

Love 波传感器的分析与测试*

李正刚^{1,2}, 苗圃^{1,2}, 李锋¹, 吴一辉¹

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 为了制作出具有高灵敏度的 Love 波传感器, 分析了 Love 波在 ST 石英和二氧化硅薄膜分层结构中的传播特性, 并对该分层结构进行了相关的理论推导和计算。从该结构的声学动力学方程出发, 分析求解了该分层结构的波动方程, 并得到了在该分层结构的色散关系式和结构中的位移表达式。然后在所得到的解析表达式的基础上进行了相应的波结构分析和特性曲线的绘制, 并得到了 Love 波在该结构中的传播特性。最后应用 MEMS 工艺制作了由 ST 石英为基底、二氧化硅为波导层的 Love 波传感器, 并通过电化学电铸的方法进行了实验验证, 对理论灵敏度与实验灵敏度之间不一致的原因进行了分析。测试数据表明: 该传感器的质量灵敏度为 $100 \text{ cm}^2/\text{g}$, 最低检出限为 3.65 ng 。实验结果基本满足 Love 波传感器进行高灵敏度生化检测的要求。

关键词: Love 波; 色散曲线; 质量灵敏度; 循环伏安法

中图分类号: TP212.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-9787(2011)09-0143-03

Analysis and measurement of Love wave sensor*

LI Zheng-gang^{1,2}, MIAO Pu^{1,2}, LI Feng¹, WU Yi-hui¹

(1. State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: In order to get the propagation characteristics of Love wave in the layered structure consists of ST-quartz and silica and fabricate the Love wave biosensor with higher sensitivity, theoretical derivation and numerical computations have been achieved. The wave equations have been solved from the dynamic equations of the layered structure. The expressions of displacement field have been derived with the dispersion curve of the Love wave in this structure. Based on the analytical expressions which have been derived, the structures are analyzed and the characteristic curves of Love wave are drawn. The Love wave propagation features in laminar structure are also studied. According to the computing results with the structure, the Love wave sensor is fabricated with MEMS processes and is tested by the electro deposition experiment. The difference between theoretical sensitivity and experimental sensitivity are analyzed. The results indicate that the mass sensitivity of the device is $100 \text{ cm}^2/\text{g}$ and the detection limit is 3.65 ng . The demand for the high sensitive biochemical detection is basically satisfied.

Key words: Love wave; dispersion curve; mass sensitivity; cyclic voltammetry method

0 引言

近年来, 随着人们对环境监测、食品检验和生化测试等领域的关注不断提高, 生物传感器作为其中的重要组成部分日益受到了人们的重视。按照传感原理的不同, 生物传感器可分为声波传感器、光纤化学传感器、表面等离子体波共振传感器^[1,2]和电化学生物传感器^[3]等类型。其中, 声波传感器具有响应速度快、灵敏度高、体积小、直接输出信号、可与集成电路集成制作等优点, 因而获得了广泛的应用前景。

按照激发波型的不同, 声波传感器又可分为 Love 波生物传感器、Lamb 波生物传感器和 TSM (thickness-shear mode) 生物传感器^[4]等类型。通常所说的 TSM 生物传感器一般是指石英晶体微天平 (quartz crystal microbalance, QCM)。理论上, QCM 的灵敏度低于 Love 波传感器的灵敏度, 而且由于 QCM 灵敏度越高, 要求基片的厚度就越小, 因此造成了结构不够稳固的缺点。Lamb 波生物传感器的理论灵敏度比 Love 波生物传感器的灵敏度高, 并且由于使用的波型在液体中形成消逝场, 故也同样适用于液相检测。

收稿日期: 2010-12-09

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60871043)

国外的剑桥大学学者 Gizeli 等人于 1992 年报道了第一个 Love 波生物传感器,该传感器由 ST 石英基底和 PMMA 薄膜组成。1994 年, Wang Z 和 Cheeke J D N^[5] 利用扰动理论得到了在各向同性基底上覆盖一层各向同性波导层时的理论灵敏度公式。之后 Du J 和 Harding G L 等人^[6] 实际制作了 Love 波生物传感器并得到了与理论灵敏度相接近的实验结果。国内的单位如清华大学^[7] 和中科院长春光机所等也对 Love 波生物传感器做了相关的研究。

目前对 Love 波传感器在液相加载状态下的质量灵敏度表征方面的研究较少,国外学者 Friedt J M 虽然做了相关的工作^[8],但是未作理论和质量灵敏度误差方面的分析。

本文拟通过对 ST 石英基底和 SiO₂ 薄膜的分层机构进行理论分析,得出 Love 波在该器件中的波结构和色散特性,进而计算出该器件的理论灵敏度。利用电化学方法,对传感器质量灵敏度进行标定,发现测量灵敏度低于理论灵敏度,本文对此进行了有关分析。

1 理论分析^[9]

考虑在半无限大的 ST 石英基底上覆盖一层 SiO₂ 的分层结构,如图 1 所示。

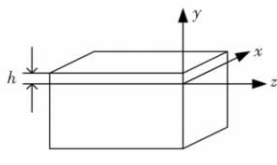


图 1 石英基底和 SiO₂ 组成的分层结构

Fig 1 Layered structure consisted of quartz and SiO₂

由于石英是弱压电单晶,故此处分析不考虑压电效应。仅考虑水平切向位移,设石英基底和 SiO₂ 层内的位移分别为 $u_q = [u_{qx} \ 0 \ 0]^T$, $\mu_s = [u_{sx} \ 0 \ 0]^T$ 。由动力学方程分别可得石英基底内的波动方程为

$$Cq_{55} \frac{\partial^2 u_{qx}}{\partial z^2} + 2Cq_{56} \frac{\partial^2 u_{qx}}{\partial z \partial y} + Cq_{66} \frac{\partial^2 u_{qx}}{\partial y^2} = \rho_q \frac{\partial^2 u_{qx}}{\partial t^2} \quad (1)$$

其中 Cq_{55} , Cq_{56} 和 Cq_{66} 表示石英基底旋转坐标系之后的弹性常数, ρ_q 表示石英基底的密度。

SiO₂ 层内的波动方程为

$$Cs_{44} \Delta u_{sx} = \rho_s \frac{\partial^2 u_{sx}}{\partial t^2} \quad (2)$$

其中 Cs_{44} 为 SiO₂ 层的弹性常数, ρ_s 为 SiO₂ 层的密度。

石英基底内的剪切应力为

$$Tq_{xy} = Cq_{56} \frac{\partial u_{qx}}{\partial z} + Cq_{66} \frac{\partial u_{qx}}{\partial y} \quad (3)$$

SiO₂ 层内的剪切应力为

$$Ts_{xy} = Cs_{44} \frac{\partial u_{sx}}{\partial y} \quad (4)$$

当分层结构如图 1 所示时,边界条件可以如下述表示:

当 $y \rightarrow -\infty$ 时,有 $u_{qx} \rightarrow 0$ 。

在 $y=0$ 处

$$u_{sx} = u_{qx} \quad (5)$$

$$Ts_{xy} = Tq_{xy} \quad (6)$$

在 $y=h$ 处

$$Ts_{xy} = 0 \quad (7)$$

将式(1)、式(2)和上述边界条件联立求解可得在石英基底和 SiO₂ 层中的位移场表达式分别为

$$u_{sx} = C_1 [\tan(D_1 h) \sin(D_1 y) + \cos(D_1 y)] e^{i(\omega t - kz)} \quad (8)$$

$$u_{qx} = C_1 e^{(iCq_{56}k + \sqrt{D_2})y/Cq_{66}} e^{i(\omega t - kz)} \quad (9)$$

令 $x = h/\lambda$, $\nu = \omega/k$, 则 Love 波色散关系可写为

$$\tan(2\pi \sqrt{\rho_s \nu^2 / Cs_{44} - 1} x) - \frac{\sqrt{Cq_{55} Cq_{66} - \rho_q Cq_{66} \nu^2 - Cq_{56}^2}}{\sqrt{\rho_s \nu^2 Cs_{44} - Cs_{44}^2}} = 0 \quad (10)$$

至此,已经得到 Love 波的位移场和色散曲线表达式。

下一步对 Love 波的色散特性和相关特征情况进行数值计算。

2 数值计算

通过对 ST 石英基底上覆盖一层 SiO₂ 硅薄膜的分层结构进行计算,可以得到 Love 波的传播特性和将其用于生物传感测试时的参数估计。

根据色散关系式(10)可得在分层结构中的色散曲线如图 2 所示。图中归一化厚度定义为 SiO₂ 层的厚度 h 与 Love 波波长 λ 之比即 h/λ 。由图中可以看出:随着归一化厚度的增加,Love 波的相速度逐渐减小,范围从基底的水平剪切波速逐渐变化至薄膜层的水平剪切波速。

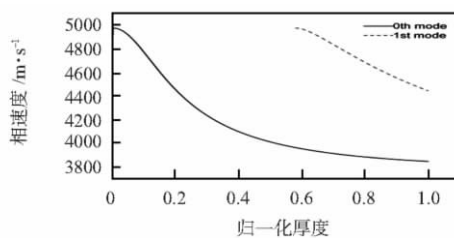


图 2 Love 波在 ST-石英和 SiO₂ 分层结构中的色散曲线

Fig 2 Dispersion curve of Love wave in the layered structure

利用质量灵敏度公式 $S_m = -1/2M_s$ 得到图 3 所示传感器的理论质量灵敏度,其中 M_s 为参与振动的基底与薄膜质量。可以看出:随着归一化厚度的增加,质量灵敏度由小增大至一最大值,此时 $h/\lambda = 0.17$,最大灵敏度为 $S_m = -116.4 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。而后灵敏度开始逐渐减小,并且有零阶模式的灵敏度始终高于一阶模式的灵敏度。

3 器件制作

将石英晶片采用 SPM 清洗工艺洗净后,应用剥离工艺

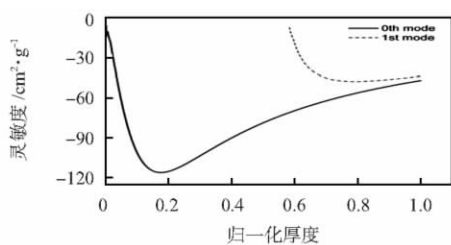


图 3 Love 波生物传感器的质量灵敏度曲线

Fig 3 Mass sensitivity curve of Love wave biosensor

在晶片表面制作上金属叉指电极, 然后采用 PECVD 工艺在其上制作 SiO₂ 薄膜, 最后使用划片机分离器件, 准备进行实验测试。

4 实验结果

利用微机械工艺制作完成的 Love 波传感器波长为 40 μm, 薄膜厚度为 5 μm, 理论灵敏度 $S_m = -111.2 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。传感器的实验灵敏度可以通过测试在器件表面附着微小质量引起传感器的谐振频率变化再进一步计算得到。采用电化学中的循环伏安法对 Love 波传感器进行质量标定。所用设备为微型电化学系统, 其电流分辨率为 100 pA, 在本实验中折算质量为 7 pg。实验原理图如图 4 所示。

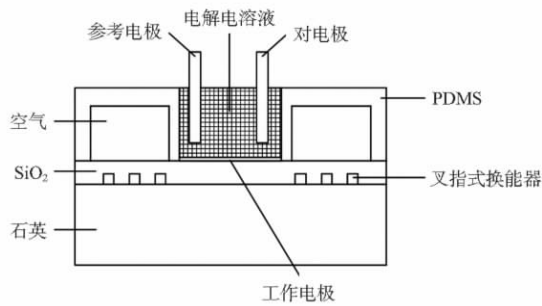


图 4 Love 波传感器微电铸原理图

Fig 4 Principle diagram of microelectro-deposition on Love wave sensor

将制作的 Love 波传感器通过 PDMS 进行封装, 工作电极为 Au, 参比电极为 Ag, 对电极为 Cu, 电解质溶液由 10⁻² mol/L 的 CuSO₄ 和 10⁻² mol/L 的硫酸按 1:1 比例配制。在工作电极与对电极之间加上信号, 并且器件与网络分析仪连接之后, 溶液中的电流与 Love 波器件频率改变如图 5。

由图可知, 当电流为负值时, 器件表面开始铸铜, 从而表面质量增加, 频率逐渐减小; 当电流为正值时, 器件表面开始去铜, 频率逐渐增大。根据电荷守恒, 可得电铸铜质量关系式

$$m = \frac{M_c}{2Na \cdot e} \int Idt \quad (11)$$

式中 M_c 为铜的摩尔质量, Na 为阿伏伽德罗常数, e 为电子电荷, I 为电铸电流, t 为电铸时间。由质量灵敏度公式

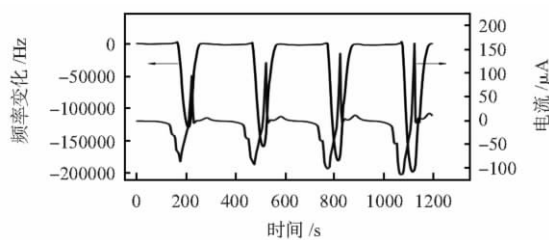


图 5 频率和电流随时间变化关系图

Fig 5 Relation curve of among frequency and current change with time

$$\frac{f}{f_0} = S_m \frac{m}{A} \quad (12)$$

式中 f 为频率变化, f_0 为谐振频率, S_m 为质量灵敏度, m 为质量变化, A 为传感区面积。计算可以得出 Love 波传感器的质量灵敏度为 100 cm²/g。从网络分析仪可以测得器件在谐振频率处的相位噪声约为 300 × 10⁻³°, 由此计算出该器件的最低检出限约为 3.65 ng。

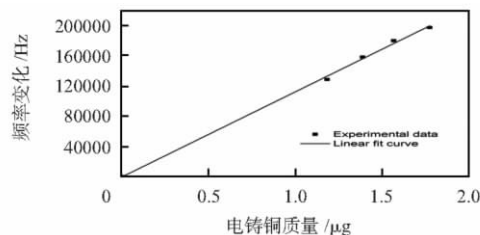


图 6 电铸铜质量与频率变化的关系

Fig 6 Relation between copper mass and frequency change

图 6 所示为实验中器件表面沉积的质量与频率变化之间的关系。由图示可知, 实验结果具有良好的线性关系, 并且与原点误差较小 (6.31 kHz), 根据质量灵敏度公式 (12) 可知实验结果的正确性。

但器件材料的参数、电铸金属层的性质、电解液的密度和粘度以及金属层表面的粗糙度等因素均会使传感器的质量灵敏度发生偏差, 在上述条件下误差累计为 3.21%。因此, 应对上述因素预先考虑以获得高质量的传感器。

5 结论

对由 ST 石英和 SiO₂ 薄膜构成的分层结构进行了理论分析, 并得到了该结构内 Love 波的解析表达式。通过数值计算得到了关于该分层结构的色散曲线, 灵敏度特性及有关 Love 波位移场的特性曲线, 给出了相关特性的分析过程, 为器件的制作提供了理论依据。根据分析结果, 当归一化厚度 $h/\lambda = 0.17$ 时, 理论灵敏度达到最大值 $S_m = -116.4 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。微电铸实验表明制作的传感器灵敏度为 100 cm²/g, 最低检出限约为 3.65 ng。同已经成熟用于生化检测的 QCM 相比, 该 Love 波传感器基本满足进行生化检测的要求^[10]。

(下转第 152 页)

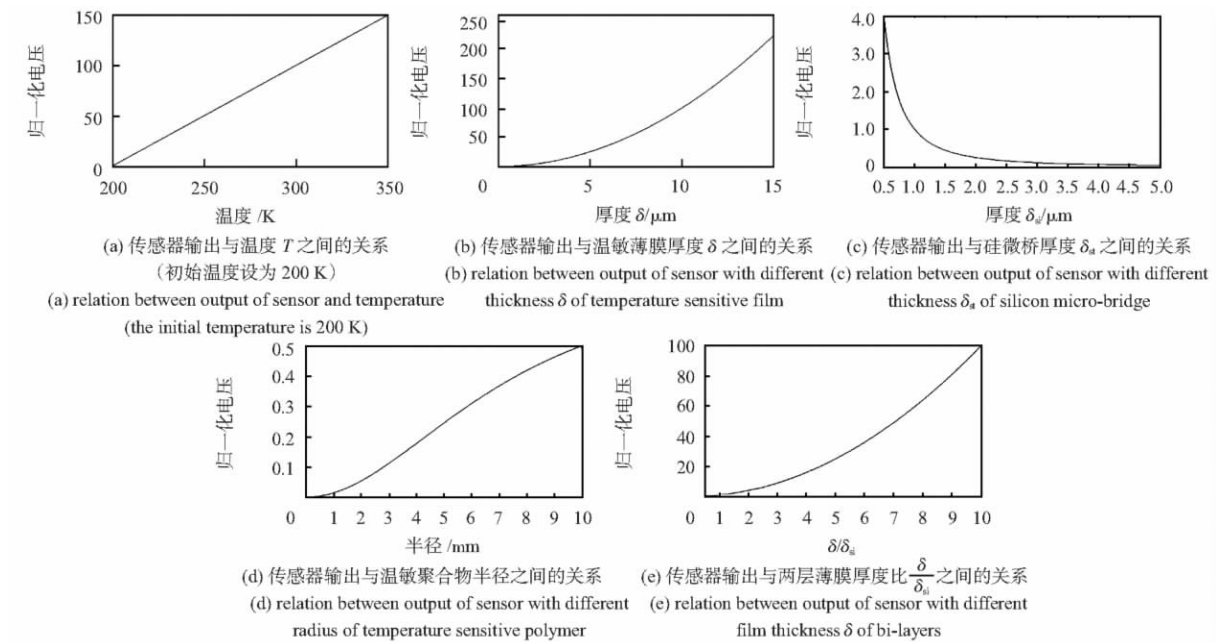


图6 传感器的输出特性

Fig 6 Output characteristics of the sensor

参考文献:

- [1] 陆婷婷. 一种新型传感器的设计[J]. 功能材料与器件学报, 2008(1): 223-226.
- [2] 韩建强, 朱常纯. 一种硅/二氧化硅双层微悬臂梁温度传感器[J]. 仪器仪表学报, 2003(5): 473-476.
- [3] Timoshenko S P, Goodier J N. 弹性理论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004: 238-240.
- [4] 费奥多谢夫 B N. 材料力学[M]. 蒋维城, 赵九江, 译. 北京: 高等教育出版社, 1985: 327-334.
- [5] 徐之纶. 弹性力学(上、下册)[M]. 4版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 41-44.
- [6] 李进军, 石成英. 扩散 Si 压力传感器应力计算建模[J]. 传感器世界, 2004, 22(1): 36-38.
- [7] 颜重光. MEMS 压力传感器及其应用[J]. 电子产品世界, 2009(6): 58-60.

作者简介:

时子青(1984-), 男, 江西九江人, 硕士研究生, 研究方向为微机电系统。

(上接第145页)

参考文献:

- [1] Liedberg B, Nylander C, Lundstrom I. Surface-plasmon resonance for gas-detection and biosensing [J]. Sensors and Actuators, 1983, 4: 299-304.
- [2] Liedberg B, Nylander C, Lundstrom I. Biosensing with surface plasmon resonance - how it all started [J]. Biosensors and Bioelectronics, 1995, 10: 1-9.
- [3] Clark L C, Lyons C. Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery [J]. Ann NY Acad Sci, 1962, 102: 29-45.
- [4] Konash P L, Bastiaans G J. Piezoelectric crystals as detectors in liquid chromatography [J]. Anal Chem, 1980, 52(12): 1929-1931.
- [5] Wang Z, Chee J D N. Sensitivity analysis for Love mode acoustic gravimetric sensors [J]. Appl Phys Lett, 1994, 64(22): 2940-2942.
- [6] Du J, Harding G L, Ogilvy J A, et al. A study of Love-wave acoustic sensors [J]. Sensors and Actuators A, 1996, 56: 211-219.
- [7] 潘海峰, 朱惠忠, 冯冠平. 适合于液相检测的乐甫波传感器[J]. 仪表技术与传感器, 2003(3): 10-12.
- [8] Friedt J M, Francis L, Choi K H, et al. Combined atomic force microscope and acoustic wave devices: Application to electrodeposition [J]. Journal of vacuum science and technology, 2003, 21(4): 1500-1505.
- [9] Auld B A. Acoustic fields and waves in solids [M]. 1st ed. Wiley, New York, 1973.
- [10] Ballantine D S, White R M, Martin S J, et al. Acoustic wave sensors: Theory, design, and physico-chemical applications [M]. Academic Press, New York, 1997.

作者简介:

李正刚(1977-), 男, 吉林省安图人, 博士研究生, 研究方向为微机电系统。