing // *Chem.Rev.*, 2004, 100, 2627-2648.
- [3] K. Lange, B. Rapp, M. Rapp. Surface acoustic wave biosensor: a review // *Anal. Bioanal. Chem*, 2008, 391, 1509-1519.
- [4] Chu X. Quartz crystal microbalance immunoassay with dendritic amplification using colloidal gold immunocomplex // *Sensor and Actuators*, 2006, V.114, P.696-704
- [5] Salman M. Piezoelectric immunosensor for direct and rapid detection of staphylococcal enterotoxin A (SEA) at ng level // *Biosensor and Bioelectronics*, 2011, V.29, P.140-144.