

На правах рукописи



Кашин Вадим Валерьевич

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СЕНСОРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ БИООБЪЕКТОВ И
НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАНОЭЛЕКТРОННЫХ И
АКУСТОЭЛЕКТРОННЫХ ДАТЧИКОВ**

Специальность 1.3.8 Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук (ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН).

Научный руководитель:

Колесов Владимир Владимирович
кандидат физико-математических наук
ведущий научный сотрудник
ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

Официальные оппоненты:

Кучменко Татьяна Анатольевна
доктор химических наук,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования Воронежский
государственный университет инженерных
технологий,
профессор

Петронюк Юлия Степановна
кандидат физико-математических наук
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук,
ведущий научный сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Национальный
исследовательский университет «МЭИ».

Защита состоится «11» ноября 2022 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета 24.1.111.01 (Д002.231.01) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук по адресу: 125009, Москва, ул. Моховая, д. 11, корп. 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук и на сайте диссертационного совета: <http://cplire.ru/rus/dissertations/Kashin/dissertation.pdf>

Автореферат разослан «30» августа 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.111.01 (Д002.231.01)
доктор физико-математических наук, доцент



Кузнецова
Ирен Евгеньевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований по данной тематике связана с необходимостью получения информации об электрофизических и акустических свойствах новых нанокуглеродных материалов, которые используются для создания нанoeлектронных и акустоэлектронных сенсоров с различной функциональностью. К таким материалам относятся, например, терморасширенный графит и оксид графена. Информация о физических свойствах таких материалов и об их изменении при внешних воздействиях позволит не только улучшить параметры существующих сенсорных устройств, но и создать новые датчики с предельной чувствительностью. В настоящее время активно проводятся исследования электронного транспорта в различных ферментативных биодатчиках. Развитие нанотехнологий позволяет создавать подобные устройства уже с одномолекулярным интерфейсом, однако до сих пор остается нерешенной проблема реализации электронного транспорта в таких наносенсорах. Также актуальным является вопрос создания возобновляемых автономных источников электрической энергии, необходимых для обеспечения функционирования подобных датчиков.

Цель работы: исследование электрофизических и акустических свойств сенсорных покрытий на основе биообъектов и нанокуглеродных материалов для создания нанoeлектронных и акустоэлектронных сенсоров, а также исследование электронных процессов, протекающих в разрабатываемых устройствах. Для достижения данной цели решались следующие задачи:

Исследование электронного транспорта в наноструктуре, содержащей одиночную молекулу белка-фермента глюкозооксидазы.

Исследование электронного транспорта в биотопливном элементе на основе микробов и их мембранных фракций, иммобилизированных на нанокуглеродных материалах.

Разработка бесконтактного метода определения электрофизических свойств тонких пленок, в том числе плёнок оксида графена, при помощи

акустоэлектронных технологий.

Исследование акустических и электрофизических свойств пленок оксида графена и влияния на них влажности воздуха.

Исследование электронных процессов в акустоэлектронных датчиках влажности на основе пленок оксида графена.

В работе получены следующие основные научные результаты:

1. Зарегистрирован электронный транспорт при использовании одиночной молекулы фермента, размещенной в нанозазоре до 5 нм, полученном для золотого нанопровода шириной 50 нм и толщиной 15 нм, при реакции окисления фермента глюкозооксидазы глюкозой. Получена концентрационная зависимость одномолекулярного биосенсора от процентного содержания глюкозы в тестовом растворе.
2. На основе терморасширенного графита с иммобилизованными на нем мембранными фракциями бактерий *G. oxydans* создан объемный биоанод топливного элемента. Работоспособность данного биоанода подтверждена экспериментально.
3. Обнаружено, что мембранные фракции *G. oxydans*, иммобилизованные на электроде из терморасширенного графита, так же, как и в случае целых бактерий *G. oxydans*, позволяют осуществить безмедиаторное биоэлектрокаталитическое специфическое окисление этанола на электроде.
4. Теоретически исследованы характеристики поперечно-горизонтальных акустических волн нулевого порядка в структуре «УХ пластина ниобата лития – воздушный зазор – пленка с произвольной проводимостью» и разработана оригинальная бесконтактная акустоэлектрическая методика измерения проводимости тонких плёнок в диапазоне $10^{-8} - 5 \cdot 10^{-6}$ См.
5. При помощи акустоэлектронных технологий измерены плотность (850 ± 10 кг/м³), продольный (12.3 ± 0.1 МПа) и поперечный (3.0 ± 0.1 МПа) модули упругости и диэлектрическая проницаемость (21 ± 1 при 20 Гц) сенсорной пленки из оксида графена с толщиной 1–10 мкм, в том числе при различных

значениях влажности. Показано, что модули упругости и проводимость плёнки оксида графена обратимо изменяются при изменении влажности.

6. Теоретически и экспериментально исследовано влияние влажности на характеристики симметричных волн Лэмба высших порядков в $128\text{YX}+90$ пластине ниобата лития в контакте с сенсорной пленкой оксида графена и создан прототип акустоэлектронного датчика влажности на этой основе с пониженным порогом срабатывания $0.03\% \text{RH}$.
7. Теоретически и экспериментально исследовано влияние влажности на характеристики поверхностной акустической волны Сезава в структуре пленка оксида графена/ ZnO/Si и показана возможность создания акустоэлектронного датчика влажности с повышенным коэффициентом преобразования $\sim 91 \text{ кГц}/\%$ и линейным откликом на изменение относительной влажности в диапазоне $20 - 98\% \text{RH}$.

Научная и практическая значимость работы

Результаты работы могут найти применение при производстве биосенсоров, в системах датчиков типа «Электронный нос», в распределённых сенсорных системах, в lab-on-chip технологиях. Использование нанокремниевых материалов с большой удельной поверхностью позволяет увеличить полезную площадь электродов, что приведет к увеличению удельной мощности биотопливного элемента. Биосовместимость нанокремниевых материалов позволяет использовать их для эффективной иммобилизации микроорганизмов и их мембранных фракций для улучшения электрофизических характеристик биотопливных элементов и биосенсоров.

Разработанный в диссертации метод бесконтактного измерения проводимости тонких пленок будет полезен для характеристики материалов, чувствительных к контактным явлениям. Полученные электрофизические и акустоэлектронные параметры плёнок оксида графена можно использовать в будущих научных и технологических применениях этого материала. Показано, что разработанные акустоэлектронные датчики влажности на основе плёнки

оксида графена превосходят серийные гигрометры по диапазону линейности, по коэффициенту преобразования, по порогу срабатывания и чувствительности.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Сенсорное покрытие из плёнки оксида графена толщиной 1–5 мкм обладает плотностью $850 \pm 10 \text{ кг/м}^3$, диэлектрической проницаемостью 21 ± 1 на частоте 20 Гц и модулями продольной и поперечной упругости $12,3 \pm 0,1 \text{ МПа}$ и $3,0 \pm 0,1 \text{ МПа}$ соответственно. Увеличение влажности на 61% приводит к уменьшению продольного и поперечного модулей упругости и сопротивления плёнки оксида графена соответственно на 28%, 56% и 74%. Изменение данных параметров является обратимым.

2. Проникновение электрического поля, сопровождающего поперечно-горизонтальную акустическую волну нулевого порядка (SH_0) в пластине YX ниобата лития, в исследуемую пленку, находящуюся на расстоянии 150 мкм от поверхности пластины, приводит к изменению параметров этой волны, что позволяет бесконтактно измерять проводимость тонких пленок в диапазоне $10^{-8} - 5 \cdot 10^{-6} \text{ См}$.

3. Изменение влажности воздуха значительно меняет модули упругости и проводимость пленки оксида графена, находящейся на поверхности $128^\circ\text{YX}+90^\circ$ пластины ниобата лития. Это приводит к значительному изменению фазы и амплитуды симметричной акустической волны Лэмба высшего порядка с частотой 23 МГц, распространяющейся в данной структуре, и позволяет достичь рекордного порога срабатывания соответствующего акустического датчика при влажности 0,03% RH.

4. Коэффициент электромеханической связи поверхностной акустической волны Сезава в структуре «пленка оксида графена/ ZnO/Si » превышает аналогичный параметр для волны Рэлея в подобной структуре более чем в 5 раз. Датчик влажности на основе волны Сезава в такой структуре характеризуется повышенным коэффициентом преобразования $\sim 91 \text{ кГц} / \%$ и линейным откликом на изменение относительной влажности в диапазоне 20 – 98% RH.

5. Планарная структура на кремнии, содержащая систему золотых нанопроводов шириной 50 нм и толщиной 15 нм с нанозазорами до 5 нм, позволяет регистрировать электронный отклик от встроенной в нанозазор одиночной молекулы фермента глюкозооксидазы на концентрацию глюкозы в растворе с чувствительностью не менее 1 ммоль/л и построить соответствующую концентрационную кривую в диапазоне от 1 до 25 ммоль/л.

Личный вклад автора: результаты, изложенные в диссертации, получены автором лично, либо совместно с сотрудниками ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН и Физического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Достоверность представленных в диссертации результатов подтверждается их воспроизводимостью, надежностью примененных методов исследования и обработки данных. Полученные результаты были признаны научной общественностью при обсуждениях на специализированных конференциях и опубликованы в рецензируемых научных журналах.

Апробация работы: результаты проделанных исследований докладывались на ряде научных конференций, в число которых входят:

- International Crimean Conference «Microwave and Telecommunication Technology», CriMiCo (2013, 2014, Севастополь, Россия);
- 24th International Congress on Sound and Vibration, (2017, London, England);
- Joint Conference of the European Frequency and Time Forum and IEEE International Frequency Control Symposium EFTF/IFC (2017, Lausanne, Switzerland);
- 25th International Congress on Sound and Vibration, (2018, Hiroshima, Japan).
- 64-я Всероссийская научная конференция МФТИ Биологическая и медицинская физика (2021, Москва)

По материалам диссертации опубликовано 18 работ, из которых 5 – в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ. Список работ приведен в конце автореферата.

Объем и структура работы

Диссертация включает в себя введение, три главы и заключение. Полный объем диссертации составляет 128 страниц с 55 рисунками и 10 таблицами. Список литературы состоит из 138 ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** описана актуальность тематики. Совместно с обзором основной литературы по теме работы представлена степень разработанности темы исследования. Описаны научная новизна и значимость результатов. Введение содержит список основных положений, выносимых на защиту, и информацию о том, где эти результаты прошли апробацию.

Приведенный обзор литературы дает представление об истории развития структурных моделей оксида графена и современных методах его получения и исследования; вводится используемая терминология: **сильно диспергированный оксид графита с развитой сеточной структурой, при восстановлении которого можно получить графен, условились называть оксидом графена.**

Для исследования акустических свойств плёнки ОГ разобран метод эквивалентной схемы Мейсона для одномерного случая распространения упругой волны в пластине пьезоэлектрика. Приведены работы по акустическим датчикам влажности.

В качестве материала для биоанода биотопливного элемента описан терморасширенный графит (ТРГ) как оптимальный выбор по ряду ключевых параметров: высокая удельная плотность поверхности, биосовместимость, химическая устойчивость в агрессивных средах и т.д. Приведено определение биотопливного элемента (БТЭ) как системы, которая использует биологический материал, окисляющий неорганический или органический субстрат для генерации электрического потенциала. Описана работа БТЭ на основе микроорганизмов *G. Oxudans*, содержащих в своей клеточной мембране

фермент глюкозооксидазу (GOx), и глюкозу в качестве субстрата. В обзоре приведены ссылки на работы по БТЭ, использующие как прямой, так и медиаторный электронный перенос от биокатализатора на электрод и обосновано предположение о безмедиаторном катализе электроокисления при использовании биокompозита ТРГ с мембранными фракциями (МФ).

Последняя часть обзора посвящена биосенсорам. На основе ферментов, катализирующих специфические реакции, возможно создавать сенсоры предельной чувствительности, реагирующие на специфический субстрат. В общем случае под биосенсором понимают устройство, в котором биологический материал при взаимодействии с анализируемыми соединениями генерирует сигнал, который может быть принят и преобразован в электрический. В данной работе для модельных исследований биохимической части создаваемых прототипов наноэлектронных датчиков использовался хорошо изученный фермент глюкозооксидаза; дальнейшая обработка сигнала велась через амперометрический преобразователь.

В качестве интерфейса между биохимическим и физическим преобразователями сенсора предложено использовать нанозазоры в проводнике для иммобилизации на них молекул фермента. Характерный размер молекулы фермента GOx порядка 7 нм. Фото- и электронная литография не позволяют создавать зазоры существенно меньшие 10 нм. В работе для создания нанозазора в золотом проводнике выбран метод электромиграции.

Первая глава посвящена созданию и исследованию одномолекулярного амперометрического ферментного биосенсора и исследованию его чувствительности. В разделе 1.1 описана методика изготовления системы планарных наноэлектродов. Центральная часть чипа формировалась с помощью электронно-лучевой литографии по электронному резисту РММА и магнетронного пыления подслоя оксида алюминия (2 нм) и 15-нанометрового слоя золота (Рисунок 1). Для реализации методики электромиграции была создана управляемая компьютером установка с быстрой обратной связью (20

мкс), позволяющая детально следить за существенно более медленными процессами в золотой пленке.

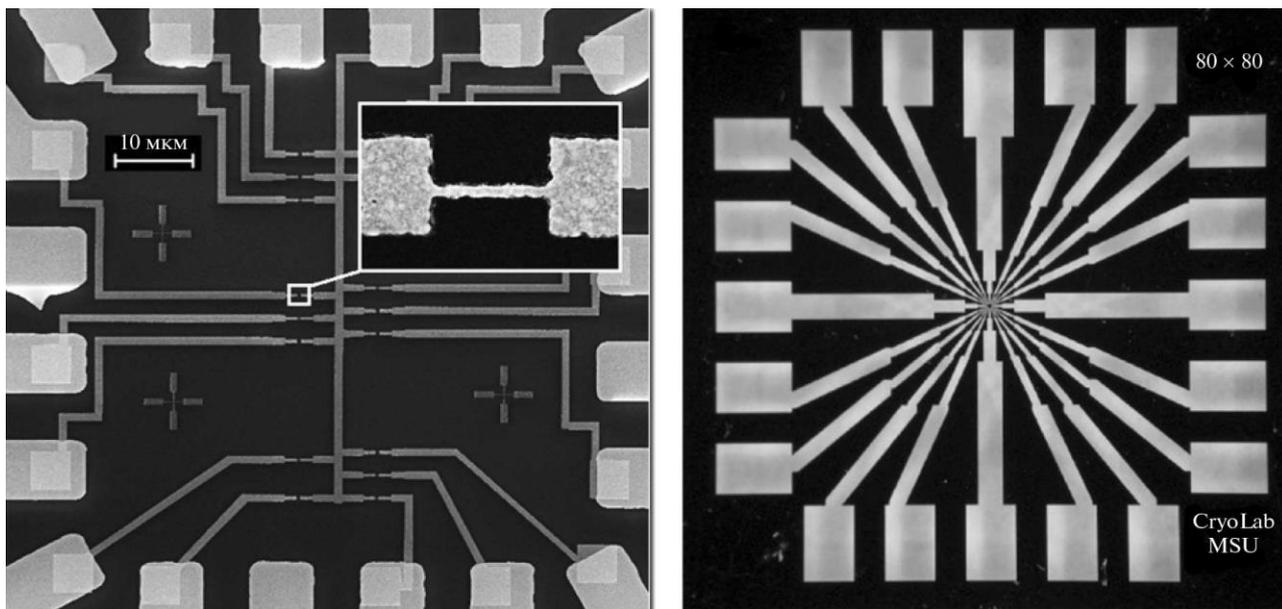


Рисунок 1 – Макет системы планарных нанозондов

Сопротивление золотых нанопроводов толщиной 15 и шириной 50 нм лежит в диапазоне от 200 до 400 Ом. Циклической подачей тока с отключением при росте сопротивления нанопровода на 2-3% достигался контролируемый разрыв нанопровода. Таким образом были созданы нанозоры порядка 5 нм (Рисунок 2 слева).

В разделе 1.2 описана иммобилизация молекулы фермента в нанозоре и исследование нанозора методами СЭМ, СТМ и АСМ (Рисунок 2). Фиксация (иммобилизация) белка к гидроксильным группам на поверхности двуокиси кремния происходила с помощью спейсера - аминопропилтриэтоксисилана.

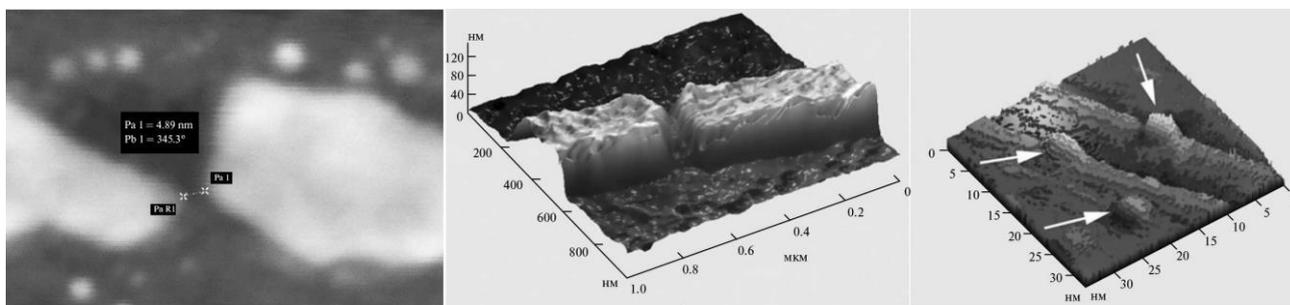


Рисунок 2 - Слева СЭМ изображение нанозора. В центре АСМ изображение области нанозора с молекулярным слоем фермента; справа СТМ изображение нескольких отдельных молекул глюкозооксидазы на пиролитическом графите

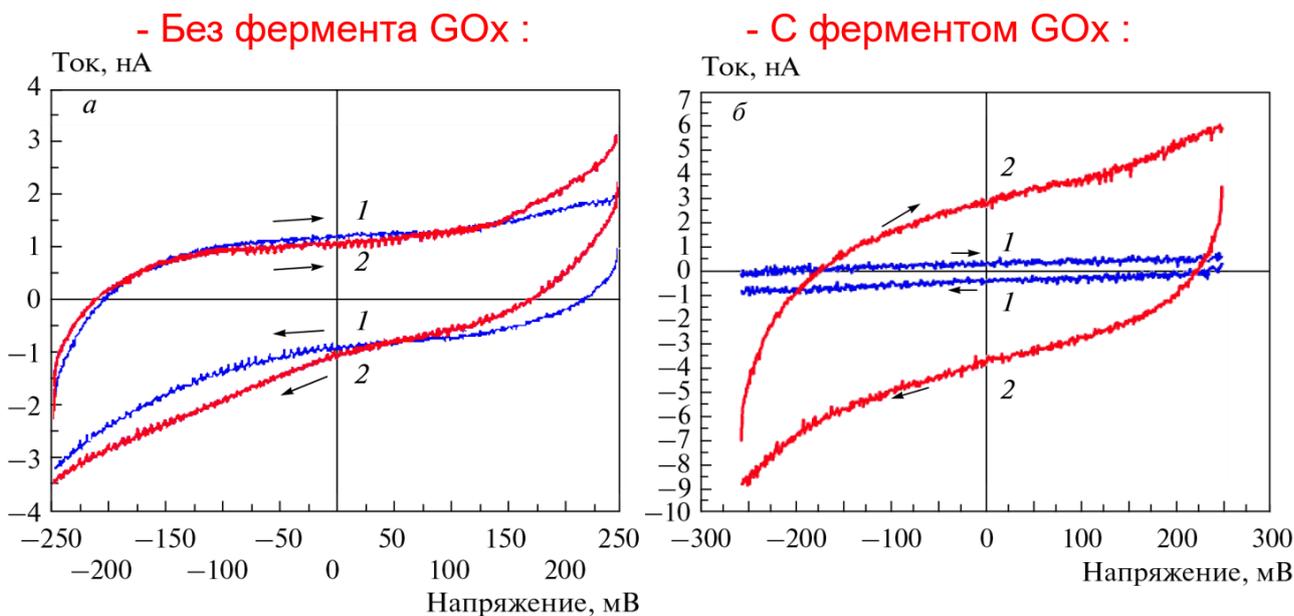


Рисунок 3 - Характеристики электронного транспорта через нанопреобразователь: слева – ВАХ макета биосенсора без фермента в буферном растворе; справа – ВАХ макета биосенсора с ферментом. 1 – буферный раствор, 2 – буферный раствор + 10 мМ раствор глюкозы

В разделе 1.3 приведены результаты исследования электронных свойств полученной модели нанoeлектронного сенсора в буферном растворе в отсутствие и при добавлении глюкозы.

На Рисунке 3 продемонстрировано изменение функционального состояния иммобилизованного фермента глюкозооксидазы при наличии

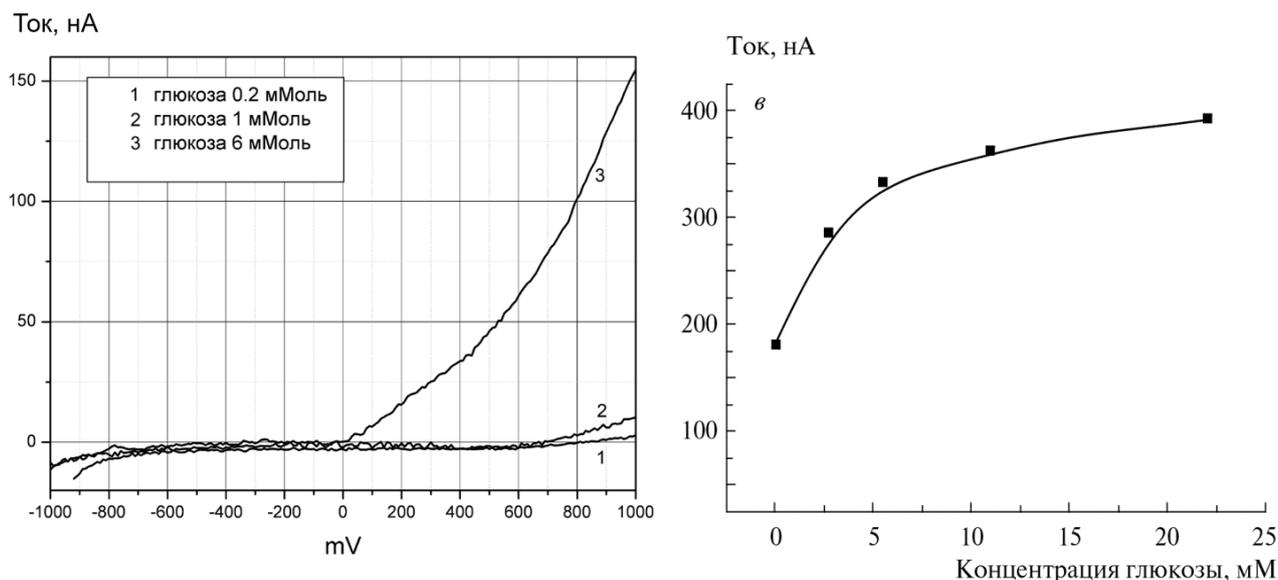
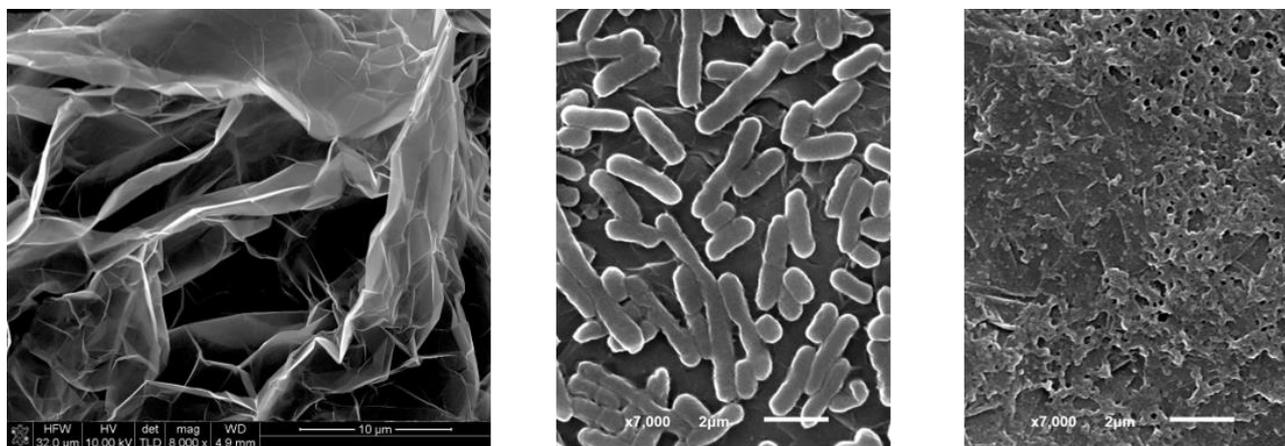


Рисунок 4 – Вольт-амперная характеристика для разных концентраций глюкозы в тестовом растворе и экспериментальная зависимость тока через нанопреобразователь от концентрации глюкозы в тестовом растворе

глюкозы в тестовом растворе. Для наносенсора была построена зависимость тока от концентрации глюкозы в тестовом водном растворе (Рисунок 4).

Во **второй главе** приведена технология создания анода биотопливного элемента (БТЭ) из терморасширенного графита (ТРГ) и сенсорного покрытия на основе микробов *G. oxydans* и их мембранных фракций (МФ) и исследование его характеристик. Клеточная мембрана *G. oxydans* содержит фермент алкогольдегидрогеназу, катализирующий окисление этанола и разделение заряда, которое можно использовать для генерации электричества.

В **разделе 2.1** описывается разработка биоанода БТЭ на основе ТРГ (Рисунок 5). Синтез ТРГ проводился по гидросульфатной технологии.



*Рисунок 5 – Микрофотографии СЭМ структуры расширенного графита (слева, риска 10 мкм), иммобилизованных на электродах из ТРГ целых клеток *G. oxydans* (в центре, риска 2 мкм) и их МФ (справа, риска 2 мкм). Иммобилизованный биоматериал покрыт слоем хитозана*

Окисленный графит подвергался термоудару со скоростью до 900°C в секунду. Резкое выделение газообразных продуктов разложения интеркалятов увеличивало межслойное расстояние, и чешуйка графита становилась волокном, расщепляясь практически до графеновых слоёв. Electrodes from TPG were formed by pressing the TPG powder at a pressure of 150 bar. Then, the fixation of the cellular material on the porous surface of the volumetric electrode was carried out.

В **разделе 2.2** описываются проведенные электрофизические исследования биоанода из ТРГ с иммобилизованным на него биоматериалом. Для биоанода ТРГ/МФ были измерены зависимости потенциала от времени,

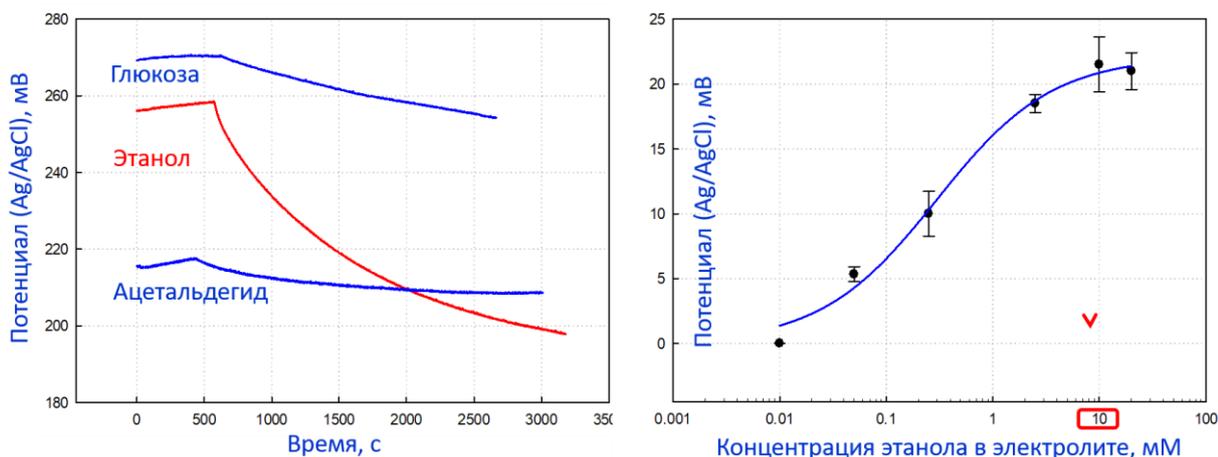


Рисунок 6 - Зависимости стационарных потенциалов от времени для ТРГ/МФ-электродов при добавлении в электролит этанола, ацетальдегида, глюкозы (слева); Изменение стационарного потенциала ТРГ/МФ-электрода от концентрации этанола в рабочем буферном растворе (справа)

зарегистрированные при добавлении в рабочий электролит этанола, ацетальдегида или глюкозы (Рисунок 6 слева). При внесении этанола изменение потенциала составляло около 50 мВ, что подтверждает наличие в мембранных фракциях *G. oxudans* фермента (PQQ-зависимая алкогольдегидрогеназа), катализирующего электроокисление этанола по механизму безмедиаторного биоэлектрокатализа.

Измерен стандартный потенциал ТРГ-электрода с иммобилизованными

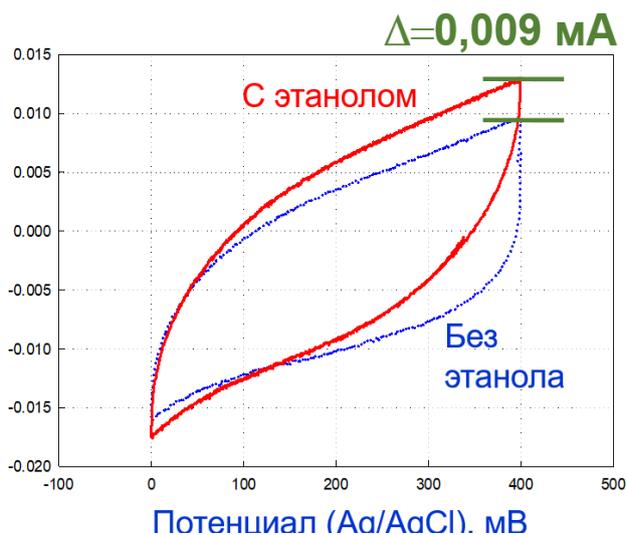


Рисунок 7 – ЦВА, записанные для ТРГ-электрода с иммобилизованными МФ в фосфатном буферном растворе, 30 мМ, рН 6.0, и в присутствии этанола с концентрацией 10 мМ

МФ и определен оптимум концентрации этанола в рабочем электролите (Рисунок 6 справа).

Реакцию фермента на присутствие в тестовом растворе этанола регистрировали с помощью циклических вольтамперограмм (ЦВА) на измерительном электроде с иммобилизованными МФ. Видно, что при наличии этанола анодный ток увеличивается по сравнению с контролем (Рисунок 7).

Наблюдаемое увеличение анодного тока являлось не слишком значительным, что может быть связано с относительно невысокой концентрацией электрокаталитически активных центров на поверхности электрода. Это может быть также обусловлено низкой эффективностью электронного транспорта между биокатализатором и электродом.

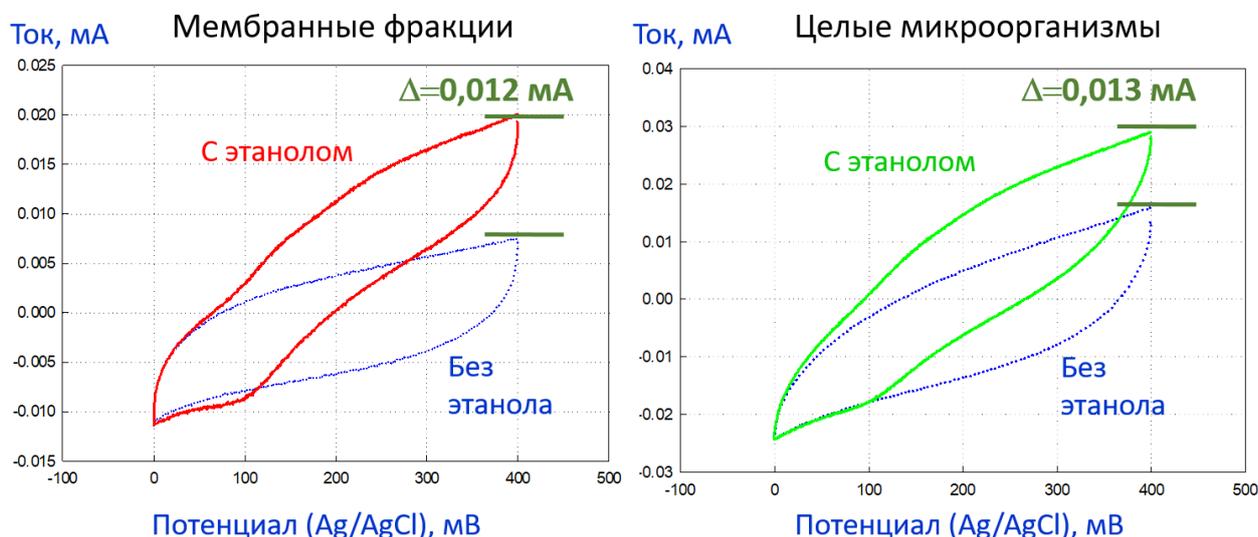


Рисунок 8 – Слева: ЦВА для ТРГ/МФ-электрода; справа: ЦВА для ТРГ-электрода с иммобилизованными интактными клетками. Измерения проводились в калий-натрий-фосфатном буферном растворе (30 мМ, рН 6,0), в присутствии медиатора ДХФИФ (8 мкМ) с этанолом (10 мМ) и без

В присутствии редокс-медиатора наблюдается значительное увеличение анодного тока по сравнению с контролем, что указывает на медиаторный биоэлектрокаталитический механизм окисления этанола (Рисунок 8 слева).

В работе был реализован также вариант биоанода на основе ТРГ с живыми (интактными) клетками *G. oxydans*. При внесении в реакционный электролит редокс-медиатора и этанола изменение потенциала электрода составляло 160 мВ от исходного значения (Рисунок 8 справа).

В третьей главе исследуются возможности устройств на акустических волнах для анализа характеристик тонких пленок, в том числе плёнки оксида графена и создания на этой основе чувствительных датчиков влажности.

Тонкие плёнки из нанокуглеродных материалов весьма чувствительны к контактному явлению на их поверхности, поэтому важным является разработка безконтактных методов измерения их электрофизических свойств. Для

реализации такого метода в работе предложено использовать акустические волны с поперечно-горизонтальной поляризацией, распространяющиеся в тонких пьезоэлектрических пластинах. В этом случае электрическое поле, сопровождающее волну, проникает за пределы пластины в тонкую пленку, что приводит к изменению скорости и затухания акустической волны. Подобный подход известен для поверхностных волн (ПАВ), однако волны в пластинах характеризуются гораздо более высоким коэффициентом электромеханической связи (КЭМС) и большей длиной волны, что позволяет электрическому полю проникать в свободное пространство над пластиной на большие расстояния.

В первом разделе 3.1 проводится теоретический анализ распространения SH_0 волны в структуре «пластина $YXLiNbO_3$ 200 мкм - вакуумный зазор 147 мкм — пленка с произвольной проводимостью — кварцевое стекло 170 мкм» при частоте 3,37 МГц. (Рисунки 9 и 10).

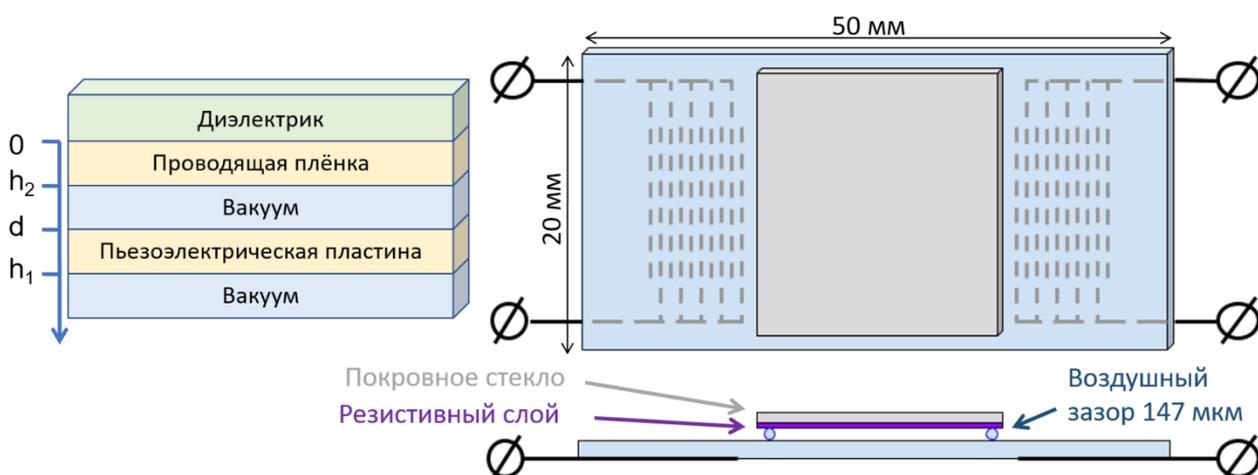


Рисунок 9 – Геометрия задачи (слева) и линия задержки с исследуемым образцом (справа)

Для проверки теоретических расчетов была создана линия задержки на пластине ниобата лития. SH_0 волна возбуждалась вдоль кристаллографической оси X. КЭМС ~ 30%. На покровное стекло магнетронным напылением нанесли слой с различной проводимостью и разместили над пластиной между встречно-штыревыми преобразователями (ВШП).

По калибровочным кривым, полученным в результате теоретического анализа, были определены проводимости исследуемых пленок. Сравнение с результатами измерений контактными методами показало хорошее совпадение.

Необходимо заметить, что точность представленного бесконтактного акустического измерения зависит от соотношения между диэлектрическими проницаемостями пьезоэлектрика и подложки, в данном случае стекла. Отсутствие подложки позволит существенно повысить точность измерений.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о возможности нового бесконтактного акустического метода измерять проводимости тонких

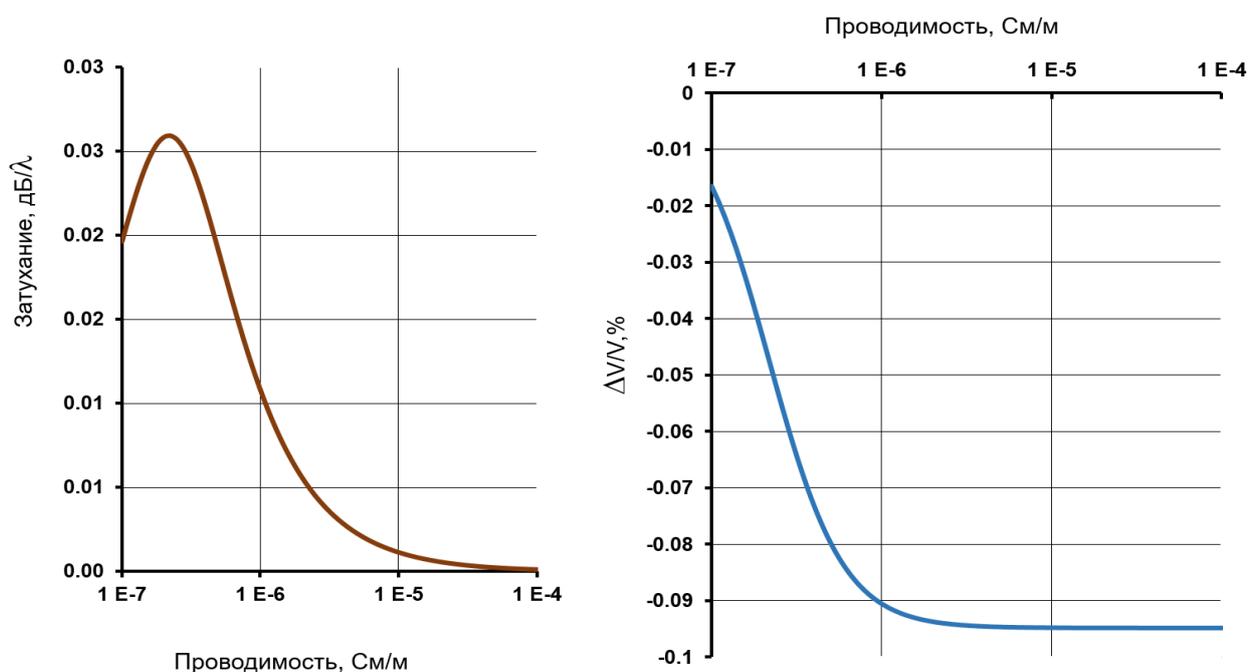


Рисунок 10 – Теоретические зависимости изменения затухания и скорости акустических волн нулевого порядка с поперечно-горизонтальной поляризацией в структуре «пластина YX ниобат лития 200 мкм – воздушный зазор 147 мкм – проводящая пленка – кварцевое стекло 170 мкм» от проводимости пленки

металлических плёнок. Возможными объектами этого метода могут стать графен, оксид графена, терморасширенный графит и другие углеродные мета- и наноструктурированные материалы — такие материалы, у которых поверхность чрезвычайно развита, а свойства материала чувствительны к изменению поверхностного состояния.

В разделе 3.2 описывается получение плёнок ОГ, измерение их электрофизических свойств, в том числе с помощью измерения комплексного импеданса кварцевого и лангаситового резонаторов и приводятся результаты теоретических расчетов эквивалентной схемы Мейсона для этих резонаторов.

Порошок оксида графена был получен из природного графита по модифицированному методу Хаммерса. Плёнка ОГ формировалась из дисперсии оксида графена в изопропиловом спирте с помощью аэрографа.

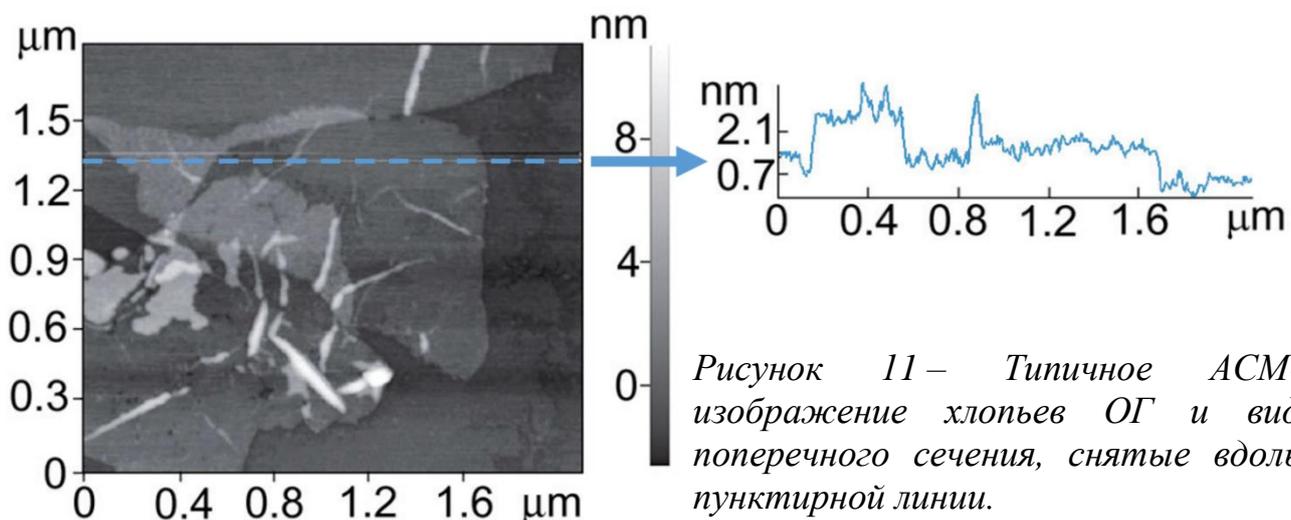


Рисунок 11 – Типичное АСМ-изображение хлопьев ОГ и вид поперечного сечения, снятые вдоль пунктирной линии.

Полученный порошок и плёнка ОГ изучались методами химического анализа, ИК и КР спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, СЭМ, АСМ и СТМ (Рисунок 11).

Диэлектрическая проницаемость образцов была исследована с помощью высокоточного LCR-измерителя (Agilent E4980), оснащенного диэлектрическим испытательным прибором (Agilent 16451B). Была измерена емкость (C) пленки оксида графена и рассчитана соответствующая относительная диэлектрическая проницаемость (ϵ) с толщиной пленки (d), диэлектрической проницаемостью вакуума ($\epsilon_0=8,85 \times 10^{-12}$ Ф/м) и диаметром образца (D).

$$\epsilon = C4d / \epsilon_0 \pi D^2$$

В прямом измерении при комнатной температуре относительная диэлектрическая проницаемость пленки ОГ составляет 21 при частоте $f = 20$ Гц.

Для измерения акустических свойств плёнку ОГ наносили аэрографом на одну из сторон лангаситового и кварцевого резонаторов.

Сравнение теоретических и экспериментальных частотных зависимостей R и X частей комплексного электрического сопротивления с использованием метода наименьших квадратов позволило найти толщину пленки ОГ, ее

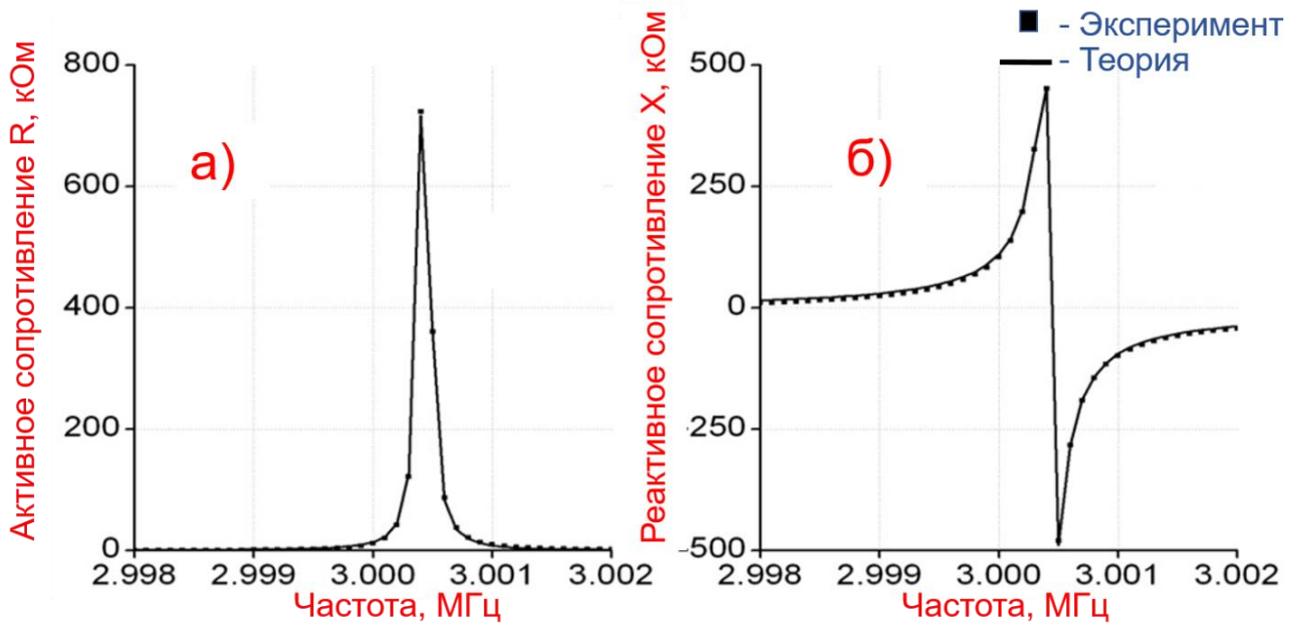


Рисунок 12 – Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей электрического сопротивления для кварцевого резонатора, нагруженного пленкой ОГ. Квадраты и сплошные линии соответствуют экспериментальным и теоретическим данным соответственно

плотность ($\rho \sim 850 \text{ кг/м}^3$) и модули упругости ($12,3 \pm 0,1 \text{ МПа}$ и $3,0 \pm 0,1 \text{ МПа}$), обеспечивающие максимальное соответствие теоретических и экспериментальных данных (Рисунок 12).

В третьем разделе 3.3 описывается эксперимент по измерению влияния влажности на физические параметры пленки оксида графена (Рисунок 13).

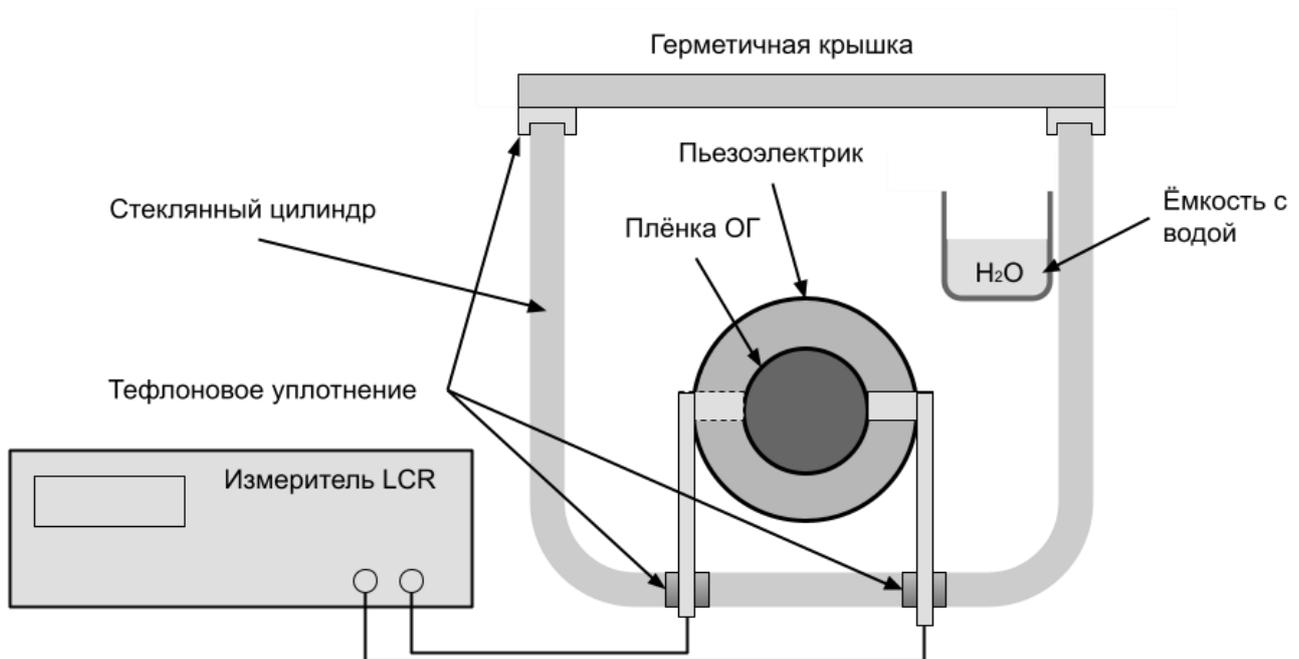


Рисунок 13 - Экспериментальная установка измерения свойств пленки оксида графена на резонаторах.

Диапазон относительной влажности (RH) внутри сосуда: 0,47% - 67% при температуре 22°C. Полученные данные представлены на Рисунке 14.

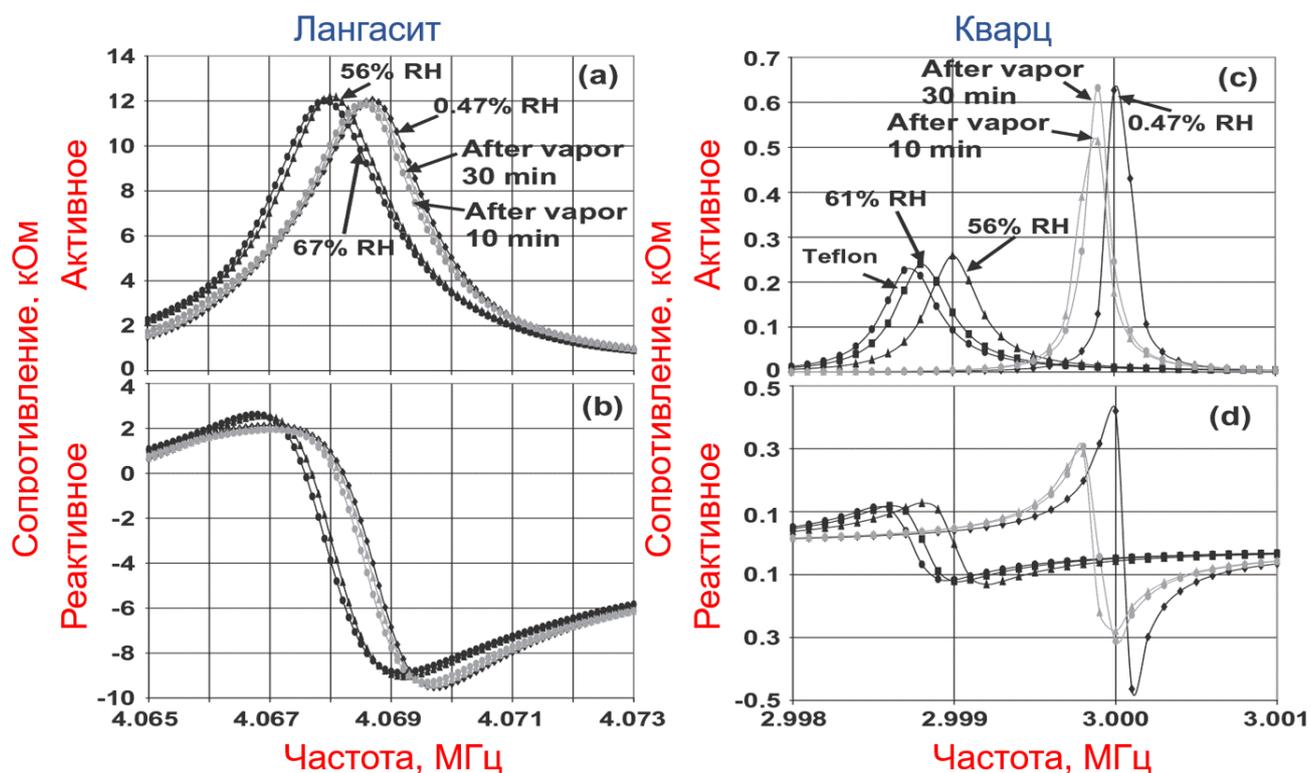


Рисунок 14 – Теоретическая (сплошная) и экспериментальная (точки) зависимости активного и реактивного сопротивления резонаторов из лангасита (слева) и кварца (справа)

Используя эквивалентную схему Мэйсона для резонатора, рассчитывались плотность, толщина пленки, ее модули упругости, исходя из полученных экспериментальных данных.

Теоретический расчет на основе полученных экспериментальных данных показал вклад упругости в изменение скорости волны $\Delta v/v_0 \approx 45$ ppm, в то время как эксперимент продемонстрировал на порядок большую величину. Следовательно, вклад изменения упругих свойств плёнки при изменении влажности не является основным. Изменение температуры плёнки при процессах абсорбции и десорбции влаги не было зафиксировано. Экспериментальная оценка роли изменения электрической проводимости плёнки оксида графена была проведена на слабом (ST, X-кварц) и сильном ($128^\circ\text{Y-LiNbO}_3$) пьезоэлектрике в акустических линиях задержки. Кварцевая линия задержки показала гораздо более слабую чувствительность, чем линия на

ниобате лития. Из этого можно сделать вывод, что именно изменение проводимости плёнки служит основной причиной $\Delta v/v_0$.

Макет акустического сенсора влажности был создан на стандартной пластине $128^\circ\text{YX}+90^\circ \text{LiNbO}_3$ толщиной $h = 500$ мкм - достаточно большой ($h/\lambda = 1.67$), чтобы в пластине было сгенерировано семейство волн Лэмба нулевых и более высоких порядков. Наиболее подходящим оказалась симметричная волна Лэмба на частоте 23,06 МГц, имеющая наилучшую комбинацию низких вносимых потерь и высокий КЭМС.

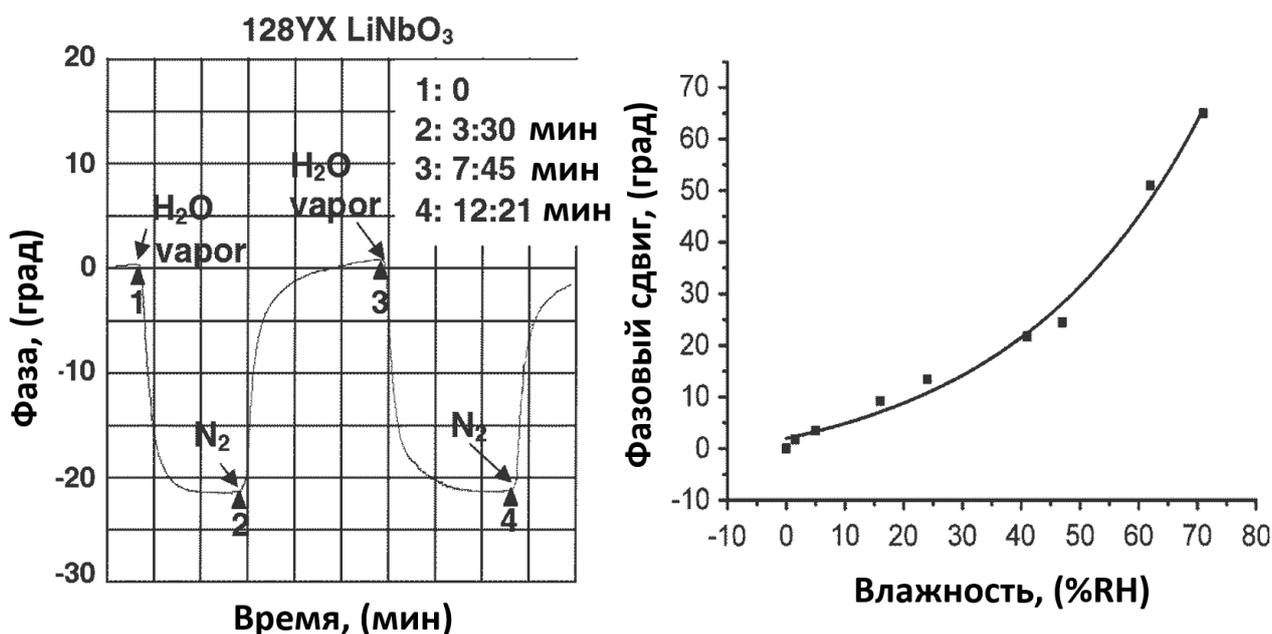


Рисунок 15 - Временная зависимость фазы сенсора и калибровочная кривая (справа).

Калибровочная кривая хорошо аппроксимируется экспоненциальной зависимостью с нулем сигнала $\Delta\phi/\phi_0 = 0$ при нулевой влажности $\text{RH} = 0$. Тестирование не выявило гистерезиса при увеличении и уменьшении влажности. Подгоночная кривая была продлена в сторону уменьшения до удвоенного уровня шума сигнала $\Delta\phi/\phi_0 = -2$ ppm. При таком приближении порог срабатывания акустического датчика оказывается равен $\text{RH} = 0,03\%$.

Было проведено исследование селективности датчика на водород (1% H₂), угарный газ (0,74% CO), метан (1% CH₄), закись азота (0,44% NO) и кислород (100% O₂). Реакция на них была малы ($\Delta\phi/\phi_0 \leq -1$ ppm) даже по сравнению с пороговым значением.

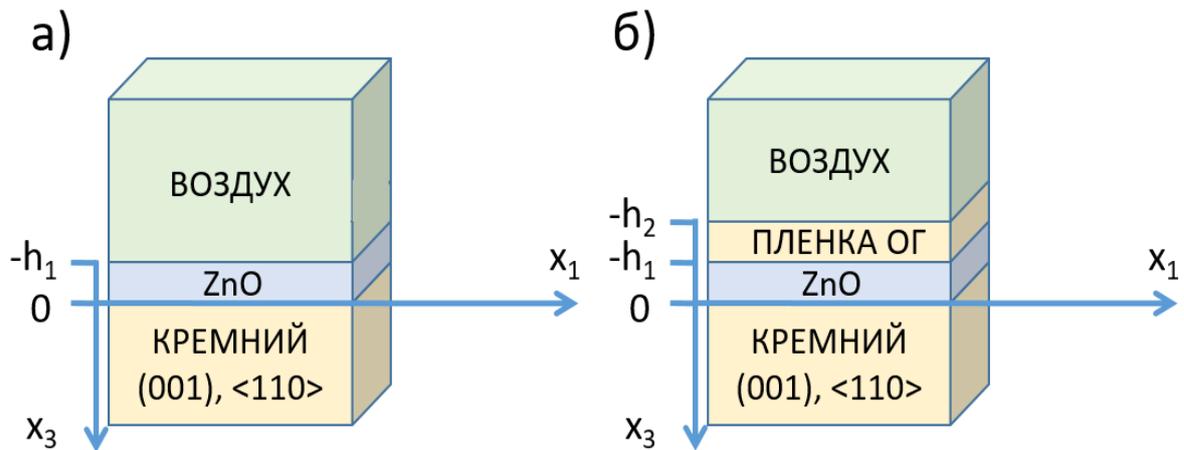


Рисунок 16 – Геометрия проблемы: (а) структура ZnO / Si, (б) структура ОГ/ZnO/Si

В разделе 3.4 описывается создание усовершенствованного датчика влажности на основе теоретического анализа (Рисунок 16) и экспериментальной проверки распространения акустических волн в слоистой структуре “пленка ОГ – пленка ZnO – подложка Si”.

Конструкция датчиков на основе кремния Si очень привлекательна, однако Si не является пьезоэлектриком. Для создания акустического датчика кремниевая подложка должна быть покрыта пьезоэлектрическим слоем, например, пленкой ZnO. Пленка ZnO не очень чувствительна к влажности,

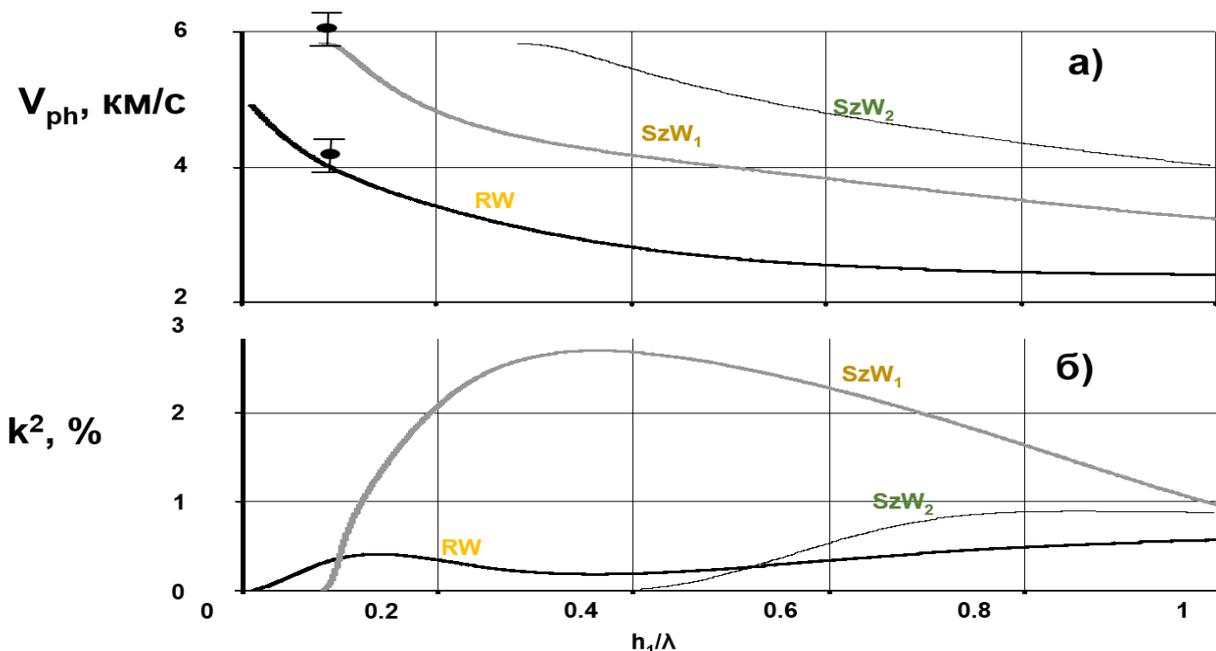


Рисунок 17 – (а) Фазовая скорость и (б) КЭМС k^2 в зависимости от толщины пленки ZnO h_1/λ (λ - длина волны) в структуре ZnO/Si. RW – волна Рэлея; SzW₁, SzW₂ – 1-я и 2-я моды волны Сезава

поэтому при проектировании датчика влажности на акустических волнах следует дополнительно наносить сенсорное покрытие над слоем ZnO (например, плёнку оксида графена).

Теоретический анализ показал, что в случае $h_1/\lambda > 0,1$ КЭМС k^2 у 1-й моды Сезава больше, чем для волны Рэлея (Рисунок 17). Именно это свойство используется для повышения чувствительности датчика влажности на основе сенсорного покрытия из ОГ, доминирующий механизм восприятия которого связан с изменением проводимости пленки, как это было подтверждено ранее.

Экспериментальный образец (Рисунок 18) представляет собой линию задержки, реализованный на (001), <110>-подложке Si и пленке C₆-ZnO ($h_1 = 3$ мкм). ВШП напыляли на пленку C₆-ZnO с периодом 32,1 мкм, расстояние между ВШП $L_{\text{ВШП}} = 5$ мм, апертура 2 мм, общая фаза $\varphi_0 = 360^\circ(L_{\text{ВШП}}/\lambda) = 56\,075^\circ$.

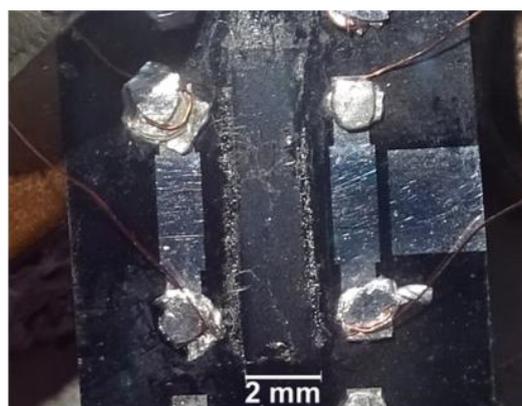
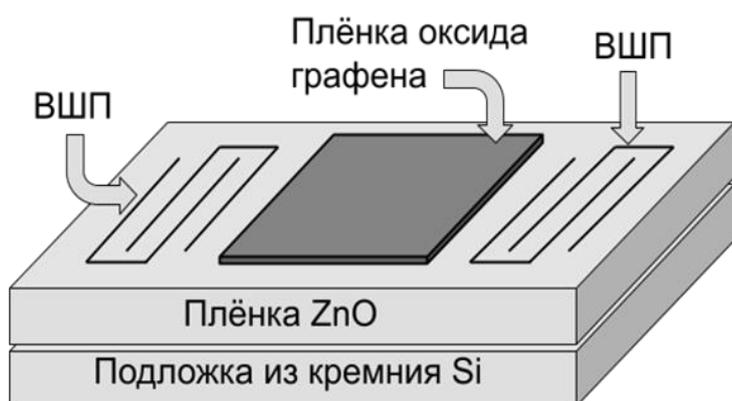


Рисунок 18 - Схема и фотография разработанного датчика влажности в держателе

Изготовление C-ориентированных текстурированных пленок ZnO с зернами около 0,3 мкм выполняется в системе триодного распыления с постоянным током, мишенью ZnO, 80% Ar + 20% O₂ при давлении 0,07 Па, температуре подложки 250⁰С и скорости распыления 1,2 - 3 мкм в час. Дисперсию на основе ГО наносили на пленку ZnO между ВШП с помощью аэрографии площадью 2x2 мм² и толщиной 0,45 мкм.

Для реализации датчика влажности была выбрана волна Сезава на частоте 222 МГц, которая имеет самые низкие вносимые потери среди других волн семейства.

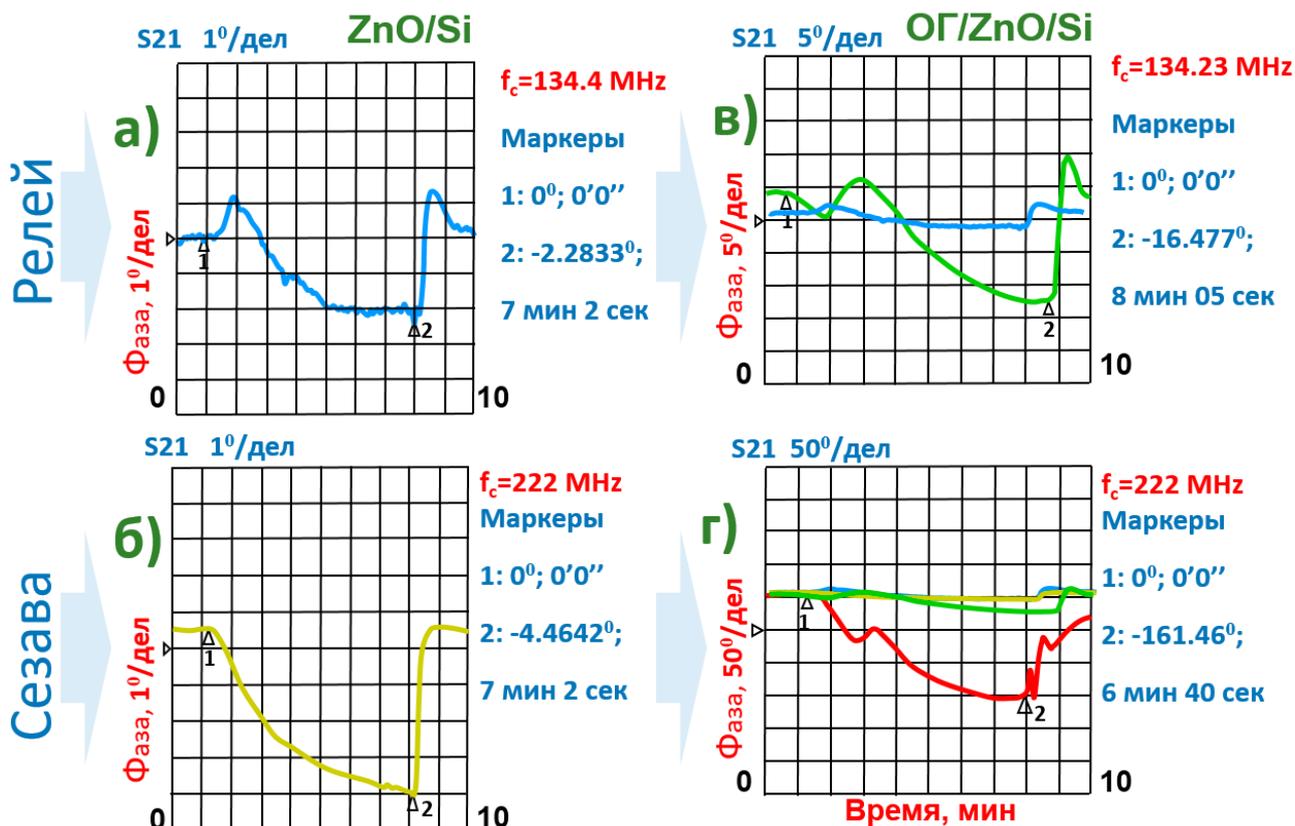


Рисунок 19 - Зависимость реакции на влажность от времени для (а, в) волн Рэля и (б, г) Сезавы, измеренных в (а, б) структурах ZnO/Si и (в, г) ГО/ZnO/Si при относительной влажности $\approx 26\%$. f_c - центральная частота волны. 1 - сухой воздух выключен, влажный воздух включен, 2 - влажный воздух выключен, сухой воздух включен. На рисунке г все зависимости представлены в едином масштабе

На рисунке 19 показаны реакции на влажность для волн Рэля (а, в) и Сезава (б, г), измеренные в структурах ZnO/Si (а,б) и ОГ/ZnO/Si (в, г) при относительной влажности $\approx 26\%$. Анализ рисунка позволяет предположить, что для волны Сезавы в структуре ZnO/Si основным чувствительным механизмом является массовая нагрузка, которая каждый раз приводит к уменьшению скорости волны (Рисунок 19 б). В структуре ОГ/ZnO/Si основными чувствительными механизмами являются и массовая нагрузка, и электропроводность, также уменьшающая скорость волны (Рисунок 19 г).

Калибровочные кривые датчиков влажности на основе волн Рэля и Сезавы линейны в диапазоне от RH = 20 до 98 % (Рисунок 20).

Наклон кривой для волны Сезавы демонстрирует рекордную чувствительность датчика по сравнению как с волной Рэля в той же структуре,

так и с другими известными до сих пор прототипами. С другой стороны, температурная нестабильность датчика волн Рэля ниже ($4100 \text{ Гц}/^\circ\text{C}$), чем для устройства на основе волны Сезавы ($9050 \text{ Гц}/^\circ\text{C}$), в то время как оба значения намного меньше, чем чувствительность тех же волн к влажности ($17180 \text{ Гц}/\%$ и $91020 \text{ Гц}/\%$ соответственно). Следовательно, точность измерения для колебаний температуры $\pm 1^\circ\text{C}$ составляет около $\Delta\text{RH} = \pm 0.1\%$.

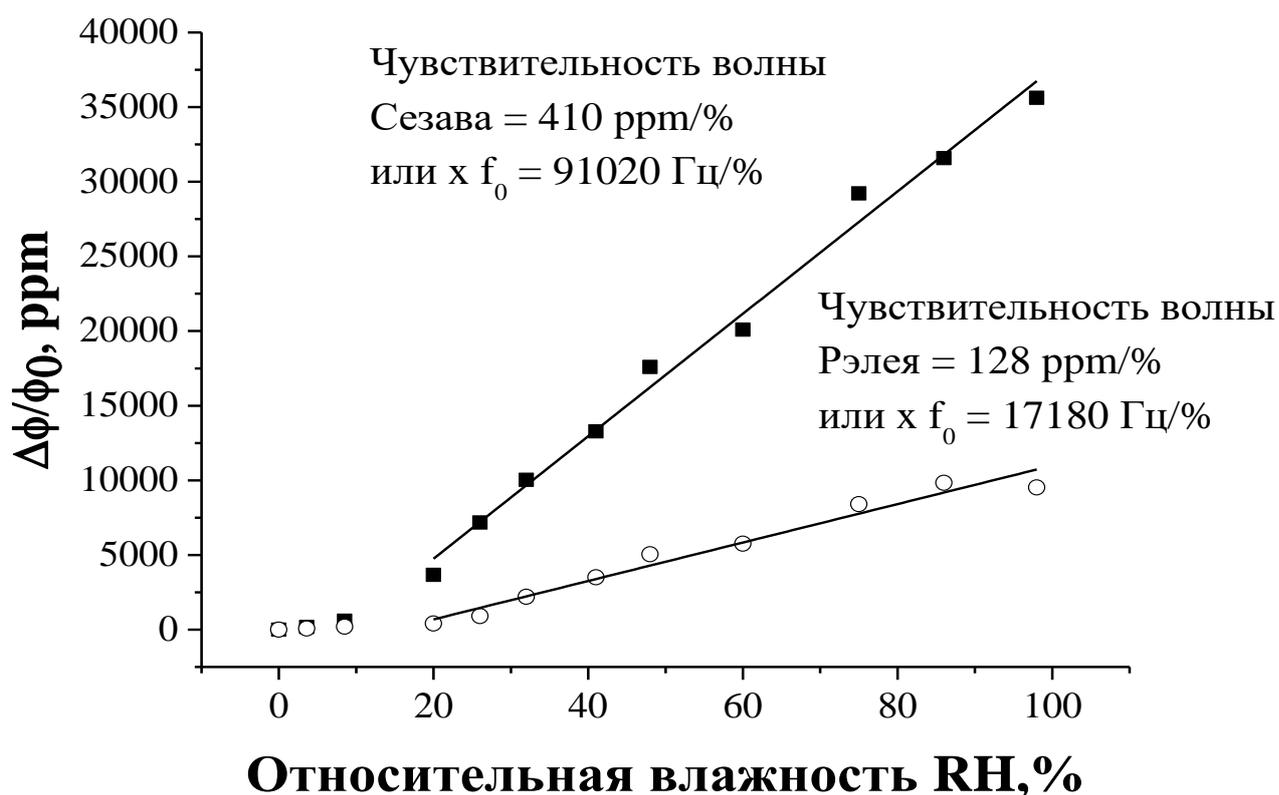


Рисунок 20 - Калибровочные кривые датчиков влажности на основе волн Рэля (открытые круги) и Сезавы (черные квадраты) в структуре ОГ/ZnO/Si

В заключении приведены основные выводы и результаты всей диссертационной работы.

Список работ автора по теме диссертации:

1. Паршинцев, А.А Молекулярный нанобиосенсор на основе фермента глюкозооксидазы / Паршинцев А.А., Солдатов Е.С., Кашин В.В., Колесов В.В., Крупенин С.В., Решетиллов А.Н., Азев В.Н. // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2013. – Т. 5. – № 2. – С. 45–61. – EDN QAITQU.

2. Kolesov, V.V. The nanobiosensor on the basis of glucose oxydase enzyme / V. V. Kashin, V. V. Kolesov, S. V. Krupenin, A.A. Parshintsev, A.N. Reshetilov, E.S. Soldatov // CriMiCo 2013 - 2013 23rd International Crimean Conference Microwave and Telecommunication Technology: Conference Proceedings. – 2013. – P. 867-868. – EDN SLHVZR.

3. Паршинцев, А.А., Создание планарных систем нанoeлектродов для биосенсоров / Паршинцев А.А., Солдатов Е.С., Кашин В.В., Колесов В.В., Крупенин С.В., Решетилов А.Н. // Известия РАН. Серия физическая. – 2014. – Т. 78. – № 2. – С. 216. – DOI 10.7868/S0367676514020215. – EDN RUNVNB.

4. Алферов, В.А. Биотопливные элементы на основе нанoeлектродных материалов / Алферов В.А., Василев Р.Г., Кашин В.В., Китова А.Е., Колесов В.В., Губин С.П., Мачулин А.В., Решетилов А.Н., Решетилова Т.А. // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2014. – Т. 6. – № 2. – С. 187–208. – DOI 10.17725/RENSITE.0006.201402d.0187. – EDN UGJMHZ.

5. Kuznetsova I.E. The investigation of effect of thin films conductivity on the acoustic waves in structures containing piezoelectric plates / Kuznetsova I.E., Zaitsev B.D., Anisimkin V.I., Kolesov V.V., Fionov A.S., Melikhov M.Z., Kashin V.V., Teplykh A.A. // CriMiCo 2014. – 24th International Crimean Conference Microwave and Telecommunication Technology : Conference Proceedings. – 2014. – P. 765-766. – DOI 10.1109/CRMICO.2014.6959621. – EDN UFMNVD.

6. Колесов, В.В. Биосенсорные системы на основе планарных наноструктур / В. В. Кашин, В. В. Колесов, С. В. Крупенин, А.Н. Решетилов, Е.С. Солдатов // Современные проблемы биофизики, генетики, электроники и приборостроения : II Всероссийский семинар памяти профессора Ю.П. Волкова, Саратов, 16–18 декабря 2015 года / Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. – 2015. – С. 61–68. – EDN XVXYDP.

7. Kolesov, V.V. Development of nanobiosensors based on acoustoelectronic technologies / Kolesov V.V., Kuznetsova I.E., Anisimkin V.I., Kashin V.V., Soldatov E.S., Dagesyan S.A., Melnikov A.E., Qian Z., Wang B., Zhu F. // 24th International Congress on Sound and Vibration, ICSV 2017, London, 23–27 июля 2017 года. – London: Без издательства, 2017. – EDN XNOERS.

8. Колесов, В.В. Разработка нанобиосенсоров на основе акустоэлектронных технологий / В. В. Колесов, И. Е. Кузнецова, Е. С. Солдатов, Анисимкин В.И., Кашин В.В., Дагесян С.А., Мельников А.Е. // Ученые записки физического факультета Московского университета. – 2017. – № 5. – С. 1750404. – EDN YPDBTC.

9. Verona, E. Elastic Properties of Graphene Oxide Films and Changes due to Gas Phase Adsorption / Verona E., Kuznetsova I.E., Anisimkin V.I., Gubin S.P., Tkachev S.V., Kolesov

V.V., Kashin V.V., Zaitsev B.D., Shikhabudinov A.M. // 2017 Joint Conference of the European Frequency and Time Forum and IEEE International Frequency Control Symposium. – EFTF/IFC. – 2017. – Proceedings. – P. 345 – 346. – DOI: 10.1109/FCS.2017.8088888. – EDN XXTYKL.

10. Kuznetsova, I.E. Structural, electrical, and acoustical properties of graphene oxide films for acoustoelectronic applications / Kuznetsova I., Kolesov V., Zaitsev B., Tkachev S., Kashin V., Shikhabudinov A., Fionov A., Gubin S., Sun S // *Physica Status Solidi. A: Applications and Materials Science.* – 2017. – Vol. 214. – No 8. – P. 1600757. – DOI 10.1002/pssa.201600757. – EDN XNHLES.

11. Kuznetsova, I.E Super high sensitive plate acoustic wave humidity sensor based on graphene oxide film / Kuznetsova I.E., Anisimkin V.I., Gubin S.P., Tkachev S.V., Kolesov V.V., Kashin V.V., Zaitsev B.D., Shikhabudinov A.M., Verona E., Sun S. // *Ultrasonics.* – 2017. – Vol. 81. – P. 135–139. – DOI 10.1016/j.ultras.2017.06.019. – EDN XNKLAI.

12. Kolesov, V.V Development of tunnel nanostructures on a piezoelectric substrate/ Kolesov V.V., Anisimkin V.I., Kuznetsova I.E., Kashin V.V., Soldatov E.S., Dagesyan S.A., Melnikov A.E., Qian Z., Wang B., Zhu F. // 25th International Congress on Sound and Vibration 2018. – Hiroshima, – 2018. – P. 2339-2344. – EDN AHZTDP.

13. Kuznetsova, I.E. Sezawa wave acoustic humidity sensor based on graphene oxide sensitive film with enhanced sensitivity / Kuznetsova I.E., Anisimkin V.I., Kolesov V.V., Kashin V.V., Osipenko V.A., Gubin S.P., Tkachev S.V., Verona E., Sun S., Kuznetsova A.S. // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2018. – Vol. 272. – P. 236-242. – DOI 10.1016/j.snb.2018.05.158. – EDN XXRIVF.

14. Reshetilov, A. Bioelectrochemical Properties of Enzyme-Containing Multilayer Polyelectrolyte Microcapsules Modified with Multiwalled Carbon Nanotubes / Reshetilov A., Plekhanova Yu., Tarasov S., Tikhonenko S., Dubrovsky A., Kim A., Kashin V., Machulin A., Wang G.-J., Kolesov V., Kuznetsova I. // *Membranes.* – 2019. – Vol. 9. – No 4. – P. 53. – DOI 10.3390/membranes9040053. – EDN JMPEHA.

15. Мельников, А. Е. Акустоэлектронный нанобиосенсор / А. Е. Мельников, Е. С. Солдатов, В.А. Анисимкин, И. Е. Кузнецова, В. В. Кашин, В. В. Колесов // *Известия Российской академии наук. Серия физическая.* – 2019. – Т. 83. – № 1. – С. 62-65. – DOI 10.1134/S0367676519010162. – EDN YVTWIX.

16. Kolesov, V.V. Hybrid acousto-nano-biosensor / V. V. Kolesov, V. V. Anisimkin, I. E. Kuznetsova, Kashin V.V., Smirnov A.V., Soldatov E.S., Dagesyan S.A., Melnikov A.E.// *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, Zvenigorod, 01–05 октября 2018 года.* – Zvenigorod: SPIE, 2019. – P. 110220Y. – DOI 10.1117/12.2521796. – EDN FZDMEX.

17. Решетилов, А. Н. Терморасширенный графит в моделях биосенсоров и биотопливных элементов / А. Н. Решетилов, Ю. В. Плеханова, А. Е. Китова, С. Е. Тарасов, В. В. Кашин, В. В. Колесов // Труды 64-й Всероссийской научной конференции МФТИ Биологическая и медицинская физика. – 29.11–03.12 2021.

18. Plekhanova, Y. Modification of thermally expanded graphite and its effect on the properties of the amperometric biosensor / Y. Plekhanova, S. Tarasov, A. Kitova, A. Reshetilov, V. Kolesov, V. Kashin, A. Sundramoorthy // 3 Biotech. – 2022. – Vol. 12. – No 2. – DOI 10.1007/s13205-021-03107-w. – EDN UZJQHY.