

08;12

Интегральная решетка датчиков для анализа многокомпонентных газовых смесей

© В.И. Анисимкин, Э. Верона, В.Е. Земляков,
Р.Г. Крышталь, А.В. Медведь

Институт радиотехники и электроники РАН, Москва
Институт акустики "О.М. Корбиано", СНИ, Рим

Поступило в Редакцию 29 января 1998 г.

Предложен и экспериментально опробован новый элемент для распознавания газов в системах типа "электронный нос". Элемент состоит из набора датчиков, основанных на поверхностных акустических волнах (ПАВ), расположенных на одной анизотропной подложке с единым газочувствительным покрытием для каждого из них. Индивидуальность датчиков обеспечивается исключительно за счет упругой анизотропии монокристаллической подложки: при изменении направления распространения волны через газочувствительную пленку, расположенную на анизотропной подложке, меняются парциальные составляющие механического смещения волны и соответствующие им вклады в результирующий "отклик" ПАВ.

С начала 80-х годов наиболее перспективным подходом при решении задачи количественного и качественного анализа многокомпонентных газовых смесей считается использование системы типа "электронный нос", состоящей из набора нескольких неселективных датчиков, совокупность "откликов" которых на отдельные компоненты смеси подвергается специальной математической обработке [1]. Такой подход требует воспроизводимого изготовления слабо "стареющих" газочувствительных покрытий, которые для обеспечения индивидуальности каждого из датчиков должны быть отличными друг от друга. Изменение физических свойств хотя бы одного из покрытий со времени или от партии к партии нарушает первоначальную калибровку устройства в целом, делает несостоятельной адаптированную к ней математическую обработку и приводит к ошибочному анализу тестируемой смеси [2,3]. В этой связи актуальное значение приобретает поиск альтернативных решений, обеспечивающих более высокую стабильность устройств такого типа.

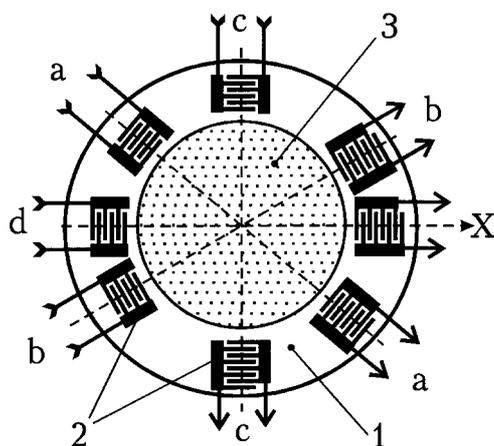


Рис. 1. Конфигурация устройства: 1 — анизотропная пьезоэлектрическая подложка, 2 — встречно-штыревые преобразователи (ВШП), 3 — газочувствительная пленка.

В настоящей работе показывается, что за счет присущей поверхностным акустическим волнам (ПАВ) способности менять свой газовый "отклик" из-за изменения поляризации волны [4] можно обеспечить индивидуальность каждого из датчиков и без использования различных газочувствительных покрытий, то есть упростить задачу долговременной стабильности устройства и, следовательно, его надежности.

Предлагаемое устройство схематически представлено на рис. 1. Оно состоит из пьезоэлектрического звукопровода 1, нескольких пар расположенных по кругу встречно-штыревых преобразователей 2 для возбуждения и приема ПАВ и газочувствительного покрытия 3, находящегося в центре между преобразователями. Каждая пара преобразователей 2 совместно с пленкой 3 представляет собой индивидуальный ПАВ-датчик (канал), входящий в состав интегрального устройства (на рис. 1 таких каналов четыре). При адсорбции какого-либо газа пленкой 3 происходят вполне определенные изменения ее физических свойств. Вклады этих изменений в результирующий "отклик" ПАВ определяются структурой механических смещений (поляризацией) волны, которая, в свою очередь, зависит от направления распространения ПАВ [4]. Поскольку используемый звукопровод упруго анизотропен, то поляризации ПАВ,

а следовательно, и отдельные составляющие ПАВ-”отклика” на данный газ в различных каналах различны, хотя в каждом из них использовано одно и то же газочувствительное покрытие.

Экспериментальная апробация интегрального устройства проводилась на звукопроводе из монокристаллического кварца *ST*-среза. Встречно-штыревые преобразователи 2 апертурой 3 мм изготавливались из алюминия толщиной 200 нм. Расстояние между центрами преобразователей составляло 14.92 мм, их период (длина акустической волны ПАВ) $\lambda = 32 \mu\text{m}$. Входные преобразователи во всех каналах содержали 50, а выходные — 70 пар расщепленных штырей, что позволяло получать подавление ближайших боковых лепестков амплитудно-частотной характеристики всех каналов не менее 30 дБ, относительную полосу пропускания $\sim 1\%$ и пульсации в полосе пропускания менее 0.4 дБ. Вносимые потери во всех каналах не превышали 2 дБ без согласования преобразователей с внешними 50-омными электрическими цепями.

Для обеспечения существенного различия газовых ”откликов” ПАВ в разных каналах при одновременно высокой эффективности возбуждения (приема) ПАВ ориентация каналов выбиралась таким образом, чтобы обеспечить, с одной стороны, заметное отличие структуры механических смещений ПАВ, а с другой — большое значение коэффициента электромеханической связи и малое отклонение потока энергии при различных направлениях распространения волны. В результате численных расчетов [5] были выбраны для накала *d* — направление вдоль кристаллографической оси *X*, для каналов *a*, *b* и *c* — направления под углами -40° , $+30^\circ$ и 90° к этой оси. В каналах *a*, *b* и *d* распространялась трехпарциальная волна рэлеевского типа, в канале *c* — чисто сдвиговая приповерхностная объемная акустическая волна. Центральные частоты каналов составляли соответственно 102, 102, 98 и 156.5 МГц. Аналогичная структура с двумя каналами *c* и *d* использовалась ранее в работе [6].

Газочувствительная пленка 3, располагаемая в центре каждого канала (рис. 1), изготавливалась из чистого палладия (99.9999%) методом термического распыления в вакууме (10^{-6} Па) при температуре подложки 40°C . Пленка имела поликристаллическую структуру с характерным размером кристаллитов ~ 30 нм, толщину $h = 100$ нм и диаметр 9 мм.

Измерения проводились при комнатной температуре и нормальном давлении по фазовой методике, описанной в работе [4]. В качестве

тестируемых газовых смесей использовалась 1% $H_2 + N_2$, 1% $N_2O + N_2$ и 1% $CO + N_2$. В начальный момент времени в измерительную камеру (250 cm^3) с постоянной скоростью ($50 \text{ m}^3/\text{min}$) подавался сухой воздух. Затем воздух отключался, вводился первый тестируемый газ 1% $H_2 + N_2$ и проводилось измерение водородного "отклика" ПАВ для одного из каналов. После отключения водорода в камеру снова вводился сухой воздух и система газ-пленка возвращалась в исходное состояние. Аналогичным образом для того же канала измерялись ПАВ-"отклики" на второй (1% $N_2O + N_2$) и третий (1% $CO + N_2$) тестируемые газы. Для контроля идентичности пленки перед каждым новым газом проводилось дополнительное измерение "отклика" ПАВ на водород и его сравнение с таковым для "свежей" пленки: тридцатиминутная очистка пленки Pd сухим воздухом полностью возвращала ее в исходное состояние.

Как и в [7], в тестируемом нами устройстве взаимодействие пленки Pd с газами 1% $H_2 + N_2$, 1% $N_2O + N_2$ и 1% $CO + N_2$ носило главным образом химический характер и было вызвано наличием газообразных примесей (в основном кислорода), адсорбированных из атмосферы на кристаллиты Pd до начала измерений. В результате такого взаимодействия происходило изменение плотности ρ и упругих модулей C_{11} , C_{44} пленки, что в свою очередь приводило к изменениям скорости V и фазы φ распространения волны между преобразователями ($\Delta V/V = -\Delta\varphi/\varphi$). Величины относительных изменений плотности $\Delta\rho/\rho$ и упругих модулей $\Delta C_{11}/C_{11}$ и $\Delta C_{44}/C_{44}$ пленки зависели от химической активности тестируемого газа по отношению к газообразным примесям пленки и были различными для разных газов. Для данного газа (фиксированных $\Delta\rho/\rho$, $\Delta C_{11}/C_{11}$ и $\Delta C_{44}/C_{44}$) величина относительного изменения скорости ПАВ $\Delta V/V$ (ПАВ-"отклик") определялась выражением [4]:

$$\frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{\pi h}{2\lambda} \right) \left[-\frac{\Delta\rho}{\rho} A + \frac{\Delta C_{44}}{C_{44}} B + \left(\frac{\left(1 + \frac{\Delta C_{44}}{C_{44}}\right)^2}{1 - \frac{\Delta C_{11}}{C_{11}}} - 1 \right) D \right], \quad (1)$$

где h — толщина пленки; λ — длина акустической волны; A , B , D — коэффициенты, зависящие от поляризации ПАВ в данном направлении распространения.

При переключении каналов в устройстве на рис. 1, т.е. при изменении направления распространения ПАВ через газочувствительную пленку 3 происходило изменение коэффициентов A , B , D , а следовательно, и

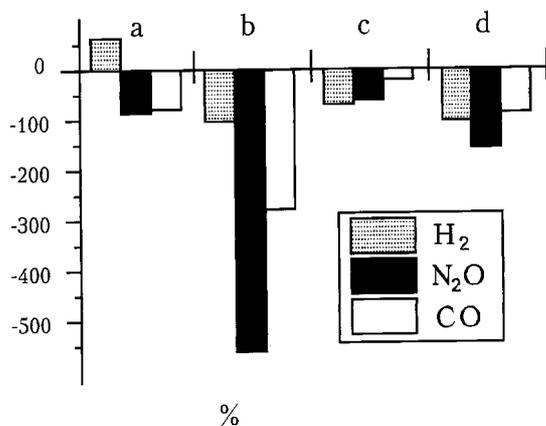


Рис. 2. Газовые "отклики" интегрального устройства: канал d — вдоль оси X ; каналы a, b, c — под углами $-40^\circ, +30^\circ$ и 90° к этой оси. 100%-ный ПАВ-"отклик" на водород в канале d ($\Delta V/V = -13.3 \cdot 10^{-6}$).

величин трех слагаемых, входящих в выражение (1). В результате при неизменной пленке и данном газе величины ПАВ-"откликов" в разных каналах заметно отличались друг от друга.

Результаты измерений (рис. 2) нормировались на величину ПАВ-"отклика" на водород в канале d . Из рисунка видно, что для одной и той же пленки Pd величины "откликов" в различных каналах отличаются как по величине, так и по знаку. Так, в канале a "отклик" на водород положителен, тогда как во всех остальных каналах он отрицателен. Максимальная (минимальная) чувствительность к водороду наблюдается в канале d (c), а к N_2O и CO — в канале b (c).

Таким образом, изменение поляризации ПАВ при распространении по различным направлениям одной кристаллографической плоскости анизотропного монокристалла позволяет при использовании одного и того же газочувствительного покрытия создавать интегральные решетки датчиков с различной чувствительностью к одинаковым газам. В отличие от известных аналогов (например, решетки из нескольких пространно разделенных полевых транзисторов с затворами из материалов различного химического состава), долговременная стабильность и воспроизводимость данного интегрального устройства зависит толь-

ко от стабильности и воспроизводимости одной газочувствительной пленки. Кроме того, поскольку в интегральном устройстве отпадает необходимость в использовании отличающихся друг от друга пленок, его газочувствительное покрытие может изготавливаться из одного, например, химически чистого материала, что более технологично.

В настоящей статье работа интегральной решетки продемонстрирована в фазовом режиме. Однако такая же решетка может работать и в режиме генерации, как это обычно делается на практике.

Данная работа выполнена при государственной поддержке ведущих научных школ РФ, грант № 96–15–96397.

Авторы выражают благодарность В.И. Федосову за численные расчеты характеристик распространения ПАВ в кварце.

Список литературы

- [1] *Vlasov Yu.C.* // Proc. 3rd NEXUSPAN Workshop on Microsystems in Environmental Monitoring. Moscow, Russia, 1996. P. 1–10.
- [2] *Holmberg M., Winquist F., Lundstrom I., Davide F., Natale C., D'Amico A.* // Sensors and Actuators B. 1996. V. 35–36. P. 528–535.
- [3] *Vlachos D., Avarisiotis J.* // Sensors and Actuators B. 1996. V. 33. P. 77–82.
- [4] *Anisimkin V.I., Kotelyanskii I.M., Fedosov V.I., Caliendo C., Verardi P., Verona E.* // Proc. IEEE Ultrason. Symp. Seattle, USA, 1995. V. 1. P. 515–518.
- [5] *Fedosov V.I., Anisimkin V.I., Kotelyanskii I.M., Calendo C., Verardi P., Verona E.* // Proc. IEEE Ultrason. Symp. San Antonio, USA, 1996. V. 1. P. 207–212.
- [6] *Anisimkin V.I., Verona E., D'Amico A.* // II Nuovo Cimento. Note Brevi, 1989. V. 11D. N3. P. 503–508.
- [7] *Анисимкин В.И., Котелянский И.М., Верона Э.* // Поверхность. 1996. № 10. С. 20–27.