

METODA ELIMINACJI EFEKTÓW DESTABILIZUJĄCYCH PRACĘ GAZOWEGO CZUJNIKA Z AKUSTYCZNĄ FALĄ POWIERZCHNIOWĄ

Judyta Hechner¹

Przedstawiono wyniki badań dotyczących selektywności i jednoznaczności wykrywania NO_2 czujnikiem z AFP na podłożu z niobianu litu o orientacji 128°YX . Funkcję warstwy chemicznie czulej pełni ftalocyjanina miedzi (PcCu). Zastosowana konfiguracja czujnika bazuje na podwójnej linii opóźniającej, w której jedna z linii pokryta warstwą PcCu jest linią pomiarową, a druga będąca linią odniesienia zawiera warstwę Al+PcCu. W przypadku proponowanej konfiguracji zmiana sygnału wyjściowego wynika ze zmian przewodnictwa warstwy osadzonej bezpośrednio na podłożu piezoelektrycznym, a pozostałe efekty są kompensowane.

1. WSTĘP

W wielu ośrodkach naukowych na świecie prowadzone są intensywne badania nad czujnikami gazowymi z *akustyczną falą powierzchniową* (AFP) o czym świadczą duża ilość prac publikowanych corocznie w kilku ostatnich latach [1, 2, 3].

Podstawowym podzespołem czujników z AFP jest linia opóźniająca, zawierająca przetworniki międzypalczaste na podłożu piezoelektrycznym (kwarc, niobian litu) oraz warstwa chemicznie czuła osadzona w przestrzeni międzyprzetwornikowej. Stosowane powszechnie rozwiązanie wykorzystujące podwójną linię opóźniającą, w celu kompensacji efektów pasożytniczych (linia pomiarowa z warstwą i niepokryta linia odniesienia) nie zapewnia odpowiedniej stabilności i selektywności odpowiedzi.

Obecnie próbuje się rozwiązywać powyższe problemy budując inteligentne analizatory oparte na sztucznych sieciach neuronowych, oraz kosztowne układy stabilizujące (w przypadku powszechnie stosowanych układów generacyjnych wymagana stabilizacja temperaturowa jest rzędu 10^{-2} °C).

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań prowadzonych w ITME badań dotyczących opracowania układu analizującego zawartość dwutlenku azotu (NO_2), eliminującego konieczność stosowania sztucznej inteligencji i precyzyjnej stabilizacji tem-

¹⁾ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, 01-919 Warszawa, ul. Wólczyńska 133, e-mail: hechne_j@sp.itme.edu.pl

peraturowej. Podmiotem naszych prac jest czujnik elektrono-akceptorowego gazu - NO_2 z chemoczułą warstwą ftalocyjaniny miedzi (PcCu).

W przypadku analizy gazów elektrono-akceptorowych korzystne jest stosowanie takich podłoży piezoelektrycznych i warstw, które zapewniają jednoczesne sprzężenie akustyczno-masowe i akustyczno-elektryczne. Powyższy warunek spełnia niobian litu i ftalocyjanina miedzi.

Niobian litu jest silnym piezoelektrykiem o dużym współczynniku sprzężenia elektromechanicznego, im zaś wartość tego współczynnika jest większa, tym większy jest efekt wpływu zmian przewodnictwa warstwy na odpowiedź czujnika.

Ftalocyjanina miedzi jest półprzewodnikiem organicznym typu p. Przewodnictwo nie jest jednak samoistne i dopiero adsorpcja elektrono-akceptorowego gazu wywołuje generowanie ładunków w płytkich poziomach energetycznych [4]. Rozchodząca się w podłożu piezoelektrycznym fala akustyczna przekazuje część swojej energii warstwie wywołując ruch ładunków, zmniejsza się więc amplituda i prędkość fali akustycznej.

Z wyżej wymienionych względów niobian litu, warstwa PcCu i dwutlenek azotu jako gaz elektrono-akceptorowy stanowią układ rokujący wysoko selektywną czułość detekcji, po zminimalizowaniu pasożytniczych i destabilizujących zjawisk zakłócających odpowiedź.

2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

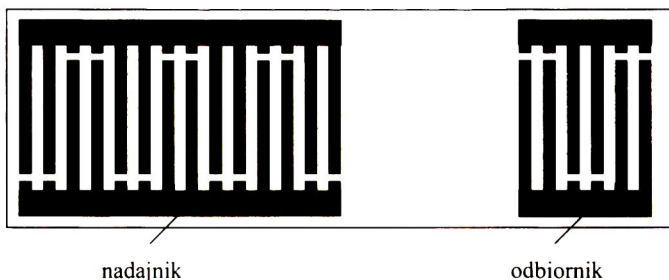
Badania prowadzono na niobianie litu o orientacji 128°YX . Kryształy niobianu litu o powyższej orientacji w porównaniu do innych orientacji charakteryzują się mniejszym współczynnikiem temperaturowego czasu opóźnienia, większym współczynnikiem sprzężenia elektromechanicznego i niższym poziomem fal objętościowych.

Zaprojektowane linie opóźniające zawierają dwa przetworniki międzypalczaste, jeden z przetworników (294 elektrody) typu drabinkowego składa się z kilku sekcji w których zmniejszono liczbę zachodzeń generujących fale i drugi typowy (38 elektrod). Dzięki temu uzyskano dostatecznie wąskie pasmo przepustowe przy tłumienności wtrącenia (częstotliwość środkowa $\cong 70$ MHz) rzędu 15 dB (Rys. 1 i 2). Parametry opracowanej linii opóźniającej [5] gwarantują stosunkowo niski poziom sygnału trzeciego echa i sygnałów odbitych: wzbudzenie się układu generacyjnego na jednym modzie, liniowość charakterystyki fazowej oraz stabilny przebieg charakterystyki amplitudowej w szerokim zakresie temperatur ($10 \div 170$ °C) oraz stężeń badanego gazu rzędu (od 1 do 500 ppm) [5].

Proces formowania warstwy z ftalocyjaniny miedzi w obszarze międzyprzetwornikowym linii opóźniającej prowadzono dwustopniowo: pierwszy etap to sublimacja i resublimacja wewnątrz źródła parowania, mająca na celu dodatkowe oczyszczenie surowca, po czym ponowna sublimacja i resublimacja na właściwym podłożu. Tempera-

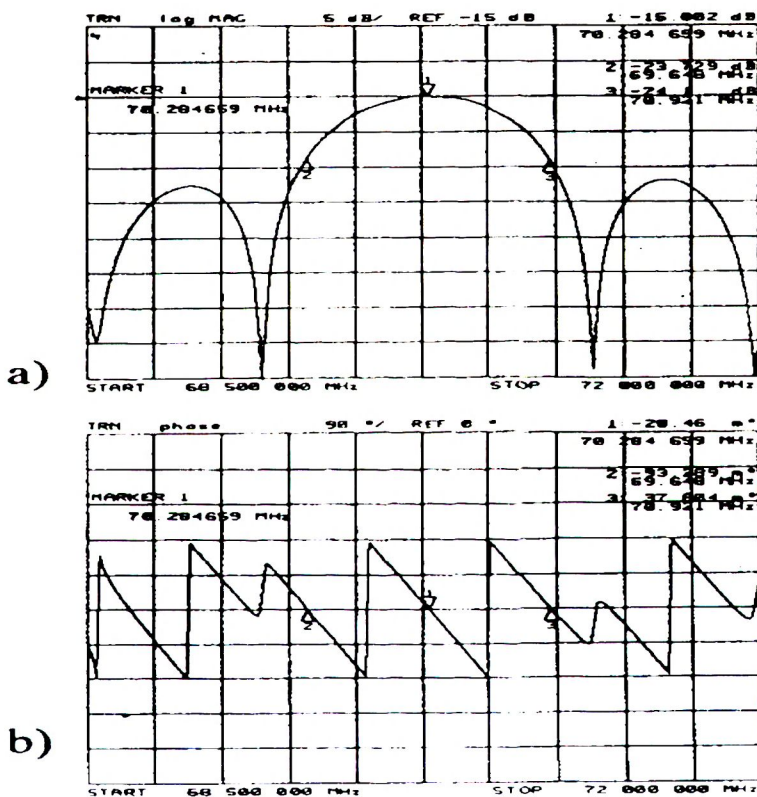
tura źródła parowania wynosiła 400 °C, odległość od źródła parowania od 40 do 100 mm. Temperatura podłoża od 30° do 400 °C. Zakres ciśnień od 10⁻¹ do 10⁻⁴ Pa.

Linia opóźniająca



Rys. 1. Linia opóźniająca.

Fig. 1. Delay line.



Rys. 2. Charakterystyki linii opóźniającej:(a) amplitudowa, (b) fazowa.

Fig. 2. Delay line responses: (a) amplitude. (b) phase.

Skład fazowy oraz morfologię naniesionych warstw z ftalocyjaniny miedzi określano za pomocą mikroskopu elektronowego i dyfrakcji rentgenograficznej. Natomiast grubość - metodami interferencyjnymi, rentgenograficznymi, profilografem oraz za pomocą kwarcowego miernika. Umowną jednostką osadzonej masy PcCu jest także wartość różnicy faz pomiędzy linią pokrytą i niepokrytą.

Żadna z tych metod nie jest jednoznaczna, ale analiza porównawcza daje nam wyniki zbliżone do rzeczywistości. Uzyskaliśmy warstwy o różnej strukturze, morfologii, gęstościach od 0,17 do 1,6 g/cm^3 , grubościach od 0,1 do 1,5 μm [6].

Podłoże z naniesioną strukturą czujnikową łączono z przepustem wykonanym ze stali nierdzewnej i pokrytym warstwą niklu. Wyprowadzenia kowarowe są selektywnie złożone. Substancją zespalającą przepust i podłoże piezoelektryczne jest przewodząca żywica silikonowa f-my Wacker Chemic - GmbH, która spełnia warunki stabilności temperaturowej i pełni jednocześnie funkcję wytlumacza i przewodnika ciepła. Pola kontaktowe linii opóźniającej są łączone z wyprowadzeniami przepustów metodą ultrakompresji drutem AlSi (1%).

Całość jest umieszczona w termostатовanej komorze ekspozycyjnej równolegle do strumienia przepływającego gazu. Pomiar temperatury podłoża realizuje się za pomocą odpowiedniej termopary.

Laboratoryjna instalacja pomiarowa składa się z trzech układów: układu dozująco-pomiarowego gazów, komory pomiarowej z podzespołem czujnikowym i elektronicznego układu generacyjno-pomiarowego.

Układ pomiarowo-dozujący pozwala na rozcieńczanie dwutlenku azotu w gazie nośnym (powietrze, azot) w zakresie stężeń od jednego do kilkuset ppm, dwutlenku siarki od 100 ppm do 1000 ppm, pary wodnej od 0 g/dm^3 do 40 g/dm^3 oraz pozwala na dozowanie mieszaniny o żądanym składzie do komory ekspozycyjnej z możliwością regulowania szybkości przepływu. Elementami układu są między innymi elektroniczne regulatory masowego przepływu i mieszacz gazów, umożliwiający 2⁸-krotne wymieszanie badanej mieszaniny. Homogenizowany gaz podawany jest do komory pomiarowej.

Stosowany elektroniczny system pomiarowy składa się z dwóch modułów. Jeden z nich stanowi układ generacyjny, drugi jest układem mieszacza. Układ generacyjny tworzy zespół dwóch generatorów, z których każdy złożony jest z linii opóźniającej połączonej w pętli sprzężenia zwrotnego z wzmacniaczem szerokopasmowym. Generowane sygnały o częstotliwości odniesienia i częstotliwości zależnej od zmian fazy, po przesłaniu ich do mieszacza, tworzą na wyjściu sygnał o częstotliwości różnicowej mierzonej licznikiem częstotliwości. Natomiast odpowiedzi fazowe i amplitudowe mierzone były analizatorem sieci typu HP.

3. ANALIZA EFEKTÓW ZAKŁÓCAJĄCYCH PRACĘ CZUJNIKA

Błędy pomiarowe czujników z *AFP* wykorzystujących podwójną linię opóźniającą (linia pokryta - linia pomiarowa, linia niepokryta - linia odniesienia) są głównie wynikiem:

- 1 - dryfowania częstotliwości różnicowej,
- 2 - interferencji różnego rodzaju zjawisk zachodzących w warstwie i rejestrowanych w odpowiedzi czujnika (tj. efekty energetyczne reakcji zachodzących na warstwie, różne współczynniki rozszerzalności cieplnej podłoża i warstwy, zmiany sprężystości lub gęstości warstwy wywołane innymi czynnikami niż analizowane),
- 3 - nioselektywnej adsorpcji fizycznej.

3.1. Dryfowanie częstotliwości różnicowej

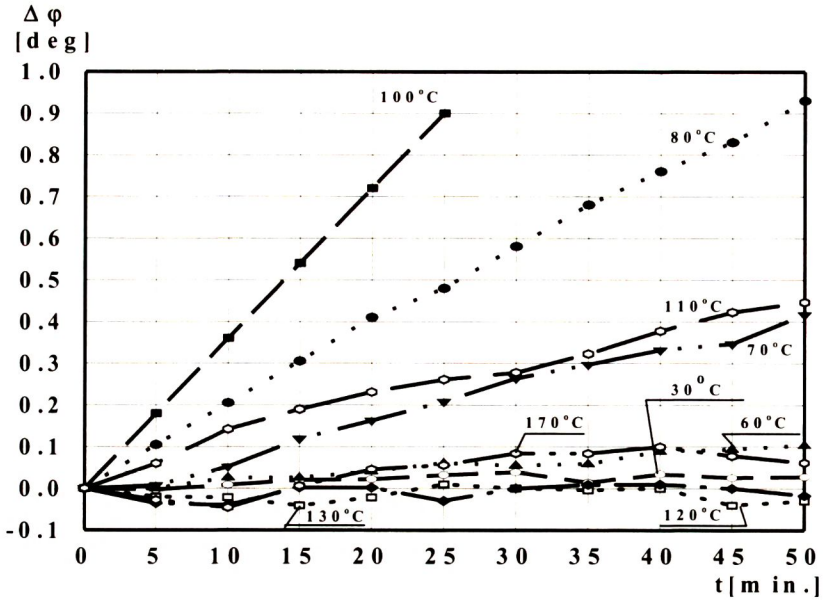
Dryfowanie częstotliwości generacji wywołanej płynięciem charakterystyki fazowej w określonych warunkach temperaturowych jest sygnalizowane przez większość eksperymentatorów zajmujących się czujnikami z *AFP*.

Oddziaływanie substancji analizowanej z warstwą chemicznie czułą osadzoną na podłożu piezoelektrycznym wywołuje przesunięcie charakterystyki fazowej linii opóźniającej w kierunku mniejszych częstotliwości, natomiast samoistny dryf charakterystyki przebiega w kierunku większych częstotliwości. Powyższe przeciwstawne oddziaływanie destabilizuje układ i utrudnia interpretację wyników, szczególnie w przypadku małych stężeń analizowanego gazu.

Przeprowadzone przez nas badania wykazały, że istnieje obszar temperatur, w którym obserwuje się intensywne dryfowanie charakterystyki fazowej pojedynczej linii opóźniającej. Prawdopodobnie samoistne dryfowanie częstotliwości jest związane z charakterystycznym dla niobianu litu efektem piroelektrycznym.

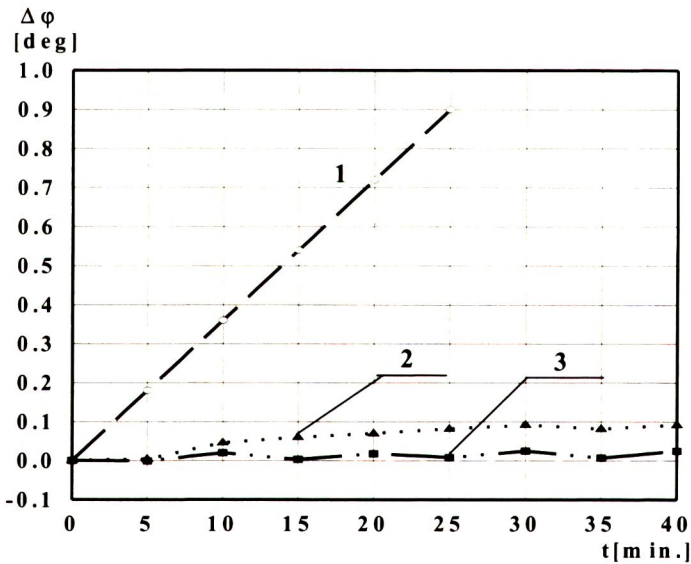
Badania efektu piroelektrycznego przeprowadzone dla płytek niobianu litu o orientacji 128°YX potwierdziły zbieżność zakresu temperatur, w których spontaniczna polaryzacja powierzchni jest najsilniejsza z przedziałem intensywnych zmian przesunięcia fazowego ($\Delta\phi$) niepokrytej linii opóźniającej oraz zgodność granicznych temperatur przy których zjawisko zanika. Rys. 3 ilustruje samoistne dryfowanie charakterystyki fazowej niepokrytej linii opóźniającej w różnych temperaturach. Podobny przebieg zjawiska obserwuje się dla linii opóźniającej z warstwą ftalocyjaniny miedzi, z tym że obszar intensywnych zmian przesuwa się w kierunku niższych temperatur (Tab. 1 i Rys. 4).

Niezgodność zakresu temperatur, w których efekt jest rejestrowany i różnice w jego intensywności dla linii pokrytej i niepokrytej powodują narastanie częstotliwości różnicowej w danej temperaturze. Otrzymane wyniki sugerują, że eliminacja efektu dryfowania częstotliwości różnicowej jest możliwa w temperaturach poniżej 40 °C i powyżej 120 °C.



Rys. 3. Samoistne dryfowanie charakterystyki fazowej niepokrytej linii opóźniającej w funkcji czasu w różnych temperaturach.

Fig. 3. Phase shift variation as a function of time for different temperature for the uncoated delay line.



Rys. 4. Przesunięcie fazowe w funkcji czasu w temperaturze 100 °C: 1 - niepokryta linia opóźniająca; 2 - linia opóźniająca z warstwą PcCu; 3 - linia opóźniająca z warstwą Al i PcCu.

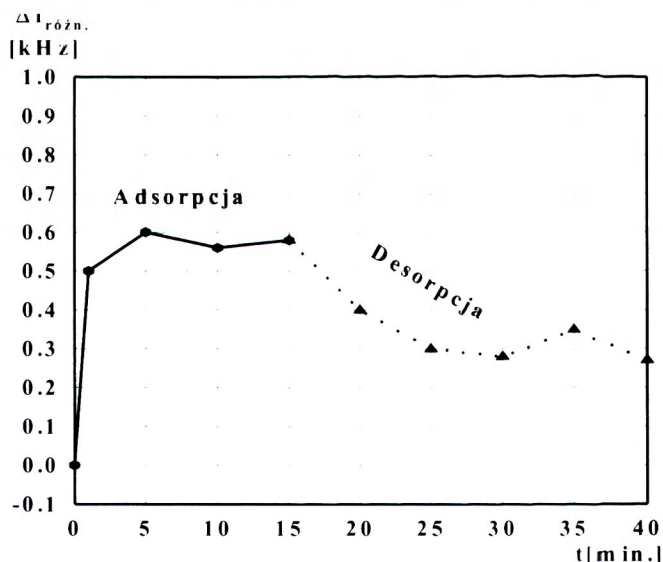
Fig. 4. Phase shift versus time at 100 °C: 1 - uncoated delay line; 2 - PcCu coated delay line; 3 - Al and PcCu coated delay line.

Tabela 1. Zakres temperatury, w którym obserwuje się samoistne dryfowanie fazy.**Table 1.** The temperature regions of the unidirectional phase drift.

Linia niepokryta	Linia z warstwą PcCu	Linia z Al + PcCu
60÷120°C	50÷90°C	45÷80°C

3.2. Interferencja zjawisk zachodzących w warstwie

Nieskompensowane zjawiska zachodzące na warstwie chemoczułej zakłócają czytelność odpowiedzi czujnika. Wzajemne oddziaływanie pomiędzy podłożem piezoelektrycznym, warstwą PcCu i dwutlenkiem azotu związane jest z procesem adsorpcji fizycznej cząstek gazu na powierzchni pokrycia, z chemisorpcją (koordynacyjne oddziaływanie) i towarzyszącymi sorpcji procesami elektronowymi oraz desorpcją. Adsorpcja fizyczna jest reakcją egzoenergetyczną, chemisorpcja wymaga energii aktywacji, natomiast desorpcja jest endoenergetyczna. Przeciwnostawne sobie efekty energetyczne destabilizują odpowiedź czujnika. Na Rys. 5 przedstawiono charakterystykę adsorpcyjno-desorpcyjną czujnika o standardowej konfiguracji w trakcie reakcji z NO_2 o stężeniu 20 ppm w N_2 w temperaturze 130 °C. W przypadku opisanym (Rys. 5) proces prowadzony jest w wysokiej temperaturze, chemisorpcja rozpoczyna się prawie natychmiast i przebiega intensywnie, ale już po kilku minutach ulega spowolnieniu i w odpowiedzi ujawniają się efekty destabilizujące, które zakłócają krzywą adsorpcji i praktycznie uniemożliwiają obserwację procesu desorpcji.



Rys. 5. Charakterystyka adsorpcyjno-desorpcyjna czujnika o standardowej konfiguracji (linia pomiarowa z PcCu, linia odniesienia - niepokryta).

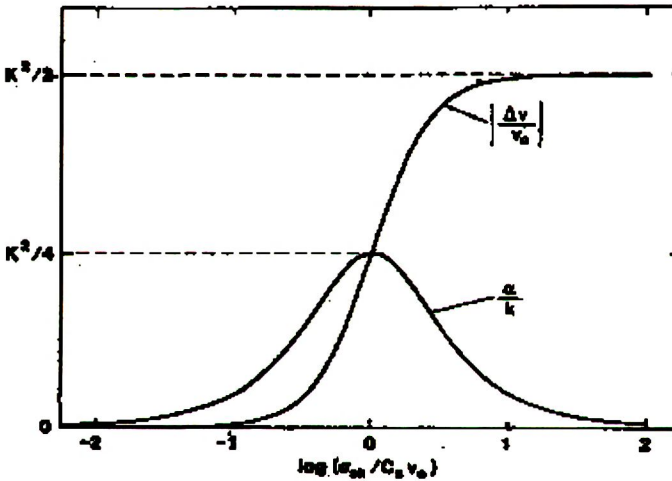
Fig. 5. Adsorption and desorption curve for the conventional sensor configuration (uncovered reference delay line and PcCu coated line).

3.3. Nieselektywność adsorpcji fizycznej

Adsorpcja fizyczna polega na oddziaływaniu międzycząsteczkowym typu Van-der-Waalsa i dlatego detekcja gazu oparta wyłącznie na efekcie akusto-masowym wywołanym adsorpcją fizyczną z natury swojej jest całkowicie nieselektywna.

4. METODA KOMPENSACJI PASOŻYTNICZYCH EFEKTÓW

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że klarowność i jednoznaczność odpowiedzi czujnika można uzyskać tylko wtedy, gdy układ pomiarowy rejestruje wyselekcjonowany sygnał specyficzny dla analizowanego gazu, a pozostałe efekty są skompensowane. Problem ten rozwiązano wykorzystując znaną zależność prędkości i amplitudy rozchodzącej się w podłożu piezoelektrycznym powierzchniowej fali akustycznej od przewodnictwa warstwy osadzonej w obszarze międzyprzetwornikowym (Rys. 6) [7]. Parametry fali akustycznej są funkcją przewodnictwa warstwy tylko w pewnym ograniczonym zakresie. Warstwy o wysokim przewodnictwie nie wpływają na parametry AFP.



Rys. 6. Krzywa zależności zmian $\Delta V/V_0$ i akustoelektrycznego tłumienia α/k w funkcji przewodnictwa warstwy osadzonej na podłożu piezoelektrycznym:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{-K^2}{2} \frac{\sigma_{sb}^2}{\sigma_{sb}^2 + V_0^2 C_s^2} \quad \alpha = \frac{K^2}{2} \frac{V_0 C_s \sigma_{sb}}{\sigma_{sb}^2 + V_0^2 C_s^2}$$

gdzie: K^2 - współczynnik sprzężenia elektromechanicznego, V - prędkość fali powierzchniowej wynikająca z układu przetwornikowego, α - współczynnik pochłaniania fali w warstwie,

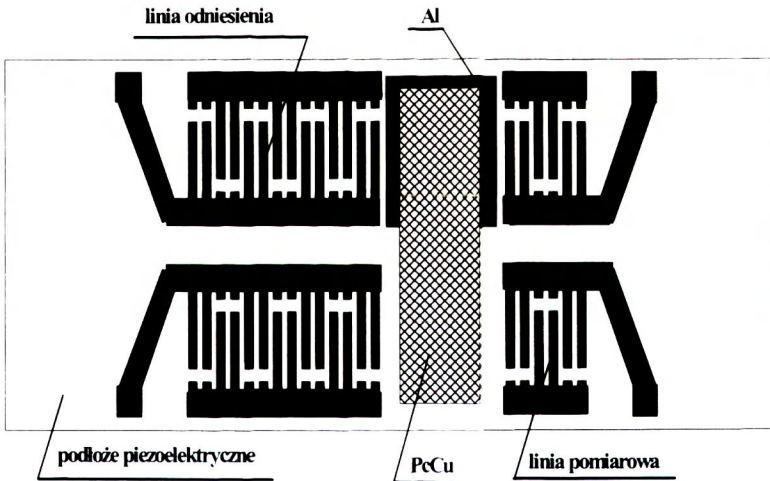
$\kappa = 2\pi/\lambda$ - liczba falowa, $C_s = \epsilon_0 + \epsilon_f$ - suma przenikalności dielektrycznej podłoża i warstwy, σ_{sh} - przewodnictwo powierzchniowe.

Fig. 6. Plot of fractional wave velocity shift $\Delta I/I_0$ and acousto-electric attenuation α/κ as function of sheet conductivity of a thin film overlay on a piezoelectric substrate:

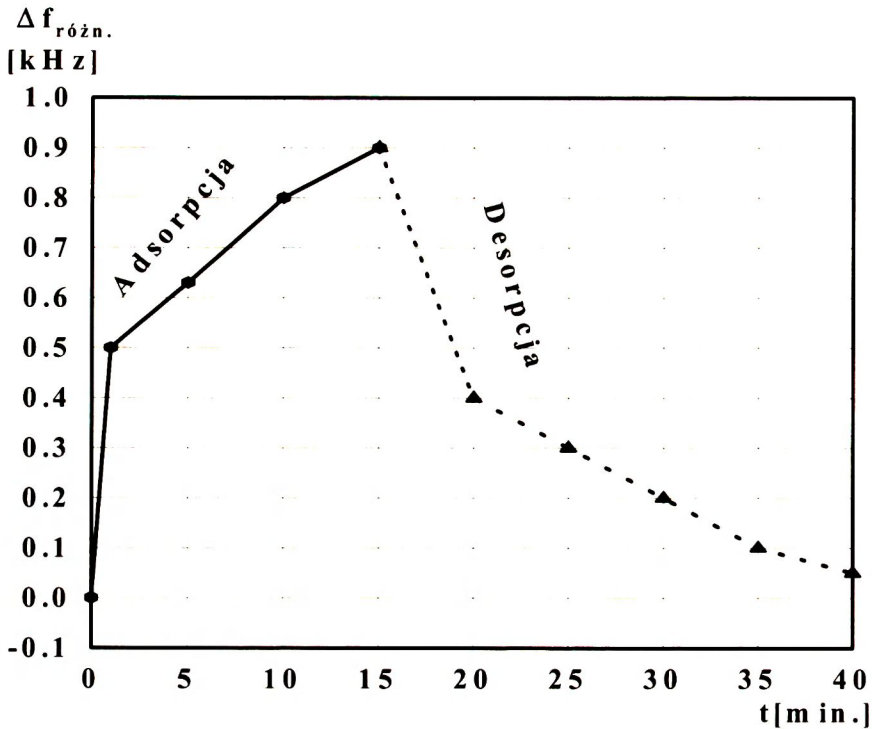
$$\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{-K^2}{2} \frac{\sigma_{sh}^2}{\sigma_{sh}^2 + I_0^2 C_s^2} \qquad \frac{\alpha}{\kappa} = \frac{K^2}{2} \frac{I_0 C_s \sigma_{sh}}{\sigma_{sh}^2 + I_0^2 C_s^2}$$

K^2 - electromechanical coupling coefficient; I' - fractional velocity shift, α - acousto-electric attenuation; $\kappa = 2\pi/\lambda$ - wave number; $C_s = \epsilon_0 + \epsilon_f$ - capacitance per unit length is the sum of permittivities of the substrate and layer; σ_{sh} - the sheet conductivity of a film.

Proponowana przez nas konfiguracja czujnika przedstawiona jest na Rys.7. Obszar międzyprzetwornikowy jednej z linii pokryty jest warstwą Al o grubości 0,2 μm , a falcocyna miedzi znajduje się na powierzchni obydwu linii. Przedstawiona wyżej konfiguracja układu czujnikowego, w którym obydwie linie pokryte są chemoczułą warstwą gwarantuje identyczność reakcji w przeciwieństwie do układu standardowego. Wszystkie pasożytnicze efekty akusto-masowe i destabilizujące pracę efekty temperaturowe i energetyczne wywołane reakcją PcCu z NO_2 są kompensowane, a zmiana sygnału wyjściowego wynika ze zmian przewodnictwa warstwy osadzonej bezpośrednio na podłożu piezoelektrycznym linii pomiarowej.



Rys. 7. Konfiguracja czujnika.
Fig. 7. Sensor element configuration.



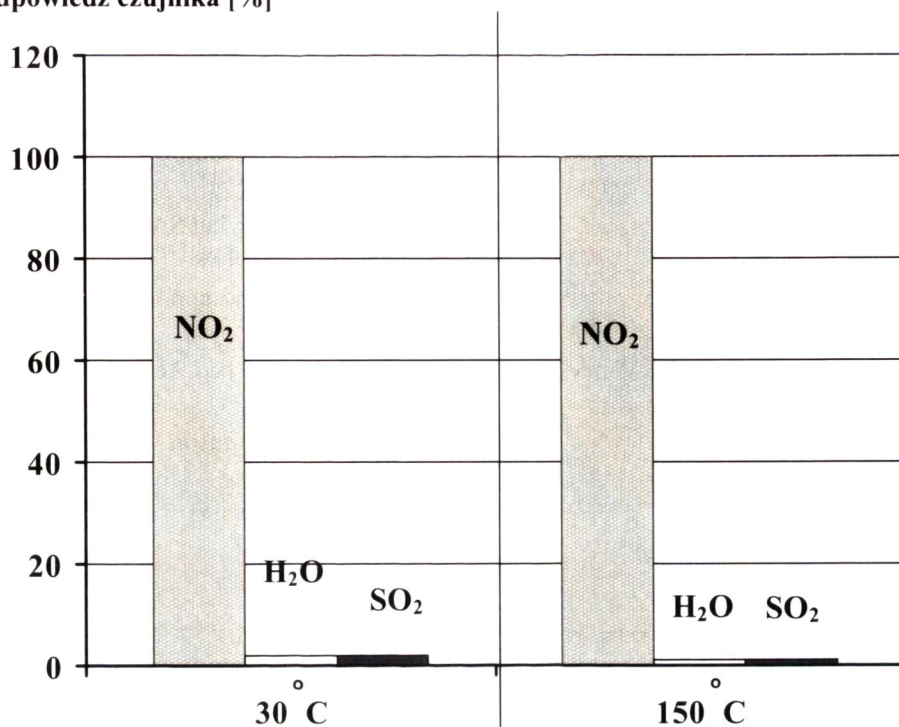
Rys. 8. Charakterystyka adsorpcyjno-desorpcyjna czujnika o proponowanej konfiguracji (linia pomiarowa z PcCu, linia odniesienia - niepokryta).

Fig. 8. Adsorption and desorption curve for the proposed sensor configuration (sensing line with PcCu layer, reference line with Al + PcCu layers).

Na Rys. 8 (porównaj z Rys. 5) przedstawiono charakterystykę adsorpcyjno-desorpcyjną czujnika o opisanej wyżej konfiguracji. Parametry filmu PcCu w obydwu przypadkach przedstawionych na Rys. 5 i 8 są identyczne. Odpowiedź czujnika jest całkowicie klarowna i jednoznaczna.

Na Rys. 9 przedstawiono histogram selektywności wykrywania 10 ppm NO₂ w powietrzu w obecności pary wodnej (20 mg/dm³) i 1000 ppm SO₂.

Odpowiedź czujnika [%]



Rys. 9. Histogram selektywności:

- 10 ppm. NO₂ w N₂
- 1000 ppm. SO₂ w N₂
- 20 mg/dm³ H₂O w N₂.

Fig. 9. Histogram of response selectivity

- 10 ppm. NO₂ in N₂
- 1000 ppm. SO₂ in N₂.
- 20 mg/dm³ H₂O in N₂.

4. PODSUMOWANIE

W przypadku zastosowania elementów podzespołu czujnikowego takich jak: niobian litu jako podłoże piezoelektryczne, ftalocyjanina miedzi jako warstwa chemoczuła i elektrono-akceptorowy gaz - NO₂ efektem większościowym w odpowiedzi czujnika jest efekt akusto-elektryczny. Opracowana konfiguracja czujnika umożliwia selektywną rejestrację właśnie tego efektu, a wszystkie pozostałe są całkowicie skompensowane. Powyższe rozwiązanie zapewnia jednoznaczność i selektywność detekcji NO₂ i eliminuje konieczność stosowania sztucznych sieci neuronowych oraz precyzyjnej stabilizacji temperaturowej.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ricco A. J., Crooks R. N., Janata J.: Chemical sensors. A perspective of the present and future. The Electrochemical Society Interface, Winter 1998, 18-24
- [2] Anisimkin I. V., Cariendo C., Verona E.: A study of SAW Gas sensing versus gas concentration. IEEE Ultrasonic Symposium, 1999, 485-488
- [3] Stub H., Ploetner M., Berger O.: Environmental data card utilizing SAW Gas sensors and PCMCiA interface. IEEE Ultrasonics Symposium 1999, 481-484
- [4] Leznoff C. C., Lever A. B.: Phthalocyanines properties and application. New York: VC.H-1989
- [5] Soluch W.: Design of SAW delay lines for sensors. Sensors and Actuators A67, 1998, 60-64
- [6] Hechner J.: Formowanie warstwy ftalocyjaniny miedzi do sensorów czułych na NO₂. Materiały Elektroniczne, 1995, 24-40
- [7] Ricco A. J., Martin S. J., Zipperian T. E.: Surface acoustic wave gas sensor based on film conductivity changes. Sensors and Actuators 8, 1985, 319-333

METHODS OF HARMFUL EFFECTS LIMITATION IN SAW GAS SENSORS

SUMMARY

In this paper some problems concerning work selectivity, clarity of SAW NO₂ sensors employing copper phthalocyanine (PcCu) as the chemical interface and 128°YX lithium niobate as substrate are presented. The proposed sensing element consists of two delay lines: one of them is covered with a chemical coating (PcCu), the another is covered with Al and then PcCu. In this case a response of the sensor depends only on the conductivity changes of the PcCu layer during NO₂ exposure. Other effects are identical and therefore are canceled.