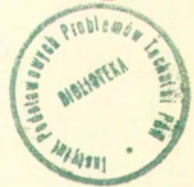


J. Ranachowski, E. Adamczyk
J. Rzeszotarska, A. Opilski
M. Urbańczyk, W. Jakubik

WYKORZYSTANIE AKUSTYCZNYCH FAL
POWIERZCHNIOWYCH DO ANALIZY GAZÓW
APARATURA I DOŚWIADCZENIA

12/1994

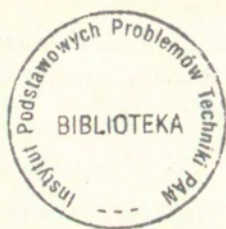
P. 269



WARSZAWA 1994

ISSN 0208-5658

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 1 kwietnia 1994 r.



56637



N a p r a w a c h r ę k o p i s u

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN
Nakład 100 egz. Ark.wyd. 1,20 Ark.druk. 1,50
Oddano do drukarni w kwietniu 1994 r.

Wydawnictwo Spółdzielcze sp. z o.o.
Warszawa, ul. Jasna 1

<http://rcin.org.pl>

Jerzy Ranachowski
Eugeniusz Adamczyk
Jadwiga Rzeszotarska
Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Warszawa

Aleksander Opilski
Marian Urbańczyk
Wiesław Jakubik
Instytut Fizyki, Politechnika Śląska, Gliwice

WYKORZYSTANIE AKUSTYCZNYCH FAL POWIERZCHNIOWYCH DO ANALIZY GAZÓW

APARATURA I DOŚWIADCZENIA

STRESZCZENIE

W ostatnich latach obserwuje się intensywny rozwój nowych metod diagnozowania stanu środowiska naturalnego człowieka. Wśród nowych metod badawczych na szczególną uwagę zasługują metody akustyczne, oparte na wykorzystaniu propagacji fal powierzchniowych (SAW) w układach warstwowych, w których aktywną chemicznie warstwą jest związek makromolekularny. W pracy przedstawiono wyniki badań oddziaływania wybranej grupy gazów i par rozpuszczalników organicznych na własności akustyczne cienkiej warstwy ftalocyjaniny miedzi CuPc. Opisano również opracowaną i wykonaną w IPPT aparaturę do stosowania tej metody.

1. Wstęp

Wzrastające skażenie środowiska naturalnego, a zwłaszcza atmosfery, wymaga stałego monitorowania występujących zanieczyszczeń. W ostatnich latach obserwuje się intensywny rozwój nowych metod diagnozowania stanu środowiska naturalnego człowieka. Wśród nowych metod badawczych na szczególną uwagę zasługują metody akustyczne, oparte na wykorzystaniu propagacji fal powierzchniowych (SAW) w układach warstwowych, w których aktywną chemicznie warstwą jest związek makromolekularny.

W literaturze [1] wyróżniono następujące typy sensorów z warstwą chemoczułą:

- chemirezystory, w których wykorzystuje się zmianę rezystancji warstwy w wyniku adsorpcji cząsteczek gazu z otoczenia,
- piezoelektryczne czujniki kwarcowe z akustyczną falą objętościową,
- układy z akustycznymi falami powierzchniowymi.

Rozwój technologii związków makromolekularnych pozwolił uzyskać cienkie warstwy zmieniające swoje własności fizykochemiczne w wyniku oddziaływania z otaczającą atmosferą. Zmiana własności fizycznych specjalnie przygotowanych warstw chemoczułych wpływa na warunki propagacji akustycznej fali powierzchniowej w układzie warstwowym: piezoelektryczny falowód - warstwa związku. W szczególności, w wyniku zmiany masy i przewodności elektrycznej warstwy chemoczułej, ulega zmianie prędkość propagacji fali akustycznej.

W układach warstwowych występuje zjawisko dyspersji prędkości, spowodowane obecnością warstwy o innych niż podłoże własnościach akustycznych [3]. Z zależności dyspersyjnych można określić prędkość propagacji fal akustycznych w warstwie (prędkość objętościowego modu ścinania i fali Rayleigh'a), a na ich podstawie można obliczyć wartość prędkości objętościowej fali podłużnej.

W pracy [4] wskazano na istnienie związku pomiędzy szerokością przerwy energetycznej w półprzewodniku nieorganicznym i prędkością fali akustycznej. Podobne wyniki uzyskano w przypadku makromolekularnych kompleksów półprzewodzących [5]. Okazało się możliwe wyznaczenie energii aktywacji z pomiarów akustycznych. Wyniki eksperymentu potwierdziły istnienie związku pomiędzy energią aktywacji przewodnictwa elektrycznego i kombinacją liniową kwadratu prędkości podłużnej i poprzecznej fali ultradźwiękowej.

Przewodzące kompleksy makromolekularne charakteryzują się o wiele bardziej złożonym mechanizmem przewodnictwa w stosunku do półprzewodników nieorganicznych, toteż metody akustyczne mogą wnieść nowe informacje dotyczące mechanizmu przewodnictwa, istotnego także z punktu widzenia zastosowań tych związków w sensorach gazów.

Interesujące jest wykorzystanie akustycznych fal powierzchniowych propagujących się w układzie warstwowym: piezoelektryczny falowód - cienka warstwa chemoczuła do konstrukcji sensora gazów. Wynika to z faktu, że fala powierzchniowa jest niezwykle "czuła" na wszelkie zmiany własności powierzchni osrodka po którym się propaguje. W przypadku osrodka piezoelektrycznego występują zmiany prędkości fali akustycznej spowodowane zmianą obciążenia masowego warstwą chemoczułą (wywołaną adsorpcją cząsteczek gazu) lub zmianami przewodności elektrycznej tej warstwy [6]. Podana w [1] teoretyczna czułość oscylatora z akustyczną falą powierzchniową przy częstotliwości ok. 100 MHz wynosi ok. 17 Hz/ng/cm^2 , co dla powierzchni aktywnej czujnika 0.17 cm^2 daje minimalny poziom detekcji zmian masy 0.2 ng. Przy częstotliwości ok. 3GHz czułość układu wynosi teoretycznie ok. $3 \times 10^{-15} \text{ g}$.

Przewiduje się szerokie zastosowania sensorów gazu, m.in. do:

- detekcji i analizy obecności par rozpuszczalników organicznych w atmosferze,

- monitoringu poziomu SO_x , CO , C_nH_n i innych gazów w atmosferze (ochrona środowiska naturalnego człowieka),
- analizy jakościowej i ilościowej gazów w przemyśle chemicznym,
- kontroli parametrów wentylacji pomieszczeń (np. górnictwo),
- zastosowań biomedycznych i chromatografii gazowej.

Na podstawie analizy literaturowej zagadnienia można postawić następujące wymagania czujnikom gazu:

- odpowiedź czujnika powinna być zależna od stężenia gazu,
- odpowiedź powinna być odwracalna,
- rozdzielczość czujnika powinna być większa od 10 ppm,
- czas odpowiedzi nie powinien przekraczać 10 min.

Znane obecnie analizatory gazów wykorzystujące zjawiska elektrochemiczne, fotoakustyczne lub metody chromatografii gazowej nie zapewniają dostatecznej dokładności pomiaru lub należą do metod laboratoryjnych, bardzo pracochłonnych. Oferowane przez firmę Briill & Kjaer [7] analizatory fotoakustyczne są bardzo drogie. Wobec powyższego w wielu ośrodkach naukowych świata prowadzi się intensywne badania nad skonstruowaniem nowych czujników gazów. Również podobne prace podjęto w IPPT nad konstrukcją aparatury do metody SAW [20] wykorzystywaną w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej do badaniach tego typu układów.

2. Aktualność tematyki poznawczej

Związki metalofalocyanin (MPc) [2], znane od początku obecnego wieku, dopiero od niedawna znalazły się w kręgu zainteresowań jako cienkie warstwy aktywne, umożliwiające selektywną detekcję par i gazów. Modyfikacja wewnętrznej struktury makrocząsteczki, polegająca na wymianie jonu metalu oraz podstawników w pierścieniach aromatycznych, umożliwia uzyskanie odmian metalofalocyanin o różnych własnościach. Znanych jest obecnie ponad 70 odmian metalofalocyanin [1]. Ftalocyaniny należą do grupy niskowymiarowych półprzewodników organicznych [2,8]. Badania rentgenograficzne ftalocyanin pozwoliły stwierdzić istnienie trzech form polimorficznych: α , β , γ [8]. Wzrost struktury krystalicznej następuje w drodze sublimacji w temperaturze 400 - 500 °C, w obecności azotu (7 Tr). W zależności od warunków technologicznych sublimacji, ftalocyanina krystalizuje w układzie jednoskośnym lub trójskośnym. Wbudowany atom metalu w strukturę makrocząsteczki w istotny sposób wpływa na własności fizykochemiczne ftalocyaniny. Z danych literaturowych wynika, że najczęściej badanymi kompleksami makromolekularnymi metalofalocyanin są ftalocyanina miedzi CuPc, ołowiu PbPc i żelaza FePc, a także bez metalu H_2Pc .

Chang i inni [9] z uniwersytetu w Tokio badali monowarstwy fosfatidylcholiny, otrzymywane metodą Langmuira - Blodgetta (L-B). W pracy O'Donnella i innych [10] podano wyniki badań adsorpcji NO_x przez warstwę ftalocyaniny. Uzyskano poziom detekcji gazu w zakresie od 5 do 200 ppm. Ftalocyanina miedziana CuPc była m.in przedmiotem badań jako warstwa aktywna w czujniku NO_2 przez zespół Nieuwenhuizena [11] w uniwersytecie w Delf w Holandii.

Uzyskano czułość w zakresie 0.3 do 70 Hz/ppm, przy czasach odpowiedzi/regeneracja od 1/6 do 107/156 minut. Równocześnie stwierdzono stosunkowo wysoką czułość tego typu warstwy na oddziaływanie NH_3 , natomiast nie zauważono wpływu: CO_2 , CO , CH_4 , SO_2 oraz par toluenu i pary wodnej.

Obszerną pracą dotyczącą badania warstw ftalocyjanin H_2Pc , MgPc , FePc , CoPc , NiPc , CuPc , i PbPc jest publikacja [12], w której podjęto próbę oceny przydatności w/w związków do detekcji CO , CO_2 , CH_4 , NH_3 , SO_2 , pary wodnej oraz par toluenu. Autorzy zwrócili m.in. uwagę na fakt, że ftalocyjaniny, jako organiczne związki półprzewodnikowe typu p silnie oddziałują z gazami elektroujemnymi. Oddziaływanie to powoduje zmianę przewodności warstwy makromolekularnej. Stwierdzono także, że badane warstwy nie oddziałują silnie z parą wodną oraz tlenem.

W wielu pracach publikowano doniesienia o wykorzystaniu do detekcji NO_2 i chloru ftalocyjaniny H_2Pc , metaloftalocyjanin, a także inne kompleksy zawierające układy elektronowe typu π .

Ftalocyjaniny miedzi i żelaza były przedmiotem badań, których wyniki opublikowano w pracy [13]. Określono wpływ m. in. NO_2 , NO , O_2 oraz silnie elektroujemnych gazów: Cl_2 , Br_2 , i I_2 na własności cienkich warstw. Badania potwierdziły różną czułość podanych ftalocyjanin na wymienione gazy. Czas odpowiedzi układu wynosił od 1 do 70 min. Czułość warstwy aktywnej zależna była od gazu nośnego (powietrze lub azot) na tle którego występował badany gaz.

Podjęto również próbę budowy prototypowego mikroprocesorowego systemu monitoringu dwutlenku azotu w University of Kent (UK) w 1991r. na zlecenie British Gas [14]. Zasadę detekcji oparto na wykorzystaniu zmian przewodności elektrycznej cienkiej warstwy ftalocyjaniny ołowiowej poddanej działaniu elektroujemnego gazu NO_2 . Uzyskano bardzo dużą czułość detekcji, na poziomie pojedynczych ppb oraz stosunkowo krótki czas odpowiedzi (ok.30 sek). Parametrami tymi czujnik znacznie przewyższa konwencjonalne czujniki komercyjne.

Większość prac jakie ukazały się na powyższy temat pochodzi z końca lat 80-tych i z lat 90-tych, i głównie dotyczą badania własności sensorowych kompleksów. Publikacje te dowodzą bardzo dużej aktualności poruszanej problematyki. W pracach tych nie uwzględnia się, lub traktuje się bardzo fragmentarycznie powiązanie własności sensorowych związków makromolekularnych z badaniami strukturalnymi cienkich warstw chemoczułych poddanych oddziaływaniu gazów.

Niezwykle istotne jest skorelowanie parametrów sensorowych, takich jak: czułość, dynamika czujnika, czas odpowiedzi i regeneracji warstwy aktywnej oraz procesów stażeniowych z badaniami strukturalnymi wybranych warstw przy równoczesnym uwzględnieniu wpływu warunków technologicznych procesu sublimacji na ich strukturę i własności.

Celem optymalnego wykorzystania własności kompleksów ftalocyjanin wydaje się celowe przeprowadzenie możliwie szerokich badań ich własności elektrycznych (zależność przewodności, energii aktywacji od otoczenia gazowego) oraz zmian własności akustycznych (pochłanianie, dyspersja).

Z doniesień literaturowych (np.[21]) wynika, że sensory typu SAW można podzielić na dwie kategorie: sensory mierzące wielkości fizyczne i sensory mierzące

wielkości chemiczne. Typowe wielkości fizyczne, które mogą być mierzone przy pomocy tych sensorów podano w tabeli 1.

Tabela 1. Fizyczne sensory SAW wg [21]

Mierzona wielkość	Czułość/wykrywalność
temperatura	0.0001 °C
ciśnienie	0.1 ppm/atm
siła - przyspieszenie	18 Hz/g
pole elektryczne	15 - 30 ppm/kV/mm
przemieszczenie	300 Hz/μm
przepływ	11 Hz/sccm

Wykorzystanie SAW jako sensora chemicznego wymaga nałożenia na powierzchnię podłoża piezoelektrycznego cienkiej warstwy reagującej z analizowanym czynnikiem. Oddziaływanie tego czynnika musi powodować zmiany własności tej warstwy, np. gęstości, lepkości, modułów sprężystości lub stałej dielektrycznej. W ten sposób następuje zmiana parametru propagacji fali powierzchniowej. Czułość i selektywność sensorów SAW uzależniona jest od własności fizykochemicznych warstwy pokrycia. W większości układów stosuje się dwie linie opóźniające (przedstawione w dalszej części opracowania) tworzące dwa układy oscylacyjne. Jedna z linii jest pokryta warstwą reagującą z badanym medium, a druga jest bez pokrycia. Różnica częstotliwości generacji oscylatorów, wynikająca ze zmian fizykochemicznych warstwy aktywnej jest rzędu kilkudziesięciu do kilkuset Hz przy stosowanych częstotliwościach rezonansowych oscylatorów w zakresie kilkudziesięciu do kilkuset MHz.

Przykładowe pokrycia linii opóźniających przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Pokrycia stosowane w sensorach chemicznych SAW [21]

Oznaczany gaz/para	Pokrycie	Czułość/wykrywalność
H ₂	Pd	50 ppm
NH ₃	Pt	<0.5%
NO ₂	PbPc	2 ppm/0.5 ppm
H ₂ S	WO ₃	<10 ppm
H ₂ O	brak	wysokie RH
	Polamid	1.1 kHz/% RH
Cyklopentadien	Malonian polietylenu	20 ppm/min
Styren	PtCl ₂ (etylen) (pirydyna)	5 ppm
Octan winylu	PtCl ₂ (etylen) (pirydyna)	5 ppm
Związki organofosforowe	Fluoropoliole	0.03 ppm

Zmiana częstotliwości oscylacji w układzie generatora może zachodzić w wyniku dwóch efektów: efektu przewodnościowego, kiedy w wyniku zmiany przewodności elektrycznej pokrycia chemoczułego pod wpływem oddziaływania z otaczającym medium następuje zmiana warunków propagacji fali akustycznej w piezoelektrycznym falowodzie oraz efektu masowego, kiedy w wyniku zmiany masy tej

warstwy następuje zmiana prędkości propagacji fali akustycznej [6]. Większość sensorów typu SAW oparta jest na zasadzie wykorzystania zmiany masy warstwy chemoczułej. Efekt przewodnościowy zależy od właściwości piezoelektrycznych podłoża falowodowego.

Znane są również konstrukcje sensorów wykorzystujące fale ścinania Love'a. Sensory takie pozwalają na pomiary własności polimerów, określenia ich temperatury zeszklenia, temperatury topnienia, współczynnika rozszerzalności i energii termicznej aktywacji.

Od kilku lat w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej realizowane są prace badawcze we współpracy z IPPT PAN nad wykorzystaniem cienkich warstw kompleksów makromolekularnych do detekcji gazów.

W pracach [15,16] przedstawiono wyniki badań wcześniejszych, uzyskanych na warstwach polimerowych typu: akrylan polibutylu (PBA), octan poliwinylu PVAC, kopolimer octanu poliwinylu i akrylanu butylu (P VAC-CO-BA), oraz kombinacje PVAC-PBA i PBA-PVAC. Zachęcające wyniki skłoniły nas do rozszerzenia badań na związki typu MPc. Jako aktywną warstwę chemoczułą zastosowano cienką warstwę metalofalocyjaniny typu CuPc.

Wykonano badania oddziaływania cienkich warstw ftoalocyjaniny miedzi (CuPc) z wybraną grupą gazów oraz par rozpuszczalników organicznych. Wyboru rodzaju gazów oraz par dokonano w oparciu o listę mediów monitorowanych przez służby ochrony środowiska. Badano oddziaływanie następujących gazów: tlenu, dwutlenku węgla, tlenku węgla, dwutlenku azotu, wodoru, metanu, etanu, amoniaku oraz par związków organicznych: acetonu, benzenu, chloroformu, alkoholu etylowego, trójchloroetyleny i dwuetyloeteru. Niektóre wyniki badań opublikowano w [17, 18].

Chemoczułą warstwę CuPc wytwarzano na podłożu z niobianu litu (LiNbO_3) metodą sublimacji w próżni. Zaadaptowano do tego celu napyłarkę typu NA501P. Jako źródło par zastosowano tygiel kwarcowy, umieszczony w odpowiednio uformowanej spirali wolframowej. Do kontroli temperatury wykorzystano termoparę miedź - konstantan. Przed właściwym procesem nanoszenia, materiał wyjściowy CuPc był wstępnie odgazowany w temperaturze około 200 °C w czasie 15 - 20 min. w próżni 10^{-4} Tr. Sublimację prowadzono ze źródła o temperaturze około 730 °C. Uzyskiwano warstwy o grubości od ok. 0.3 do 1.3 μm . Grubość mierzono metodą interferencyjną.

3. Aparatura do analizy gazów metodą SAW

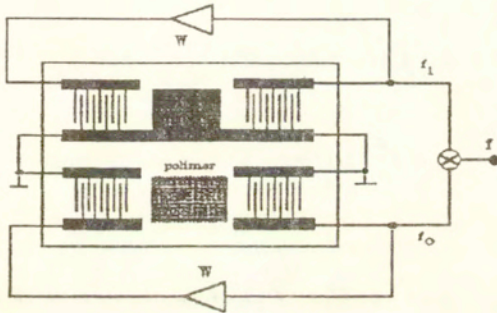
3.1. Zasada pomiaru

Aparatura do analizy gazów metodą SAW składa się z oscylatora akustycznej fali powierzchniowej oraz układów wznacających i pomiarowo-sterujących.

Zasadniczą częścią układu pomiarowego jest różnicowy układ dwóch oscylatorów akustycznych przedstawiony na rys.1.

Wzmacniacz wraz z akustyczną linią opóźniająca i przetwornikami fali powierzchniowej tworzy zamkniętą pętlę elektroakustycznego oscylatora. Warunkiem oscylacji w układzie jest wzmocnienie sygnału w pętli większe od 1 oraz by sygnał doprowadzony do wejścia wzmacniacza posiadał odpowiednią fazę.

Zmiany fizycznych własności warstwy MPC w wyniku oddziaływania z parami i gazami obserwowano jako zmiany częstotliwości różnicowej Δf oscylatorów. Z analizy fazowych warunków pracy układu wynika, że częstotliwość różnicowa wynosi:



Rys.1. Układy oscylatorów akustycznych

$$\Delta f = f - f_0 = \frac{2\pi n - \phi_e}{2\pi L} (v - v_0) \quad (1)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{mod oscylacji}$$

gdzie:

f - częstotliwość toru z warstwą MPC

f_0 - częstotliwość toru odniesienia

ϕ_e - przesunięcie fazowe w wzmacniaczu

v - prędkość fali akustycznej w torze z MPC

v_0 - prędkość fali akustycznej w torze odniesienia

L - długość toru akustycznego.

Względna zmianę częstotliwości różnicowej Δf w stosunku do częstotliwości toru odniesienia f_0 określa zależność:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{\Delta v}{v_0} \quad (2)$$

gdzie:

$$\Delta v = v - v_0 \quad (3)$$

Zmiana częstotliwości różnicowej, zależna głównie od zmian prędkości fali akustycznej w torze z warstwą aktywną, może być użyta jako miara zmian parametrów propagacji fali Rayleigh'a, które związane są z koncentracją wykrywanego gazu.

Przeprowadzone pomiary wpływu par i gazów na warstwę chemocziłą wykazały pomijalnie małe zmiany jej rezystancji elektrycznej w wyniku oddziaływania z otaczającą atmosferą. Wobec powyższego można założyć istnienie wyłącznie efektu masowego, związanego ze zmianą gęstości warstwy podczas adsorpcji par lub gazów.

Zmianę prędkości propagacji fali akustycznej na powierzchni piezoelektryka związaną ze zmianą gęstości izotropowej warstwy makromolekularnej podał Wohltjen [19]:

$$\Delta f = (k_1 + k_2) \cdot f_0^2 h \rho' - k_2 f_0^2 h \left[\frac{4\mu'}{v_0^2} (\lambda' + \mu') \right] \quad (4)$$

gdzie:

- k_1, k_2 - stałe, zależne od materiału podłoża
- h - grubość warstwy
- ρ' - gęstość warstwy
- λ', μ' - stałe Lamego.

Zakładając, że moduł sprężystości poprzecznej warstwy polimeru $\mu' = 0$ otrzymujemy:

$$\Delta f = (k_1 + k_2) \cdot f_0^2 \frac{m_p}{A} \quad (5)$$

gdzie:

- m_p - masa warstwy chemocziłej
- A - powierzchnia warstwy.

W wyniku adsorpcji przez aktywną warstwę makromolekularną gazów lub par o masie m_v w układzie pomiarowym wystąpi zmiana częstotliwości Δf_v :

$$\Delta f_v = (k_1 + k_2) \cdot f_0^2 \frac{m_v}{A} \quad (6)$$

Na podstawie (5) i (6) otrzymamy:

$$\Delta f_v = \Delta f \cdot \frac{m_v}{m_p} \quad (7)$$

W danej temperaturze, stosunek koncentracji gazu C_p w warstwie do koncentracji gazu C_0 na zewnątrz warstwy polimerowej określa stała równowagi K :

$$K = \frac{C_p}{C_0} \quad (8)$$

gdzie:

$$C_p = \frac{m_v}{V_p} \quad (9)$$

V_p - objętość warstwy.

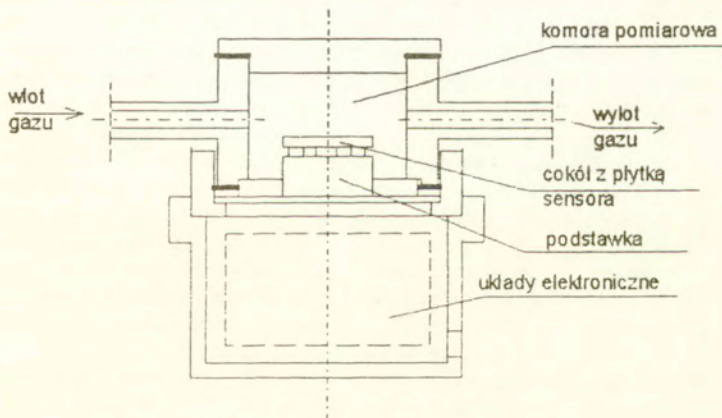
Uwzględniając wyrażenia (8) i (9) otrzymamy z (7) zależność określającą przesunięcie częstotliwości w układzie pomiarowym związane ze zmianą koncentracji par lub gazów w otoczeniu warstwy aktywnej:

$$\Delta f_v = \Delta f_s \cdot \frac{KC_0}{\rho} \quad (10)$$

Wielkość sygnału wyjściowego z układu pomiarowego, w postaci częstotliwości różnicowej, jest więc proporcjonalna do koncentracji par lub gazów w otoczeniu aktywnej warstwy chemoczułej.

3.2. Układ pomiarowy

Urządzenie pomiarowe składa się z dwóch zespołów: komory pomiarowej oraz przyrządu pomiarowo-sterującego. Komora jest wykonana w postaci cylindrycznego naczynia aluminiowego pokazanego na rys. 2. Zawiera ona przestrzeń pomiarową oraz pojemnik układu elektronicznego.



Rys.2. Przekrój komory pomiarowej

Płytkę sensora umieszczona jest w przestrzeni pomiarowej na 14-nóżkowym cokole typu *IZOLATOR PCI4*, stosowanym do układów hybrydowych. Wymiary zewnętrzne cokołu wynoszą: 20 x 17,3 mm. Cokół z płytką sensora i pozostałymi elementami wkładany jest do podstawki mocowanej do płytki laminowanej, przez którą przeprowadzono połączenia do układu elektronicznego.

W układzie wzmacniaczy w oscylatorach z falą akustyczną wykorzystano szerokopasmowe układy monolityczne μA 733. Sygnały z oscylatora pomiarowego i

odniesienia podawane są na wejścia mieszacza zrównoważonego. Sygnał różnicowy po wzmocnieniu zostaje podany na wyjście układu. W układach oscylacyjnych zastosowano automatyczną regulację wzmocnienia, która poprawia stabilność pracy układów. Na tym samym cokole umieszczony jest element grzejny oraz czujnik temperatury. Podgrzanie warstwy aktywnej w trakcie regeneracji znacznie przyspiesza ten proces.

Schemat blokowy przyrządu pokazano na rys.3. Przyrząd spełnia następujące funkcje:

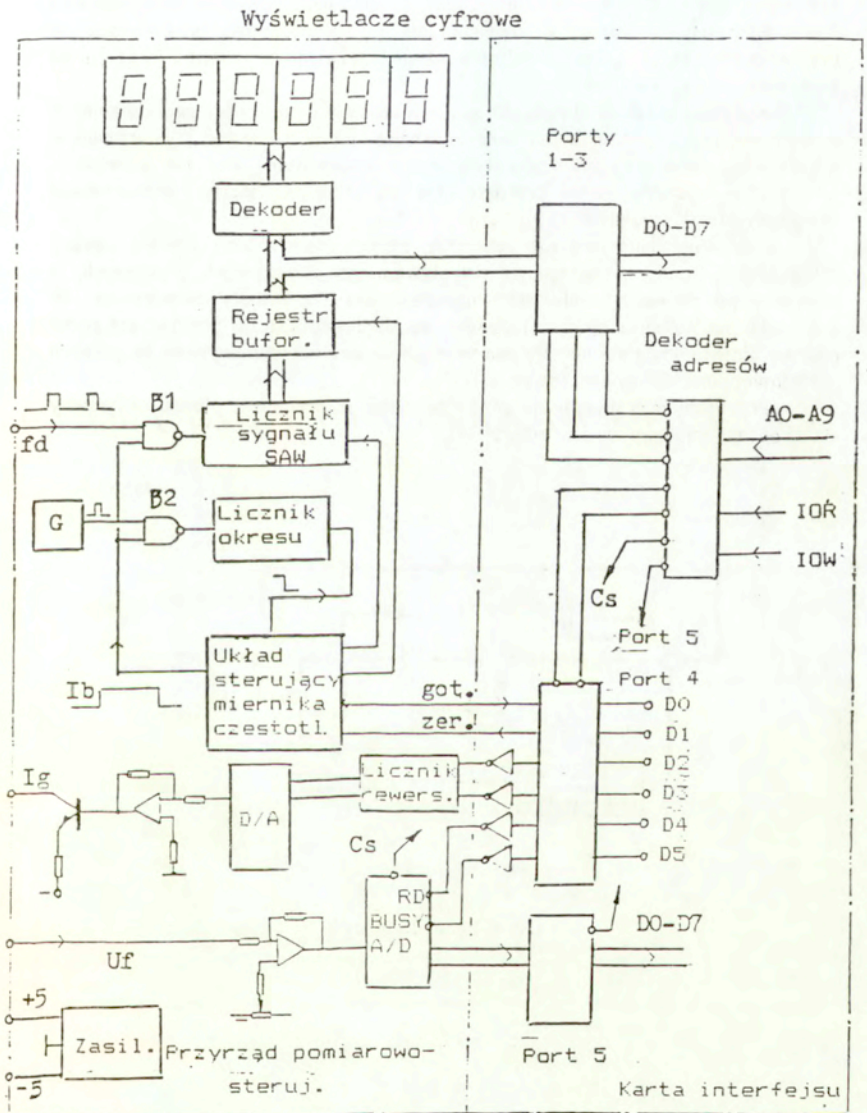
- mierzy częstotliwość różnicową układu komory,
- steruje elementem grzejnym i mierzy temperaturę w komorze,
- zasila układy elektroniczne komory.

Przewidziane są dwa rodzaje pracy przyrządu:

- praca autonomiczna, pozwalająca na pomiar częstotliwości różnicowej
- współpraca z komputerem za pośrednictwem karty interfejsu. Ten rodzaj pracy umożliwia prezentację graficzną mierzonej częstotliwości w funkcji czasu oddziaływania gazu i jego koncentracji w przestrzeni pomiarowej oraz akwizycję wyników pomiarowych. Komputer steruje także cyklem pomiarowym oraz rejestruje temperaturę w komorze.

Na schemacie blokowym można wyróżnić część pomiarowo -sterującą oraz kartę interfejsu. Część pomiarowa zawiera miernik częstotliwości i układy związane z regulacją termiczną. Układ sterujący miernika częstotliwości inicjuje wytworzenie impulsu bramkującego Ib, który otwiera bramki B1 i B2. Przez bramkę B1 zostają wprowadzone z układu płytki oscylatorów SAW impulsy sygnału o częstotliwości różnicowej Δf do licznika sygnałów SAW. Jednocześnie przez bramkę B2 zostają wprowadzone do licznika okresu impulsy z generatora kwarcowego o dokładnej częstotliwości. Licznik ten wyznacza okres zliczania impulsów sygnału SAW. Po zliczeniu odpowiedniej ilości impulsów generatora, tylne zbocze z licznika okresu kończy przerywa zliczanie impulsów sygnału różnicowego. W liczniku sygnałów SAW znajduje się cyfrowy wynik pomiaru częstotliwości tego sygnału. Wynik ten zostaje wprowadzony do rejestru buforowego impulsem wpisu Iw, wysłanym przez układ sterujący. Zawartość rejestru po zdekodowaniu zostaje wyświetlona jako częstotliwość różnicowa. Liczniki zostają wyzerowane impulsem Iz, poczym pojawia się na wyjściu układu sterującego impuls bramkujący Ib, i cykl zliczania rozpoczyna się od nowa. Częstotliwość zliczeń i odczytów określa układ sterujący miernika.

Współpraca z komputerem i akwizycja danych odbywa się na zasadzie "handshake'ngu". Komputer bada stan bitu D0 portu 4 interfejsu. Bit got pochodzi z przerzutnika stanu w układzie sterowania i określa czy liczniki miernika są w trakcie zliczania, lub czy wynik pomiaru częstotliwości znajduje się już w rejestrze buforowym i może zostać pobrany przez komputer. W tym przypadku za pomocą bitu D1 z portu 4 zostaje zgaszony przerzutnik stanu, a przez porty 1 - 3 następuje przekazanie z rejestru buforowego na szyny danych komputera D0 - D7 24-bitowa wartość wyniku pomiaru częstotliwości. Przesłanie danych odbywa się za pomocą dekodera adresów oraz impulsów odczytu i zapisu Iow oraz Ior.



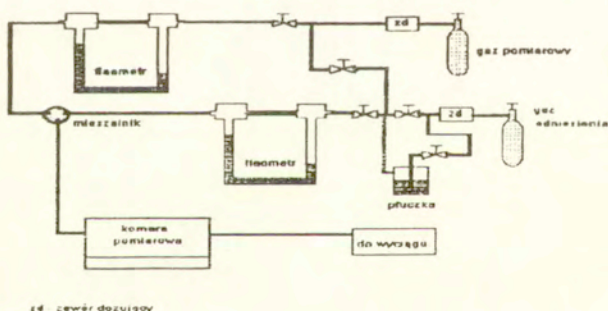
Rys.3. Schemat blokowy przyrządu pomiarowego

Sterowanie grzaniem komory odbywa się przez regulację prądu I_g tranzystora, który z kolei jest sterowany przez wzmacniacz przetwornikiem D/A. Napięcie wyjściowe przetwornika zależy od stanu licznika rewersyjnego, sterowanego z komputera bitami D2 oraz D3 przez port 4 interfejsu. Napięcie U_t z czujnika temperatury umieszczonego w komorze jest po wzmocnieniu przetwarzane w przetworniku A/D i jego wartość cyfrowa zostaje przekazana przez port 5 interfejsu na szynę danych komputera (D0 - D7).

Zadaniem układów czujących analizowane gazy było dostarczenie do komory pomiarowej gazu odniesienia oraz gazu oznaczanego lub pary związku organicznego w odpowiedniej proporcji. Jako gaz odniesienia zastosowano azot lub powietrze. Dozowanie oparto o układ przedstawiony na rys.4, w którym wykorzystano przepływomierze zwężkowe.

Gaz odniesienia oraz gaz oznaczany, bezpośrednio z butli poprzez zawory redukcyjne i krany, kierowano do przepływomierzy zwężkowych, rtęciowych, a następnie po zmieszaniu mieszankę doprowadzano do komory pomiarowej. W przypadku par badanych rozpuszczalników, gaz odniesienia (azot) przetłaczano przez płuczkę. Przed pomiarami komorę pomiarową wstępnie odpompowywano za pomocą próżniowej pompy rotacyjnej (do ok. 1 Tr).

Przy ustalonym przepływie gazu odniesienia na wylocie z płuczki otrzymamy stałą koncentrację pary w gazie odniesienia.



Rys.4. Układ dozujący

4. Wyniki badań

Pomiary wykonano korzystając z przedstawionej wyżej aparatury.

Układy linii akustycznych fali Rayleigh'a (linii pomiarowej i odniesienia) wykonano na podłożu piezoelektrycznym niobianu litu LiNbO_3 o wymiarach 32 x 22 mm. W układzie pomiarowym zastosowano stabilizację temperatury komory pomiarowej w zakresie $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Wąskopasmowe przetworniki międzypalczaste miały po 19 par elektrod, o szerokości ok. 25 μm i aperturze 5 mm. Częstotliwość środkowa przetwornika wynosiła ok. 34 MHz. Odległość między przetwornikami w linii wynosiła ok. 14 mm. Termoparą miedź - konstantan mierzono temperaturę na powierzchni toru akustycznego.

Długoczasowy (30 min) dryf temperaturowy aparatury wynosił 10 Hz.

4.1. Czulość warstwy sensorowej

Dla warstwy sensorowej o stałej grubości można zdefiniować jej czulość na oddziaływanie z parą rozpuszczalnika organicznego lub gazu. Mianowicie:

$$S_h = \frac{(\Delta f - \Delta f_0)_{\max}}{C_0} \quad [\text{Hz/ppm}] \quad (12)$$

gdzie:

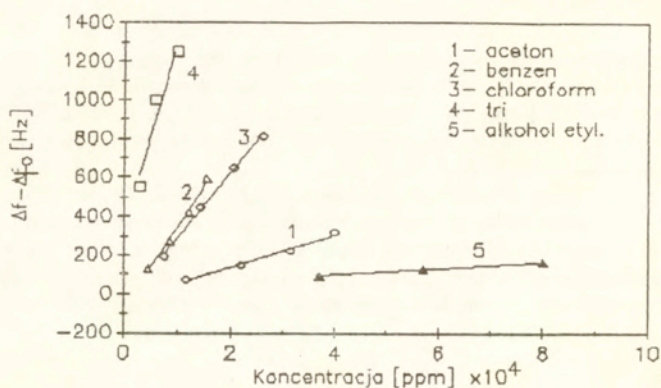
$(\Delta f - \Delta f_0)_{\max}$ - maksymalna zmiana częstotliwości różnicowych torów akustycznych,

C_0 - koncentracja cząsteczek pary w gazie odniesienia.

Na rys.5 przedstawiono zależność $(\Delta f - \Delta f_0)_{\max}$ od koncentracji C_0 [ppm] badanych par. W tabeli 3 zamieszczono wyznaczone czulości S_h dla par badanych rozpuszczalników organicznych. Grubość warstwy CuPc wynosiła ok. 0.8 μm .

Tabela 3. Czulość warstwy aktywnej CuPc

Rodzaj par	Czulość S_h [Hz/ppm] $\times 10^{-3}$
Alkohol etylowy	1.7
Aceton	8.7
Chloroform	33.0
Benzen	44.0
Trójchloroetylen	99.1



Rys.5. Czulość CuPc na pary rozpuszczalników organicznych

5.2. Czas odpowiedzi i czas regeneracji

Za czas odpowiedzi przyjęto czas, po którym odpowiedź ($\Delta f - \Delta f_0$) układu z aktywną warstwą makromolekularną osiągnie 80% wartości maksymalnej przy danej koncentracji par lub gazu w jej otoczeniu. Analogicznie określono czas regeneracji, jako czas po którym odpowiedź układu zmniejsza się do 20% zaobserwowanej wartości maksymalnej.

Na podstawie uzyskanych wyników eksperymentalnych oddziaływania warstwy CuPc (o grubości ok. 0.8 μm) z wybraną grupą par związków organicznych wyznaczono czasy odpowiedzi i regeneracji układu. Wyniki zamieszczono w tabeli 4.

Tabela 4. Czasy odpowiedzi i regeneracji warstwy CuPc

Rodzaj pary	Koncentracja [ppm] $\times 10^3$	Czas odpowiedzi [s]	Czas regeneracji [s]
Aceton	39.9	70	130
	31.4	100	167
	22	250	190
	11.6	-	210
Benzen	15.5	160	180
	12.2	320	150
	8.5	430	140
	0.45	600	135

Chloroform	26.1	200	170
	20.5	225	160
	14.3	710	155
	7.5	950	120
Alkohol etyl.	80	150	120
	57	155	130
	37	360	150
Trójchloroetylen	9.8	120	200
	5.8	100	100
	2.9	80	120
Dietyloeter	230	100	190
	80	110	145
	147	120	150

5.3. Szybkość odpowiedzi i regeneracji warstwy

Szybkość odpowiedzi, a więc dynamikę układu z warstwą aktywną, dla danej koncentracji par lub gazów w jej otoczeniu oraz dla stałej grubości warstwy aktywnej określono następującym wyrażeniem:

$$S = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{[\Delta F(t + \Delta t) - \Delta F(t)]}{\Delta t} \quad (13)$$

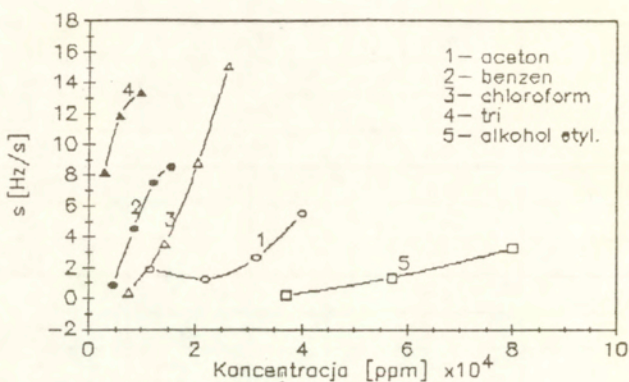
gdzie:

$$\Delta F(t) = \Delta f(t) - \Delta f_0(t) \quad (14)$$

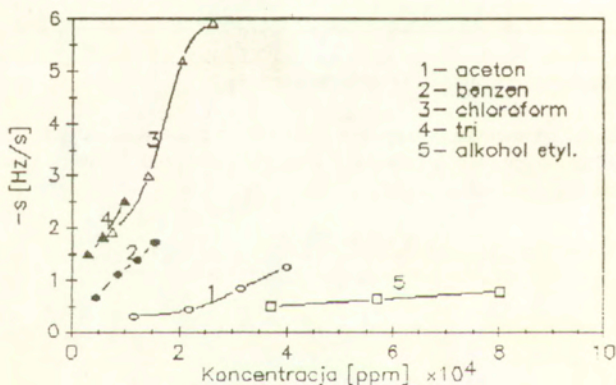
S jest więc nachyleniem stycznej do funkcji ΔF . Analogicznie określono szybkość regeneracji warstwy aktywnej.

Styczną do wykresu funkcji ΔF wykreślono w punkcie, w którym wartość maksymalnej odpowiedzi maleje e krotnie.

Otrzymane wyniki przedstawiono na rys.6 i 7.

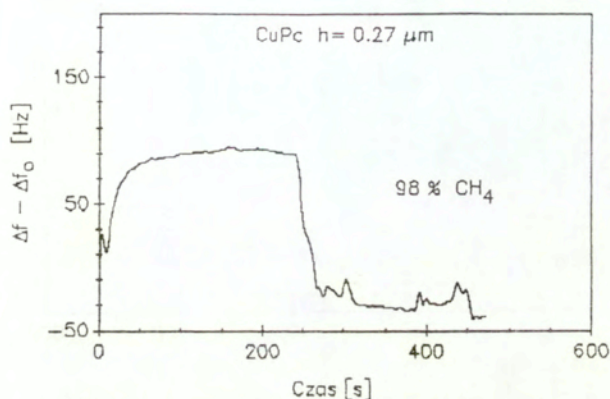


Rys. 6. Szybkość odpowiedzi S warstwy CuPc



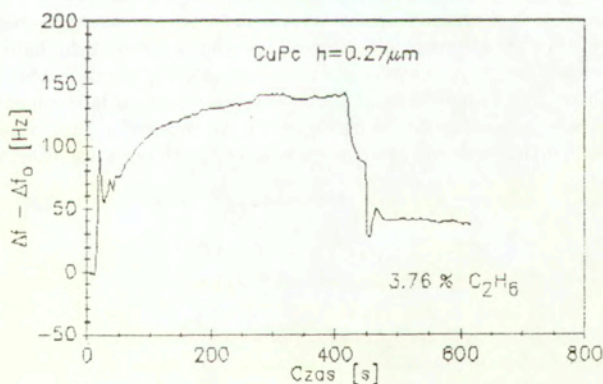
Rys. 7. Szybkość regeneracji -S warstwy CuPc

W dalszej części przedstawione zostaną wyniki oddziaływania warstwy CuPc o grubości 0,27 μm z gazami: metanem, etanem, tlenkiem węgla oraz dwutlenkiem azotu o różnych koncentracjach w powietrzu. Przedstawiono charakterystyki czasowe zmian częstotliwości różnicowej w trakcie oddziaływania z gazem przepływającym przez komorę pomiarową. Przed pomiarem komora pomiarowa była oczyszczana przez odpompowanie.



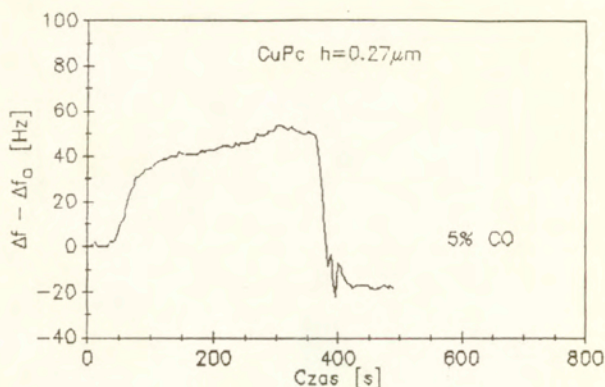
Rys.8. Charakterystyka czasowa oddziaływania metanu z CuPc
(dla $t \approx 240$ s odcięto dopływ gazu do komory)

W przypadku metanu maksymalna zmiana sygnału pomiarowego wyniosła ok. 100Hz, a uzyskane czasy odpowiedzi i regeneracji były krótkie i wyniosły odpowiednio: ok. 40 i 20 s.



Rys. 9. Charakterystyka czasowa oddziaływania etanu z CuPc
(dla $t \approx 430$ s odcięto dopływ gazu do komory)

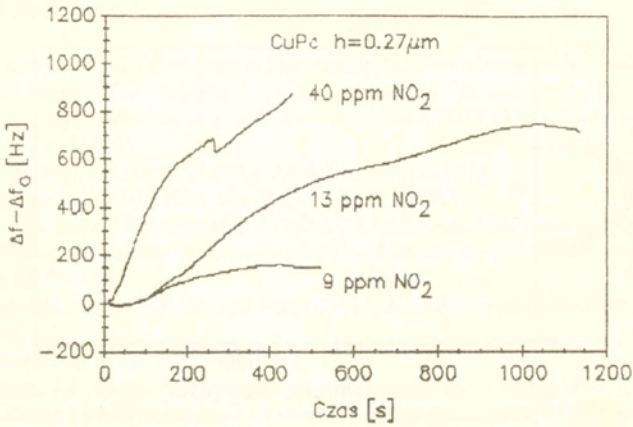
Dla etanu maksymalna zmiana sygnału pomiarowego wyniosła ok. 150Hz, a uzyskane czasy odpowiedzi i regeneracji były także krótkie i wyniosły odpowiednio: ok. 100 i 50 s.



Rys.10. Charakterystyka czasowa oddziaływania tlenku węgla z CuPc
(dla t ok. 350 s odcięto dopływ gazu do komory)

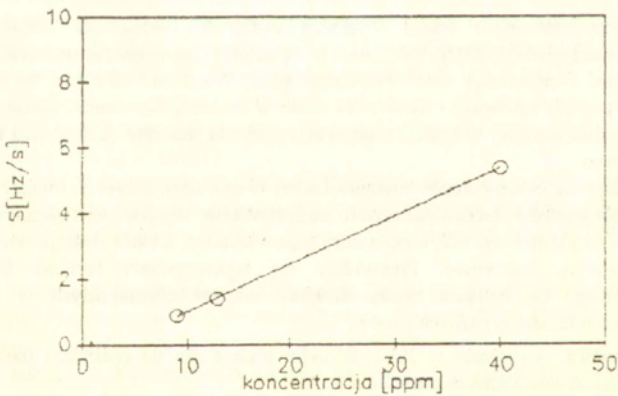
Dla tlenku węgla maksymalna zmiana sygnału pomiarowego wyniosła zaledwie ok. 60 Hz, a uzyskane czasy odpowiedzi i regeneracji były także krótkie i wyniosły odpowiednio: ok. 60 i 50 s.

Niezwykle interesujące z praktycznego punktu widzenia są wyniki uzyskane dla dwutlenku azotu - gazu, którego poziom jest monitorowany przez służby ochrony powietrza. Badania wykonano dla trzech poziomów stężeń NO_2 w czystym powietrzu: 9, 13 oraz 40 ppm. Wyznaczono tylko charakterystyki odpowiedzi układu. Nie udało się uzyskać we wszystkich przypadkach (za wyjątkiem najniższego stężenia) charakterystyk regeneracji warstwy aktywnej chemicznie. Spowodowane to było bardzo dużymi zmianami częstotliwości różnicowej toru z warstwą aktywną w trakcie oddziaływania z gazem (ok. 1000 Hz), co powodowało skokowe przechodzenie układu generacyjnego na kolejne wyższe częstotliwości (patrz wzór 1). W przypadku gazu o najwyższym stężeniu (40 ppm) nie uzyskano nawet wyraźnego stanu nasycenia warstwy CuPc.

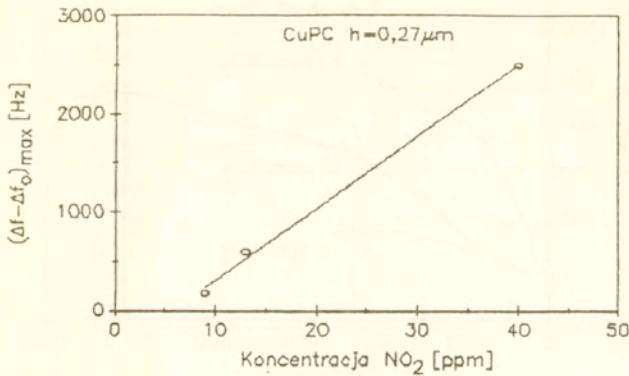


Rys.11. Zbiorcze zestawienie charakterystyk czasowych

Z zamieszczonych wyników widać wyraźną zależność szybkości narastania sygnału odpowiedzi czasowej s (dynamika) oraz jej wartości maksymalnej $(\Delta f - \Delta f_0)_{max}$ od poziomu koncentracji NO_2 w badanej mieszance z powietrzem. Zależności te przedstawiono na rys.12 i 13.



Rys.12. Dynamika odpowiedzi układu na NO_2



Rys.13. Maksimum odpowiedzi układu na NO₂

Nie zaobserwowano oddziaływania badanej warstwy CuPc z tlenem (O₂) oraz dwutlenkiem węgla (CO₂) przekraczającego poziom dryfu aparatury (ok.10 Hz).

5. Wnioski

Z przedstawionych badań wynikają sensorowe własności zastosowanej warstwy makromolekularnej. Własności te są selektywne i odwracalne oraz zależą od poziomu koncentracji monitorowanego gazu. Warstwa CuPc jest szczególnie czuła na poziom zawartości dwutlenku azotu w badanej mieszance. Zastosowanie podgrzewania warstwy w trakcie regeneracji pozwala znacznie skrócić czas trwania tego procesu.

Wydaje się celowe kontynuowanie badań w szerszym zakresie, uwzględniając wpływ parametrów technologicznych otrzymywania warstw chemoczułych, np. szybkości osadzania warstw, temperatury parowania itp, a także rodzaju warstw na ich własności sensorowe. Przewiduje się wykorzystanie techniki skaningu elektronowego do badania zmian struktury warstw chemoczułych w wyniku poddania ich działaniu różnych gazów.

Aparatura wykonana w IPPT w pełni nadaje się do realizacji badań nad skonstruowaniem akustycznych czujników gazu.

Literatura

- [1] A.R.Katritzky, R.J.Offerman, The Deveopment of New Microsensor Coatings and a Short Survey of Microsensor Technology, *Analytical Chemistry*, vol.21,2, (1989);
- [2] A.Graja, Niskowymiarowe przewodniki organiczne, WNT Fizyka dla Przemysłu Warszawa, (1989);
- [3] G.W.Tarnell, E.L.Adler, *Physical Acoustics*, vol. IX, 1972;
- [4] L.Opilska, A.Opilski, *Phys. Stat. Sol.*, 35,K138, (1976);
- [5] J.Ranachowski, J.Rzeszotarska, A.Opilski, Z.Jakubczyk, Akustyczna metoda oceny parametrów przewodnictwa elektrycznego cienkich warstw polimerów, *Prace IPPT PAN*, 32, (1985);
- [6] B.A.Aould, *Acoustic Fields and Waves*, vol.1, John Willey and Sons, New York (1973);
- [7] Katalog firmy Briiel & Kjaer, (1991);
- [8] J. Simon, J.J. Andre, *Molecular Semiconductors*, Springer-Verlag (1985);
- [9] S.M.Chang i inni, Development of chemical vapour sensor using SAW resonator oscillator incorporating odorant receptive L-B films, *Biosensors & Bioelectronics*, vol.6, 4, (1991);
- [10] J.O'Donnell, i inni, Acousto-electronic and surface plasmon resonant responses from NO_x - dopped L-B films of monocycles, *J. Phys. Cond. Matter*, Nov, vol.3, (1991);
- [11] M.S. Nieuwenhuizen i inni, A SAW gas sensor for NO₂, *Anal. Chem.*, 330, 123, (1988);
- [12] M.S. Nieuwenhuizen i inni, Metallophthalocyanines as Chemical Interfaces on SAW Gas Sensor for Nitrogen Dioxide, *Anal. Chem.*, vol.60, 3, (1988);
- [13] M.S. Nieuwenhuizen i inni, SAW gas Sensor... , *Anal. Chem.*, vol.60, 3, (1988);
- [14] A.Wilson, J.D.Wright, A.V.Chadwick, A Microprocessor-controlled Nitrogen Dioxide Sensing System, *Sensors and Actuators B*. 4, 499, (1991);
- [15] M.Urbańczyk, W. Jakubik, An Influence of Vapours of Some Organic Compounds and Water on Acoustic Properties of Selected Polymers Layers, *Archives of Acoustic*. vol.1.157,(1993);
- [16] A.Opilski, M.Urbańczyk, W.Jakubik, Oddziaływanie par niektórych związków organicznych i wody na własności akustyczne wybranych warstw polimerowych, *Materiały konferencyjne COE'92 Zegrze k. Warszawy, 25-28 maja 1992r E.2.2.* (221-225);
- [17] W. Jakubik, S. Kochowski, M. Urbańczyk, Sensor properties investigation of Cupper Phthalocyanine with the use of Surface Acoustic Wave (SAW) złożone do druku w *Sensors and Actuators*, (1993);
- [18] W. Jakubik, S. Kochowski, A. Opilski, M. Urbańczyk, Badanie własności sensorowych ftalocyjaniny miedzi w strukturach warstwowych typu SAW, złożone do druku w *Akustyce Molekularnej i Kwantowej*, (1993);
- [19] H.Wohltjen, Mechanism of Operation and Design Considerations for Surface Acoustic Wave Device Vapour Sensors, *Sensors and Actuators*, vol 5, 307,(1984);
- [20] J. Ranachowski, E. Adamczyk, J. Rzeszotarska, *Akustyka Molekularna i Kwantowa. Wykorzystanie akustycznych fal powierzchniowych w analizie chemicznej gazów*, t.12, 131,(1991);

[21] D.S. Balantine, H.Wohltein, Surface Acoustic Wave Devices for Chemical Analysis, Anal. Chem. vol 61,11,704A ,1472,(1989)

Podziękowanie

Autorzy składają podziękowanie dr. Stanisławowi Kochowskiemu - za przygotowanie do badań warstw ftalocyjaniny oraz mgr. inż. Kazimierzowi Gutowi - za wykonanie przeworników fali powierzchniowej.