

Новые подходы к созданию ёмкостных сенсоров давления на основе мембран ZnO-ПДМС

А. В. Николаева¹, Д. Е. Маркина¹, С. А. Кадинская^{1,2}, В. М. Кондратьев^{1,2}

¹СПбАУ РАН им. Ж.И. Алфёрова

²МФТИ

e-mail kvm_96@mail.ru

Аннотация. Работа посвящена созданию сенсоров механического давления на основе микрокристаллов оксида цинка, синтезированных низкотемпературным гидротермальным методом. Микрокристаллы ZnO были инкапсулированы в полимерную матрицу из полидиметилсилоксана (ПДМС) и нанесены на встречно-штыревые электроды. Показана корреляция между приложенной к сенсору механической нагрузкой и его электрической ёмкостью. Результаты работы представляют интерес для создания сенсоров давления, в частности для миниатюрных портативных гибких систем мониторинга состояния здоровья.

Ключевые слова: оксид цинка; ПДМС; сенсор механического давления

I. ВВЕДЕНИЕ

Микроразмерные структуры различных соединений [1], в частности квазиодномерные [2] и 0-мерные [3] широко используются для решения задач фотоники [4–7], сенсорики [8–10], а также в других областях электроники [11–13]. Кроме того, микроразмерные структуры обладают стойкостью к высоким механическим нагрузкам, что делает их подходящим материалом для гибких электронных устройств [14]. В частности, соединения II–VI зарекомендовали себя как относительно дешёвые, технологичные и доступные структуры [8]. Наиболее полно и системно исследованы фундаментальные, функциональные и приборные свойства оксида цинка (ZnO) – химически стабильного и нетоксичного широкозонного полупроводникового материала ($E_g=3,36$ эВ при комнатной температуре), имеющего кристаллическую структуру типа вюрцит. [15,16]. Оксид цинка широко используется как материал для изготовления датчиков, исполнительных механизмов, высокочастотных акустических преобразователей и высокочувствительных микрофонов, из-за своих стабильных и ярко выраженных пьезоэлектрических свойств [17].

Существуют различные методы синтеза ZnO, среди них: газофазная эпитаксия, молекулярно-пучковая эпитаксия, атомно-слоевое осаждение, лазерное распыление и т. д. [18–20]. Несмотря на то, что эти методы позволяют контролировать размер и химический состав синтезируемых структур, они являются относительно дорогостоящим и технологически

сложными. Альтернативой перечисленным методам является низкотемпературный гидротермальный синтез – метод выращивания различных соединений, основанный на использовании физических и химических процессов, протекающих в водных растворах при температурах ниже точки кипения [8, 15, 16]. Данный метод активно используется для получения микро- и наноструктур ZnO для создания светоизлучающих устройств и элементов сенсорики [5, 9–14]. К преимуществам гидротермального синтеза относятся широкие возможности контроля условий роста и возможность проводить синтез при относительно низких температурах (ниже 100°C), что приводит к значительному снижению энергопотребления.

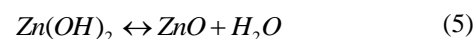
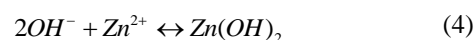
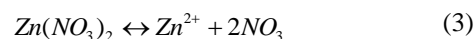
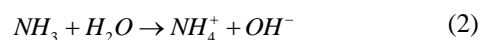
Данная работа посвящена синтезу микрокристаллов ZnO низкотемпературным гидротермальным методом и созданию сенсоров механического давления на их основе.

II. СОЗДАНИЕ СЕНСОРА

A. Синтез микроструктур ZnO

В данной работе для гидротермального синтеза микрокристаллов ZnO использовались эквимольные (100 ммоль/л) водные растворы нитрата цинка $Zn(NO_3)_2$ и гексаметилентетрамина (НМТА – $C_6H_{12}N_4$) [8–12]. Здесь $Zn(NO_3)_2$ служит источником ионов Zn^{2+} , а НМТА представляет собой слаборастворимое основание, которое обеспечивает щелочную среду и необходимое количество ионов OH^- в растворе [20].

Реакции, происходящие во время синтеза, включают:



Эти реакции могут быть смещены из состояния равновесия путем изменения параметров роста, таких

Работа выполнена при финансовой поддержке министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант № FSRM-2023-0009

как температура, концентрация прекурсоров, pH ростовой среды и т.д., влияющих на результат синтеза – морфологию и кристаллическое совершенство получаемых микрокристаллов.

Растворы нитрата цинка и гексаметилентетрамина были смешаны в тефлоновом вкладыше при комнатной температуре с помощью магнитного размешивателя. Тефлоновый вкладыш был помещён в стальную оснастку и оставлен в разогретом до 85°C термостате на 1 час.

После синтеза на дне тефлонового вкладыша образовался белый осадок из микроструктур оксида цинка ZnO . Осадок был извлечен из вкладыша, высушен при нормальных условиях и исследован при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) ZEISS Supra 25 (Zeiss, Германия) (рис. 1).

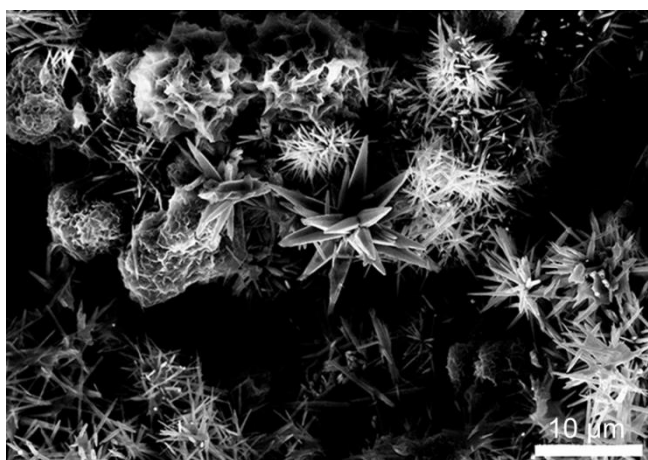


Рис. 1. РЭМ изображение синтезированных микроструктур ZnO

В результате гидротермального синтеза образовались микроструктуры ZnO разнообразной морфологии: нитевидные кристаллы, «ежи», состоящие из растущих из единого центра малых нитевидных кристаллов и «цветы», не обладающие явно выявленным кристаллическим строением. Характерные размеры микроструктур лежат в диапазоне от субмикронных, до десятков микрометров.

В. Создание мембран ZnO -PDMS

Высушенный при нормальных условиях порошок микроструктур ZnO был отожжён при температуре 500°C в течение ~30 мин. Отожжённый порошок был смешан с ПДМС в массовом соотношении ZnO :ПДМС = 1:2. Полученная смесь капельным путём была нанесена на вспомогательную подложку кремния (Si) ориентации (111) и подвержена центрифугированию со скоростью 1000 об./мин и ускорением 100 (об./мин)/с в течение 120 с. для выравнивания слоя. Затем, полученный слой был отожжен при 95°C в течение 1 часа до вулканизации ПДМС.

Созданная, таким образом, мембрана с инкапсулированными кристаллами ZnO была исследована методом РЭМ (рис. 2).

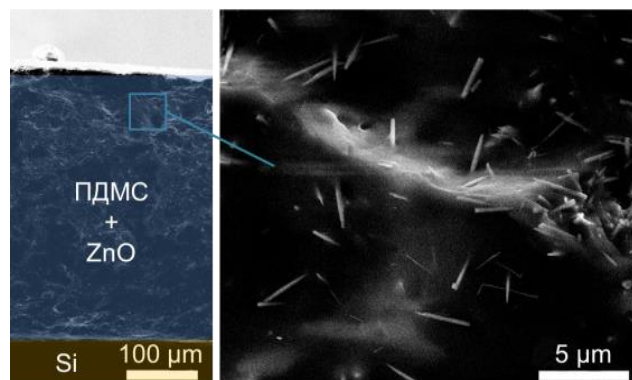


Рис. 2. РЭМ изображение мембраны ZnO -ПДМС

На рис. 2 видно, что микрокристаллы ZnO равномерно случайно распределены в матрице ПДМС, что может говорить об изотропных свойствах полученной мембраны при соотношении ZnO :ПДМС = 1:2.

С. Создание сенсора

Отработанные условия синтеза, протоколы смешивания и центрифугирования были использованы для получения сенсора на основе мембраны ZnO -ПДМС. Работа такого сенсора основана на изменении электрических свойств мембраны при её деформации, поэтому необходимо создание контактов к такой мембране. Для этого использовались сенсорные платформы из оксида алюминия Al_2O_3 с нанесёнными на их поверхность встречно-штыревыми контактами ($NiCr/Ni/Au$, шаг контактов – 25 мкм). Последовательный протокол создания сенсора представлен на рис. 3.

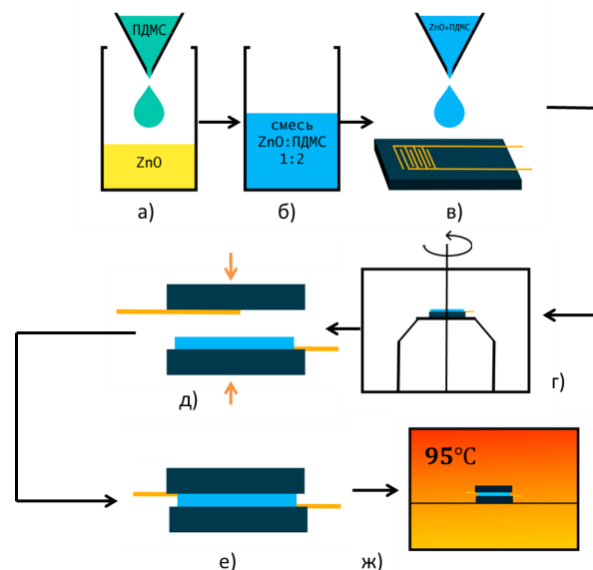


Рис. 3. Протокол создания сенсора: а) – смешивание ZnO и ПДМС; б) – смесь ZnO -ПДМС; в) нанесение смеси на сенсорную платформу капельным путём; г) центрифугирование платформы со смесью; д) механическое совмещение сенсорных платформ; е) – результат механического совмещения; ж) отжиг образца до достижения вулканизации ПДМС

Как показано на рис. 3, после центрифугирования смеси на одной из сенсорных платформ (рис. 3з), сверху над матрицей была размещена вторая платформа (рис. 3д,е). Для вулканизации ПДМС полученный образец также был отожжен в печи при 95°C в течение 1 часа (рис. 3ж).

III. ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРА

Исследование характеристик сенсора проводилось при помощи LCR-метра (Keysight Technologies, США). Регистрировалось изменение ёмкости сенсора в зависимости от массы груза, помещённого на сенсор, при изменении подаваемого напряжения смещения в диапазоне от 0 до 20 В модулированного переменным измерительным сигналом 1МГц с амплитудой 50 мВ. Результаты измерения ёмкости представлены на рис. 4.

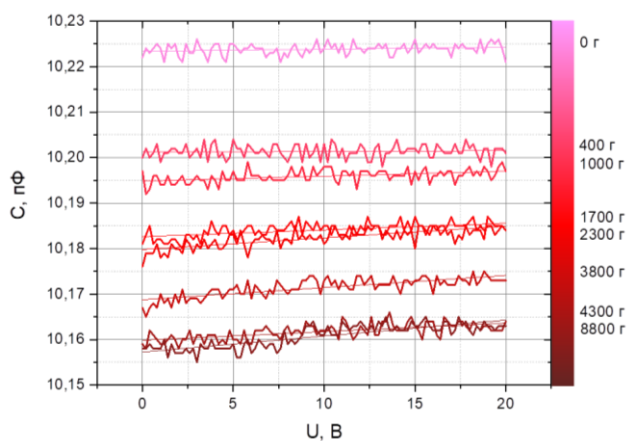


Рис. 4. Зависимость ёмкости сенсора от подаваемого напряжения и массы груза

Из полученных зависимостей можно заключить, что ёмкость сенсора уменьшается с увеличением механической нагрузки и слабо зависит от напряжения смещения, подаваемого на сенсор.

IV. ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью линейной аппроксимации зависимостей на рис. 4, были получены характерные показатели ёмкости сенсора для каждого из приложенных давлений.

Стоит отметить, что в общем случае ёмкость плоского конденсатора определяется выражением: $C = \epsilon_0 \epsilon S / d$, где: C – ёмкость, ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость, которая зависит от материала между обкладками конденсатора, S – площадь обкладки, d – расстояние между обкладками конденсатора. Таким образом, можно заключить, что при уменьшении расстояния между обкладками, ёмкость конденсатора увеличивается. Если рассматривать используемые в работе сенсорные платформы со встречно-штыревыми контактами как обкладки плоского конденсатора, то можно заметить, что при увеличении массы грузов, расстояние между ними

уменьшалось, при этом уменьшалась и ёмкость сенсора, что противоречит представленному выше выражению. Следовательно, изменение ёмкости в данном случае не зависит от расстояния между сенсорными платформами, а, вероятно, обусловлено электрофизическими процессами, происходящими в структурах ZnO , инкапсулированных в матрицу ПДМС.

Если обратиться к более общему определению ёмкости, то для системы из двух проводников, разделённых диэлектрической средой и обладающих равными по числу, но противоположными по знаку зарядами $\pm Q$, электрическая ёмкость определяется как отношение величины заряда к разности потенциалов проводников: $C=Q/U$, где Q – заряд; U – разность потенциалов проводников. В соответствии с представленным выражением, с увеличением создаваемой между обкладками разности потенциалов, ёмкость эквивалентного созданному сенсору конденсатора – уменьшается. Таким образом, можно предположить, что уменьшение ёмкости сенсора обусловлено увеличением разности потенциалов между сенсорными платформами за счёт возникновения прямого пьезоэффекта в микрокристаллах ZnO , заключённых в матрицу ПДМС. На рис. 5 показана зависимость ёмкости сенсора от массы груза, помещённого на сенсор.

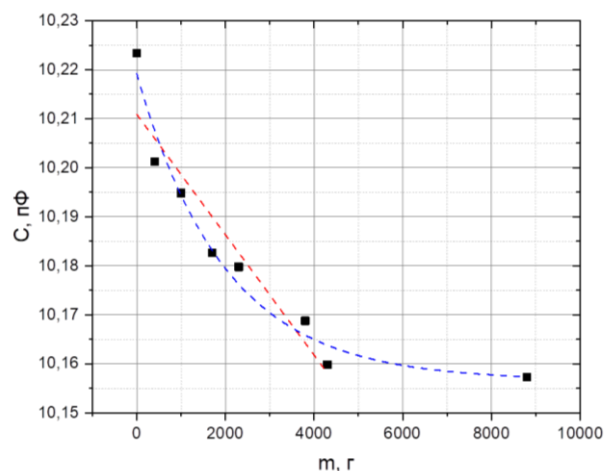


Рис. 5. Зависимость ёмкости сенсора от массы груза

Ёмкость сенсора меняется почти линейно в диапазоне масс грузов от 400 г. до 4300 г., что может быть объяснено тем, что при небольших деформациях большинство эластичных материалов проявляют линейную упругость, которая может быть описана линейной зависимостью между напряжением и деформацией. Связь между механическим напряжением σ и деформацией ϵ описывает закон Гука [21]. При значительной механической деформации в диапазоне масс от 400 г. до 8800 г. механические напряжения в матрице ПДМС возрастают экспоненциально. Данная зависимость может быть объяснена нелинейными механическими свойствами ПДМС, который является эластомером, в области значительных деформаций, что может быть описано законом упругости для несжимаемых материалов [21].

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа посвящена развитию методов синтеза гибких матриц с полупроводниковыми микроструктурами, инкапсулированными в полимерную матрицу и их функциональному применению. На основе матрицы с микроразмерными кристаллами ZnO создан прототип датчика механического давления путем помещения гибкой матрицы между двумя контактными пластинами.

Получены зависимости ёмкости сенсора от величины механической нагрузки. Показано, что ёмкость сенсора уменьшается с увеличением массы грузов. Такой характер изменения ёмкости, очевидно, не связан с изменением геометрии сенсора, а вызван проявлением прямого пьезоэффекта в инкапсулированных кристаллах при приложении механического напряжения. Примечательно, что характер зависимости ёмкости от нагрузки варьируется в разном диапазоне приложенных масс: линейный характер в диапазоне 400 г. – 4300 г. и экспоненциальный характер в диапазоне 400 г. – 8800 г. Такой характер изменения, по видимому, обусловлен нелинейными механическими свойствами материала матрицы.

Полученные сенсоры могут быть потенциально использованы в прецизионных весах, высокочувствительных микрофонах, а также для биомедицинских применений – в качестве измерителей пульса и сердечного ритма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Bolshakov A.D., Fedorov V.V., Koval O.Y., Sapunov G.A., Sobolev M.S., Pirogov E.V., ... Mukhin I.S. (2019). Effective suppression of anti-phase domains in GaP(N)/GaP heterostructures on Si(001). *Crystal Growth & Design*. DOI:10.1021/acs.cgd.9b00266
- [2] Dubrovskii V.G., Timofeeva M.A., Tchernycheva M., & Bolshakov A.D. (2013). Lateral growth and shape of semiconductor nanowires. *Semiconductors*, 47(1), 50–57. DOI:10.1134/s1063782613010107
- [3] Sapunov G.A., Fedorov V.V., Koval O.Y., Sharov V.A., Dvoretckaja L.N., Mukhin I.S., & Bolshakov A.D. (2019). Synthesis and optical characterization of GaAs epitaxial nanoparticles on silicon. *Crystal Growth & Design*. DOI:10.1021/acs.cgd.9b01203
- [4] Kuznetsov A., Roy P., Kondratev V.M., Fedorov V.V., Kotlyar K.P., Reznik R.R., Vorobyev A.A., Mukhin I.S., Cirilin G.E., Bolshakov A.D. Anisotropic Radiation in Heterostructured “Emitter in a Cavity” Nanowire // *Nanomaterials* 2022, 12(2), 241. DOI: 10.3390/nano12020241
- [5] Kadinskaya S.A., Kondratev V.M., Kindyushov I.K., Koval O.Y., Yakubovsky D.I., Kusnetsov A., Lihachev A.I., Nashchekin A.V., Akopyan I.K., Serov A.Y., Labzovskaya M.E., Mikushev S.V., Novikov B.V., Shtrom I.V., Bolshakov A.D. Deep-Level Emission Tailoring in ZnO Nanostructures Grown via Hydrothermal Synthesis. *Nanomaterials* 2023, 13, 58. DOI: 10.3390/nano13010058
- [6] Anikina M.A., Roy P., Kadinskaya S.A., Kuznetsov A., Kondratev V.M., Bolshakov A.D. Numerical Study of GaP Nanowires: Individual and Coupled Optical Waveguides and Resonant Phenomena. *Nanomaterials* 2023, 13, 56. DOI: 10.3390/nano13010056
- [7] Melnichenko I., Moiseev E., Kryzhanovskaya N., Makhov I., Nadochiy A., Kalyuzny, N., Kondratev V., Zhukov A. Submicron-Size Emitters of the 1.2–1.55 μm Spectral Range Based on InP/InAsP/InP Nanostructures Integrated into Si Substrate. *Nanomaterials* 2022, 12, 4213. DOI: 10.3390/nano12234213
- [8] Kondratev V.M., Morozov I.A., Vyacheslavova E.A., Kirilenko D.A., Kuznetsov A., Kadinskaya S.A., Nalimova S.S., Moshnikov V.A., Gudovskikh A.S., Bolshakov A.D. Silicon Nanowire-Based Room-Temperature Multi-Environment Ammonia Detection. *ACS Appl. Nano Mater.* 2022, 5, 9940–9949. DOI: 10.1021/acsanm.2c02178
- [9] Kondratev V.M., Bolshakov A.D. and Nalimova S.S. Technologically Feasible ZnO Nanostructures for Carbon Monoxide Gas Sensing // 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus) // 2021, 1163. DOI: 10.1109/ElConRus51938.2021.9396573
- [10] Nalimova S.S. and Kondrat'ev V.M. "Study of Surface Acid-Base Properties Of Gas-Sensitive Metal Oxides," // 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus), 2020, pp. 987-990. DOI: 10.1109/ElConRus49466.2020.9039264
- [11] Kadinskaya S.A., Kondratev V.M., Kindyushov I.K., Kuznetsov A. and Puneigova K.N., "Hydrothermal ZnO-based Nanostructures: Geometry Control and Narrow Band UV Emission," // 2022 Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus), 2022, pp. 958-961. DOI: 10.1109/ElConRus54750.2022.9755606
- [12] Kadinskaya S.A., Kondratev V.M., Kindyushov I.K., Labzovskaya M.E., Novikov B.V., Shtrom I.V., Lihachev A.I., Nashchekin A.V. and Bolshakov A.D. Hydrothermal zinc oxide nanostructures: geometry control and narrow band UV emission // 2022 J. Phys.: Conf. Ser. 2227 012007. DOI: 10.1088/1742-6596/2227/1/012007
- [13] Kadinskaya S.A., Kondratev V.M., Kindyushov I.K., Kusnetsov A., Lihachev A.I., Nashchekin A.V., Bolshakov A.D. Study of hydrothermal zinc oxide nanostructures photovoltaic properties // *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics*. 15 (3.2) (2022) 16–20. DOI: 10.18721/JPM.153.202
- [14] Koval O.Y., Fedorov V.V., Bolshakov A.D., Fedina S.V., Kochetkov, F.M., Neplokh V., ... Mukhin I.S. (2020). Structural and Optical Properties of Self-Catalyzed Axially Heterostructured GaPN/GaP Nanowires Embedded into a Flexible Silicone Membrane. *Nanomaterials*, 10(11), 2110. DOI:10.3390/nano10112110
- [15] Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 98. P.1-103.
- [16] Сомов П.А., Максимов А.И. Гидротермальный синтез наноструктур оксида цинка // *Молодой ученый*. 2014. №8. С.255-259.
- [17] Hickernell F.S. "Zinc-oxide thin-film surface-wave transducers," in *Proceedings of the IEEE*, vol. 64, no. 5, pp. 631-635, May 1976. DOI: 10.1109/PROC.1976.10187.
- [18] Wojnarowicz J., Chudoba T., Lojkowski W. A Review of Microwave Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials: Reactants, Process Parameters and Morphologies. *Nanomaterials* 2020, 10, 1086.
- [19] Baji Z., Lábadi Z., Horváth Z.E., Molnár G., Volk J., Bársony I., Barna P. Nucleation and Growth Modes of ALD ZnO. *Cryst. Growth Des.* 2012, 12, 5615–5620.
- [20] El-Shaer A., Mofor A.C., Bakin A., Kreye M., Waag A. High-Quality ZnO Layers Grown by MBE on Sapphire. *Superlattices Microstruct.* 2005, 38, 265–271.
- [21] Мальцева Л.С. Эластомерные оболочки при больших деформациях (теория и эксперимент) : специальность 01.02.04 "Механика деформируемого твердого тела" : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / Мальцева Любовь Сергеевна. Санкт-Петербург, 2017. 22 с. – EDN ZQHZZD.