

基于有限元仿真的PIB-ST石英SAW传感器对氯化物的灵敏度研究

龚建伟¹, 谢 骅²

¹苏州科技大学, 江苏 苏州

²黑龙江工程学院汽车与交通工程学院, 黑龙江 哈尔滨

Email: Jianwei_gong_usts@163.com, xie4hua2cia5fa2@qq.com

收稿日期: 2021年5月19日; 录用日期: 2021年6月27日; 发布日期: 2021年7月5日

摘 要

如今, 有机气体可以说是无处不在。许多有机气体对人体和环境均有非常大的害处, 因此研究一种新型有机气体传感器显得相当有必要。首先针对声表面波有机气体传感器的研究意义和历史发展进行分析, 然后选择COMSOL软件构建了一种声表面波有机气体传感器的二维模型, 以进行有限元仿真。模型主要由ST-切型石英基底、PIB敏感薄膜和铝电极构成。在模型构建完成之后, 选择了六种有机气体对声表面波有机气体传感器模型进行了仿真。仿真过程中所改变的主要性能参数分别是铝电极的厚度、气体的具体参数、声表面波有机气体传感器的敏感薄膜厚度和有机气体的浓度。对铝电极和敏感膜厚度的仿真可以达到优化传感器机电耦合系数的目的。通过仿真, 发现声表面波敏感膜的厚度是重要的性能参数, 而有机气体的参数也将影响仿真的结果。同时, 实验表明声表面波有机气体传感器的灵敏度和精准度相当高, 具有很高的实用价值。

关键词

声表面波, 氯化物, 传感器, 灵敏度

Study on Sensitivity of PIB-ST Quartz SAW Sensor to Chloride Based on Finite Element Simulation

Jianwei Gong¹, Hua Xie²

¹Suzhou University of Science and Technology, Suzhou Jiangsu

²School of Automobile and Traffic Engineering, Heilongjiang Institute of Technology, Harbin Heilongjiang

Email: Jianwei_gong_usts@163.com, xie4hua2cia5fa2@qq.com

Abstract

Nowadays, organic gases are everywhere. But a lot of organic gases are harmful to human body and environment, so it is necessary to study a new type of organic gas sensor. The research significance and historical development of saw organic gas sensor are analyzed, and then a two-dimensional model of saw organic gas sensor is constructed with COMSOL software for finite element simulation. The model is mainly composed of ST quartz substrate, PIB sensitive film and aluminum electrode. After the model construction, six kinds of organic gases are selected to test the model of saw organic gas sensor. The main performance parameters changed during the test are the thickness of aluminum electrode, the specific parameters of gas, the thickness of sensitive film of saw organic gas sensor and the concentration of organic gas. The measurement of the thickness of aluminum electrode and sensitive film can optimize the electromechanical coupling coefficient of the sensor. Through the test, it is found that the thickness of saw sensitive film is an important performance parameter, and the parameters of organic gas will also affect the test results. At the same time, the experiment shows that the sensitivity and accuracy of saw organic gas sensor are quite high, which have high practical value.

Keywords

SAW, Chloride, Sensors, Sensitivity

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 绪论

1.1. 研究目的

本次研究的目的是选用 COMSOL 软件建立 PIB 敏感膜/IDT/ST-石英衬底多层结构声表面波有机气体传感器的二维有限元模型。之后利用频域分析法, 仿真计算传感器在不同 PIB 敏感膜和不同铝电极厚度下的导纳特性, 分析计算 SAW 相速度、机电耦合系数随 PIB 膜厚和铝电极膜厚的变化特性。接下来模拟仿真传感器在不同 PIB 敏感膜下对二氯甲烷、三氯甲烷、氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯和四氯化碳等六种有机气体的敏感特性, 分析计算其对不同有机气体的灵敏度。最后对分析计算结果进行总结、归纳, 给出传感器的最优化结构设计参数。

1.2. 国内外研究进展

虽然现今声表面波器件的发展只有数十年, 但是事实上声表面波早在 19 世纪就已经被发现。当时的英国物理学家, 后来的诺贝尔奖获得者——John William Strutt (也被广泛称为第三代瑞利男爵), 在研究地震的时候无意中发现在物体表面的一种波动, 并且将其命名为表面波[1]。后来为了纪念这一发现, 这一地震中的表面波被命名为瑞利波。瑞利波示意图可见图 1。

20 世纪 60 年代, 美国科学家发明出了一种能够在压电材料上通过沉淀得到的一种特殊结构。这种结构可以激发出声表面波, 对声表面波器件的相关性能有重要影响, 这种结构被称为叉指换能器。由于

压电材料具有的相关效应, 叉指换能器若是组成一对的话, 便可达成电 - 声 - 电信号的转换。有赖于叉指换能器, 声表面波器件开始被广泛研究, 而有机气体传感器则是声表面波器件的一种。

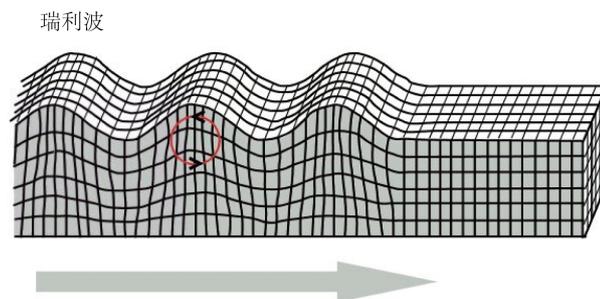


Figure 1. Rayleigh wave
图 1. 瑞利波示意图

从分类上来讲, 声表面波气体传感器可以分为延迟线型和谐振型两种, 后者性能要更加优越, 但是也存在一些问题, 主要是由于声波多次反射导致被吸收, 检测起来相对延迟线型会有更大的不确定性。只是与此同时, 谐振型声表面波传感器的品质因数要高出许多, 损耗相比之下也更加不显著[2], 因此孰优孰劣还是得看具体应用场合。

声表面波有机气体传感器主要是质量负载型的气体传感器, 这种传感器最早在 1979 年由 Hank Wohltjen 提出, 他通过对延迟线型声表面波器件的研究, 推导出了声表面波表面的质量变化与谐振频率变化的关联性, 而这种特性被称呼为质量负载效应[3]。因为谐振频率的变化往往能够被我们精确地测定, 因此我们可以得知传感器表面质量所发生的变化。根据这一原理, 只需要在器件表面使用合适的敏感膜, 我们就能够得知敏感气体在空气中的浓度。

1997 年, Dai Enguang 等人[4]开发出了更加复杂的声表面波有机气体传感器组合装置, 这一装置由多个不同敏感膜的声表面波有机气体传感器组成, 通过检测并且计算后可以分析混合有机气体的具体成分与浓度。

2007 年, N. Barie 等人[5]开发出了一种新型声表面波有机气体传感器列阵, 可以检测 ppb (十亿分之一) 级别浓度的苯, 也可以用于检测其他制冷剂等有机气体。

2010 年, Kazushi Yamanaka 等人[6]提出了一种球面声表面波传感器, 这种传感器不仅可以检测氢气, 还可以检测多种有机气体, 可以被用于家庭天然气检测等。

2014 年, Minghua Liu 等人[7]针对声表面波有机气体传感器的频率温度系数噪声问题, 对传感器进行了优化, 使其更具备实用价值。

2015 年, Hao-liang Hu 等人[8]利用 Cryptophane A 敏感膜, 制造出了一种高重复性的声表面波甲烷气体传感器, 这种传感器不但具有可靠的高重复性, 而且灵敏度也达到了实用水准。

2018 年, Feng Gao 等人[9]提出了一种新型的双传感型声表面波有机气体传感器, 这种传感器不仅仅利用了质量负载效应, 同时也可以检测电阻的变化, 因此具有更高的精确性, 在识别具体气体上有很强的优势。

截止到目前为止, 国内的声表面波有机气体传感器仍然处于起步阶段。在近十多年, 有一些大学对此类传感器进行了实验室级别的研究, 并且测试了一些优化参数。虽然其他类型的传感器已经被一些公司制造出来, 但是限于制造工艺等多种因素, 国内的声表面波有机气体传感器目前仍然处于实验室研发阶段, 并未进入工业生产。

2. 声表面波有机气体传感器及其建模仿真方法

2.1. 利用 COMSOL 软件的仿真模型构建

我们都知道声表面波传感器中的一个重要组件是叉指换能器(IDT)。但是在实际应用中, 梳子齿状金属条的数量会相当庞大, 通常都会达到数百个之多。这些电极是完全一样的, 且长宽比也会相当悬殊。因此在仿真的时候, 我们需要对模型进行简化, 否则仿真工作将会相当复杂, 计算量也会增大许多, 进而导致仿真几乎不可能[10]。

因此, 出于构建方便和仿真速度考虑, 我们选择利用 COMSOL Multiphysics 软件构建一个简化后的基本单元。在构建过程中, 我们需要利用该软件的多个模块, 包括有结构力学模块、声学模块和微机电系统模块。通过该软件所构建出的这一单元虽然是二维单元, 但是经过研究发现, 二维有限元模型仿真同样可以达到预期效果。根据仿真来制造相关器件并且仿真所需参数可以发现, 实际测试结果与模型仿真结果有很高的相符程度[11]。该简化单元如图 2 所示。

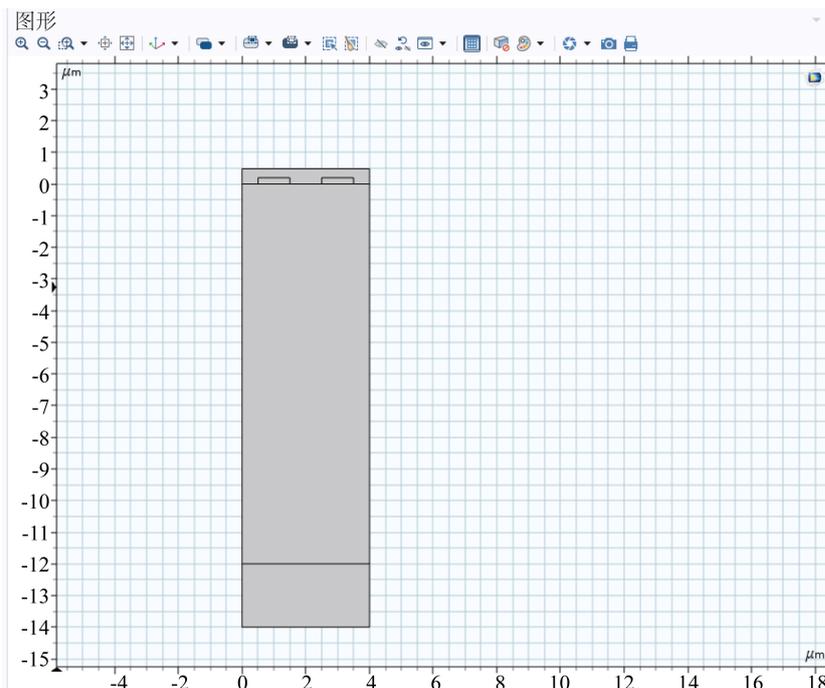


Figure 2. Simplified sensor model

图 2. 简化后的传感器模型

由图片我们可以看出该模型的基本构造与尺寸。构造很简单, 主要是由压电基板和被聚异丁烯(PIB)覆盖的叉指换能器构成。具体来讲, 该模型的最上方是一层聚异丁烯材料制造而成的薄膜, 其厚度可以被我们更改。而在薄膜下方, 则有两个铝材料所制造而成的电极。再之下则是该仿真模块最大的部件了, 也就是的压电基板。在此次仿真中, 该基板材料选择并非常见的铌酸锂等, 而是 ST-切型石英。最下方有一层完美匹配层, 在此假设波传播至此之后全部被吸收。

2.2. 需要研究的内容

2.2.1. 气体浓度与谐振频率差值全局计算

这一传感器的主要原理是检测吸附气体前后的差异。而在仿真中, 这种差异主要体现在吸附气体前

后的谐振频率差值[12]。该差值的计算可以通过调整前面的 switch 参数完成。将 switch 参数设置为 1, 即可计算出传感器吸收有机气体后的谐振频率变化。

计算结果可见图 3。需要注意的是, 因为计算出的数值较大, 为了精确观察结果, 需要设置显示方式为“全精度”。在根据刚才对变形图的观察, 我们可以得知 7.88E8 左右的特征频率为谐振频率。而对比这一栏 switch = 0 和 switch = 1 的两个结果可以发现, 后者的频率大约为 788,855,373 Hz, 而前者的频率则为 788,855,734 Hz。两者做减法计算, 可知在 switch = 1 的情况下, 其频率降低了大约 361 Hz。反映到物理量中, 这也就意味着将传感器放置在 100 ppm 浓度二氯甲烷之中, 其谐振频率会向较小方向偏移 360 Hz。

这也就是本次的研究核心。这一偏移的数值越大, 则可说明传感器的效果越明显, 抗干扰能力越强, 而传感器的实际效用也就越好。研究一个偏移尽可能大的传感器是我们的目标。

特征	switch=0, Frequency (1/s)	switch=1, Frequency (1/s)
7.575302886726844E8	7.575302886726844E8	7.575300833155116E8
7.888557341919231E8	7.888557341919231E8	7.888553734438472E8
7.931204401788982E8	7.931204401788982E8	7.931201864891164E8
8.918309261036052E8	8.918309261036052E8	8.918305732197396E8

Figure 3. Calculated frequency
图 3. 计算频率

2.2.2. 改变薄膜厚度

传感器的一个重要参数就是薄膜的材质与厚度, 薄膜厚度同时影响制造工艺难度和对传感效果的影响等多个方面。该次研究采用的薄膜材质为聚异丁烯材料, 这一材料在接下来的研究中不做改变, 需要改变的主要参数是薄膜的厚度。

薄膜厚度的改变主要还是在全局设置中进行, 可见图 4。

t_PIB	0.5 [um]	5E-7m	PIB thickness
t_E	0.2 [um]	2E-7m	Electrode height

Figure 4. Film thickness
图 4. 薄膜厚度

可以看到, 薄膜厚度被设置为 0.5 微米, 也就是 500 nm。在之后, 我们需要对薄膜厚度进行参数化扫描, 以测定不同薄膜厚度时传感器的灵敏度。参数化扫描时候的时间将会比逐个仿真更长, 同时可能需要结合导纳计算结果以进一步确定谐振频率。

3. 声表面波有机气体传感器的仿真设计优化

3.1. 铝电极厚度对声表面波传播特性的影响

通过对上文的传感器进行仿真, 我们可以得到相关的谐振频率参数, 即附表 1。

声速 V_p 的公式为:

$$V_p = \frac{f_s + f_a}{2\lambda}$$

上式中 f_a 为反谐振频率, f_s 为谐振频率。计算可得附表 2 中声速一系列数据与图 5 所示声速随铝电极膜厚的变化曲线。

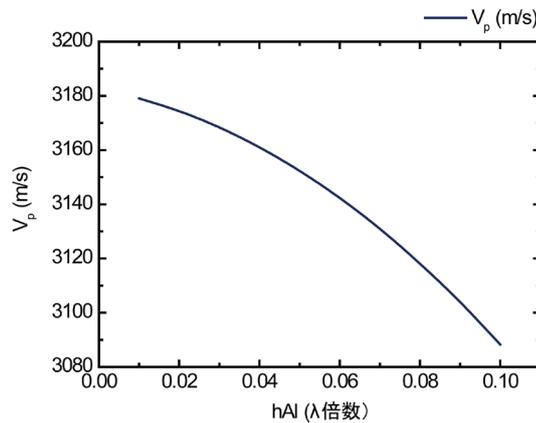


Figure 5. Aluminum thickness-velocity curve

图 5. 铝厚度 - 声速曲线

可以发现, 随着铝电极厚度的逐步增加, 声速 V_p 逐渐降低。两者呈现明显相关性。当铝电极厚度 $hAl = 0.01\lambda$ 时, 声速达到最大值, 为 3174 m/s。 $hAl = 0.1\lambda$ 时, 声速达到最小值 3088 m/s。最小值在实际工业生产中, 声速与传感器的中心频率密切相关, 因此我们需要对声速进行测定。该数值并非越大越好, 而是要根据需求来决定。

在得到声速之后, 可以进一步计算机电耦合系数。其计算公式为:

$$k^2 = \frac{(f_a - f_r)}{f_r} \times \frac{\pi^2}{4}$$

机电耦合系数是压电材料的一个关键参数, 其数值越高越好。一般来说, 机电耦合系数越高, 则输出能量与输入能量转换效率越高。经过计算, 可得如附表 2 中机电耦合系数一系列和图 6 所示机电耦合系数随着铝电极厚度变化的曲线。

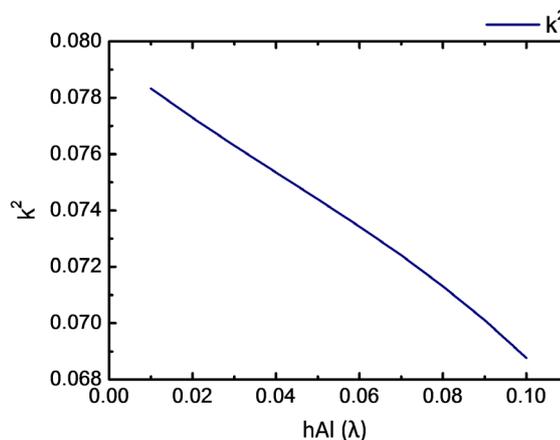


Figure 6. Aluminum thickness- k^2 curve

图 6. 铝厚度 - 机电耦合系数曲线

不难发现,随着铝电极厚度的增加,机电耦合系数呈现逐渐降低趋势。当铝电极厚度为 0.01λ 的时候,机电耦合系数最优,为 0.07833 左右。当然,这绝不意味着铝电极厚度越薄越好,取值仍然需要较为注意。

3.2. 聚异丁烯敏感膜厚度对声表面波传播特性的影响

针对聚异丁烯薄膜厚度的参数扫描范围为 $0.1\sim 0.5$ 倍 λ , 通过全局计算可以得到附表 3 中谐振与反谐振频率数据。

通过对附表 3 的数据进行计算可得附表 4 中声速一系列数据与图 7 所示声速随聚异丁烯薄膜厚度变化的曲线。

可以发现,在 PIB 薄膜厚度处于 $0.1\sim 0.3$ 倍 λ 的时候,声速呈现较为明显的增长趋势。当厚度高于 0.4 倍 λ 之后,声速增长趋于平缓,稳定在 3195 m/s 左右。

机电耦合系数也很重要,经过计算,可得如附表 4 中机电耦合系数一系列和图 8 所示的结果。

通过观察,我们可以发现当 PIB 薄膜厚度处于 $0.1\sim 0.3$ 倍 λ 时,机电耦合系数 k^2 有非常明显的下降趋势。当薄膜厚度超过这一区间之后,机电耦合系数 k^2 呈现趋向于 0.055 的平缓趋势。

总体来说,我们应当选择一个较薄的 PIB 薄膜厚度和一个较薄的电极厚度,以期达到较为良好的机电耦合系数。同时,我们计算出了不同状况下的声速 V_p , 以为工业生产做好准备。

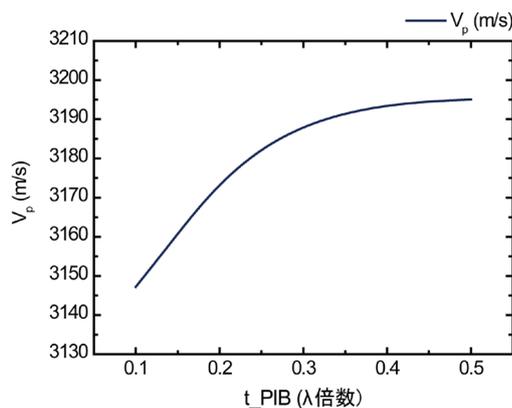


Figure 7. PIB thickness-velocity curve
图 7. PIB 厚度 - 声速曲线

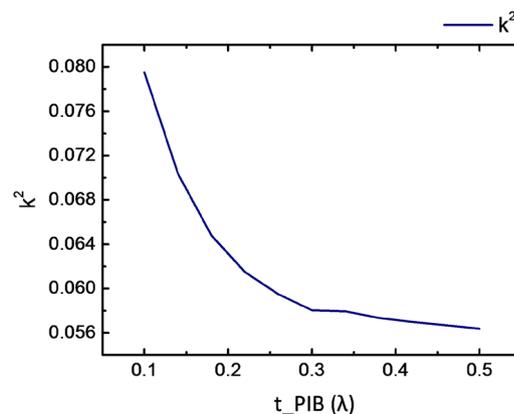


Figure 8. PIB thickness- k^2 curve
图 8. PIB 厚度 - 机电耦合系数曲线

3.3. 对六种有机气体的敏感特性仿真研究

3.3.1. 二氯甲烷气体仿真

二氯甲烷气体参数如图 9, 在前已模拟仿真过。关键参数是气体浓度 c_0 、摩尔质量 M_{DCM} 和 PIB/空气分配常数 K 。

名称	表达式	值
p	1[atm]	1.0133E5 Pa
T	25[degC]	298.15 K
c0	100	100
c_DCM_air	$1e-6*c_0*p/(R_const*T)$	0.0040874...
M_DCM	84.93 [g/mol]	0.08493 kg/...
K	$10^{1.4821}$	30.346
rho_DC...	$K*M_DCM_c_DCM_air$	0.010534 kg...

Figure 9. Gas parameters of dichloromethane
图 9. 二氯甲烷气体参数

需要注意的是, 要在全局设置中的参数将 switch 设置为 1。因为 PIB 薄膜的质量参数设置为 $\rho_{PIB} + \text{switch}*\rho_{DCM_PIB}$, 只需要将该数值设为 1 就可模拟吸收气体后的状况。

经过仿真, 可得附表 5 中数据和图 10 所示传感器对二氯甲烷灵敏度 S 随聚异丁烯薄膜厚度的变化曲线。图中灵敏度的表达方式是 Hz/ppm, 即敏感气体浓度改变 1 ppm 时, 传感器谐振频率所发生的偏差值, 计算公式如下:

$$S = \frac{(f_s - f'_s)}{c_0}$$

上式中 f_s 为吸收气体前谐振频率, f'_s 为吸收气体后谐振频率, c_0 为气体浓度。

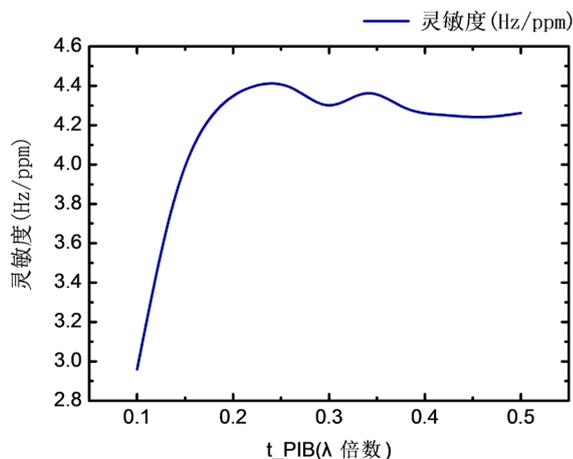


Figure 10. Sensor sensitivity varying with PIB film thickness-Dichloromethane
图 10. 随 PIB 薄膜厚度变化的传感器灵敏度 - 二氯甲烷

可以发现, 当 PIB 薄膜厚度低于 0.18 倍 λ 的时候, 传感器灵敏度随着薄膜厚度的增加显著增长。当

薄膜厚度为 0.22λ 时, 可得最佳灵敏度。灵敏度增长在厚度超过 0.2λ 之后显著放缓, 并且逐渐稳定于 4.25 Hz/ppm 。需要注意的是, 在厚度超过 0.2λ 之后, 变化趋势仍然具有一定的随机性, 代表就是在厚度为 0.34λ 的时候, 传感器的灵敏度从 0.3λ 的 4.30 Hz/ppm 变成了 4.36 Hz/ppm , 扭转了灵敏度逐渐下降的趋势。尽管如此, 传感器灵敏度的最高点仍然是 0.22λ 。考虑到机电耦合系数随聚异丁烯薄膜厚度的增加而逐渐下降, 因此后面的这一变化在实际应用的时候并不会产生影响。同时也应当注意, 在实际制造的时候, 除去灵敏度还应当考虑刚才的机电耦合系数测试结果, 来决定最终的薄膜厚度。

在这之后, 将对传感器灵敏度与气体浓度的关联性进行仿真。这一仿真将反映出传感器本身的线性度, 而灵敏度变化越小, 则说明传感器线性度越好, 在实际应用的时候测得的气体浓度自然也就越精确。该次仿真中, 综合考虑机电耦合系数, 我们将 PIB 薄膜厚度固定为 0.18 倍 λ 厚度。气体浓度 c_0 的区间被设置为 $400\sim 6000$, 步长为 400 , 共计可得到 15 个点。

经过仿真, 可得附表 6 中数据和图 11 所示传感器灵敏度随气体浓度变化趋势图。

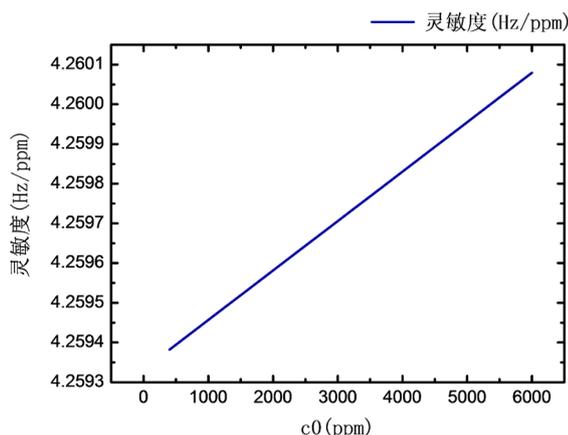


Figure 11. Sensor sensitivity varying with gas concentration-Dichloromethane

图 11. 随气体浓度变化的传感器灵敏度 - 二氯甲烷

可以发现, 灵敏度随着气体浓度上升稳定上升。当气体浓度达到最高 6000 ppm 的时候, 传感器灵敏度也得到最高值, 为 4.2601 Hz/ppm 左右。虽然有这一变化趋势, 但是在绝对数值上, 仍然稳定在 $4.259\sim 4.261$ 之间的数值。可以认为, 声表面波有机气体传感器的线性度较好, 在实际应用的时候测试结果能够较好的反映出实际气体浓度。考虑到传感器灵敏度的变化相当稳定, 因此也存在使用一些算法来将这一灵敏度变化在实际测量结果中去除, 从而得到更加精确结果的可能。

3.3.2. 三氯甲烷气体仿真

三氯甲烷气体核心参数分别是 M 和 K , 分别是摩尔质量和 PIB/空气分配常数。这两个数值分别为 119.5 g/mol 和 $10^{1.9273}$ 。

经过仿真, 可得附表 7 和图 12 所示传感器对三氯甲烷的灵敏度随聚异丁烯薄膜厚度的变化曲线。

可以发现, 当 PIB 薄膜厚度低于 0.18λ 的时候, 传感器灵敏度随着薄膜厚度的增加显著增长。当薄膜厚度为 0.22λ 时, 可得最佳灵敏度 17.236 Hz/ppm 。灵敏度增长在厚度超过 0.2λ 之后显著放缓, 并且逐渐稳定于 16.8 Hz/ppm 。

接下来将继续研究传感器灵敏度与气体浓度的关联性, 在该次仿真中, PIB 薄膜厚度固定为 0.18 倍 λ 厚度。浓度区间被设置为 $5\sim 95$, 步长为 10 , 共计可得到 10 个点。可得附表 8 数据和图 13 所示传感器

灵敏度随三氯甲烷气体浓度变化的趋势图。

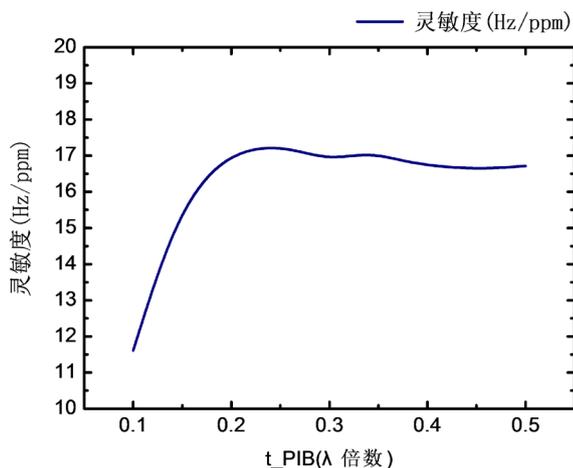


Figure 12. Sensor sensitivity varying with PIB film thickness-Chloroform
图 12. 随 PIB 薄膜厚度变化的传感器灵敏度 - 三氯甲烷

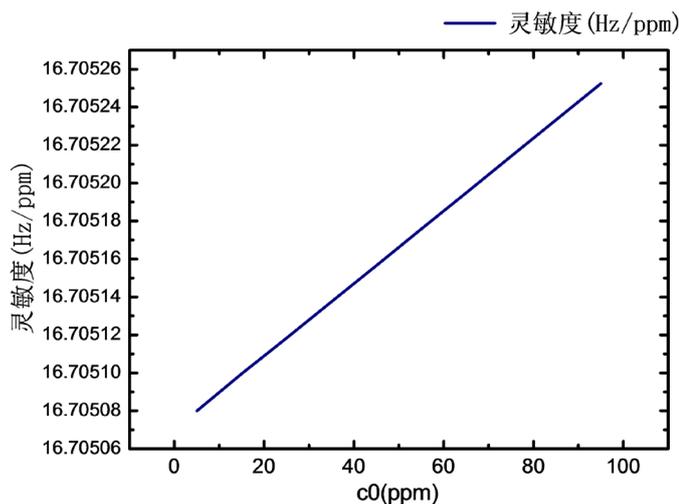


Figure 13. Sensor sensitivity varying with gas concentration-Chloroform
图 13. 随气体浓度变化的传感器灵敏度 - 三氯甲烷

同二氯甲烷一样, 使用三氯甲烷仿真的时候, 传感器灵敏度也随气体浓度上升呈上升趋势, 但幅度很小。因此可以得出结论, 传感器线性度总体上较好, 实际应用的时候并不很需要考虑气体浓度带来的影响。

经过仿真, 我们发现传感器灵敏度受到气体浓度的影响很稳定, 且变化很小。因此在后文中, 将集中对厚度 - 灵敏度关系进行仿真。

3.3.3. 氯甲烷气体仿真

氯甲烷气体的关键参数 PIB/空气分配常数为 $10^{0.5538}$, 摩尔质量为 50.4 g/mol。

经过仿真, 可得附表 9 和图 14 所示传感器对氯甲烷灵敏度随聚异丁烯薄膜厚度变化曲线。

灵敏度增长趋势同之前完全一致, 当 PIB 薄膜厚度为 0.22 λ 的时候, 得到最佳灵敏度 0.3076 Hz/ppm。

需要注意的是, 传感器对氯甲烷的灵敏度显著小于先前的气体, 这是因为氯甲烷的 PIB/空气分配常数和摩尔质量都较小的缘故。

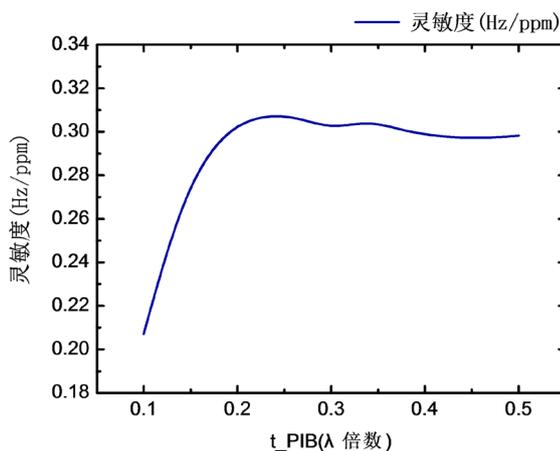


Figure 14. Sensor sensitivity varying with PIB film thickness-Chloromethane

图 14. 随 PIB 薄膜厚度变化的传感器灵敏度 - 氯甲烷

3.3.4. 三氯乙烯气体仿真

三氯乙烯气体的关键参数 PIB/空气分配常数为 $10^{2.3994}$, 摩尔质量为 131.4 g/mol。

经仿真可得附表 10 数据和图 15 所示传感器对三氯乙烯灵敏度随聚异丁烯薄膜厚度变化曲线。

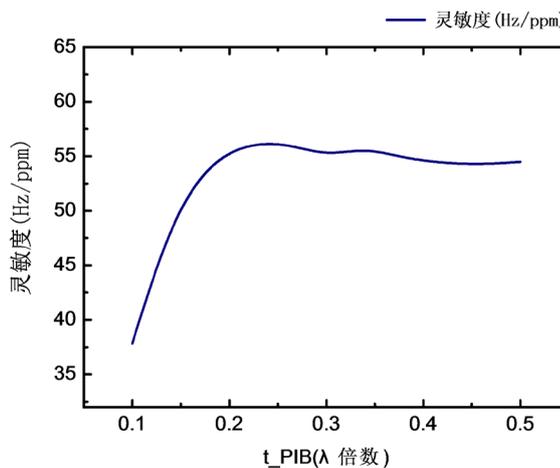


Figure 15. Sensor sensitivity varying with PIB film thickness-Trichloroethylene

图 15. 随 PIB 薄膜厚度变化的传感器灵敏度 - 三氯乙烯

增长趋势和之前一致。当 PIB 薄膜厚度为 0.22λ 的时候, 得到最佳灵敏度 56.204 Hz/ppm。传感器对三氯乙烯气体的灵敏度显著高于先前所测气体。

3.3.5. 四氯乙烯气体仿真

四氯乙烯气体的关键参数 PIB/空气分配常数为 $10^{2.9799}$, 摩尔质量为 165.8 g/mol。

经过仿真, 可得图 16 所示传感器对四氯乙烯灵敏度随聚异丁烯薄膜厚度变化曲线。

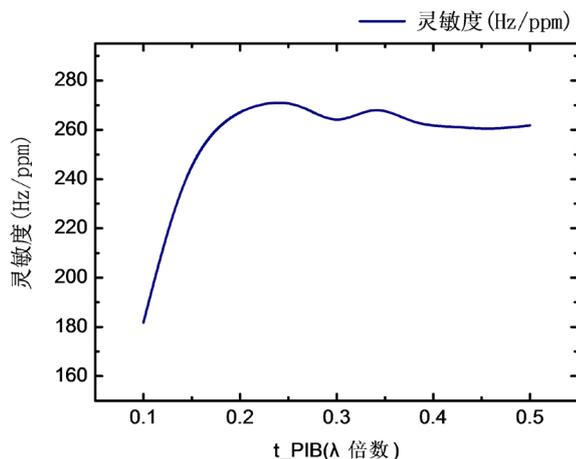


Figure 16. Sensor sensitivity varying with PIB film thickness-Tetrachloroethylene

图 16. 随 PIB 薄膜厚度变化的传感器灵敏度 - 四氯乙烯

增长趋势并无变化, 0.22λ 依然是增长趋势显著与否的厚度分界线。当 PIB 薄膜厚度为 0.22λ 的时候, 得到最佳灵敏度 269.983 Hz/ppm。传感器灵敏度在仿真四氯乙烯时进一步提高, 且提高幅度非常显著。

3.3.6. 四氯化碳气体仿真

四氯化碳气体的关键参数 PIB/空气分配常数为 $10^{2.2060}$, 摩尔质量为 153.8 g/mol。

经过仿真, 可得图 17 所示传感器对四氯化碳灵敏度随聚异丁烯薄膜厚度变化曲线。

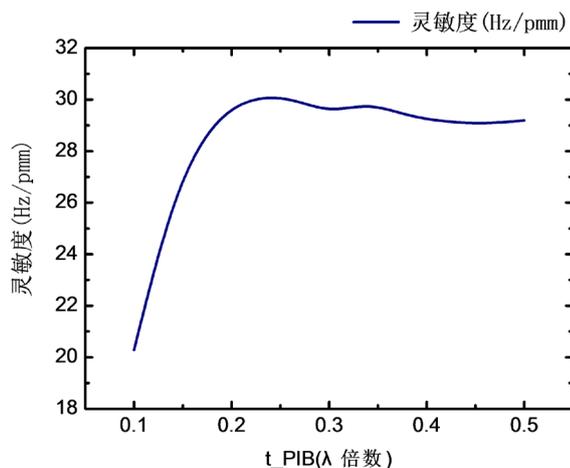


Figure 17. Sensor sensitivity varying with PIB film thickness-Carbon tetrachloride

图 17. 随 PIB 薄膜厚度变化的传感器灵敏度 - 四氯化碳

虽然趋势和之前一致, 但是可以发现其灵敏度有显著降低。当 PIB 薄膜厚度为 0.22λ 的时候, 得到最佳灵敏度 30.11 Hz/ppm。虽然四氯化碳的摩尔质量比三氯乙烯更高, 但是因为 PIB/空气分配常数较低, 因此灵敏度仍然偏低。因此, 可以得出结论, 气体的 PIB/空气分配常数是影响传感器灵敏度的关键因素。

4. 总结与展望

4.1. 全文总结

本文首先对铝电极和薄膜厚度进行了优化, 以考察其机电耦合系数和声速, 最终完成了声速的测定和机电耦合系数的优化。我们发现铝电极的厚度不可过厚, 因此最终设定为 0.005λ 厚度的铝电极, 以期获得最佳机电耦合系数。薄膜厚度也是需要注意的地方。随着薄膜厚度的增加, 机电耦合系数会显著降低。但是倘若薄膜厚度过薄, 则传感器的灵敏度不能令人满意。综合考虑, 最终决定选择 0.18λ 厚度的 PIB 薄膜。铝电极厚度和 PIB 薄膜厚度的改变都会引发传感器声表面波速度的改变, 这在实际生产制造的时候将会影响传感器的中心频率。

传感器本身的灵敏度很受气体种类的影响。我们可以发现, 氯甲烷这样较轻的有机气体灵敏度和其他气体相比有非常显著的差异, 而二氯甲烷的仿真灵敏度也较低。因此在实际应用的时候, 需要注意到这一问题。可以断定, PIB/空气分配常数越大的气体, 传感器仿真时的灵敏度越高。摩尔质量虽然也有影响, 但是相对较小。具体仿真结果可见图 18, 该图展示的是当铝电极厚度固定为 0.005λ , PIB 薄膜厚度固定为 0.18λ , 气体浓度固定为 100 ppm 时, 传感器针对六种气体的灵敏度仿真结果。

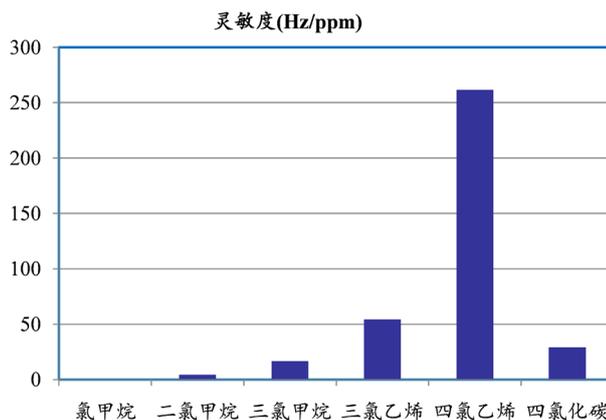


Figure 18. Sensitivity of the sensor to six chlorides under optimal conditions

图 18. 在最优化情况下传感器对六种有机气体的灵敏度

由图 18 可见, 传感器在仿真四氯乙烯气体时灵敏度最佳, 与其他气体相比有相当显著的领先幅度。在这种灵敏度下, 传感器可以精确测量浓度为 0.01 ppm 的四氯乙烯气体, 而其谐振频率偏移仍然是相对比较显著的。而在测定三氯乙烯、三氯甲烷和四氯化碳气体时, 传感器灵敏度也相对较高, 具有一定的实用价值。而在测定二氯甲烷时, 传感器灵敏度只能说是差强人意, 如果有更好的选择的话, 应当选择其他类型或者敏感膜的传感器。而传感器对氯甲烷的灵敏度并不令人满意, 实际测量时候的误差也会比较大, 因此该种传感器对氯甲烷气体的检验不具备实用价值。

声表面波有机气体传感器的结构并不复杂, 且成本低, 灵敏性也很强。在本次试验中对三氯甲烷进行仿真的时候, 我们可以发现其可以测试的有机气体浓度范围相当广。无论是 5 ppm 这样低浓度的有机气体, 还是 6000 ppm 这样的偏高浓度, 传感器都可以精准地做出反应, 而不会因为浓度过低或者过高而产生异常现象, 这说明声表面波传感器具有很好的线性度。但是需要注意的是, 实际应用的时候传感器不应长时间放置在有较高浓度的有机气体环境之下, 否则可能会因为吸附过多有机气体而暂时失灵[13]。

在实际应用中, 声表面波有机气体传感器的高灵敏度特性使其可以被用来制造痕量气体检测装置,

在生活中有广泛的应用, 比如可以检测口腔的一些健康人所没有的气体, 而这些气体的产生则很可能是各种疾病所导致的[14]。不仅如此, 工业中许多气体虽然微量, 但是泄露的话也仍然可能会产生各种影响, 因此有必要进行检测。

此次选择的 ST 石英作为声表面波传感器的材料有很广泛的应用, 压电性能的稳定性也比较令人满意[15]。不仅如此, 用其制造的声表面波器件也具有较好的稳定性[16]。除了压电基底, PIB 敏感膜也同样是一种较为常见的材料, 因此有投入工业生产的可能。

在实际生产加工时, 薄膜厚度的取值也应当考虑到实际加工难度[17]。虽然理论上可能会有机电耦合系数和灵敏度的最优平衡点, 但是工艺上可能却并不允许, 因此在实际工业生产中, 需要结合实际情况考虑设计情况。事实上, 这也是现在声表面波气体传感器尚未进入实际应用的一大原因。

4.2. 非技术因素分析

如前所述, 许多有机气体对人体健康、环境等都有显著危害, 本文中所仿真测试的三氯乙烯就属于一级致癌物。不仅如此, 有机气体引发爆炸的危险也都很高, 毕竟绝大多数有机气体都是很易燃的。

声表面波有机气体传感器能够有效地检测有机气体的存在和有机气体的浓度, 因此生活中的实用性不言而喻。然而令人担忧的是, 许多人依然会为了成本等考虑拒绝在有必要的场合使用这种传感器。因此, 想办法降低声表面波有机气体传感器的制造成本, 同时在政策上助力推广其使用, 是促进这种传感器发挥实际作用的必要手段。

4.3. 未来展望

声表面波传感器虽然灵敏, 但是毕竟还是太过简单。在实际应用中, 我们可能会遇到需要检测多种有机气体的情况。在这个情况下, 可以采用 BP 神经网络分析等多种手段, 让声表面波有机气体传感器变得更加多功能一些[18]。而在分析之后, 多种气体的成分和浓度都能够得到较为满意的分析结果。因此, 声表面波有机气体传感器的发展应当结合其他技术的发展一并进行, 才能够得到更好的结果。

参考文献

- [1] Rayleigh, L. (1885) On Waves Propagated along the Plane Surface of an Elastic Solid. *Proceedings of the London Mathematical Society*, **s1-17**, 4-11. <https://doi.org/10.1112/plms/s1-17.1.4>
- [2] 马仁豪. 基于石墨烯敏感膜的声表面波氢气传感器的研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京大学, 2019.
- [3] Wohltjen, H. and Dessy, R. (1979) Surface Acoustic Wave Probes for Chemical Analysis III. Thermomechanical Polymer Analyzer. *Analytical Chemistry*, **51**, 1470-1475. <https://doi.org/10.1021/ac50045a026>
- [4] Dai, E.G. and Feng, G.P. (1997) Passive and Remote Sensing Based upon Surface Acoustic Wave in Special Environments. *International Microwave & Optoelectronics Conference IEEE*, Natal, 11-14 August 1997, 133-139.
- [5] Barie, N., Skrypnik, A., Voigt, A., et al. (2007) Work Place Monitoring Using a High Sensitive Surface Acoustic Wave Based Sensor System. *TRANSDUCERS 2007—2007 International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*, Lyon, 10-14 June 2007, 1003-1006. <https://doi.org/10.1109/SENSOR.2007.4300302>
- [6] Yamanaka, et al. (2010) Multiple Organic Gas Detection by the Ball Surface Acoustic Wave Sensor. *First International Conference on Sensor Device Technologies & Applications IEEE*, Venice, 18-25 July 2010, 120-123. <https://doi.org/10.1109/SENSORDEVICES.2010.29>
- [7] Liu, M., Liu, J. and He, S. (2014) Optimization Frequency Baseline Noise of Saw Sensor in SAW/GC System. *Proceedings of the 2014 Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications*, Beijing, 30 October-2 November 2014, 56-58. <https://doi.org/10.1109/SPAWDA.2014.6998525>
- [8] Hu, H., Wang, W., He, S., et al. (2015) Development of Cryptophane A-Coated SAW Methane Gas Sensor. *2015 Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications (SPAWDA)*, Jinan, 30 October-2 November 2015, 143-146. <https://doi.org/10.1109/SPAWDA.2015.7364459>
- [9] Gao, F., Boussaid, F., Xuan, W., et al. (2018) Dual Transduction Surface Acoustic Wave Gas Sensor for VOC Dis-

- crimination. *IEEE Electron Device Letters*, **39**, 1920-1923. <https://doi.org/10.1109/LED.2018.2874821>
- [10] 吴展翔. 多层结构声表面波温度传感器的研究与设计[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
- [11] Kabir, K.M.M., Matthews, G.I., Sabri, Y.M., *et al.* (2016) Development and Experimental Verification of a Finite Element Method for Accurate Analysis of a Surface Acoustic Wave Device. *Smart Materials & Structures*, **25**, 35-40. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/25/3/035040>
- [12] 王靖. 声表面波气体传感器系统集成设计与仿真[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安科技大学, 2017.
- [13] 高君华. 基于声表面波气体检测器件特性的研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2015.
- [14] 龙吟. 声表面波痕量气体传感器敏感机理与特性研究[D]: [博士学位论文]. 成都: 电子科技大学, 2019.
- [15] Wang, S.-Y., Ma, J.-Y., Li, Z.-J., *et al.* (2015) Surface Acoustic Wave Ammonia Sensor Based on ZnO/SiO₂ Composite Film. *Journal of Hazardous Materials*, **285**, 368-374. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.014>
- [16] Tang, Y.L., Li, Z.J., Ma, J.Y., *et al.* (2014) Ammonia Gas Sensors Based on ZnO/SiO₂ Bi-Layer Nanofilms on ST-Cut Quartz Surface Acoustic Wave Devices. *Sensors & Actuators B Chemical*, **201**, 114-121. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.04.046>
- [17] 王城. 氧化锌压电薄膜的制备及其相关性能研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 电子科技大学, 2019.
- [18] 周洪林. 声表面波甲醛气体传感器研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2007.

附录

Table A1. Change of f_s and f_a caused by change of aluminum electrode thickness

附表 1. 铝电极厚度变化导致的谐振频率与反谐振频率变化

铝电极厚度 (λ 倍数)	谐振频率 f_s (GHz)	反谐振频率 f_a (GHz)
0.01	0.794641122408591	0.794893563017957
0.02	0.793463489593740	0.793712185856909
0.03	0.791954961230289	0.792200004468959
0.04	0.790122045312839	0.790363468796461
0.05	0.787962262251855	0.788199999820902
0.06	0.785459972283507	0.785693870947220
0.07	0.782613554372388	0.782843369450841
0.08	0.779408862568247	0.779634261775219
0.09	0.775861304290009	0.776081871594510
0.1	0.771970232001660	0.772185518228401

Table A2. Change of V_p and k^2 caused by change of aluminum electrode thickness

附表 2. 声速与机电耦合系数随铝电极厚度变化趋势

铝电极厚度 (λ 倍数)	声速 V_p (m/s)	机电耦合系数 k^2 (%)
0.01	3179.07	0.07833
0.02	3174.35	0.07729
0.03	3168.31	0.07630
0.04	3160.97	0.07535
0.05	3152.32	0.07440
0.06	3142.31	0.07343
0.07	3130.91	0.07241
0.08	3118.09	0.07131
0.09	3103.89	0.07011
0.1	3088.31	0.06877

Table A3. Change of f_s and f_a caused by change of PIB film thickness

附表 3. PIB 薄膜厚度变化导致的谐振频率与反谐振频率变化

PIB 薄膜厚度 (λ 倍数)	谐振频率 f_s (GHz)	反谐振频率 f_a (GHz)
0.1	0.786676150998304	0.786929856996458
0.14	0.789383128299327	0.789608391274881
0.18	0.792119819306519	0.792327946614633
0.22	0.794292144691835	0.794490141573113
0.26	0.795857967148623	0.796049923999295

Continued

0.3	0.796933279135795	0.797120811860067
0.34	0.797662000839724	0.797849395515656
0.38	0.798120020873900	0.798305617639304
0.42	0.798408228187905	0.798592713185162
0.46	0.798580214276765	0.798763769532281
0.5	0.798673261747029	0.798855812667180

Table A4. Change of V_p and k^2 caused by change of PIB film thickness

附表 4. 声速与机电耦合系数随 PIB 薄膜厚度变化趋势

PIB 薄膜厚度 (λ 倍数)	声速 V_p (m/s)	机电耦合系数 k^2 (%)
0.1	3147.21	0.07952
0.14	3157.98	0.07037
0.18	3168.90	0.06480
0.22	3177.56	0.06148
0.26	3183.82	0.05948
0.3	3188.11	0.05804
0.34	3191.02	0.05794
0.38	3192.85	0.05735
0.42	3194.00	0.05699
0.46	3194.69	0.05669
0.5	3195.06	0.05637

Table A5. Sensor sensitivity varying with PIB film thickness-Dichloromethane

附表 5. 传感器对二氯甲烷灵敏度随 PIB 薄膜厚度变化趋势

气体浓度	PIB 薄膜厚度 (λ 倍数)	谐振频率 f_s (GHz)	吸收气体后谐振频率 f_s' (GHz)	谐振频率偏移	灵敏度 S (Hz/ppm)
100	0.1	0.786676150998304	0.786929856996458	295.934016	2.9593
100	0.14	0.789383128299327	0.789608391274881	384.315244	3.8432
100	0.18	0.792119819306519	0.792327946614633	425.934479	4.2593
100	0.22	0.794292144691835	0.794490141573113	439.456505	4.3946
100	0.26	0.795857967148623	0.796049923999295	439.136773	4.3914
100	0.3	0.796933279135795	0.797120811860067	430.071352	4.3007
100	0.34	0.797662000839724	0.797849395515656	436.268815	4.3627
100	0.38	0.798120020873900	0.798305617639304	428.648398	4.2865
100	0.42	0.798408228187905	0.798592713185162	425.157239	4.2516
100	0.46	0.798580214276765	0.798763769532281	424.168699	4.2417
100	0.5	0.798673261747029	0.798855812667180	426.128516	4.2613

Table A6. Sensor sensitivity varying with gas concentration-Dichloromethane
附表 6. 传感器对二氯甲烷灵敏度随气体浓度变化趋势

气体浓度	谐振频率 f_s (GHz)	吸收气体后谐振频率 f'_s (GHz)	谐振频率偏移	灵敏度 S (Hz/ppm)
400	0.792119819306519	0.792118115553654	1703.752865	4.259382163
800	0.792119819306519	0.792116411760950	3407.545569	4.259431961
1200	0.792119819306519	0.792114707928395	5111.378124	4.25948177
1600	0.792119819306519	0.792113004055990	6815.250529	4.259531581
2000	0.792119819306519	0.792111300143741	8519.162778	4.259581389
2400	0.792119819306519	0.792109596191641	10223.11488	4.259631199
2800	0.792119819306519	0.792107892199685	11927.10683	4.259681012
3200	0.792119819306519	0.792106188167864	13631.13865	4.25973083
3600	0.792119819306519	0.792104484096190	15335.21033	4.259780647
4000	0.792119819306519	0.792102779984669	17039.32185	4.259830462
4400	0.792119819306519	0.792101075833272	18743.47325	4.259880283
4800	0.792119819306519	0.792099371642027	20447.66449	4.259930103
5200	0.792119819306519	0.792097667410907	22151.89561	4.259979925
5600	0.792119819306519	0.792095963139931	23856.16659	4.260029748
6000	0.792119819306519	0.792094258829083	25560.47744	4.260079573

Table A7. Sensor sensitivity varying with PIB film thickness-Chloroform
附表 7. 传感器对三氯甲烷灵敏度随 PIB 薄膜厚度变化趋势

气体浓度	PIB 薄膜厚度 (λ 倍数)	谐振频率 f_s (GHz)	吸收气体后谐振频率 f'_s (GHz)	谐振频率偏移	灵敏度 S (Hz/ppm)
100	0.1	0.786676150998304	0.786674990343706	1160.654598	11.60654598
100	0.14	0.789383128299327	0.789381621008889	1507.290438	15.07290438
100	0.18	0.792119819306519	0.792118148780321	1670.526198	16.70526198
100	0.22	0.794292144691835	0.794290421128076	1723.563759	17.23563759
100	0.26	0.795857967148623	0.795856244835136	1722.313487	17.22313487
100	0.3	0.796933279135795	0.796931592370662	1686.765133	16.86765133
100	0.34	0.797662000839724	0.797660289794328	1711.045396	17.11045396
100	0.38	0.798120020873900	0.798118339704028	1681.169872	16.81169872
100	0.42	0.798408228187905	0.798406560707637	1667.480268	16.67480268
100	0.46	0.798580214276765	0.798578550671302	1663.605463	16.63605463
100	0.5	0.798673261747029	0.798671590451758	1671.295271	16.71295271

Table A8. Sensor sensitivity varying with gas concentration-Chloroform
附表 8. 传感器对三氯甲烷灵敏度随气体浓度变化趋势

气体浓度	谐振频率 f_s (GHz)	吸收气体后谐振频率 f'_s (GHz)	谐振频率偏移	灵敏度 S (Hz/ppm)
5	0.792119819306519	0.792119735781119	83.52539992	16.705079985
15	0.792119819306519	0.792119568730025	250.5764941	16.705099607
25	0.792119819306519	0.792119401678560	417.627959	16.705118361
35	0.792119819306519	0.792119234626709	584.67981	16.705137430
45	0.792119819306519	0.792119067574475	751.732044	16.705156533
55	0.792119819306519	0.792118900521853	918.7846661	16.705175747
65	0.792119819306519	0.792118733468854	1085.837665	16.705194847
75	0.792119819306519	0.792118566415465	1252.891054	16.705214054
85	0.792119819306519	0.792118399361694	1419.944825	16.705233236
95	0.792119819306519	0.792118232307543	1586.998976	16.705252380

Table A9. Sensor sensitivity varying with PIB film thickness-Chloromethane
附表 9. 传感器对氯甲烷灵敏度随 PIB 薄膜厚度变化趋势

气体浓度	PIB 薄膜厚度 (λ 倍数)	谐振频率 f_s (GHz)	吸收气体后谐振频率 f'_s (GHz)	谐振频率偏移	灵敏度 S (Hz/ppm)
100	0.1	0.786676150998304	0.786676130284313	20.71399093	0.207139909
100	0.14	0.789383128299327	0.789383101399081	26.90024602	0.26900246
100	0.18	0.792119819306519	0.792119789493152	29.81336701	0.29813367
100	0.22	0.794292144691835	0.794292113932009	30.75982583	0.307598258
100	0.26	0.795857967148623	0.795857936411215	30.73740792	0.307374079
100	0.3	0.796933279135795	0.796933249032943	30.10285199	0.30102852
100	0.34	0.797662000839724	0.797661970302933	30.53679109	0.305367911
100	0.38	0.798120020873900	0.798119990870570	30.00332999	0.3000333
100	0.42	0.798408228187905	0.798408198428954	29.75895107	0.297589511
100	0.46	0.798580214276765	0.798580184587039	29.68972588	0.296897259
100	0.5	0.798673261747029	0.798673231920126	29.8269031	0.298269031

Table A10. Sensor sensitivity varying with PIB film thickness-Trichloroethylene
附表 10. 传感器对三氯乙烯灵敏度随 PIB 薄膜厚度变化趋势

气体浓度	PIB 薄膜厚度 (λ 倍数)	谐振频率 f_s (GHz)	吸收气体后谐振频率 f'_s (GHz)	谐振频率偏移	灵敏度 S (Hz/ppm)
100	0.1	0.786676150998304	0.786672366271751	3784.726553	37.84726553
100	0.14	0.789383128299327	0.789378213201514	4915.097813	49.15097813
100	0.18	0.792119819306519	0.792114371872145	5447.434374	54.47434374
100	0.22	0.794292144691835	0.794286524268783	5620.423052	56.20423052

Continued

100	0.26	0.795857967148623	0.795852350765583	5616.38304	56.1638304
100	0.3	0.796933279135795	0.796927778608683	5500.527112	55.00527112
100	0.34	0.797662000839724	0.797656421397606	5579.442118	55.79442118
100	0.38	0.798120020873900	0.798114538735221	5482.138679	54.82138679
100	0.42	0.798408228187905	0.798402790661661	5437.526244	54.37526244
100	0.46	0.798580214276765	0.798574789363538	5424.913227	54.24913227
100	0.5	0.798673261747029	0.798667811724891	5450.022138	54.50022138
