

03;08;12

Универсальный газовый датчик на поверхностных акустических волнах

© Р.Г. Крышталь, А.П. Кундин, А.В. Медведь, В.В. Шемет

Институт радиотехники и электроники РАН,
141190 Фрязино, Московская область, Россия
e-mail: avm@ms.ire.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 6 ноября 2001 г.)

Описывается новый принцип построения газового датчика на ПАВ, который, по существу, являясь датчиком сорбционного типа, обладает еще и некоторыми свойствами датчиков на ПАВ теплотметрического типа. Этот принцип заключается в создании некоторой задержки при распространении потоков тепла между звукопроводом ПАВ датчика и рабочей поверхностью термостабилизирующей системы. Датчик, построенный с использованием этого принципа, способен детектировать не только пары летучих веществ, но и газы по их тепловым свойствам, при этом сохраняется высокая термостабильность и быстродействие, в отличие от известных ПАВ датчиков теплотметрического типа. Описывается вариант конструкции датчика на основе ПАВ линии задержки на LiNbO_3 и приводятся некоторые результаты его экспериментального исследования на примере детектирования пропана-бутана бытового назначения. В частности, даны измеренные зависимости отклика датчика от скорости потока газа, результаты измерения отклика при двух значениях температуры звукопровода и концентрации пропана-бутана. Обсуждаются возможности улучшения характеристик датчика.

Введение

Хорошо известно, что большинство устройств на ПАВ весьма чувствительно к состоянию поверхности подложки, по которой эти ПАВ распространяются. Адсорбция молекул из газовой фазы на рабочую поверхность устройства, например линии задержки или резонатора, приводит к определенному изменению параметров распространения ПАВ, что в свою очередь ведет к изменению сигнала на выходе устройства: фазы — в пассивных линиях задержки, частоты — в генераторных устройствах на основе резонаторов и линий задержки. В этом и состоит принцип действия газовых датчиков на ПАВ, впервые так названных в [1]. Для получения химической избирательности на рабочую поверхность подложки устройства наносится тонкий слой специального вещества, обладающего повышенной абсорбционной способностью по отношению к тем или иным химическим соединениям. Благодаря уникальности своих свойств такие газовые датчики на ПАВ находят все более широкое применение, в том числе и в сенсорных решетках современных газовых анализаторов типа „электронный нос“ [2]. Однако наилучшие результаты по воспроизводимости и стабильности параметров во времени, а иногда и по чувствительности получаются для датчиков на ПАВ, в которых отсутствует чувствительное покрытие [3]. Естественно, датчики без чувствительных покрытий обычно не обладают химической селективностью и способны детектировать лишь пары летучих химических веществ, молекулы которых легко адсорбируются на рабочей поверхности датчика, находящегося при более низкой температуре, чем пары детектируемых веществ. Тем не менее такие датчики с успехом применяются в целом классе современных быстродействующих портативных устройств для обна-

ружения и распознавания летучих химических соединений, в том числе отравляющих и взрывчатых веществ, наркотиков, которые могут находиться в весьма малых концентрациях в окружающей среде [3,4]. Разделение на составляющие компоненты конкретных химических смесей происходит в таких устройствах с помощью хроматографических колонок, для быстрого же распознавания веществ могут быть использованы хорошо разработанные алгоритмы, аналогичные применяемым в анализаторах типа „электронный нос“ с решетками селективных датчиков [2].

ПАВ датчики без чувствительных покрытий используются вместе с хроматографическими колонками, а современные колонки могут быть весьма универсальными и разделять не только смеси паров летучих веществ, но и смеси, содержащие и постоянные, и горючие газы, поэтому желательно было бы иметь и более универсальный газовый датчик на ПАВ, способный детектировать пары и газы, принадлежащие к как можно большему числу различных классов веществ. Существуют датчики на ПАВ без чувствительных покрытий, способные детектировать газы и пары весьма разнообразных веществ. Это газовые датчики на ПАВ теплотметрического типа [5,6].

Принцип действия теплотметрических датчиков на ПАВ заключается в следующем. Линия задержки или резонатор на ПАВ на специальной подогреваемой подложке (постоянном тепловом источнике) помещается в камеру, через которую с определенной постоянной скоростью протекает газ-носитель, „омывая“ эту подложку. Этот тепловой источник с ПАВ устройством крепится в камере таким образом, чтобы тепловой обмен источника со стенками камеры происходил в основном через посредство газовой среды, находящейся в камере. Температура стенок камеры и вводимого

газа должна быть отличной от температуры источника (обычно значительно ниже) и поддерживаться постоянной. Температура теплового источника определяется, таким образом, свойствами (теплопроводностью, теплоемкостью) и скоростью потока газа, вводимого в камеру. Чем больше эти свойства у детектируемого газа отличаются от свойств газа-носителя и чем больше отличается температура стенок камеры и газа от исходной температуры теплового источника, тем на большую величину изменится температура источника при введении в камеру детектируемого газа, т.е. тем выше будет чувствительность прибора. Тепловой источник обычно представляет собой резистивный нагреватель, подключенный к стабилизированному источнику питания. Устройству на ПАВ здесь отводится роль просто датчика температуры, поэтому материал звукопровода такого устройства должен быть весьма чувствительным к изменению температуры (по крайней мере, это не должен быть кварц). Известные конструкции теплометрических ПАВ датчиков [6], однако, не позволяют им детектировать пары летучих веществ и не выдерживают конкуренции по быстродействию и воспроизводимости измерений с датчиками на ПАВ сорбционного типа.

В ПАВ датчике сорбционного типа стремятся добиться максимально возможной его термостабилизации, зачастую используют термостабильные срезы кварца в качестве материала звукопровода и высокостабильные системы поддержания заданной температуры на основе термоэлектрических элементов Пельтье [4,7], поэтому такой датчик практически не способен детектировать газы по их тепловым свойствам.

В настоящей работе описывается принцип построения газового датчика на ПАВ, который, по существу являясь датчиком сорбционного типа, обладает еще и некоторыми свойствами датчиков на ПАВ теплометрического типа [6], т.е. предлагается датчик, способный детектировать не только пары летучих веществ, но и газы по их тепловым свойствам, при этом сохраняется высокая термостабильность и быстродействие датчика в отличие от известных ПАВ датчиков теплометрического типа. Описывается вариант конструкции датчика на основе ПАВ линии задержки на LiNbO_3 и приводятся некоторые результаты его экспериментального исследования на примере детектирования смеси газов пропана-бутана бытового назначения. В частности, приводятся измеренные зависимости отклика датчика от температуры звукопровода, температуры и скорости потока газовой смеси, концентрации пропана-бутана в газе-носителе.

Исследование процесса термостабилизации датчика на ПАВ

Для простоты понимания конструкции и принципа действия предлагаемого нами универсального датчика на ПАВ рассмотрим сначала, как происходит термостабилизация ПАВ устройства в современных датчиках на ПАВ сорбционного типа. На рис. 1 показано

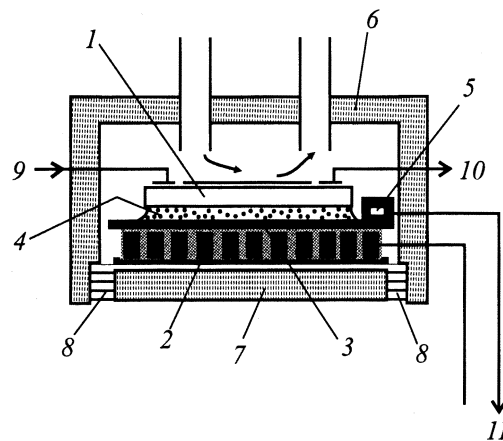


Рис. 1. Схема монтажа ПАВ устройства в измерительной камере: 1 — линия задержки на ПАВ; 2 — ТЭЭ; 3 — рабочая поверхность ТЭЭ; 4 — слой термопроводящей пасты; 5 — термочувствительный резистор; 6 — крышка камеры с газовыми штуцерами, СВЧ и электрическими выводами; 7 — основание камеры; 8 — герметизирующая термоизолирующая прокладка; 9 — СВЧ вход; 10 — СВЧ выход; 11 — к блоку управления температурой.

традиционное расположение устройства на ПАВ в измерительной камере, как это делается в большинстве современных конструкций ПАВ датчиков сорбционного типа. Собственно чувствительное ПАВ устройство (в нашем случае волноводная линия задержки с центральной частотой 486 МГц и звукопроводом из $128^\circ Y-X \text{ LiNbO}_3$ [7]) крепится непосредственно на рабочей поверхности термоэлектрического элемента (ТЭЭ) Пельтье. В нашем эксперименте ПАВ устройство крепилось к ТЭЭ термопроводящей пастой, которая применяется при производстве радиоэлектронной аппаратуры. На рабочей поверхности ТЭЭ располагается также и термочувствительный резистор для измерения ее температуры. ПАВ устройство на ТЭЭ помещается внутрь измерительной камеры, имеющей соответствующие электрические разъемы для подключения линии задержки к высокочастотным измерительным цепям и подключения ТЭЭ с термочувствительным резистором к цепям питания и компьютерного управления температурой, а также газовые штуцеры для ввода и вывода газов. Используемые в наших экспериментах коммерческие однокаскадные ТЭЭ со стандартной схемой управления обеспечивали точность поддержания температуры ПАВ устройства не хуже $\pm 0.003^\circ\text{C}$ в течение не менее 10 мин и не хуже $\pm 0.01^\circ\text{C}$ в течение 10 h в диапазоне задаваемых температур 4–60 $^\circ\text{C}$ при температуре среды, окружающей измерительную камеру, 20–30 $^\circ\text{C}$. Для исследования динамики процесса термостабилизации ПАВ устройства на входной встречно-штыревой преобразователь (ВШП) нашей линии задержки на ее центральной частоте подавался непрерывный синусоидальный сигнал и измерялось изменение фазы выходного сигнала, снимаемого с выходного ВШП при скачкообразном изменении температуры рабочей поверхности ТЭЭ. На

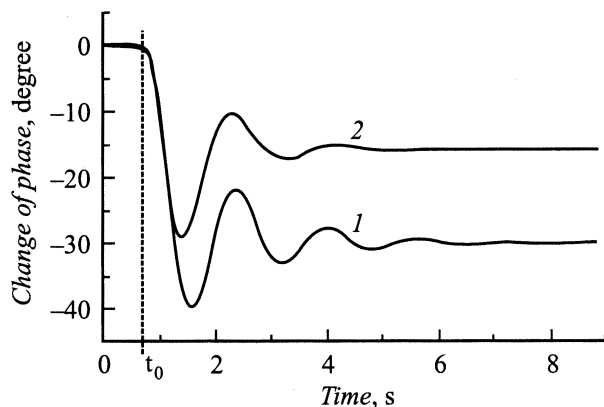


Рис. 2. Измеренная зависимость изменения фазы сигнала, снимаемого с выходного ВШП датчика, при заданном изменении температуры рабочей поверхности ТЭЭ. t_0 — момент начала изменения температуры.

рис. 2 представлены измеренные зависимости изменения фазы сигнала от времени при изменении температуры рабочей поверхности ТЭЭ на 1°C от 57.3 до 59.3°C (кривая 1) и на 0.5°C от 9.9 до 10.4°C (кривая 2) с максимально возможной скоростью для используемой системы управления. Измерения повторялись при нескольких значениях скорости потока газа-носителя (хроматографический азот) через измерительную камеру. Измерительная камера и подводная газ металлическая капиллярная трубка были помещены в термостат с температурой $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Результаты измерения практически не зависели от скорости потока. Из рис. 2 видно, что температура звукопровода в данной системе стабилизации и данном звукопроводе из $128^\circ\text{Y-X LiNbO}_3$ (толщиной 0.5 mm , шириной 4 mm , длиной 9 mm) полностью устанавливается за время примерно 5 s при скачке температуры в 1°C , причем наиболее быстро изменение температуры подложки происходит в течение первой секунды с момента переключения. Равновесное значение изменения фазы выходного сигнала при изменении температуры на 1°C составляло 30.3° фазы, что удовлетворительно согласуется с вычисленным значением для используемого материала звукопровода и конструкции линии задержки [7]. Можно предположить, что примерно с такой же скоростью будет происходить возврат температуры звукопровода к исходному значению (термостабилизация) и при внешнем тепловом воздействии на поверхность звукопровода, по которой распространяется ПАВ. Такое внешнее тепловое воздействие производит вводимый в измерительную камеру газ, отличающийся по свойствам от газа-носителя.

При разумных значениях скорости потока газа через измерительную камеру датчика и разности температур звукопровода датчика и вводимого газа это внешнее воздействие не приведет к заметному изменению температуры звукопровода даже на сколько-нибудь заметное короткое время, так как система термостабилизации успевает скомпенсировать это изменение температуры.

Таким образом, такой датчик на ПАВ сорбционного типа даже со звукопроводом из не очень термостабильного материала едва ли способен детектировать газы по их тепловым свойствам. Наши эксперименты это подтвердили. При попытках детектирования пропана-бутана при всех возможных комбинациях параметров эксперимента отклик датчика не превышал 0.5° .

По нашему мнению, детектирование газов по их тепловым свойствам оказалось бы возможным, если бы система термостабилизации звукопровода срабатывала с некоторой задержкой. Такую задержку можно осуществить, по-видимому, чисто электронным путем, вводя соответствующие изменения в схему блока управления температурой. Можно получить такую задержку и путем создания задержки для потока тепла между рабочей поверхностью ТЭЭ и звукопроводом. Нами был исследован именно этот второй способ. В эксперименте между звукопроводом ПАВ устройства и рабочей поверхностью ТЭЭ помещалась одна или несколько тонких стеклянных пластинок (толщиной 0.25 mm каждая), которые склеивались с поверхностью ТЭЭ, звукопроводом и между собой термопроводящей пастой. Не занятая звукопроводом рабочая поверхность ТЭЭ и термочувствительный резистор закрывались термоизоляционным материалом. Измерялось, как и в предыдущем эксперименте, при тех же условиях изменение фазы выходного сигнала, снимаемого с выходного ВШП при скачкообразном изменении температуры рабочей поверхности ТЭЭ на один градус от 57.3 до 58.3°C . На рис. 3 представлены результаты измерений. Видно, что, действительно, процесс установления равновесной температуры звукопровода при наличии прокладок идет медленнее и тем медленнее, чем больше имеется прокладок между звукопроводом и рабочей поверхностью ТЭЭ.

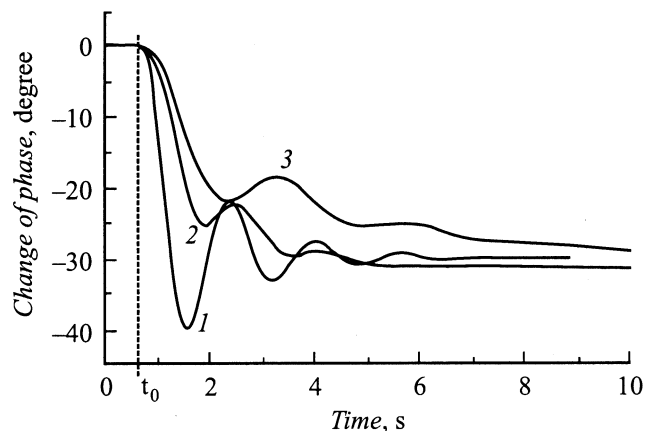


Рис. 3. Измеренные зависимости изменения фазы выходного сигнала от времени при изменении температуры рабочей поверхности ТЭЭ на 1°C с 57.3 до 58.3°C . 1 — прокладка между звукопроводом и поверхностью ТЭЭ отсутствует, 2 — между звукопроводом и ТЭЭ имеется одна стеклянная пластинка, 3 — между звукопроводом и ТЭЭ имеется две пластинки. t_0 — момент начала изменения температуры.

Экспериментальные результаты по детектированию пропана–бутана

Схема экспериментальной установки, используемой нами для измерения отклика ПАВ датчика (зависимости изменения фазы выходного сигнала линии задержки от времени) на газообразные тестируемые вещества, представлена на рис. 4. Измерительная камера (объемом $\approx 2 \text{ cm}^3$) с ПАВ датчиком и подводящая газ металлическая капиллярная трубка были помещены в термостат с температурой $30 \pm 1^\circ\text{C}$ и точностью поддержания в течение нескольких часов не хуже $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Для дозирования тестируемого газа использовалась калиброванная U-образная трубка объемом 4 cm^3 , которая с помощью стандартного шестивходового крана-дозатора могла подключаться к баллону с тестируемым газом и к магистрали подачи газа-носителя, как это обычно делается в газовых хроматографах. При одном положении крана U-образная трубка соединена с баллоном и тестируемый газ протекает через нее, при этом газ-носитель, минуя эту трубку, поступает в измерительную камеру. При другом положении крана (показано на рис. 4) U-образная трубка подсоединяется в разрыв магистрали газа-носителя, поток которого вытесняет

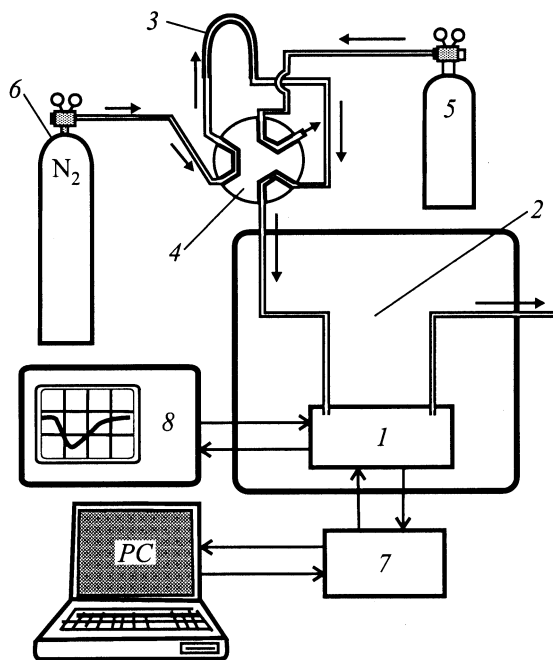


Рис. 4. Блок-схема экспериментальной установки для измерения отклика ПАВ датчика (зависимости изменения фазы выходного сигнала линии задержки от времени) на газообразные вещества: 1 — измерительная камера с ПАВ датчиком и ТЭЭ; 2 — термостат; 3 — калиброванная трубка для отбора газа; 4 — шестивходовой кран; 5 — баллон с исследуемым газом; 6 — баллон с газом-носителем; 7 — электронный блок управления температурой; 8 — прибор для измерения сдвига фазы СВЧ сигнала, прошедшего через линию задержки на ПАВ.

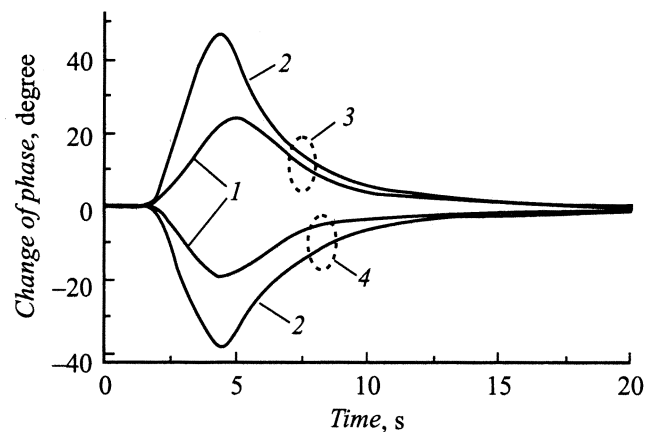


Рис. 5. Отклики ПАВ датчика при наличии стеклянных прокладок между звукопроводом и ТЭЭ при введении в измерительную камеру пропана–бутана 100%-ной концентрации для двух значений температуры звукопровода $T_{\text{ПАВ}}$. 1 — одна прокладка толщиной 250μ , 2 — две прокладки. Температура вводимого газа (стенка камеры) 30°C , скорость потока газа $70 \text{ cm}^3/\text{min}$. $T_{\text{ПАВ}} = 58.3$ (3), 4°C (4).

заполнивший трубку тестируемый газ и „доставляет“ его в измерительную камеру.

Как уже здесь упоминалось, отклик используемого нами ПАВ датчика при попытке детектирования пропана–бутана в случае, когда звукопровод был расположен непосредственно на рабочей поверхности ТЭЭ, оказался неприемлемо малым. На рис. 5 представлены отклики этого же датчика, но со стеклянными прокладками между звукопроводом и ТЭЭ и при введении в измерительную камеру пропана–бутана бытового назначения. Как видно из этих результатов, стеклянные прокладки действительно существенным образом увеличивают отклик датчика.

Знак изменения фазы выходного сигнала оказался положительным при температуре звукопровода выше температуры вводимого газа (стенка камеры) и отрицательным при температуре звукопровода ниже температуры вводимого газа. Это означает (сравни знак изменения фазы при нагреве звукопровода на рис. 2 и 3), что в первом случае введение тестируемого газа приводит к охлаждению, а во втором случае — к нагреванию звукопровода. Так как коэффициент теплопроводности газа-носителя (азота) $2.4 \cdot 10^{-4} \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ выше коэффициента теплопроводности исследуемого нами пропана–бутана $1.43 \cdot 10^{-4} \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, то можно было ожидать, что в первом случае температура звукопровода должна была бы повыситься, а во втором — понизиться. Так как этого в эксперименте не произошло, то по-видимому, главный вклад в формирование отклика дает разность теплоемкостей азота $1.04 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ и пропана–бутана $1.46 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$.

Как и ожидалось, величина отклика оказалась сильно зависящей от разности температуры вводимого газа и заданной температуры рабочей поверхности ТЭЭ, а также от скорости потока газа. При уменьшении разности

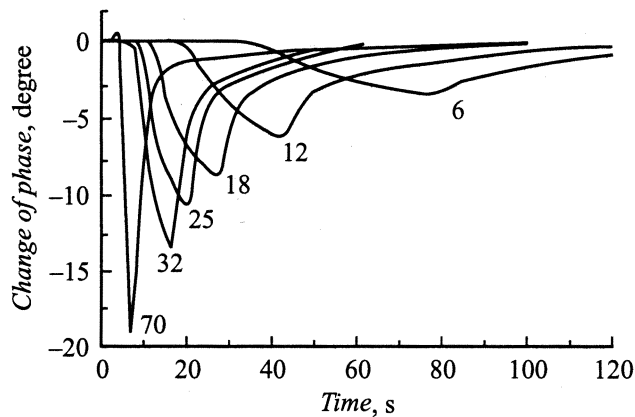


Рис. 6. Зависимости отклика датчика с одной прокладкой между звукопроводом и ТЭЭ на пропан–бутан. Температура звукопровода $T_{\text{ПАВ}} = 4^\circ\text{C}$, температура вводимого газа 30°C . Цифры у кривых — значения скорости потока газа в cm^3/min .

температур величина отклика уменьшается пропорционально этой разности и меняет знак при изменении знака разности температуры. Измеренные зависимости отклика датчика на пропан–бутан при различных скоростях потока газа представлены на рис. 6. Отклик исследуемого датчика на смесь 5 объемных процентов бытового пропан–бутана и 95% азота при скорости потока газа $70 \text{ cm}^3/\text{min}$ температуре звукопровода 58°C и температуре газа 30°C составил 2.5° , т. е. вполне измеряемую величину (в нашем эксперименте надежно измеряемое минимальное изменение фазы равнялось 0.2°).

При детектировании ПАВ датчиком со стеклянными прокладками между рабочей поверхностью ТЭЭ и звукопроводом паров ряда спиртов и воды при температуре звукопровода ниже температуры вводимого газа были получены практически такие же отклики, как и в [7], где использовался аналогичный ПАВ датчик, но с „обычной“ системой термостабилизации без стеклянных прокладок.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе описан физический принцип построения ПАВ датчика, который способен без изменения конструкции и режимов его работы детектировать как пары летучих веществ, так и газы, и экспериментально продемонстрирована работоспособность такого датчика. В предлагаемом датчике при этом сохраняется большое быстродействие и высокая термостабильность, коими обычно обладают ПАВ датчики сорбционного типа.

Полученные экспериментальные результаты не следует рассматривать как предельно достижимые. Для создания практически пригодного устройства необходимо оптимизировать конструкцию и провести оптимизацию его рабочих режимов. Действительно, величина отклика такого датчика пропорциональна разности равновесных

температур звукопровода и стенок измерительной камеры. В наших экспериментах эта разность составляла максимально около 30°C . Материалы, использованные в нашем датчике и ТЭЭ, способны выдерживать температуры до 120°C , и без особых технических трудностей можно увеличить эту разность в 3–3.5 раза. Практически не проводились пока исследования по оптимизации толщины и материала прокладок между звукопроводом и ТЭЭ. Есть возможности и по уменьшению в 2–3 раза внутреннего объема измерительной камеры, в которой крепится ПАВ устройство, что также приведет к увеличению быстродействия и величины отклика. Значительно могут быть улучшены параметры такого датчика при оптимальном для данной задачи выборе газа-носителя, который обеспечил бы наибольшую разницу по теплоемкости с исследуемыми газами. Отметим, что все перечисленные здесь пути улучшения характеристик датчика при детектировании газов по их тепловым свойствам приведут и к улучшению характеристик при детектировании паров летучих веществ.

Список литературы

- [1] Wohltjen H., Dessy R.E. // *Anal. Chem.* 1979. Vol. 51 (9). P. 1458–1464.
- [2] Nagle H.T., Schiffman S.S., Gutierrez-Osuna R. // *IEEE Spectrum*. 1998. September. P. 22–31.
- [3] Watson G.W., Horton W., Staples E.J. // *Proc. Ultrasonic Symposium*. 1991. P. 305–309.
- [4] Staples E.J. // *Proc. IEEE Ultrasonic Symposium*. 1999. P. 417–424.
- [5] Hauden D. // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Control*. 1987. Vol. 34. P. 253–258.
- [6] Анисимкин В.И., Максимов С.А., Пенза М., Васанелли Л. // *ЖТФ*. 1997. Т. 67. P. 119–123.
- [7] Гуляев Ю.В., Земляков В.Е., Крышталъ Р.Г., Медведь А.В., Шемет В.В., Фонг Хоанг Ван. // *Акуст. журн.* 2001. Т. 47. № 1. С. 39–42.