

УДК 541.124.2

НАУЧНОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ И  
ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Л.А. СУКОЯН

**ИЗМЕРЕНИЯ РЕЗИСТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ МЕМБРАНЫ  
СВЕТОАДРЕСОВАННЫХ ДАТЧИКОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПАРА  
ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА**

Проведены измерения резистивных параметров новых структур (BST/Pt /SiO<sub>2</sub>) при воздействии пара пероксида водорода.

**Ключевые слова:** нанопленки, пероксид водорода, резистор, полупроводник.

**Введение.** Датчики с чувствительной ферроэлектрической мембраной представляют особый интерес с точки зрения медицины и могут стать основой для развития технологии “Лаборатория на одном чипе” [1]. Сущность этой технологии заключается в том, что на основе одного кристалла создаются чувствительные к разным веществам мембраны, в результате чего при помощи всего лишь одной подложки можно проверить наличие нескольких веществ и произвести расчет их концентрации. Работа датчика основана на явлении изменения сопротивления структуры за счет воздействия внешнего реагента.

Ферроэлектрические керамические и пленочные структуры благодаря своим свойствам и многофункциональности широко применяются во многих областях. В настоящее время идет активная разработка этих структур для использования в медико-биологических датчиках.

**Методы исследования.** Пар пероксида водорода благодаря своим сильным антимикробным свойствам используется для дезактивации микроорганизмов, таких как бактерии, грибки, вирусы и т.д. [2-7]. Для полной стерилизации пар пероксида водорода нагревают до температуры 200°C и используют концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до 10% [7-12].

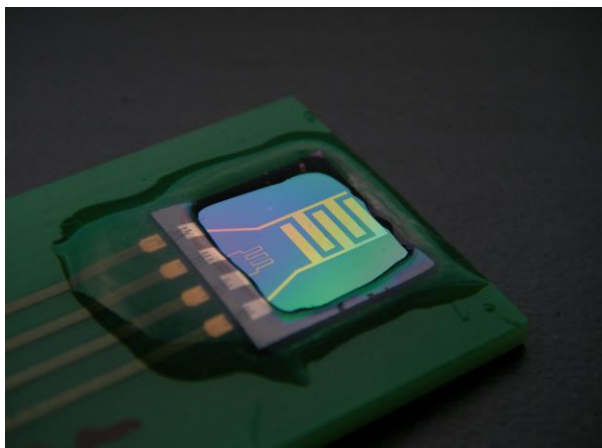
Известно, что у здоровых людей концентрация неиспаряемых веществ в выдыхаемом воздухе слишком мала [13,14], однако у людей с легочными заболеваниями она существенно повышается. Например, при воспалении легких лейкоциты в крови человека начинают воспроизводить пероксид водорода и другие химические соединения, чтобы сразить вредоносные бактерии, которые завелись в организме. Кроме легочных заболеваний, курение тоже приводит к воспалительным процессам в легких, то есть в этих случаях концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> начинает расти. Таким образом, определение концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в выдыхаемом воздухе может послужить основой для неинвазивной и быстрой диагностики многих заболеваний на ранней стадии.

Одним из основных факторов диагностики таких легочных заболеваний, как астма, пневмония, легочная недостаточность и другие хронические воспаления, является определение концентрации пероксида водорода в выдыхаемом воздухе [15,16].

С этой точки зрения, важно найти совместимые в настоящей микроэлектронной технологии дешевые нанопленки/датчики, которые проявляют чувствительность к пару пероксида водорода.

Учитывая высокую каталитическую активность ферроэлектрических материалов, их диэлектрическую проницаемость, а также устойчивость к реагентам и многофункциональность, при изучении пара пероксида водорода нами были использованы пленки из титаната бария-стронция (BST).

Конфигурация исследуемого датчика приведена на рис.1. Датчик состоит из металлических ( $Pt \sim 50$  нм) микрополосковых электродов, нанесенных на  $SiO_2$  подложку методом термического напыления. Pt электроды сверху покрыты слоем  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  толщиной порядка 110 нм лазерно-импульсным осаждением из керамических мишеней, полученных нами методом высокотемпературного самораспространяющегося синтеза (СВС) в лаборатории “Микро- и нанoeлектроники” ГИУА. Сенсор состоит из нескольких слоев: подложки-pSi-SiO<sub>2</sub>, платиновых электродов и BST (титаната бария-стронция).



*Рис. 1. Исследуемый образец*

На рис. 2 приведен разрез электродов с размерами:  $a=600$  мкм,  $b=324$  мкм и  $c=2900$  мкм. (Датчик изготовлен при содействии коллег из Аахенского университета прикладных наук, Германия).



Рис. 2. Вид и размеры электродов

**Экспериментальные данные.** Во время экспериментов был использован раствор пероксида водорода в разных концентрациях (3, 6, 10, 15%). Для каждой концентрации было выбрано по 10 мг вещества. Измерения резистивных параметров образцов проводились универсальным измерительным прибором E7-14 (погрешность прибора равна 0,1%). Упрощенная структура экспериментального стенда приведена на рис. 3.

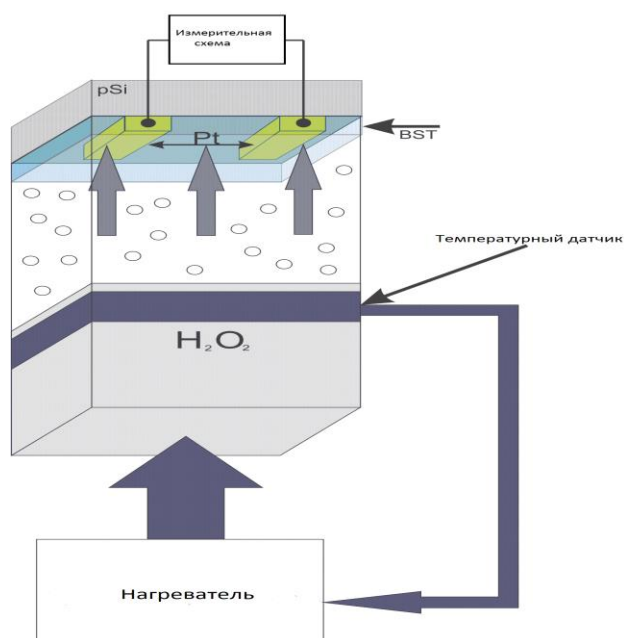


Рис. 3. Упрощенная структура экспериментального стенда

Во время эксперимента фиксировались данные для диапазона температур от 20 до 100°C. Из рис. 4 видно, что значения сопротивления начинают меняться, когда температура вещества достигает 55...70°C, и стабилизируются начиная с температуры  $T=95^\circ\text{C}$ . Чем выше концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$ , тем выше температура, при которой происходит крутой спад сопротивления.

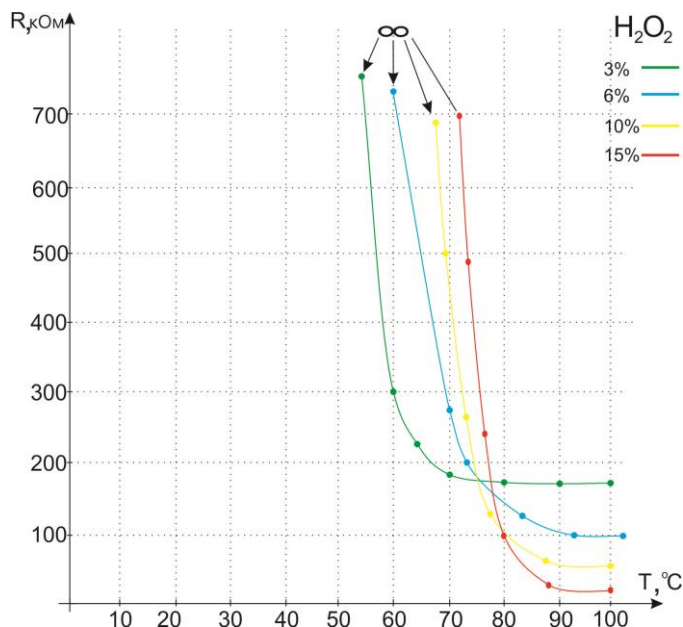


Рис. 4. Зависимости сопротивления от температуры вещества при разных концентрациях пероксида водорода

На рис. 5 показана зависимость сопротивления образца от плотности пероксида водорода при температуре раствора:  $T=100^\circ\text{C}$ . Как видно из рисунка, при росте концентрации пероксида максимальное значение сопротивления при определенной температуре уменьшается. Такой вид зависимости  $R$  при воздействии пара пероксида водорода можно объяснить следующим образом: при нагревании пероксида водорода получаются водяные пары и атомы кислорода. Как известно, атомы кислорода при высоких температурах являются сильными окислантами. Приближаясь к поверхности пленки BST, атомы O, содержащиеся в паре пероксида, “конфискуют” находящиеся в BST атомы кислорода и, объединяясь с ними, образуют молекулы кислорода. Вследствие этого в пленке BST образуются новые кислородные вакансии, из-за которых изменяется диэлектрическая проницаемость BST. Чем выше концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$ , тем больше поднимается концентрация атомарного кислорода в паре. То есть, с увеличением концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  увеличивается количество новых вакансий и, как следствие, уменьшается диэлектрическая проницаемость BST [17,18].

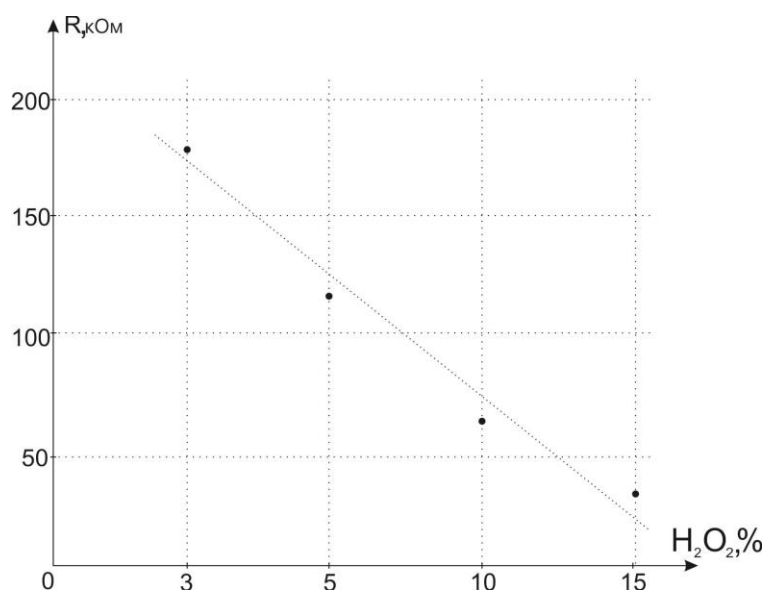


Рис. 5. Зависимость сопротивления датчика от концентрации пероксида при температуре  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Сущность физической модели заключается в следующем: расщепленный атом кислорода, контактируя с поверхностью BST, захватывает атом кислорода. Для нейтрализации вакансии кислорода элементарная ячейка BST поглощает электроны из зоны проводимости, держа их в “ловушках” в связанном состоянии. Таким образом, ячейка BST сохраняет электрическую нейтральность. А поскольку в высоких температурах вещество нестабильно, то высока вероятность того, что из захваченных “ловушек” электроны могут термически переброситься в зону проводимости, и, как следствие, начальная концентрация электронов увеличивается, а сопротивление образца уменьшается.

**Заключение.** Эксперименты показали, что датчики такого типа проявляют чувствительность к пару пероксида водорода и их можно использовать в качестве чувствительной мембраны к пару пероксида водорода.

Дальнейшие исследования будут посвящены возможности интегрирования работы такого датчика со светоадресованными и другими типами медико-биологических устройств.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Բունիաթյան Վ.Վ., Սուրբյան Լ.Հ., Դաշտոյան Հ.Ռ.** Լուսահասցեունակ Կենսաբժշկական տվիչների հետազոտումը // ՀՊՃՀ-ի ԼՐԱԲԵՐ. Գիտական և մեթոդական հոդվածների ժողովածու. - Երևան, 2012. - Մաս 1.- էջ 381-385:
2. **McDonnell G. and Russell D.** // Clin. Microbiol. Rev.- 1999.- 12. - P. 147-153.
3. **Heckert R.A., Best M., Jordan L.T., Eddington D.L. and Sterritt W.G.** // Appl. Environ. Microbiol.- 1997. - P. 633-916.
4. **Kokubo M., Inoue T., and Akers J.** // PDA J. Pharm. Sci.Technol.- 1998. – P.-52-58.
5. **Toniolo R., Geatti P., Bontempelli G., and Schiavon G.** // J. Electroanal Chem. - 2001. - P. 514-123.
6. **Klapes N.A. and Vesley D.** // Appl. Environ. Microbiol.-1990.- 56. - P. 503-511.
7. **Graham G.S., Rickloff J.R., and Dalmasso J.P.** // Proceedings of the International Congress of Parenteral Drug Association. - Basel, Switzerland.- 1992. - P. 32–51.
8. **Hultman C., Hill A., and McDonnell G.** // Pharm. Eng.- 2006. - P. 22-27.
9. **Sigwart V. and Stark A.** // PDA J. Pharm. Sci. Technol. - 2003. - 3. - P. 57-63.
10. **Imai K., Watanabe S., Oshima Y., Kokubo M., and Akers J.** // Pharm. Eng. 2006.- 26.- P. 96-108.
11. **Unger-Bimezok B., Kottke V., Hertel C., and Rauschnabel J.** // Pharm. - 2008. - Innov. 3. - P. 123-129.
12. **Labas M. D., Zalazar C. S., Brandi R. J., and Cassano A. E.** // Biochem. Eng. - 2008. - J. - P. 38- 78.
13. **Сукоян Л.А., Бегоян В.К., Бунятян В.В.** Чувствительность ферроэлектрических нанопленок к пару пероксида водорода // Вестник ГИУА (Политехник). Серия "Информационные технологии. Электроника. Радиотехника". - 2013. - Вып. 16, № 2. С. 76-81
14. **Hunt J.** Exhaled Breath Condensates as a Source for Biomarkers for Characterization of Inflammatory Lung Diseases // Journal of Allergy and Clinical Immunology.-2002.- Vol 110(1). - P. 28-34.
15. **Lases E.C., Duurkens V.M., Gerritsen W.B.M. and Haas F.J.L.M.** A hydrogen peroxide sensor for exhaled breath measurement // Chest. - 2002. - Vol. 117(4). - P. 999-1002.
16. **Zhou M., Diwu Z., Panchuk-Vdoshina N. and Haugland P.** A stable no fluorescent derivative of resourcing for the fluorometric determination of trace hydrogen peroxide: applications in detecting the activity of phagocyte NADPH oxides and other oxidizes // Analytical Biochemistry.- 1997. - Vol. 253(2). - P. 162-168.
17. **Buniatyan V.V., Martirosyan N.W., Vorobiev A., and Gevorgian S.** Dielectric model of point charge defects in insulating paraelectric perovskites // J. Appl. Phys.-2011.-Vol. 110. - P. 094110-1-11.
18. **Oxygen vacancy affect on ferroelectric characteristics (Part 2) /V.V. Buniatyan, N.W. Martirosyan, V.K. Begoyan, et al** // Proceed. of Engineering of Academy of Armenia. - 2011. - Vol. 8, № 3. - P. 542-429.

ГИУА (ПОЛИТЕХНИК). Материал поступил в редакцию 11.10.2013.

Լ.Հ. ՍՈՒՔՈՅԱՆ

ԼՈՒՍԱՀԱՍՑԵՈՒՆԱԿ ՏՎԻՉՆԵՐԻ ԹԱՂԱՆԹԻ ԴԻՄԱԴՐՈՂԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ  
ՓՈՓՈԽՈՒԹՅԱՆ ՉԱՓՈՒՄԸ ՋՐԱԾՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԳՈԼՈՐՇՈՒ  
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ

Կատարվել են նոր կառուցվածքների (BST/Pt/SiO<sub>2</sub>) դիմադրության փոփոխության չափումներ՝ ջրածնի պերօքսիդի գոլորշու ազդեցության տակ:

**Առանցքային բառեր.** նանոթաղանթներ, ջրածնի պերօքսիդ, դիմադրություն, կիսահաղորդիչ:

L.H. SUKOYAN

MEASURING THE RESISTIVE PARAMETERS OF THE MEMBRANE OF  
LIGHT-ADDRESSED SENSORS UNDER THE INFLUENCE OF HYDROGEN  
PEROXIDE VAPOR

The resistive parameters of the new structures (BST/Pt /SiO<sub>2</sub>), at the influence of hydrogen peroxide vapor are measured.

**Keywords:** nanofilms, hydrogen peroxide, resistor, semiconductor.