

УДК 534.231.3

## ВЛИЯНИЕ АММИАКА НА РЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРЫ “ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РЕЗОНАТОР С ПОПЕРЕЧНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ—ПЛЕНКА ХИТОЗАНА”

© 2022 г. Б. Д. Зайцев<sup>а, \*</sup>, А. А. Теплых<sup>а</sup>, А. П. Семёнов<sup>а</sup>, И. А. Бородина<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
ул. Зеленая 38, Саратов, 410019 Россия

\*e-mail: zai-boris@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.04.2022 г.

После доработки 19.04.2022 г.

Принята к публикации 26.05.2022 г.

Исследованы параметры резонатора с поперечным электрическим полем с тонкой пленкой хитозана-ацетата и хитозана-гликолата в смеси “воздух—аммиак”. Показано, что с ростом концентрации аммиака максимальное значение реальной части импеданса и резонансная частота резонансных пиков существенно уменьшаются, а на воздухе восстанавливаются. Установлено, что эти эффекты связаны с ростом поверхностной проводимости пленок в присутствии аммиака. При этом времена отклика и релаксации для указанных пленок хитозана существенно различаются.

*Ключевые слова:* пьезоэлектрический резонатор, поперечное возбуждающее электрическое поле, пленки хитозана, аммиак, проводимость пленок, электрический импеданс, резонансная частота

DOI: 10.31857/S0320791922050148

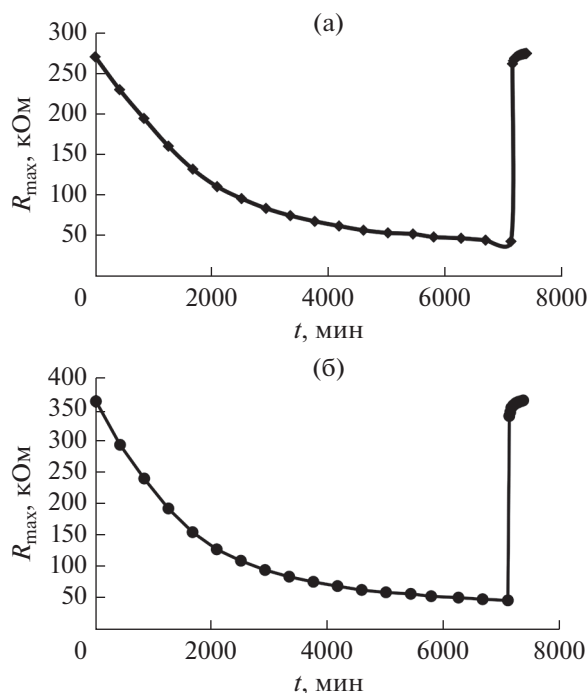
### ВВЕДЕНИЕ

Пьезоэлектрические резонаторы с поперечным электрическим полем широко используются в качестве различных датчиков [1–5]. Электроды таких резонаторов расположены на одной стороне пьезоэлектрической пластины и поэтому их характеристики зависят не только от изменения механических свойств контактирующей среды, но и от изменения ее электрических свойств. Поэтому на их основе можно создавать газовые датчики для определения наличия того или иного газа в воздухе. Ранее было показано, что весьма перспективным материалом для создания газочувствительной пленки является хитозан-ацетат [6, 7]. Эксперименты показали, что пленки хитозана в парах летучих жидкостей изменяют не только проводимость, но и механический импеданс за счет адсорбции пара [7]. Было установлено, что изменение концентрации аммиака в пределах 0–1600 ppm увеличивает проводимость пленки хитозана-ацетата на два порядка, уменьшает модули упругости на 30% и увеличивает вязкость на 140%. Изменение влажности от 20 до 45% увеличивает проводимость и вязкость пленки хитозана-ацетата на один порядок и 40%, соответственно. Модули упругости при этом не изменяются. В экспериментах использовались пленки толщиной 20–30 мкм. Однако было установлено, что после нескольких сеансов измерений в смеси

“аммиак—воздух” пленки с такой толщиной трескались и осыпались. По-видимому, это было связано с плохой адгезией пленок на поверхности подложки из-за большой разницы механических свойств. Было также установлено, что наибольший вклад в изменение характеристик резонатора вносит изменение проводимости. Это открывает возможность использовать более тонкие пленки (порядка 1–4 мкм), которые, как показали эксперименты, отличаются лучшей адгезией. В данной статье исследовалось влияние концентрации аммиака на поверхностную проводимость тонких пленок хитозана-ацетата и хитозана-гликолата (2–4 мкм) и на резонансные свойства структуры “резонатор с поперечным электрическим полем—пленка хитозана”.

### ОПИСАНИЕ РЕЗОНАТОРА И ИЗМЕРЕНИЕ ЕГО РЕЗОНАНСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В СМЕСИ “ВОЗДУХ—АММИАК”

Для проведения экспериментов был создан пьезоэлектрический резонатор с поперечным электрическим полем из пластины керамики ЦТС-19 толщиной ~3 мм с поперечными размерами 20 × 18 мм. Одна сторона пластины была покрыта пленкой алюминия с зазором в центре шириной 4 мм, так что обе половины покрытия представляли собой электроды. Для получения



**Рис. 1.** Временные зависимости максимального значения реальной части электрического импеданса резонатора  $R_{\max}$  с пленкой хитозана–ацетата для резонансных пиков на частотах (а) – 68 и (б) – 100 кГц, находящегося в камере в смеси “аммиак–воздух”. В момент времени  $\sim 7000$  мин камера была открыта.

газочувствительной пленки порошок хитозана вначале добавлялся в дистиллированную воду в соотношении 15 мг/мл и тщательно перемешивался с помощью магнитной мешалки. Затем капля суспензии наносилась на свободную сторону резонатора и после высыхания в течение 24 часов формировалась пленка толщиной 2–4 микрона. В результате были приготовлены два датчика на основе резонатора с поперечным электрическим полем: один с пленкой хитозана–ацетата, а второй с пленкой хитозана–гликолата. Датчик помещался в герметичную газовую камеру. В камеру помещался также открытый контейнер с 10% нашатырным спиртом, камера герметично закрывалась и постепенно заполнялась аммиаком. Электроды резонатора через герметичные разъемы подключались к анализатору импедансов E 4990 (Keysight Technologies) и измерялись частотные зависимости реальной части электрического импеданса в различные моменты времени вблизи резонансных пиков с частотами  $\sim 68$  и  $\sim 100$  кГц. В результате были измерены временные зависимости максимального значения реальной части электрического импеданса  $R_{\max}$  и резонансной частоты  $f_{\text{res}}$  для этих пиков.

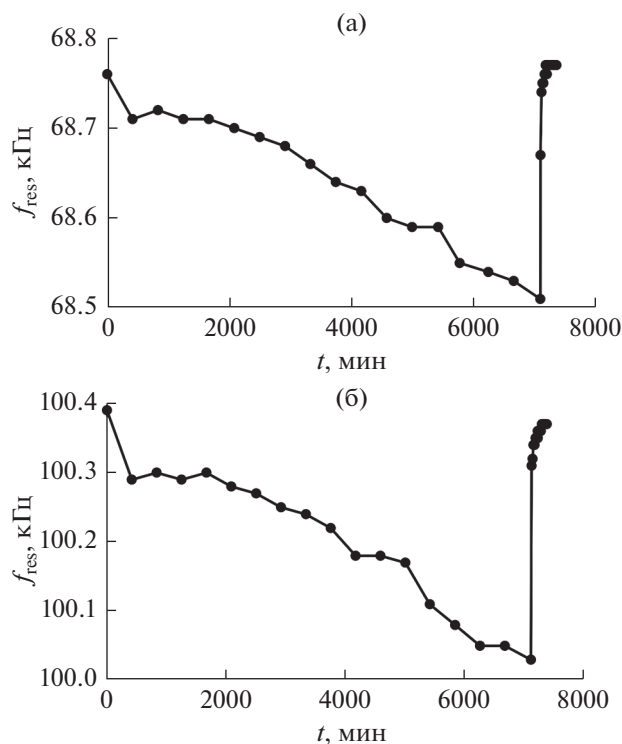
### ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПЛЕНОК В СМЕСИ “ВОЗДУХ–АММИАК”

Для измерения поверхностной проводимости использовалась стеклянная пластинка с поперечными размерами  $15 \times 25$  мм и толщиной 1 мм. На поверхность пластины наносилась пленка алюминия с зазором в центре шириной 10 мм. На центральную область описанным ранее методом наносилась исследуемая пленка хитозана, так что области перекрытия алюминиевых электродов и пленки составляли 2 мм. Этот образец помещался в ту же самую камеру с открытым контейнером с 10% нашатырным спиртом, и камера закрывалась. Электроды образца через герметичные разъемы подключались к анализатору импедансов E 4990 (Keysight Technologies) и измерялись временные зависимости емкости и проводимости образца на частоте 100 кГц. По известным значениям поперечных размеров пленки определялась поверхностная проводимость исследуемой пленки хитозана. В результате были исследованы зависимости проводимости пленок хитозана–ацетата и хитозана–гликолата от времени (от концентрации аммиака).

### ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены временные зависимости максимального значения реальной части электрического импеданса резонатора  $R_{\max}$  с пленкой хитозана–ацетата вблизи резонансов с частотами (а) 68 и (б) 100 кГц, находящегося в камере с испаряющимся нашатырным спиртом. Видно, что с течением времени  $t$  реальная часть электрического импеданса монотонно уменьшается, стремясь к насыщению при  $t \approx 7000$  мин. При этом реальная часть импеданса уменьшилась на  $\sim 85\%$  в обоих случаях. Оценки показали, что за 150 мин концентрация аммиака увеличилась от 0 до 1600 ppm [7] и далее поддерживалась неизменной. Таким образом, пленка хитозана–ацетата практически все время пребывала при постоянной концентрации аммиака. После открытия камеры при  $t \approx 7000$  мин импеданс почти полностью восстановился через 265 мин.

На рис. 2 представлены временные зависимости резонансной частоты  $f_{\text{res}}$  резонатора с пленкой хитозана для резонансов с частотами (а) 68 и (б) 100 кГц, находящегося в камере с испаряющимся нашатырным спиртом. Видно, что с течением времени  $t$  резонансная частота монотонно уменьшается без тенденции к насыщению. За время порядка 7000 мин резонансная частота уменьшилась всего на 0.36% в обоих случаях. После открытия камеры при  $t \approx 7000$  мин резонансная частота почти полностью восстановилась через 270 мин. Таким образом, время релаксации резонансной

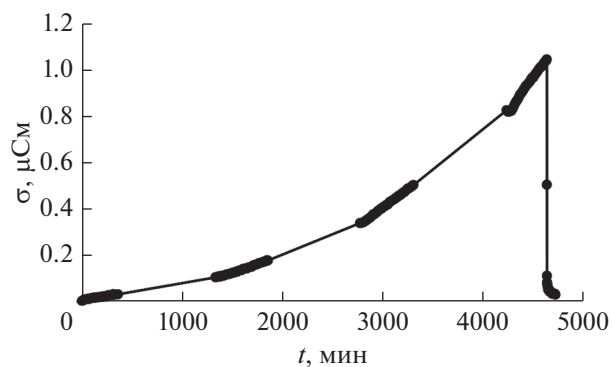


**Рис. 2.** Временные зависимости резонансной частоты резонатора  $f_{\text{res}}$  с пленкой хитозана-ацетата для резонансных пиков на частотах (а) – 68 и (б) – 100 кГц, находящегося в камере в смеси “аммиак–воздух”. В момент времени  $\sim 7000$  мин камера была открыта.

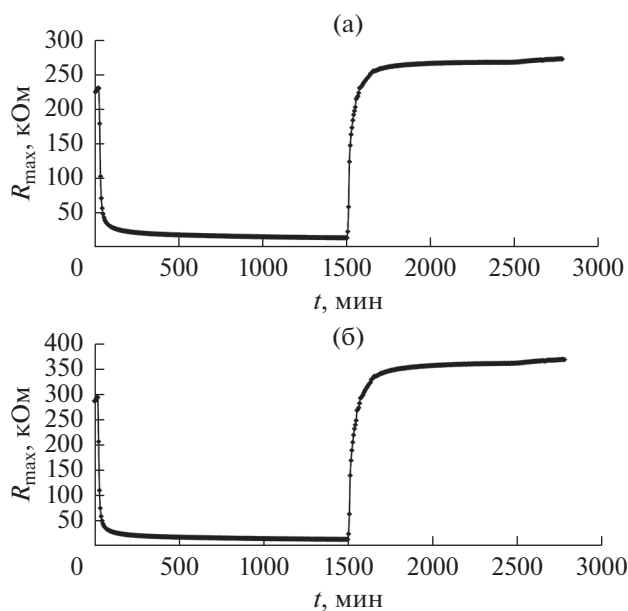
частоты и максимального значения реальной части импеданса оказались практически одинаковыми.

На рис. 3 показана временная зависимость поверхностной проводимости пленки хитозана-ацетата, нанесенной на стеклянную пластинку с алюминиевыми электродами и находящейся в камере с нашатырным спиртом. Видно, что поверхностная проводимость монотонно увеличивалась в течение  $\sim 4600$  мин вплоть до момента открытия камеры (4640 мин). Проводимость пленки за это время увеличилась примерно в 300 раз. После открытия камеры проводимость достигла исходного значения за 87 мин. Таким образом, время релаксации поверхностной проводимости оказалось примерно в три раза меньше, чем время релаксации резонансной частоты и максимального значения реальной части электрического импеданса. Этот факт можно качественно объяснить тем, что резонатор с пленкой хитозана-ацетата пребывал в атмосфере аммиака с максимальной концентрацией примерно 7000 мин, в то время как образец для измерения проводимости всего 4600 мин.

На рис. 4 представлены временные зависимости реальной части электрического импеданса

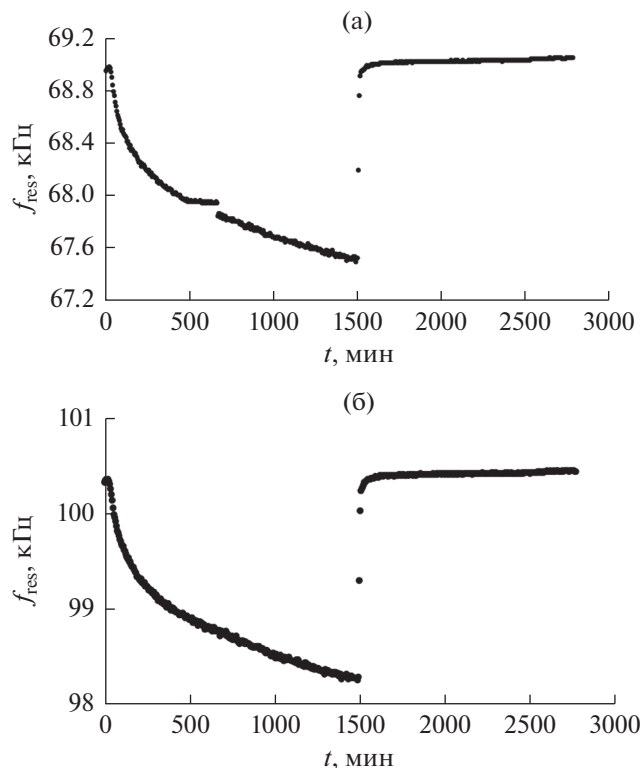


**Рис. 3.** Временная зависимость поверхностной проводимости  $\sigma$  пленки хитозана-ацетата в камере с в смеси “аммиак–воздух”. В момент времени 4640 мин камера была открыта.



**Рис. 4.** Временные зависимости максимального значения реальной части электрического импеданса резонатора  $R_{\text{max}}$  с пленкой хитозана-гликолата для резонансных пиков на частотах (а) – 68 и (б) – 100 кГц, находящегося в камере в смеси “аммиак–воздух”. В момент времени 1500 мин камера была открыта.

резонатора с пленкой хитозана–гликолата вблизи резонансов с частотами (а) 68 и (б) 100 кГц, находящегося в камере с нашатырным спиртом. Видно, что эти зависимости сильно отличаются от аналогичных зависимостей для пленки хитозана-ацетата. Из рисунка следует, что  $R_{\text{max}}$  уменьшилось на 90% за время порядка 195 и 105 мин для резонансных пиков с частотами 68 и 100 кГц соответственно. После этого в течение 1400 мин вплоть до открытия камеры значение  $R_{\text{max}}$  оставалось практически неизменным. После открытия камеры в момент времени 1500 мин величина  $R_{\text{max}}$

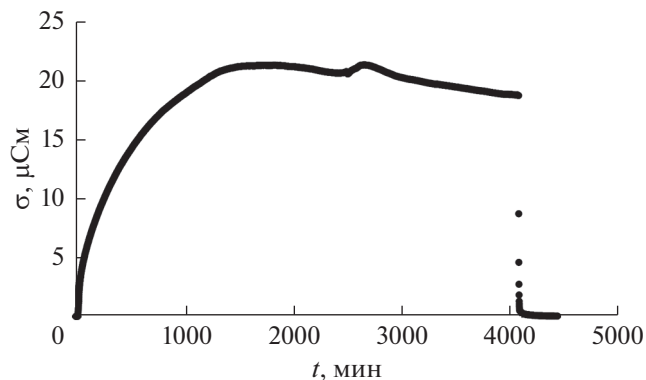


**Рис. 5.** Временные зависимости резонансной частоты резонатора  $f_{\text{res}}$  с пленкой хитозана-гликолата для резонансных пиков на частотах (а) – 68 и (б) – 100 кГц, находящегося в камере с нашатырным спиртом. В момент времени 1500 мин камера была открыта.

почти полностью восстановилась через 15 мин для обоих резонансов.

На рис. 5 представлены временные зависимости резонансной частоты резонатора с пленкой хитозана для резонансов с частотами (а) 68 и (б) 100 кГц, находящегося в камере с нашатырным спиртом. Видно, что в течение 1500 мин резонансная частота монотонно уменьшалась без насыщения и в конце этого периода общее изменение составило примерно 2% в обоих случаях. После открытия камеры в момент времени 1500 мин резонансная частота почти полностью восстановилась через 25 и 10 мин для резонансов с частотами 68 и 100 кГц, соответственно. Таким образом, времена релаксации резонансной частоты и максимального значения реальной части импеданса оказались соизмеримыми, как и в случае пленки хитозана-ацетата.

На рис. 6 показана временная зависимость поверхностной проводимости пленки хитозана-гликолата, нанесенной на стеклянную пластинку с алюминиевыми электродами, помещенную в камеру с нашатырным спиртом. Видно, что поверхностная проводимость монотонно увеличивается и с момента времени  $\sim 1500$  мин наступает насыщение вплоть до момента открытия камеры (4075 мин).



**Рис. 6.** Временная зависимость поверхностной проводимости  $\sigma$  пленки хитозана-гликолата в камере в смеси “аммиак–воздух”. В момент времени 4075 мин камера была открыта.

В целом в атмосфере аммиака проводимость пленки хитозана-гликолата за 1500 мин возросла в  $\sim 2000$  раз. К моментам времени 195 и 105 мин проводимость возросла в 850 и 600 раз и с этим связано уменьшение  $R_{\text{max}}$  на 90%. После открытия камеры проводимость резко уменьшилась в 60 и 100 раз за 30 и 70 мин соответственно. Эти моменты времени соответствуют временам релаксации  $f_{\text{res}}$  и  $R_{\text{max}}$ . Затем в течение 350 мин проводимость плавно уменьшалась, стремясь к исходному значению.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, было показано, что резонансные характеристики резонатора с поперечным электрическим полем с тонкой пленкой хитозана сильно зависят от концентрации аммиака в смеси “аммиак–воздух”. Обнаружилось, что временные зависимости  $R_{\text{max}}$  для датчиков с пленкой хитозана-ацетата и хитозана-гликолата сильно различаются. В первом случае  $R_{\text{max}}$  монотонно уменьшается со временем при максимальной концентрации аммиака без выхода на насыщение. Во втором случае, величина  $R_{\text{max}}$  резко уменьшается на 90% в течение 100–200 мин и затем остается практически неизменной вплоть до открытия камеры. После открытия камеры релаксация  $R_{\text{max}}$  для пленки хитозана-гликолата наступает через 70 мин, в то время как для хитозана-ацетата через 265 мин.

Временные зависимости  $f_{\text{res}}$  для датчиков с пленкой хитозана-ацетата и хитозана-гликолата оказались качественно похожими. Однако времена релаксации в первом и втором случаях оказались равными 270 и 30 мин соответственно.

Временные зависимости поверхностной проводимости для пленок хитозана-ацетата и хитозана-гликолата также оказались разными. В первом

случае временная зависимость оказалась растущей в течение 4500 мин без намека на насыщение. Проводимость увеличилась за это время в 300 раз. Во втором случае насыщение наступило с момента времени 1500 мин и проводимость увеличилась в 2000 раз. После открытия камеры релаксация произошла в течение 70–90 мин в обоих случаях.

Таким образом, исследование показало, что взаимодействие аммиака с пленками хитозана имеет довольно сложный характер и сильно зависит от химического состава пленок. Известно, что пребывание в атмосфере аммиака сопровождается как адсорбцией газа на поверхности пленки, так и химическим взаимодействием [7]. Очевидно, что интенсивности этих процессов для исследованных пленок оказались разными. Эти процессы будут более глубоко исследоваться в дальнейшем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания №1021032425796-4-1.3.7; 1.3.2 и РФФИ (грант № 20-07-00602 а).

Авторы благодарны Ф.С. Фёдорову за приготовление порошков хитозана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ma T., Wang J., Du J., Yuan L., Qian Z., Zhang Z., Zhang C.* Lateral-field-excited bulk acoustic wave sensors on langasite working on different modes // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* 2013. V. 60. № 4. P. 864–867.
2. *Winters S., Bergardi G., Vetelino J.* A dual lateral-field-excited bulk acoustic sensor array // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* 2013. V. 60. № 6. P. 573–578.
3. *Ma T., Wang J., Du J., Yang J.* Resonance and energy trapping in AT-cut quartz resonators operating with fast shear modes driven by lateral electric fields produced by surface electrodes // *Ultrasonics.* 2015. V. 50. P. 14–20.
4. *Zaitsev B.D., Shikhabudinov A.M., Teplykh A.A., Kuznetsova I.E.* Liquid sensor based on a piezoelectric lateral electric field – excited resonator // *Ultrasonics.* 2015. V. 63. P. 179–183.
5. *McCann D.F., McCann J.M., Parks J.M., Frankel D.J., Pereira da Cunha M., Vetelino J.F.* A lateral-field-excited LiTaO<sub>3</sub> high frequency bulk acoustic wave sensor // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* 2009. V. 56. № 4. P. 779–787.
6. *Zaitsev B., Fedorov F., Semyonov A., Teplykh A., Borodina I., Nasibulin A.G.* Gas sensor based on the piezoelectric resonator with lateral electric field and films of chitosan films // *Proc. of IEEE Ultrason. Symp.* 2019. P. 607–610.
7. *Zaitsev B.D., Teplykh A.A., Fedorov F.S., Grebenko A.K., Nasibulin A.G., Semyonov A.M., Borodina I.A.* Evaluation of elastic properties and conductivity of chitosan acetate films in ammonia and water vapors using acoustic resonators // *Sensors.* 2020. V. 20. P. 2236.