

УДК 543:537.228.1(021)

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОЗДУХЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЬЕЗОРЕЗОНАНСНЫХ СЕНСОРОВ

© 2005 В.Ф. Селеменев<sup>1</sup>, А.В. Калач<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет

<sup>2</sup>Воронежский Институт МВД России

Поступила в редакцию 06.06.05

В статье рассмотрена теория G.G. Sauerbrey, используемая при определении органических соединений в воздухе с применением пьезорезонансных сенсоров в воздухе. Указаны ограничения применимости основного уравнения модели.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время химические сенсоры широко применяются в качестве детектирующих устройств во многих хроматографических методах, как самостоятельные датчики, реагирующие звуковым или световым сигналом на изменение концентрации в газовых и жидких средах соединений различной природы и экологической опасности [1 – 3].

Принцип действия химических сенсоров состоит в превращении аналитического сигнала, возникающего в результате химической реакции анализируемой пробы с реагентами в околосенсорном пространстве или на его поверхности, в физический сигнал в реальном масштабе времени [1, 2].

Однако неверно игнорировать современные, высокотехнологичные методы и приборы, предназначенные для органического и элементного анализа, позволяющие за считанные минуты идентифицировать и количественно определять содержание в воздухе, воде и пищевых продуктах многие близкие по природе и свойствам соединения. В то же время при неdestructивном комплексном анализе в режиме реального времени, сочетающем различные способы разделения и детектирования, повышаются требования к уровню квалификации обслуживающего персонала [3].

Пьезорезонансные сенсоры – измерительные преобразователи, в которых чувствительным элементом является пьезокварцевый резонатор либо другой пьезопреобразователь, характеризующийся резонансными

электромеханическими свойствами. В настоящее время число разновидностей пьезорезонансных датчиков и сенсоров значительно возросло, и данная область технологий продолжает активно развиваться.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как колебательную систему пьезорезонатор можно представить в виде структуры, состоящей из четырех основных элементов: колебательного элемента – пластины кварца диаметром 5-16 мм круглой, квадратной или прямоугольной формы, на обе грани которой в центре напылены электроды возбуждения (материал – Au, Ag, Ni, Al), элементов крепления кв. пластины и окружающей среды (рис. 1).

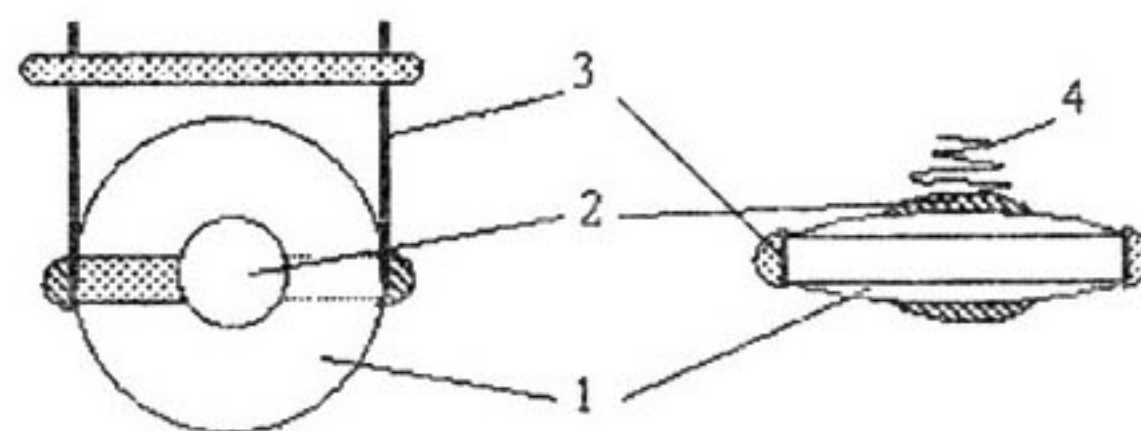


Рис. 1. Структура пьезорезонатора: 1- пьезоэлемент; 2- электроды возбуждения с пленочным покрытием или без него; 3- элементы крепления пьезоэлемента; 4- волны, распространяющиеся в окружающей среде (в том числе пленочном покрытии).

Кристалл кварца с электродами представляет собой резонатор, задающий частоту электрических колебаний в электрической схеме. При отсутствии внешнего напряже-



ния колебания в кварце не происходят. Начальная деформация кристалла, вызываемая случайными флуктуациями воздуха, приводит к возникновению электрического поля между электродами, направленного так, что за счет пьезоэффекта оно препятствует этой деформации. В механической системе возникает квазиупругая сила, возвращающая систему в состояние равновесия. В таких системах возникают автоколебания на собственной частоте, которая зависит от геометрических, упругих и инертных свойств кристалла. Чтобы собственные колебания кварца не затухали, в системе работает усилитель. Если на электродах изменяется масса, то изменяются инертные свойства кристалла, определяющие его резонансную частоту колебаний  $F_k$ .

Воздействия на пьезоэлемент (например, давление, напряжение) модулируют характеристические параметры элементов структуры пьезорезонатора и взаимодействие между ними. В результате изменяются амплитудно-частотные характеристики пьезорезонатора, абсолютное и относительное изменение которых является выходным и аналитическим сигналом пьезорезонатора соответственно. Пьезокварцевые резонаторы работают по принципу микровзвешивания на основе прямого и обратного пьезоэлектрических эффектов [2].

Пьезоэлектрический эффект в кварце характерен для определенных направлений в кристалле относительно кристаллографических осей. Таких направлений (или срезов) в кристалле несколько, они отличаются друг от друга углом среза и, соответственно, способностью реагировать на изменение температуры (АТ-, SC-, Y-, АК-, ВТ-, NL-, LC-срезы). При применении пьезорезонансных сенсоров для определения органических веществ в воздухе используют АТ-срез. Это обусловлено тем, что АТ-срез кварца (срез под углом  $(-35,15 \pm 1)^\circ$ ) характеризуется малой зависимостью колебательных свойств от температуры (температурный коэффициент  $10^{-6}/^\circ\text{C}$ ), может эксплуатироваться при  $(-25+60)^\circ\text{C}$ , что делает его пригодным для решения широкого круга аналитических задач.

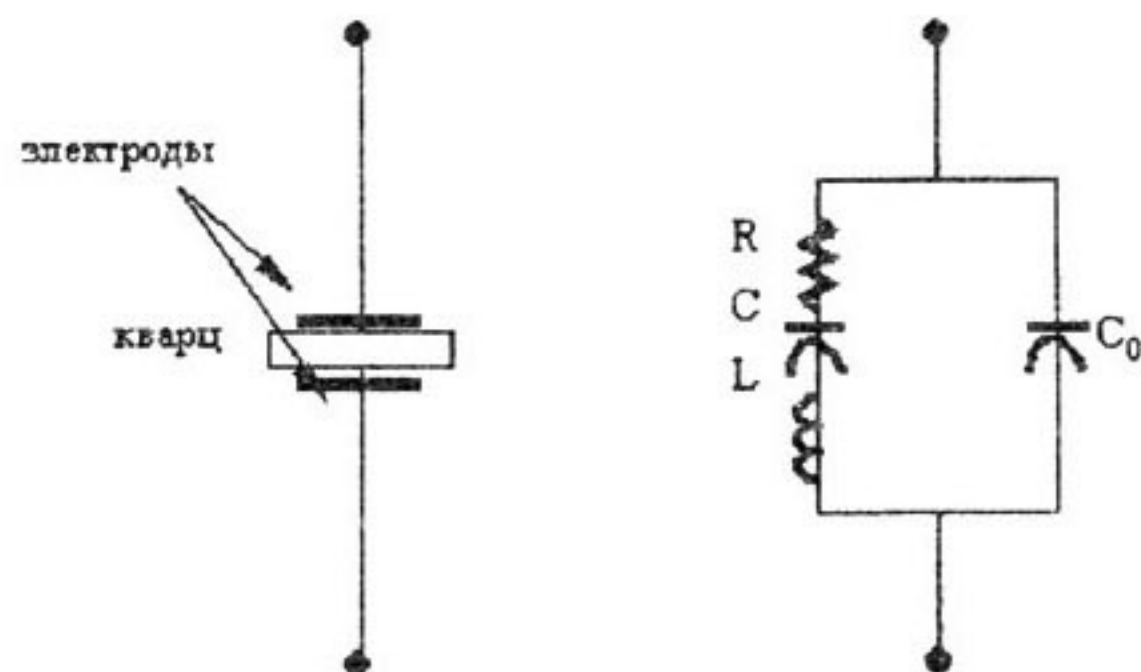


Рис. 2. Электрическая эквивалентная схема пьезорезонатора.

Рассмотрим принцип работы и эквивалентную схему резонансного сенсора, функционирующего в газовой среде. Электрические параметры кварцевого резонатора хорошо описываются следующей схемой замещения (рис. 2).

Кварцевая пластина представляет собой эластичный осциллятор с индуктивностью  $L$ , последовательной емкостью  $C$ , являющихся мерой массы осциллятора, эквивалентным омическим сопротивлением  $R$ , характеризующим затухание механических колебаний, параллельной емкостью  $C_0$  на электродах осциллятора [1, 2]. Последовательная  $F_s$  и параллельная  $F_p$  резонансные частоты кварцевого резонатора связаны с параметрами пластины следующими соотношениями:

$$F_s = \frac{1}{2\pi} \cdot \left( \frac{1}{L \cdot C} \right)^{1/2}, \quad F_p = F_s \cdot \left( 1 + \frac{C}{C_0} \right). \quad (1)$$

Кварц характеризуется малыми внутренним трением и энергетическими потерями (минимальный механический импеданс), что приводит к большому коэффициенту добротности  $Q$ :

$$Q = \frac{1}{2\pi \cdot F_s \cdot C \cdot R}. \quad (2)$$

Известно, что потери энергии в кварце обусловлены, главным образом, трением и воздушными волнами в держателе, колебаниями, которые кристалл ему передает. Возможны потери так же из-за микротрещин и шероховатостей поверхности кварцевой пластины. Для пьезокварцевого кристалла с собственной частотой колебаний ( $F_k$ ) порядка 5 МГц при температуре 298 К в вакууме характерна добротность порядка  $3 \cdot 10^6$ ,



# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОЗДУХЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЬЕЗОРЕЗОНАНСНЫХ СЕНСОРОВ

а для кристалла с  $F_k = 9$  МГц коэффициент добротности уже меньше и составляет всего  $2,9 \cdot 10^5$ . Механический импеданс кварцевой пластины, применяемой в химических сенсорах, значительно увеличивается при нарушении вакуумной атмосферы и нанесении покрытий на электроды, что соответствует энергетическим потерям и снижению собственной резонансной частоты колебаний пьезоэлектрического кристалла.

Теоретическое обоснование использования кристаллов кварца в качестве микровесов или детекторов впервые предложил L. Rayleigh [1], который показал, что малые изменения в силе инерции механических колебательных системах воздействуют на резонансную частоту системы. Модификация электродов пьезокварцевого резонатора впервые осуществлена в 1957 г. [1]. В это же время G.G.Sauerbrey применил пьезорезонаторы для измерения толщины тонких пленок и доказал, что изменение резонансной частоты кристалла пропорционально массе покрытия в пределах  $\pm 2\%$  [4].

Ещё в 1959 г. G.G.Sauerbrey установил связь выходного сигнала пьезорезонатора (резонансная частота колебаний  $F_k$ , Гц) с интенсивностью подаваемой на него нагрузки (для частотных пьезорезонансных датчиков – массой вещества на электродах резонатора) [5].

Проанализируем основы теории Sauerbrey. Основные принципы физической модели Sauerbrey иллюстрирует рис. 3. Сама модель описывает зависимость между аналитическим сигналом резонатора и массой тонких металлических пленок, покрывающих поверхность кристалла (к таким можно отнести и электроды). Главное допущение теории заключается в том, что толщина наносимого металлического покрытия мала по сравнению с толщиной кварцевой пластины и длиной сдвиговых волн, генерируемых кварцем и, затем, распространяющихся в покрытии.

Толщина (объем) кварца  $t_k$  связана с коэффициентом несжимаемости Ламе (мера сопротивления деформации сжатия)  $\lambda_k$  соотношением:

$$t_k = \frac{\lambda_k}{2};$$

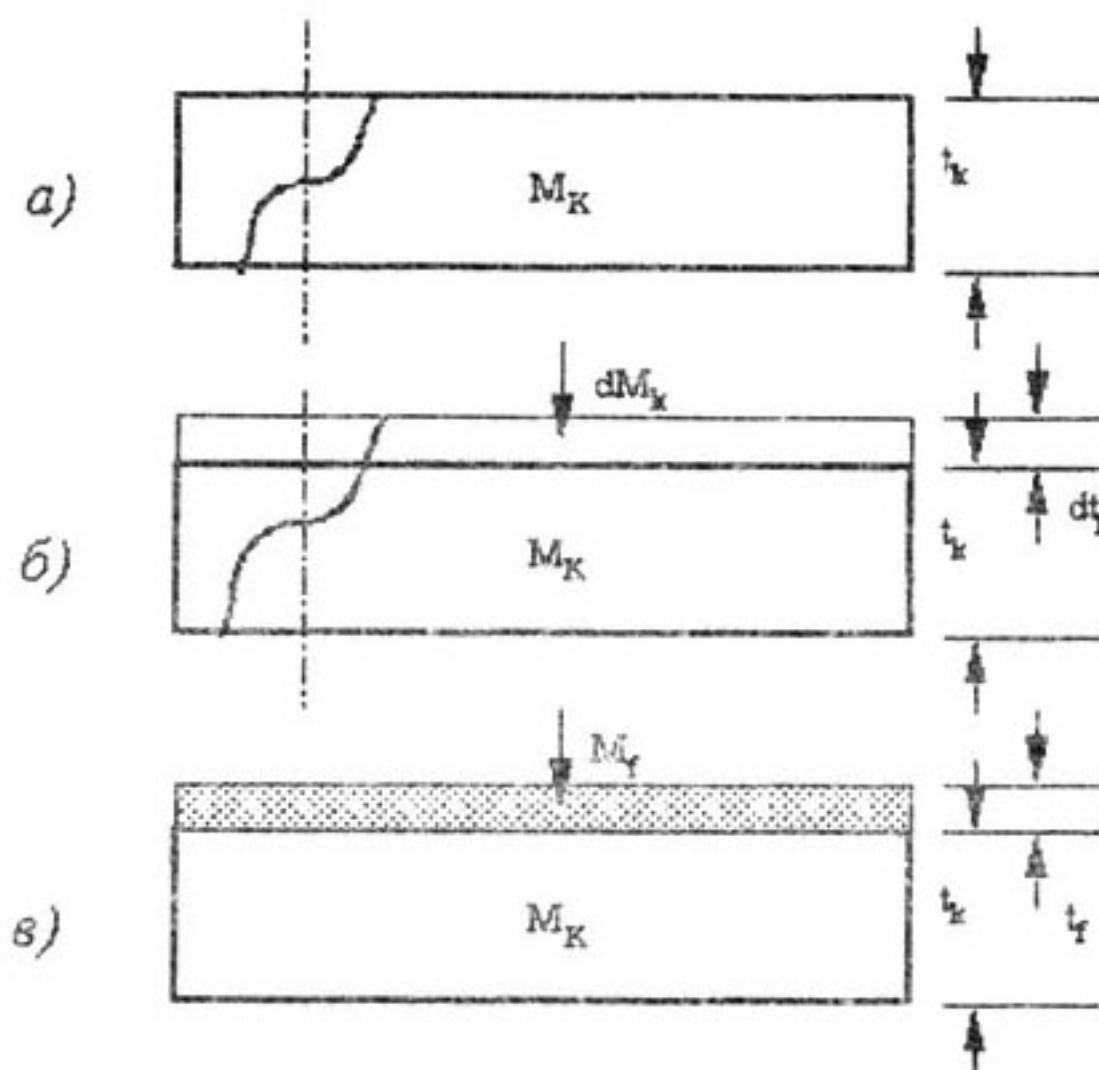


Рис. 3. Модель пьезокварцевого микровзвешивания [11]: а)  $M_k$  – эквивалентная масса кристалла кварца;  $t_k$  – толщина кварца; б)  $dM_k$  – приращение массы кристалла кварца за счет напыления электродов и нанесения пленки покрытия;  $dt_k$  – приращение толщины кварца вследствие напыления электродов и нанесения пленки покрытия; в)  $M_f$  – масса покрытия или пленки.

в то же время

$$\lambda_k = \frac{V_k}{F_k}, \quad (3)$$

тогда

$$t_k \cdot F_k = \frac{V_k}{2} = N,$$

где  $F_k$  и  $V_k$  – частотная и объемная характеристики кварца,  $N$  – частотная постоянная кварца, зависящая от ориентации среза в кристалле кварца (например, для АТ-среза  $N = 1670$  Гц · мм).

Приращению частоты  $dF_k$  соответствует эквивалентное уменьшение приращения  $dt_k$ :

$$\frac{dF_k}{F_k} = -\frac{dt_k}{t_k}. \quad (4)$$

В то же время,  $t_k$  и  $dt_k$  соответствуют массе и приращению массы  $M_k$  кварца. С учетом уравнения (4) получаем уравнение (5)

$$\frac{dF_k}{F_k} = -\frac{dM_k}{M_k}. \quad (5)$$

Таким образом, основная идея теории Sauerbrey состоит в предположении того, что



приращение массы  $dM_k$ , равномерно распределенной на кристалле вследствие напыления электродов или нанесения пленочного покрытия другой природы, эквивалентно изменению массы самого кварцевого кристалла.

Максимальное влияние на уменьшение резонансной частоты кварца оказывают масса и механические параметры наносимого материала:

$$\frac{dF_k}{F_k} = -\frac{dM}{M_k}$$

Приращение массы  $dM$  для стандартного пьезокварцевого резонатора, применяемого в аналитической практике, вызвано, главным образом, нанесением пленочного покрытия определенной массы  $M_f$ , и соответствующего новой резонансной частоте  $F_c$  кварцевого кристалла:

$$\frac{dF_k}{F_k} = \frac{F_c - F_k}{F_k} = -\frac{M_f}{M_k}$$

Пленочное покрытие целесообразно равномерно наносить не на весь кристалл кварца, ограничиваясь лишь поверхностью электродов. Это связано с тем, что наибольшая реакция кварца на деформацию определенной силы соответствует центру кварцевого диска, минимальная – его периферийным участкам. Для экспериментального подтверждения теории S, нами были нанесены пленки модификаторов на периферию и в центр пучности колебаний пьезорезонансного сенсора АТ-среза с номинальной частотой колебаний 8 мГц. Введем критерий, учитывающий плотность нанесения пленки с массой  $M_f$  через  $m_f$ , плотность кварцевого кристалла массой  $M_k$ , на электроды которого наносится пленка, через  $m_k$ :

$$m_f = \frac{M_f}{A_f}; \quad m_k = \frac{M_k}{A_k}, \quad (6)$$

где  $A_f$  и  $A_k$  – площади поверхности пленки и кристалла (точнее электродов) соответственно,  $\text{см}^2$ .

Уменьшение частоты колебаний кварцевой пластины, вызываемое нанесением пленки, связано с соотношением плотностей пленки и электродов:

$$\frac{F_c - F_k}{F_k} = -\frac{M_f}{M_k} = -\frac{m_f \cdot A_f}{m_k \cdot A_k} \approx -\frac{m_f}{m_k} \quad (7)$$

В идеальном случае отношение  $\frac{A_f}{A_k} \rightarrow 1$ ,

что соответствует нанесению пленки только на поверхность электродов. Обозначим коэффициент равномерности плотности кварцевой пластины под электродами через  $s_k$ , тогда:

$$m_k = t_k \cdot \rho_k$$

Плотность пленки  $m_k$  находим по уравнению (3) и вводим в (7):

$$t_k = \frac{V_k}{2 \cdot F_k} = \frac{m_k}{\rho_k} \Rightarrow m_k = \frac{V_k \cdot \rho_k}{2 \cdot F_k}; \quad \frac{F_c - F_k}{F_k} = -\frac{2 \cdot F_k}{V_k \cdot \rho_k} \cdot m_f$$

$$\text{или} \quad F_c - F_k = -\frac{2 \cdot F_k^2}{V_k \cdot \rho_k} \cdot m_f$$

Обозначим разность частот  $F_c - F_k$  через

$\Delta F$ , выражение  $\frac{2 \cdot F_k^2}{V_k \cdot \rho_k}$  – через коэффициент пропорциональности  $K_f$ , учитывающий

только собственные характеристики кварцевой пластины, тогда:

$$\Delta F = -K_f \cdot m_f \quad (8)$$

Константа  $K_f$  называется градуировочной константой пьезорезонансного сенсора. Учитывая, что при температуре 298К  $\rho_k = 2648 \text{ кг/м}^3$ ,  $V_k = 3340 \text{ м/см}$ , константа  $K_f = 2,26 \cdot 10^{-6}$  (или  $2,3 \cdot 10^{-6}$ ;  $2,27 \cdot 10^{-6}$ ).

Однако, уравнение (8) неудобно для использования на практике и для получения уравнения Sauerbrey в упрощенном, удобном для практического применения виде, сделаем еще одно допущение. Абсолютную массу пленки  $M_f$  представим в виде:

$$m_f = \frac{M_f}{A_f}$$

При этом в идеальном приближении площадь пленки  $A_f$  приравнивается к площади электродов  $A$ , на которые пленка модифи-



катора наносится. Тогда уравнение (8) трансформируется в известное уравнение Sauerbrey [2, 5]:

$$\Delta F = -2,3 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{F_k^2 \cdot M_f}{A} \quad (9)$$

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткое описание моделей функционирования пьезорезонансного сенсора в газовой фазе позволяет сделать следующие выводы.

Уравнение Sauerbrey получено для идеализированной модели колебания нагруженного пленочным покрытием резонатора и имеет ограничения при описании связи отклика сенсора и массы вещества на его электродах.

Для получения адекватных теории Sauerbrey результатов необходимо учитывать вклад в изменение массы покрытия процессов старения, испарения и растекания пленки.

При нанесении на электроды резонатора вязких и жидких пленочных покрытий с малой кинематической вязкостью потери энергии колеблющейся системы становятся заметными, что увеличивает частотную нестабильность отклика сенсора.

При нанесении пленочных покрытий с толщиной более 3 мкм значительно возрастают и становятся соизмеримыми потери энергии в пленке и пьезорезонаторе. Дальнейшее увеличение толщины пленочного покрытия приводит к росту вклада в суммарный отклик сенсора составляющей, связанной с распространением волны через пленку, а не изменением ее массы вследствие сорбции. Значительные по массе покрытия вызывают срыв колебаний пьезо-

резонатора. Это должно быть учтено при модификации электродов пленочными покрытиями различной толщины (массы) и конструировании схемы возбуждения колебаний пьезоэлектрического резонатора.

В последнее время область применения пьезоэлектрических сенсоров значительно расширилась. Установлено, что такие системы с успехом могут функционировать не только в газах, но и в жидких средах, использоваться для измерения свойств вязких жидкостей. Многочисленными экспериментами подтверждена возможность устойчивых колебаний кварцевого резонатора в жидкостях различной природы [6].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калач А.В., Коренман Я.И., Нифталиев С.И. Искусственные нейронные сети – вчера, сегодня, завтра. Воронеж: изд-во Воронеж. гос. технол. акад. 2002. 291 с.
2. Малов В.В. Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоатомиздат. 1989. 272 с.
3. Катрлл Р.В. Химические сенсоры. М.: Научный мир. 2000. 144 с.
4. Sauerbrey G.G. Messung von Plattenschwingungen sehr kleiner Amplitude durch Lichtstrom-modulation // Z. Phys. 1964. Bd. 178. P. 457 – 471.
5. Sauerbrey G.G. Verwendung von Schwingquarten zur Wagung dünner Schichten und zur Microwagung // Z. Phys. 1959. Bd. 155. P. 206 – 211.
6. Калач А.В., Рыжков В.В., Ситников А.И. Автогенераторы для пьезокварцевого микровзвешивания в жидкой среде // Датчики и системы. 2005. № 2. С. 23 – 25.