

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ ԵՎ  
ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ**

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ՊՈԼԻՏԵԽՆԻԿԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ**

**ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ ԱՐԱՄ ԼԵՎՈՆԻ**

**ՖԵՌՈՒԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ԲԱԶՄԱՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ԿԵՆՍԱԲԺՇԿԱԿԱՆ  
ՏՎԻԶՆԵՐՈՒՄ ԸՆԹԱՑՈՂ ՖԻԶԻԿԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ԳՈՐԾԸՆԹԱՑՆԵՐԻ  
ՄՈՂԵԼԱՎՈՐՈՒՄԸ և ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ**

Ե.11.17 - «Բժշկական նշանակության սարքեր, համակարգեր, արտադրատեսակներ»  
մասնագիտությամբ տեխնիկական գիտությունների թեկնածուի  
գիտական աստիճանի հայցման ատենախոսության

**ՍԵՂԱԳԻՐ**

ԵՐԵՎԱՆ 2017

---

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ АРМЕНИИ**

**МАНУКЯН АРАМ ЛЕВОНОВИЧ**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ,  
ПРОТЕКАЮЩИХ В МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ФЕРРОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
СЕНСОРАХ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по  
специальности Е11.17- “Приборы, системы и изделия медицинского назначени”

ЕРЕВАН 2017

Ատենախոսության թեման հաստատվել է Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարանում

Գիտական ղեկավար՝ տ.գ.դ. Վ.Վ. Բունիաթյան

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝ տ.գ.դ. Օ. Ն. Գասպարյան  
տ.գ.դ. Ա. Հ. Առաքելյան

Առաջատար կազմակերպություն՝ ՀՀ ԳԱԱ Ակադ. Օրբելու անվան  
Ֆիզիոլոգիայի ինստիտուտ

Ատենախոսության պաշտպանությունը տեղի կունենա 2017թ. Հունիսի 16-ին, ժամը 11<sup>00</sup>-ին, ՀԱՊՀ-ում գործող ԲՈՀ-ի 046 «Ռադիոտեխնիկայի և էլեկտրոնիկայի» մասնագիտական խորհրդի նիստում:  
(հասցեն՝ 0009, Երևան, Տերյան փ., 105, 17 մասնաշենք):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀԱՊՀ-ի գրադարանում:  
Սեղմագիրն առաքված է 2017 թվականի մայիսի 15-ին:

046 Մասնագիտական խորհրդի  
գիտական քարտուղար, տ.գ.թ.



Մ. Յ. Այվազյան

---

Тема диссертации утверждена в Национальном политехническом университете  
Армении

Научный руководитель: д.т.н. В.В. Буниatian

Официальные оппоненты: д.т.н. О.Н. Гаспарян  
д.т.н. А. А. Аракелян

Ведущая организация: Институт Физиологии  
им. Л.А.Орбели НАН РА

Защита диссертации состоится 16-го июня 2017г. в 11<sup>00</sup> ч. на заседании Специализированного совета ВАК 046 - "Радиотехники и электроники", действующего при Национальном политехническом университете Армении (НПУА), по адресу: 0009, г. Ереван, ул. Теряна, 105, корпус 17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НПУА.  
Автореферат разослан 15го июня 2017 г.

Ученый секретарь Специализированного  
совета 046, к.т.н.



М.С. Айвазян

**Актуальность темы.** Вопросы охраны окружающей среды, биомедицины, здравоохранения и производства химических веществ, фармацевтической и пищевой промышленности, безопасности и военной обороны требуют от ученых и инженеров новых и надежных инструментальных разработок. Наряду с этим постоянно растущие требования аналитической (исследовательской, статистической) и биомедицинской информации (каждый день необходимо выполнять более миллиарда анализов, и эта тенденция постоянно растет), в том числе требования количественной и качественной проверки и контроля, которые уже носят общечеловеческий характер, и, соответственно, задачи и предложения, выдвигаемые перед здравоохранением, диктуют необходимость применения медицинских и инженерных решений и подходов для реализации исследований. В вышеперечисленных отраслях в процессе комплексного решения задач переработки соответствующей информации особое значение имеет разработка новых веществ, устройств, технологических методов. Более того, на этапе современного динамического развития микро- и нанотехнологий особую важность получают керамические объемные и тонкие пленки субмикронных размеров и на этой элементной базе - технологические процессы получения биомедицинских, биохимических и экологических новых датчиков, моделирование их основных характеристик, разработка расчетных средств и их внедрение.

Нанонаука и нанотехнологии - это ширококомасштабные горизонты для решения многочисленных и разнообразных проблем, связанных со здоровьем и волнующих все человечество. К ним относятся на данный момент неизлечимые болезни (злокачественные опухоли, СПИД, сахарный диабет и т.д.), защита окружающей среды, тенденция постоянного нагрева атмосферы (парниковый эффект), что чревато разрушительными последствиями. Уже созданы высокочувствительные биохимические, биомедицинские датчики и различного рода устройства, что позволяет говорить о возникновении новой науки - нанобиотехнологии, которая имеет большой потенциал для создания искусственных тканей, разработки органов, диагностики и лечения болезней и практического применения в вышеперечисленных отраслях.

В частности отметим, что десятилетия назад для получения биомедицинской информации и реализации анализов был создан “электронный нос” , а недавно – технология “Лаборатория-на-чипе” (Lab-on chip), или цельные микроанализные системы (μ-TAS); спроектированы и реализованы системы “интеллектуальных датчиков”, которые в основном базируются на микро- нанодатчиках (сенсорах), разработанных и изготовленных на основе современных микро- и нанотехнологий и работающих по микропроцессорному, микроконтроллерному принципу получения и обработки информации. Эти системы представляют собой полную биомедицинскую “лабораторию”, в которую включены, например, проверка, контроль, определение,

измерение и одновременная обработка узлов и электронных составляющих полученных результатов анализов крови, мочи, ионов, вирусов и других биомедицинских анализов. Важным из этих компонентов является чувствительный элемент соответствующей информации (датчик или носитель-преобразователь).

Из предложенных принципов и подходов при проектировании и разработке биохимических, биомедицинских датчиков наиболее перспективными считаются и находятся в процессе интенсивного развития твердотельные структуры, совмещенные (интегрированные) с химическими и биологически активными веществами и современными полупроводниковыми кремниевыми металл-изолятор-полупроводниковыми (МИП) технологиями, в частности, емкостные структуры электролит-изолятор-полупроводник (ЭИП), ионно-чувствительные полевые транзисторы, светоадресованные потенциометрические системы, которые имеют все преимущества, характерные для микроэлектронных устройств, а именно - высокая производительность, чрезвычайно малые геометрические размеры и вес, минимальные энергозатраты, высокая надежность, высокая плотность пакетирования и т.д. Для эффективного решения задач, связанных с подобными структурами и системами, требуется объединить усилия специалистов ряда научных направлений, таких как классическая медицина, био- и электрохимия, физхимия, биомедицинская инженерия, физика поверхностей и жидкостей, направленные на разработку твердотельной микроэлектронной и наноэлектронной технологии, в том числе на разработку технологии интегральных схем, вычислительной техники, телекоммуникации, использование полученных современных результатов с помощью программных средств обработки информации.

В настоящее время ферроэлектрические керамические объемные и тонкие нанопленочные структуры, благодаря своим особым свойствам (высокая чувствительность по отношению к различным внешним импульсам, диэлектрические, пьезоэлектрические, пироэлектрические, электрооптические и др. свойства), заслуживают особого внимания как составляющие компоненты датчиков в различных областях химии и биомедицины. Одновременно с использованием известных свойств полупроводниковых веществ и устройств, а также оптимизацией их характеристик в последние годы активные исследования проводятся в направлении изучения характеристик структур ферроэлектрических керамических объемных и тонких пленок в качестве биологических, экологических и проводимости промышленных газовых (СО, метан, этанол, пары  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ацетон и др.) и жидких сред, проявляющих чувствительность по отношению к различным атомам, ионам, белкам, ДНК. Кроме того, проводятся исследования по выявлению механизмов послойной адсорбции заряженных макромолекул, сахаров, дрожжей, солода, спиртов, фенольных

соединений и относительно различных клеток быстродействующих и эффективных датчиков.

Однако, как известно из анализа научной литературы, в настоящее время исследования в области ферроэлектрических нанопленочных (ФЭН) датчиков носят в основном экспериментальный характер, что свойственно для любой новой развивающейся отрасли. Например, до сих пор проведено очень мало исследований, посвященных теоретическому анализу электрофизических, физико-химических, биохимических процессов, протекающих в ФЭН датчиках, демонстрирующих чувствительность по отношению к различным ионам биологических сред. В частности, это относится к процессам, происходящим в ФЭН рН-датчиках, ФЭН датчиках с проводимостью электролитических растворов, амперопотенциометрических совмещенных многофункциональных датчиках и многомембранных светоадресованных системах. Решение этих вопросов выдвинуло необходимость проведения новых исследований, чему и посвящено настоящее исследование. Исходя из вышеизложенного, данная работа, посвященная выявлению и исследованию физико-химических процессов, происходящих в различных ФЭН датчиках, является весьма актуальной и перспективной.

**Цель и задачи работы.** Целью исследования является: анализ электрофизических и физико-химических явлений, происходящих в вышеупомянутых, новых и уже прошедших испытательно-лабораторный этап исследования ФЭН рН- датчиках , ФЭН датчиках с проводимостью электролитических растворов и совмещенных многофункциональных амперопотенциометрических датчиках; воспроизведение этих явлений посредством соответствующих микроэлектронных инженерных электрических цепей и эквивалентных схем, а также разработка методик и программных пакетов для обобщенного расчета и математического моделирования их характеристик.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Разработать эквивалентные схемы, сопоставимые с точными и опытными результатами для двух- и четырехэлектродных микрослойных датчиков проводимости с ФЭН покрытием (ФЭН МДП).

2. Разработать методику оценки рабочих частот и верхнего и нижнего порогов чувствительности ФЭН МДП.

3. Выявить механизмы проявления чувствительности ФЭН потенциометрических рН-датчиков, физико-химические явления, протекающие на поверхности электролит-ФЭН.

4. Выявить электрофизические явления, протекающие в ФЭН амперопотенциометрических совмещенных датчиках, смоделировать пространственно-временные процессы ионов и разработать методику оценки чувствительности.

5. Предложить модель расчета параметров светоадресованных потенциометрических многомембранных датчиков.

6. Создать программный пакет для расчета и моделирования характеристик светоадресованных потенциометрических датчиков (САПД), амперо/потенциометрических совмещенных и проводимостных ФЭН датчиков.

**Предмет и методы исследования.** Предметом исследования являются ФЭН (в основном, базирующиеся на  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ ) рН- датчики с ФЭН покрытием, микрослойные датчики с измерением проводимостей двух- и четырехэлектродных электролитических растворов, совмещенные ФЭН амперодатчики. При проведении исследования были использованы методы составления эквивалентных схем электрических цепей, импедансные спектроскопические подходы, уравнения и методы физики полупроводников, поверхностей и твердых тел (Пуассона, плотность тока, Фика, преобразование Лапласа и др.).

#### **Научная новизна**

1. Разработаны точные эквивалентные схемы, сопоставимые с опытными результатами микрослойных датчиков проводимости с ФЭН покрытием (ФЭН МДП) с двух- и четырехэлектродной проводимостью.

2. Разработана методика оценки рабочих частот, а также верхнего и нижнего порогов чувствительности ФЭН МДП.

3. Объяснены механизмы проявления чувствительности ФЭН потенциометрических рН-датчиков, разработан метод расчета плотности поверхностных активных состояний и буферной емкости.

4. Выявлены электрофизические явления, протекающие в ФЭН амперопотенциометрических совмещенных датчиках, смоделированы пространственно-временные процессы ионов, разработана методика оценки характеристик (чувствительности).

5. Предложена модель расчета параметров для светоадресованных потенциометрических многомембранных датчиков.

6. Составлен программный пакет для обобщенного расчета и моделирования характеристик вышеупомянутых датчиков.

**Практическое значение полученных результатов.** Разработанные теоретические подходы, методики анализа и оценки параметров могут применяться для выявления и управления электро-физико-химическими явлениями, протекающими в различных фероэлектрических нанопленочных датчиках, разработке на их основе био(химико)-медицинских, экологических датчиков, оптимизации характеристик и в областях проектирования и разработки новых датчиков. Полученные результаты носят универсальный характер и могут применяться также для датчиков, основанных на пленках из других чувствительных материалов. Полученные результаты могут использоваться также для энергонезависимых запоминающих устройств, изготов-

ленных и применяемых на основе ферроэлектрических материалов, акустических резонаторов, в областях разработки и производства конденсаторов, управляемых напряжением.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Эквивалентная схема двух- и четырехэлектродных ферроэлектрических датчиков с нанопленочным покрытием, микрослойной проводимостью; методика оценки верхнего и нижнего частотных порогов измерения; сравнительные оценки моделирования и опытных исследований.

2. Методика расчета диффузионных явлений сгенерированных ионов в совмещенных амперопотенциометрических датчиках и результаты моделирования процессов.

3. Механизмы выявления физико-химических явлений, протекающих на поверхности ферроэлектрической пленки потенциометрических рН-датчиков.

4. Методика оценки поверхностных процессов в потенциометрических рН-датчиках с ферроэлектрической чувствительной пленкой и сравнение с опытными результатами.

5. Модель расчета параметров для светоадресованных потенциометрических многомембранных датчиков.

6. Обобщенный программный пакет для расчета характеристик вышеупомянутых ферроэлектрических пленочных датчиков.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации представлены на:

- ежегодной научной конференции НПУА (2015 г., Ереван, Армения);
- научных семинарах кафедры “Микроэлектроника и биомедицинские приборы” НПУА (2014-2017 гг., Ереван, Армения).

**Публикации.** Результаты диссертации опубликованы в шести научных работах, список которых приводится в конце автореферата.

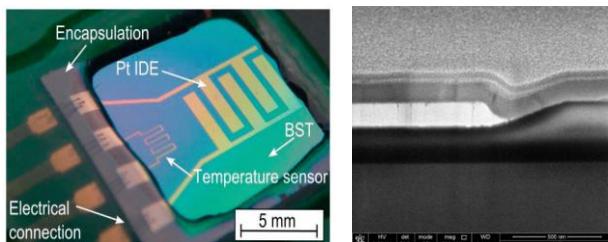
**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы из 184 наименований, 4 приложений. Общий объем диссертации составляет 142 страницы, включая 45 рисунков и 2 таблиц. Диссертация написана на армянском языке.

#### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи диссертации, представлены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлены свойства различных биомедицинских датчиков на основе ферроэлектрических нанопленок, даны их основные характеристики. Сформулированы цель работы и постановка задачи.

Во второй главе дан анализ явлений, протекающих в двух- и четырехэлектродных (рис. 1 и 2) микрослойных ФЭН датчиках проводимости (ДП) с точным измерением проводимости электролитических растворов, представлены методика составления их эквивалентных схем (рис. 3 и 4), методика оценки верхнего и нижнего частотных порогов измерения, а также сравнительные результаты моделирования и опытных исследований (рис. 5 и 6). Точное определение проводимости электролитических растворов особенно важно для фармацевтической и пищевой промышленности, отраслей аналитической химии и биохимии, для установления чистоты растворов, плотности ионов в растворах (включая ионную хроматографию, технологию “Лаборатория-на-чипе”, капельный электрофорез), контроля кинетики реакций, текущего наблюдения и управления ферментными реакциями, обеспечения термодинамических данных электролитических растворов, а также для контроля сельского хозяйства и окружающей среды.



а)

б)

Рис. 1. Фотография двухэлектродного датчика с ФЭН проводимостью (а); SEM изображение с расположением слоев  $Si-SiO_2-Ti-Pt-BST$  (б)

Для составления целостной электрической эквивалентной схемы измерительной системы были приняты во внимание как собственные электрические параметры сенсора- объекта, способствующего измерению, и измеряемых элементов (сопротивление, емкость), так и паразитические электрические параметры вспомогательных узлов системы.

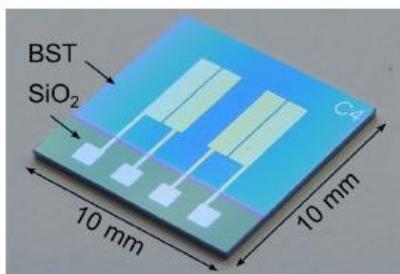


Рис. 2. Вид сверху испытуемого четырехэлектродного сенсора  $C^4D$

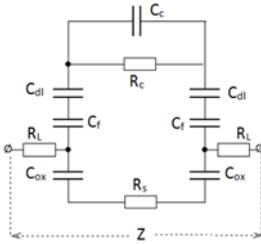


Рис. 3. Электрическая эквивалентная схема двухэлектродного сенсора

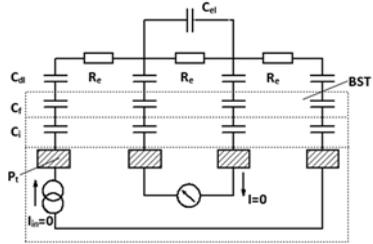


Рис. 4. Электрическая эквивалентная схема четырехэлектродного сенсора

На схемах рис.3 и 4  $C_{dl}$  – емкость двойного электрического слоя;  $C_f$  – емкость, обусловленная ферроэлектрической защитной пленкой;  $R_e$  ( $R_m$ ) – сопротивление электролита;  $C_{ox}$  – емкость слоя оксида ( $SiO_2$ );  $R_s$  – сопротивление кремниевой платформы;  $R_L$  – паразитное общее сопротивление измерительной системы. В результате анализа эквивалентных схем и явлений, происходящих в ДП, для двух изучаемых датчиков разработан новый подход по определению верхнего и нижнего порогов частоты измерения, согласно которому датчик проявляет “чистое” активное сопротивление и которое соответствует проводимости электролитического раствора.

Частота, начиная с которой импеданс системы меняет свою емкостную природу и становится активным сопротивлением и которая почти не зависит от частоты, определяется из следующих условий:  $|Z| \approx X_{\Sigma} \geq R_{\Sigma}$ , в результате которого для низкого диапазона частоты двухэлектродного датчика получаем:

$$f_{lo1} \cong \frac{1}{\pi R_e (C_{dl} + 2C_{cel})}, \quad f_{lo2} \cong \frac{1}{2\sqrt{2}\pi R_e C_{dl}},$$

а для четырехэлектрода:

$$f_{1min} \cong \frac{4}{\pi R_e (C_f + C_{dl})}.$$

Оба решения показывают, что в низкочастотных областях величина импеданса преимущественно обусловлена динамической емкостью двойного электрического слоя межповерхностной области электролит-сенсор (динамическая емкость Гельмгольца, Штерна, которая, как известно, зависит от концентрации раствора  $C_{dl}$ ) до тех пор, пока импеданс данного конденсатора становится меньше, чем сопротивление электролита, и импеданс сенсора становится независимым от частоты, т.е. демонстрирует только характер активного сопротивления, и которая является проводимостью электролита, подлежащего измерению. В области высоких частот  $C_{dl}$  становится очень малым, поскольку диполи двойного электрического слоя не успевают следовать за быстрым изменением поля. Верхний частотный предел действия (применения) сенсора – это частота, начиная с которой активное сопротивление резко понижается, сенсор

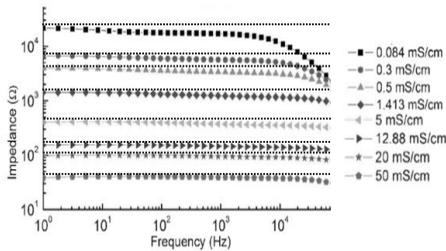
проявляет почти “чистое” сопротивление емкостного характера и начинает быстро понижаться с повышением частоты. Для порога высокой частотной области получено соответственно: для двухэлектродного датчика:

$$f_{hi} \cong \frac{\alpha C_{ox}}{\pi R_e C_{ox} (1 + 2\alpha C_{cel})} \cong \frac{\alpha}{\pi R_e (1 + 2\alpha C_{cel})} \cong \frac{1}{\pi R_e (C_f + 2C_{cel})};$$

для четырехэлектродного датчика:

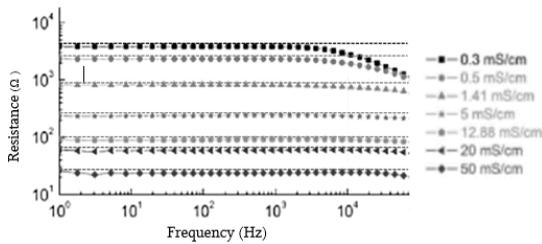
$$f_{1max} \cong \frac{1.9}{2\pi R_e (2C_{el} + C_f)}.$$

При моделировании импедансных характеристик эквивалентных схем были использованы результаты, полученные опытным путем разными авторами, и параметры, соответствующие геометрической структуре ферроэлектрических пленок. Результаты теоретического моделирования были сравнены с опытными результатами для двух- и четырехэлектродных датчиков. Как видно из рис. 5 и 6, теоретические и опытные результаты удовлетворительно совпадают, что, в свою очередь, свидетельствует о достаточном соответствии составленной эквивалентной схемы и модели происходящих процессов. Из сказанного также следует, что низкая частота сенсора, покрытого ФЭН слоем, начинается приблизительно с 1 Гц, тогда как для сенсора с защитным слоем Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> она начинается со 100 Гц при прочих равных условиях, что является одним из преимуществ данного сенсора и важно для измерения проводимости с точки зрения применения сенсоров.

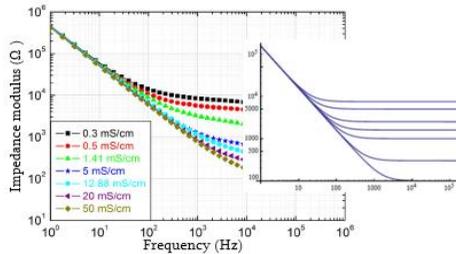


*Рис. 5. Теоретически рассчитанные (прерывистые линии) и опытные кривые Боде (математические изображения) модуля импеданса двухэлектродного ДП при наличии защитного ФЭН слоя толщиной 485 нм и различных стандартных проводимостей электролита*

Таким образом, применение защитных материалов с высокой диэлектрической проницаемостью приводит в системе к смещению частоты порога чувствительности только активного сопротивления к области низких частот, как это прогнозировалось и аналитически обосновывалось (в соответствии с анализом эквивалентной схемы и выражением импеданса) и что было получено также опытным путем.



а)



б)

Рис. 6. Сопоставление активного сопротивления (а), а также теоретических (б) и опытных результатов зависимости Боде (на рис.6а теоретические результаты представлены штрих-пунктиром, опытные - геометрическими знаками)

Емкость  $C_{dl}$  двойного электрического слоя значительно уменьшается в процессе понижения концентрации электролита, что, как следствие, повышает роль емкости ферроэлектрической пленки. Предположительно, отклонение опытных и теоретических результатов обусловлено такими допущениями и подходами, которые имели место при моделировании и составлении эквивалентной схемы. Таким образом, использование ФЭН с высокой диэлектрической проницаемостью в качестве защитного слоя в микрослойных сенсорах с интегрированной проводимостью позволит, во-первых, электрически изолировать электроды из раствора электролита, избежать износа электродов из драгоценных металлов и, кроме того, решить важную задачу: устранить трудности и нежелательные явления, связанные с контактным методом измерения (газообразование, электролиз, поляризация и др.) и являющиеся неизбежными недостатками, свойственными для контактных сенсоров. Во-вторых, с применением ФЭН отсутствие разъедания поверхности металла, новообразований, загрязнений делает возможным использование различных металлов, особенно недорогих, что также важно с точки зрения эксплуатации и себестоимости сенсора.

**В третьей главе** представлены поиски в направлении развития технологических решений “Лаборатория-на-чипе” и их усовершенствования, которые привели

исследователей к идее и реализации многофункциональных и комбинированных сенсоров, достаточно точно воспроизводящих биохимические явления в живых организмах и в клетках. Так, в клетках генерированные разновидности ионы или электроны, созданные в результате биохимических реакций (в основном, диффузии), в определенной закономерности разбрасываются, создавая ионные или электронные токи, затем результат этих процессов принимает другая область клетки (датчик “сенсор”) (рис. 7). С точки зрения инженерных решений, это представляет принцип работы амперопотенциометрических сенсоров. Теоретически исследованы диффузион-ные явления генерированных ионов в системах амперопотенциометрических ком-бинированных сенсоров (САПКС) и закономерности распределения ионов по времени и координатам. Учитывая, что поведение генерированных ионов в растворе под-чиняется второму закону Фика, для плотности ионов, принятых исследуемыми сенсорами, и времени достижения ионов до поверхности сенсоров получены следующие выражения:

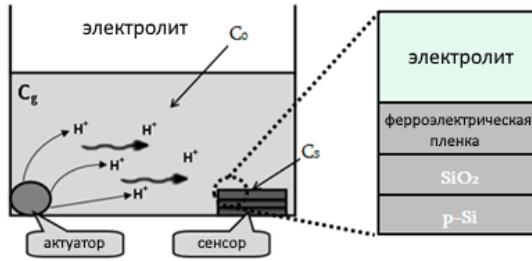


Рис. 7. Структурная схема САПКС

$$C(x, t) = \left\{ \left[ \frac{j e^{\lambda^2 D (t_x + \tau)}}{FD \lambda \cos(\lambda L)} + \frac{(C_0 + C_g) e^{\lambda^2 D \tau} \sin(\lambda L)}{\cos(\lambda L)} \right] \sin(\lambda x) + (C_0 + C_g) e^{\lambda^2 D \tau} \cos(\lambda x) \right\} \cdot e^{-\lambda^2 D t},$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{D t_x}} \cdot \sqrt{a_1 - 1}, \quad a_1 = \frac{(C_0 + C_g) F D}{C_s F D - j L},$$

$$C(x, t) = \left\{ \frac{j \exp \left[ (a_1 - 1) \left( 1 + \frac{\tau}{t_x} \right) \right] \beta \cdot \sin(\lambda x)}{F \cdot \cos(\lambda L)} + (C_0 + C_g) \exp \left[ \frac{\tau}{t_x} (a_1 - 1) \right] \cdot [tg(\lambda L) \sin(\lambda x) + \cos \lambda x \exp - a_1 - 1 t t_x], \right.$$

$$\beta = \sqrt{\frac{t_x}{D(a_1 - 1)}}, \quad t_x \cong \frac{L^2 (C_0 + C_g) [(C_0 + C_g - C_s) F D + j L]}{D \{ (C_0 + C_g)^2 F D + (C_s F D - j L) [C_s - 2(C_0 + C_g)] \}}, \quad (1)$$

где  $C_g$  и  $C_0$  - соответственно концентрации генерированных и начальных ионов в растворе;  $t_x$  - продолжительность диффузии;  $C_s$  - концентрация ионов, достигших поверхности сенсора;  $D$  - коэффициент диффузии генерированных ионов;  $F = 96487$  Кл.моль<sup>-1</sup> - число Фарадея;  $j$  - плотность ионного тока (мА.см<sup>2</sup>);  $L$  - длина между

поверхностями актуатора и сенсора (см) ;  $\tau$  – период времени для генерации новых ионов с плотностью  $C_g$ .

Расчеты проводились для системы, представленной на рис. 7, в режиме комбинации следующих значений параметров из выражения (1):  $D_n=9.33 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $F=96487 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $j = (1 \dots 50) \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ ,  $L=(0.5 \dots 10) \text{ см}$ ,  $\tau=0,05 \text{ с}$ . Для некоторых данных использованы экспериментальные результаты других авторов, а величины плотностей генерированных ( $C_g$ ), начальных ( $C_0$ ) и достигших поверхности сенсора ( $C_s$ ) ионов выражаются относительными единицами измерения. В расчетах принимается, что в растворе  $C_s$  концентрация ионов, достигших поверхности сенсора в результате воссоединения водородных ионов или диффузии, составляет 0,6...0,8 часть генерированных ионов (рис. 8 – 10), так как задача решается для одномерного случая.

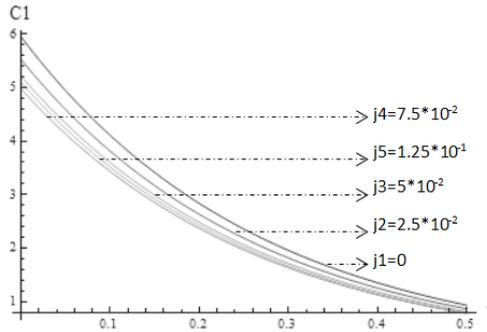


Рис. 8. Распределение плотности генерированных ионов по времени при разных значениях ионного диффузионного тока  $j$  ( $\text{А}/\text{см}^2$ ):  $D_n=9,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $C_0=1,0$ ;  $C_g=5,0$ ;  $C_s=0,8 \cdot C_g$ ;  $F=96487 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,  $L=1,57 \text{ см}$ ;  $x=0 \text{ см}$ ,  $\tau=0,05 \text{ с}$

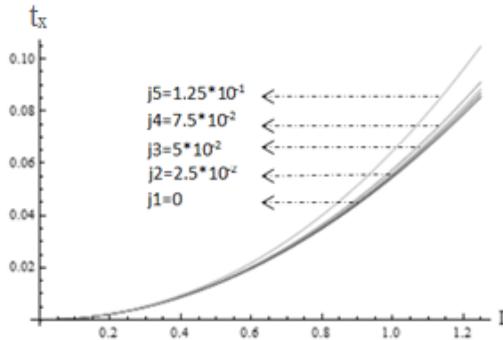


Рис. 9. Зависимость времени диффузии ( $t_x$ ) от расстояния  $L$  (см) между актуатором и сенсором при разных значениях ионного диффузионного тока (остальные параметры те же, что и на рис.8)

Как следует из выражения (1) и рис. 8-10, чем больше коэффициент диффузии ионов ( $D$ ), тем меньше время диффузии ( $t_x$ ); чем больше расстояние между

источником ионов и сенсором, тем больше  $t_x$ . Плотность генерированных ионов в зависимости от времени и координат уменьшается экспоненциально, что характерно для диффузионных явлений, происходящих в вещественных этапах. Чем больше расстояние между источником ионов и сенсором, тем больше время диффузии; чем больше плотность генерированных ионов, т.е. градиент плотности, тем меньше  $t_x$ .

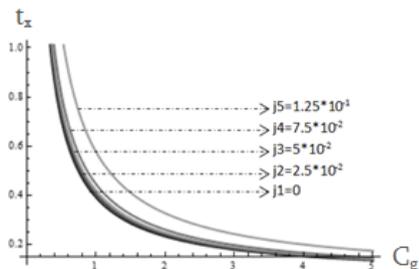


Рис. 10. Зависимость времени диффузии ( $t_x$ ) ионов из актуатора до поверхности сенсора от плотности генерированных ионов ( $C_g$ ) при разных значениях ионного диффузионного тока  $j$  (остальные параметры те же, что и на рис.8)

Полученные количественные зависимости и результаты анализов для концентрации и времени диффузии генерированных ионов, которые в общем случае согласуются с известными данными, описывающими диффузионные явления, могут быть окончательно уточнены и подтверждены только после дальнейших детальных исследований реальных систем, что является задачей дальнейших исследований.

**В четвертой главе** описаны исследования, которые проводились в последнем десятилетии в отрасли биохимически-сенсорной техники. Помимо большого количества “классических” веществ ( $\text{SiO}_2, \text{Si}_3\text{N}_4, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlN}, \text{Ta}_2\text{O}_5, \text{WO}_3, \text{SnO}_2$ ), проявляющих чувствительность к различным ионам (в частности, pH - среды), исследованы и испытаны такие сложно-оксидные вещества, как  $\text{PbTiO}_3, \text{Li}_{2x}\text{Ca}_{0.5-x}, (\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3, \text{GdTixOy}$  и др.

Создана довольно большая научно-прикладная база для оценки и расчета параметров механизмов, сенсорной чувствительности, электрофизических и электрохимических процессов, происходящих в различных сенсорах на основе этих веществ.

В числе вышеупомянутых веществ особое место занимает титанат бария-стронция (BST), как лучшее, многофункциональное (обладающее ферроэлектрическими, пьезоэлектрическими, электрооптическими, биохимико-сенсорными свойствами) и широко исследуемое вещество. Однако отсутствуют разработанные подходы и исследования химической активности, механизмов чувствительности поверхностного состояния сенсоров на основе системы  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3/\text{электролит}$ .

В этой главе представлены вероятные механизмы адсорбции  $H^+$  и  $(OH)^-$  ионов в рН-сенсорах со структурой электролит-изолятор-полупроводник на основе  $(Ba,Sr)TiO_3$ . Обосновано, что для разъяснения чувствительности подобных рН-сенсоров, как и основанных на ранее известных вышеперечисленных изоляторах, для  $(Ba,Sr)TiO_3$  необходимо учитывать новые факторы:

а) наличие кислородных вакансий в ферропленках, которые придают изолирующей пленке полупроводниковые свойства п вида и являются самыми подвижными дефектами в этих веществах (рис. 11);

б) ориентация чувствительной поверхности ферроэлектрического кристалла (расположение Ba, Sr, O и Ti и их плотность на данной поверхности) (рис. 12);

в) начальная поляризуемость нанопленки BST: так как  $BaTiO_3$  в ферроэлектрической фазе может подвергаться спонтанной поляризуемости  $P^+$ , то ввиду собственной поляризуемости молекул воды в электролитах взаимодействия этих молекул могут принимать более сильный характер и привести к изменению условий крайних состояний. Следовательно, изначальная физическая адсорбция молекул воды, происходящая по причине больших поверхностных концентраций кислородных вакансий, приводит к образованию множественных положительно заряженных поверхностных состояний.

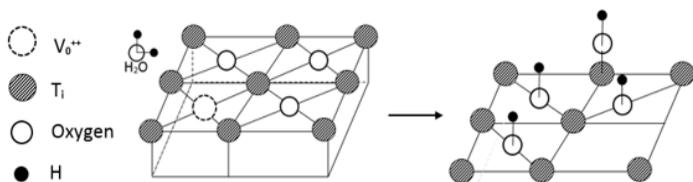


Рис.11. Схема двух адсорбционных процессов, приводящих к хемосорбции  $OH^-$  ионов на BST пленке (на кислородной вакансии или на верхних связях Ti)

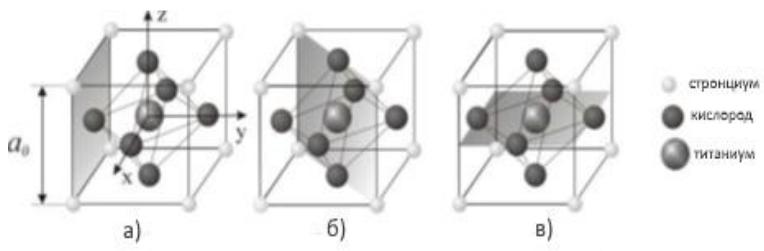
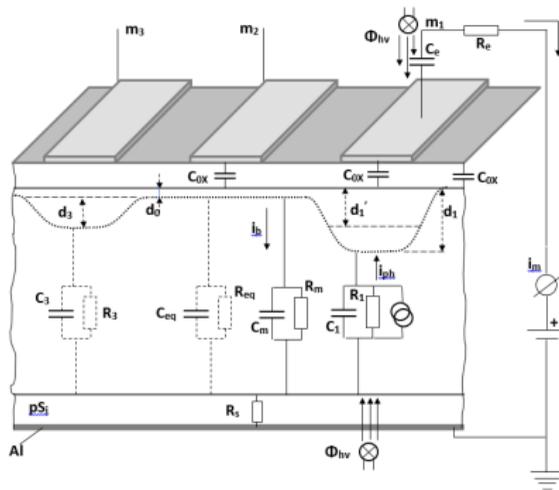


Рис. 12. Поперечные сечения элементарной ячейки кубического кристалла  $SrTiO_3$  по трем различным плоскостям: а – поверхность  $(100)$ , содержащая ионы  $O^{2-}$  и  $Sr^{2+}$ ; б – поверхность  $(110)$ , содержащая ионы  $Ti^{4+}$ ,  $O^{2-}$  и  $Sr^{2+}$ ; в – поверхность  $(001)$ , содержащая ионы  $Ti^{4+}$  и  $O^{2-}$

Применяя модель локальной связи для поверхностного слоя раствора оксид/электролит, представляя чувствительность рН-сенсора с емкостной потенциометрической структурой электролит-ферроэлектрик-изолятор-полупроводник (ЭФИП) на основе  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  нанопленочного полевого явления с буферной и дифференциальной емкостями и используя экспериментальные результаты, впервые рассчитаны и оценены параметры рН-сенсора.

В частности, установлено, что в случае, когда напряжение плоских зон ЭФИП конденсатора в зависимости от изменения рН отклоняется на 0,6 В, а чувствительность сенсора равняется 54...59 мВ/ рН, то значение  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  изменяется в диапазоне 3,3...3,5, при этом внутренняя буферная емкость составит  $\beta_{\text{int}} \approx 0,5 \cdot 10^{15}$ , а концентрация поверхностно - адсорбирующих активных связей будет  $N_s \approx 0,7810^{14}$  группа/см<sup>2</sup>.

**В пятой главе** представлена модель расчета параметров для светоадресованной многомерной потенциометрической системы (рис.13), состоящей из пленок, чувствительных к различным анализатам; моделирования сигналов в компьютерной среде MatLab (рис. 14) и сравнения этих результатов с экспериментальными данными (рис. 15).

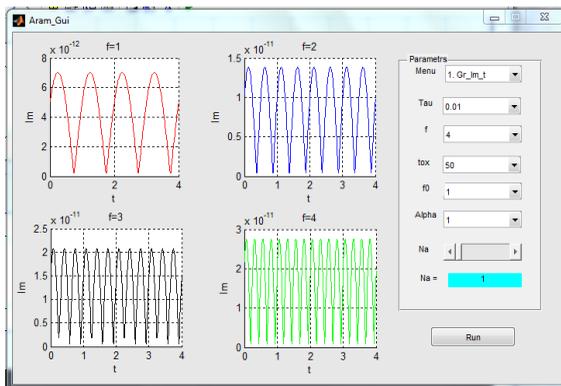


*Рис. 13. Схематическое изображение поперечного сечения и структуры многомембранной САПД с измерительной цепью*

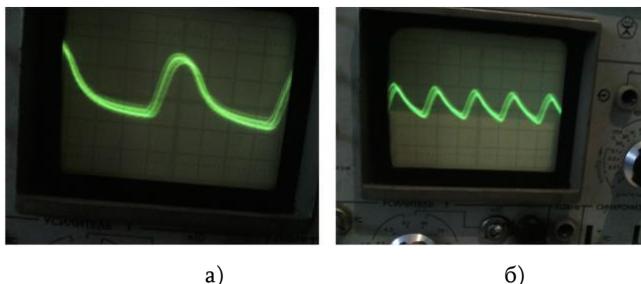
Система может включать в себя мембраны, чувствительные к различным анализатам, например, к рН, влажности, пару пероксида водорода,  $\text{CO}_2$ , ионам тяжелых

металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ ), а также к параметрам разных живых клеток и изменению потенциалов внеклеточного действия.

Как следует из рис. 15, освещение разных чувствительных пленок частотно-модулированным светом приводит к появлению сигнала фототока, с помощью которого можно получить соответствующую информацию о каждой исследуемой мембране.



*Рис. 14. Сигналы фототоков мембран, модулированных различными частотами*



*Рис. 15. Экспериментальные осциллограммы выходных токов  $i(t)$  САПД при модулировании в разных частотных режимах: а – 2 кГц, б – 5 кГц*

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В диссертации получены следующие результаты:

1. Рассмотрены механизмы чувствительности нанопленок в ФЭН потенциометрических рН-сенсорах, проанализированы физико-химические явления, протекающие на поверхности, разработан новый подход расчета плотности поверхностно-активных состояний и буферной емкости.

2. Разработаны схемы, которые с достаточной точностью совпадают с экспериментальными данными микрополосковых двух- и четырехэлектродных датчиков с ФЭН покрытием.

3. Разработана методика оценки верхнего и нижнего порогов рабочих частот и чувствительности ФЭН МДП.

4. Выявлены физико-химические явления, протекающие в ФЭН амперо-потенциометрических комбинированных датчиках, смоделированы пространственно-временные процессы ионов и разработана методика оценки характеристик (чувствительности).

5. Предложена модель расчета параметров для светоадресованных потенциометрических многомембранных датчиков.

6. Составлен программный пакет для проектировании вышеуказанных датчиков, а также обобщенного расчета и моделирования основных характеристик.

Анализ физико-химических явлений, происходящих в датчиках, основанных на ферроэлектрических многофункциональных нанопленках, разработанные методики расчета и моделирования характеристик и полученные результаты могут использоваться для проектирования и разработки химических и биомедицинских датчиков нового класса.

**Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Ա.Լ.Մանուկյան. Իոնների բաշխման օրինաչափությունները ամպերա/պոտենցիոմետրական համատեղված սենսորային համակարգում // ՀՀԱԼ, հ.12, N3, Երևան, 2015, էջ 562-567:
2. Վ.Վ. Բունիաթյան, Ա.Լ. Մանուկյան. Իոնների տարածաժամանակային բաշխվածությունը ամպերա/պոտենցիոմետրական համատեղված սենսորային համակարգում. // ՀՀԱԼ, հ.12, N2, Երևան, 2015, էջ 333-340:
3. V.V. Buniatyan, A.L. Manukyan, L.A. Sukiasyan. Modling the parameters of Light-addressable potentiometric sensors.// NPUA Bulletin Collection of scientific papers, Yerevan, 2016, part 1, pp. 228-233.
4. V.V. Buniatyan, A.L. Manukyan, A.M. Khalili and L.A. Sukiasyan. Electrolyte-ferroelectric-insulator-semiconductor (EFIS) pH-sensor parameters.//Chemical Journal of Armenia, Yerevan, 2016, LXIX, N1-2, pp 58-64.
5. V.V. Buniatyan, A.L. Manukyan, A.M. Khalili and L.A. Sukiasyan. On sensitivity of Electrolyte –ferroelectric-insulator (EFIS) pH-sensors. // Chemical Journal of Armenia, Yerevan, 2016, LXIX, N1-2, pp 65-72.
6. A.L. Manukyan. Modeling the barium–strontium-titanate-based electrolyte conductivity sensor impedance parameters for a four-electrode configuration. //Proceed. NPUA, “Information Technologies, Electronics, Radioengineering”, Yerevan, 2016, v.2, pp.74-82.

## ԱՄՓՈՓԱԳԻՐ

Մարդու առողջության, շրջակա միջավայրի հսկման ու պահպանման, սննդի և դեղագործության արտադրության ու դրանց որակի պահպանության խնդիրները եղել և մնում են ամենահրատապ խնդիրները: Նշված բնագավառներում կիրառվող և հետագայում ստեղծվող գրեթե բոլոր սարքերի ամենակարևոր բաղադրիչներն են միկրոէլեկտրոնային համապատասխան ինֆորմացիայի կրիչը, ձևափոխիչն ու զգայուն տարրը (տվիչը), որոնց հիմնական բնութագրերն են՝ ընտրողականությունը, զգայնությունը, ճշգրտությունը, հուսալիությունը և այլն:

Էլեկտրական, քիմիական, բնապահպանական, կենսաբժշկական ինֆորմացիայի մշակման միկրոէլեկտրոնային տեխնիկայի ոլորտի խնդիրների համալիր լուծման գործընթացում առանձնահատուկ նշանակություն են ստանում նոր նյութերի, տեխնոլոգիական նոր մեթոդների, նոր սարքերի մշակումն ու իրականացումը: Ավելին, միկրո և նանոտեխնոլոգիաների ժամանակակից դինամիկ զարգացման փուլում առանձնահատուկ կարևորություն են ստանում սուբմիկրոնային չափերով կերամիկական ծավալային ու բարակ թաղանթների, և այդ տարրային հենքի վրա կենսաբժշկական, կենսաքիմիական ու էկոլոգիական նոր տվիչների ստացման տեխնոլոգիական գործընթացների, դրանց հիմնական բնութագրերի մոդելավորման ու հաշվարկման միջոցների մշակումն ու իրականացումը:

Նշված պահանջներին համապատասխանող հեռանկարային նյութերից են բարոսփոխիդային ֆեռոէլեկտրական  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $(Ba,Sr)TiO_3$  (BST),  $PbTiO_3$ ,  $Pb(Zr,Ti)O_3$  (PZT),  $BiFeO_3$ ,  $LiNbO_3$  և այլ նյութերը: Ներկայումս, ֆեռոէլեկտրական կերամիկական ծավալային և բարակ նանոթաղանթային կառուցվածքները շնորհիվ իրենց առանձնահատուկ հատկությունների (արտաքին տարբեր ազդակների նը-կատմամբ բարձր զգայունության, դիէլեկտրիկական, պիեզոէլեկտրական, պիրո-էլեկտրական, էլեկտրա-օպտիկական և այլն) մեծ ուշադրության են արժանացել որպես քիմիական ու կենսաբժշկական տարբեր միջավայրերի տվիչների բաղկացուցիչ բաղադրիչներ: Կիսահաղորդչային նյութերի և սարքերի հայտնի հատկությունների օգտագործման և բնութագրերի լավարկման հետ մեկտեղ, վերջին տարիներին ակտիվ հետազոտություններ են կատարվում նաև ֆեռոէլեկտրական կերամիկական ծավալային և բարակ թաղանթային կառուցվածքների բնութագրերի ուսումնասիրման ուղղությամբ որպես կենսաբանական, էկոլոգիական ու արտադրական գազային և հեղուկ միջավայրերի հաղորդականություն-ների, տարբեր ատոմների, իոնների, pH-ի,

խոնավության և տարբեր բջիջների նկատմամբ զգայնություն ցուցաբերող արագագործ և արդյունավետ տվիչներին: Այս նյութերի նանոթադանթների վրա արդեն պատրաստվել և հետազոտվել են բազմաթիվ գազային և հեղուկ միջավայրերի տվիչներ, սակայն շատ քիչ են հետազոտված ֆեռոէլեկտրական նանոթադանթային տվիչներում ընթացող էլեկտրա-ֆիզիկական, ֆիզիկա-քիմիական, կենսաքիմիական երևույթները, փորձնական արդյունքների ու տեսական վերլուծության համադրման հարցերը, այդ երևույթների ճարտարագիտական, սխեմատեխնիկական ու մաթեմատիկական մոդելավորման խնդիրները, որոնք կարիք ունեն հետագա տեսական ու փորձնական հետազոտությունների:

Այս հարցերի լուսաբանմանն է նվիրված սույն ատենախոսությունը, որում փորձ է արվել լրացնելու այդ բացը: Ատենախոսության կատարման արդյունքում բացահայտվել են (ՖԷՆ) պոտենցիոմետրական pH-ի տվիչներում նանոթադանթի զգայնության ցուցաբերման մեխանիզմները, մշակվել է մակերևութային ակտիվ-վիճակների և բուֆերային ունակության որոշման, էլեկտրոլիտ-ՖԷՆ մակերևութում ընթացող ֆիզիկա-քիմիական երևույթների վերլուծության նոր մոտեցում: Մշակվել է ՖԷՆ-ային ծածկույթով միկրոշերտավոր երկէլեկտրոդ և քառէլեկտրոդ հաղորդակա-նության տվիչների (ՖԷՆՄՇՏ) համարժեք սխեմաները, որնց տեսական մոդելավորման արդյունքները բարձր ճշտությամբ համընկնում են փորձնական արդյունքների հետ:

Մշակվել է ՖԷՆՄՇՏ-ի աշխատանքային հաճախությունների ու զգայնության վերին և ներքին շեմերի գնահատման մեթոդիկան: Բացահայտվել է ՖԷՆ-ային ամպերա-պոտենցիոմետրական համատեղված տվիչում ընթացող էլեկտրա-ֆիզիկական երևույթները, մոդելավորվել իոնների տարածա-ժամանակային գործընթացները և մշակվել բնութագրերի (զգայնության) գնահատման մեթոդիկան: Առաջարկվել է լուսահասցեունակ պոտենցիոմետրական բազմամերբանային տվիչ-ների պարամետրերի հաշվարկման մոդել: Կազմվել է վերը նշված տվիչների նախագծման և բնութագրերի ընդհանրացված հաշվարկման ու մոդելավորման ծրագրային փաթեթ:

Մշակված տեսությունը, մոտեցումներն ու մեթոդները կարող են կիրառվել ֆեռոէլեկտրական նանոթադանթային տարբեր տվիչներում ընթացող էլեկտրա-ֆիզիկա-քիմիական երևույթների բացահայտման, կառավարման, դրանց հենքով կենսա(քիմիա)-բժշկական, էկոլոգիական, սենսորների մշակման, բնութագրերի լավարկման և նոր տվիչների նախագծման ու մշակման բնագավառներում:

**Manukyan Aram**

**Modelling and investigation of the physicochemical  
processes going in ferroelectric multifunctional  
biomedical sensors**

**Summary**

The problems of protecting and controlling a human's health and the environment, the production of food and medicines have always been the most urgent problems. The most important components of nearly all the applied and newly created devices in the mentioned spheres are the corresponding microelectronic data medium, the transducer and the sensitive element (sensor), whose main characteristics are: selectivity, sensitivity, accuracy, reliability, etc.

In the process of complex solution of the problems in the sphere of microelectronic processing of electrical, chemical, ecological and biomedical information, the development, design and implementation of new materials, new technological methods, and devices become of utmost significance. Moreover, at the stage of modern dynamic development of micro- and nanotechnologies, the production of submicron sizes ceramic and thin films, the modelling of technological processes, the modelling and calculation of main characteristics of new medical biochemical and ecological sensors, based on them acquire great importance.

Some of the corresponding to the mentioned requirements prospective substances are complex oxide ferroelectric  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ , (BST),  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT),  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ , etc. materials. At present, ferroelectric ceramic and nanofilm structures, due to their specific properties (high sensitivity to different external impacts, dielectric, piezoelectric, pyroelectric, electro-optical, etc.) have been paid special attention as constituent components of different chemical and biomedical media sensors.

Together with application and improvement of the known characteristics of semiconductor materials and devices, recently, intensive investigations have also been carried out in the area of studying the characteristics of the ferroelectric ceramic and thin film structures as fast-acting and efficient sensors showing sensitivity to biological, ecological as well as production gaseous and liquid media conductivities, different atoms, ions, pH, moisture, and different cells.

On the nanofilms of these materials, numerous gaseous and liquid media sensors already have been made and investigated, but the electrophysical, physicochemical, and

biochemical phenomena, which are take place in the ferroelectric nanofilm sensors, the issues on comparing the experimental results and theoretical analysis, the problems of engineering, circuit engineering, and mathematical modelling of those phenomena, have been studied not sufficiently and needing further theoretical and experimental investigations.

The dissertation elucidates these issues. An attempt has been made to complete the mentioned gap. In the dissertation, the mechanisms of the nanofilm sensitivity exposure in the FEN potentiometric pH sensors have been revealed, a new approach to the determination of the superficial active states and buffer capacity, as well as the analysis of physic-chemical phenomena going on the FEN -electrolyte surface has been developed. The equivalent circuits of the microlayer two-electrode and four-electrode conductivity sensors (FENMCS) with a FEN covering protective layer have been developed whose theoretical modelling results accurately corresponds to the experimental ones.

The methods for estimation of the operating upper and lower frequencies and the sensitivity thresholds of FENMCS are developed. The electro-physical phenomena, proceeding in the FEN amperometric-potentiometric combined sensor are revealed, the ions' spatial-time processes are modelled and the methods for estimation of the characteristics (sensitivity) are developed. Proposed a model for calculating the parameters of light-addressable multi-membrane sensors.

A software package for generalized computation and simulation of design and characteristics of the above-mentioned sensors has been made up.

The developed theory, approaches, and methods can be applied for revealing and controlling the electro-physicochemical phenomena going on in different nanofilm sensors, and based on them, developing bio(chemical)- medical, ecological sensors, improving the characteristics, as well as designing and developing new sensors.

