

03;08;12

Термокондуктометрическое детектирование газов и газовых потоков с помощью линий задержки на поверхностных акустических волнах

© В.И. Анисимкин¹, С.А. Максимов², М. Пенза³, Л. Васанелли⁴

¹ Институт радиотехники и электроники РАН, 103907 Москва, Россия

² Московский физико-технический институт, 141700 г. Долгопрудный, Московская область, Россия

³ Исследовательский центр электронных материалов, Бриндизи, Италия

⁴ Институт электронных материалов, СНИ и университет Лече, Италия

(Поступило в Редакцию 21 сентября 1995 г.)

Линии задержки на поверхностных акустических волнах (ПАВ), не содержащие газочувствительных покрытий, применены в качестве термодатчиков для термокондуктометрической регистрации газов и газовых потоков. В линейном приближении проанализирована вынужденная конвекция 13 газов в пренебрежении их взаимодействием с окружающей средой. Детектирование H_2 , He, Ar, CH_4 , NH_3 , N_2 , O_2 проведено с использованием линий задержки на кварце, $LiNbO_3$, $Bi_{12}GeO_{20}$, $Bi_{12}SiO_{20}$ на частотах $f = 21-263$ МГц, при температурах $T = 25-165^\circ C$. Измерены зависимости ПАВ "отклика" от концентрации газов n , скорости потока U , температурного коэффициента скорости ПАВ (ТКС) и рабочей температуры T_p . Продемонстрирована возможность управления величиной газового "отклика" и обеспечения селективности выбором ТКС и T_p . Пороговые концентрации газов составили 0.35% для CH_4 и 0.1% для H_2 и NH_3 в азоте. Получена линейность "отклика" в диапазоне $U = 20-200$ мл/мин.

Введение

Благодаря своей высокой температурной чувствительности ПАВ устройства пригодны для температурных измерений других физических параметров, таких как скорость газовых и жидкостных потоков, точка росы и т.д. [1,2].

В настоящей работе линии задержки на ПАВ, не содержащие газочувствительных покрытий, применены для измерения концентрации газов и скорости газовых потоков. Проанализированы характеристики такого способа детектирования и испытаны лабораторные макеты датчиков на инертные (He, Ar, N_2) и другие (H_2 , CH_4 , NH_3) газы.

Теоретический анализ

ПАВ устройство, помещенное в ламинарный газовый поток и нагретое выше окружающей среды, может рассматриваться как плоская пластина, подключенная к постоянному тепловому источнику. Изменение температуры пластины ΔT вследствие изменения теплопроводности окружающей среды $\Delta\lambda$ и/или скорости газового потока ΔU регистрируется на выходе линии задержки как изменение фазы $\Delta\Phi$ ПАВ сигнала.

Анализ источников тепловых потерь [2-5] показывает, что величина ΔT пропорциональна относительно изменению коэффициента вынужденной конвекции $-\Delta h_f/h_f$, который определяется выражением [4]

$$h_f = 0.6795\lambda(\mu C_p/\lambda)^{1/3}(\rho U/I\mu)^{1/2}. \quad (1)$$

Здесь L — длина пластины; λ , μ , C_p и ρ — соответственно теплопроводность, динамическая вязкость, удельная теплоемкость и плотность газа. Поскольку число Прандтля, стоящее в 1-й круглой скобке выражения (1), примерно одинаково для разных газов [5], то зависимость величины $-\Delta h_f/h_f$ от газовых постоянных может быть представлена в линейном приближении в виде

$$-\Delta h_f/h_f = -\Delta\lambda/\lambda - 0.5(\Delta U/U) - 0.5(\Delta\rho/\rho - \Delta\mu/\mu). \quad (2)$$

Из (2) видно, что изменения плотности и вязкости окружающей среды при инжекции газа приводят к противоположным эффектам. Кроме того, величины $-\Delta h_f/h_f$ и, следовательно, ΔT являются положительными (нагревание подложки) для отрицательных $\Delta\lambda$ и ΔU (например, при инжекции Ar в воздух и при уменьшении скорости потока), тогда как обе эти величины становятся отрицательными (охлаждение подложки) для положительных $\Delta\lambda$ и ΔU (например, при инжекции He в воздух и при увеличении скорости потока).

Анализ выражения (2) для газов из таблицы по отношению к воздуху показывает, что их можно разбить на 3 группы: 1) H_2 , He, Ar, CH_4 , для которых модуль $|\Delta h_f/h_f|$ велик, член $0.5(\Delta\rho/\rho - \Delta\mu/\mu)$ мал и вклад величины $\Delta\lambda/\lambda$ в величину $|\Delta h_f/h_f|$ доминирующий; такие газы могут быть проидентифицированы только за счет эффекта теплопроводности при условии, что тестируемый и калибровочный газ (воздух) обладает одинаковой скоростью распространения ($\Delta U = 0$), с другой стороны, конвективное действие газов 1-й группы отличается как друг от друга, так и от воздуха; 2) N_2 , NH_3 , N_2O , NO, CO, CO_2 , H_2O , O_2 , для которых вклады всех составляющих в $|\Delta h_f/h_f|$, кроме

Физические параметры газов (при 20°C)

Газ	ρ , кг/м ³	C_p , 10 ³ Дж/кг К	λ , 10 ⁻² Вт/м К	μ , 10 ⁻⁷ кг/м с
Сухой воздух	1.2928	0.992	2.41	181
N ₂	1.2505	1.038	2.43	174
NH ₃	0.7714	2.244	2.18	97
Ar	1.7839	0.523	1.62	222
H ₂	0.08988	14.273	16.84	88
He	0.1785	5.238	14.15	194
N ₂ O	1.9775	0.946	1.51	146
O ₂	1.42896	0.909	2.44	200
CH ₄	0.7168	2.483	3.02	109
NO	1.3402	0.967	2.38	188
CO	1.25	1.038	2.32	177
CO ₂	1.9768	0.846	1.45	144.8
Cl ₂	3.22	0.519	0.72	132

$\Delta U/U$, малы; эти газы нельзя проидентифицировать за счет $\Delta\lambda$ -эффекта, но их "отклик" на движение газового потока (конвекцию) примерно таков, как для воздуха; 3) Cl₂, для которого все члены в (2) сравнимы между собой, и величина $|\Delta h_f/h_f|$ велика; этот газ не может быть проидентифицирован за счет $\Delta\lambda$ -эффекта и, кроме того, его конвективный "отклик" отличен от такового для воздуха.

Проведенные выше оценки выполнены для 20°C (см. таблицу) и, разумеется, будут иметь иной характер для других температур.

При анализе пренебрегалось каким-либо химическим взаимодействием тестируемого газа с окружающей средой, которое может привести к образованию новых газообразных веществ. В этом случае выражение (2) должно быть применено к каждому из этих веществ в отдельности, а тестируемый газ может быть продетектирован через их термокондукционное действие. Так, в наших экспериментах (см. ниже) при детектировании 0.1%-ного NH₃ в азоте ПАВ "отклик" достигал заметной величины, тогда как, согласно (2), это невозможно даже для 100%-ного NH₃. Объяснение результата может быть связано со взаимодействием аммиака с водяными парами окружающей среды и образованием газов, дающий термокондукционный эффект заметной величины.

Экспериментальная методика

Измерения проводились при температурах 20–165°C, атмосферном давлении и частотах $f = 21–263$ МГц. Использовались обычные линии задержки на ПАВ с подложками из AT, X-SiO₂, YZ- и 128°Y, X-LiNbO₃. (001), <110>-Bi₁₂GeO₂₀Bi₁₂SiO₂₀ и пленочными нагревателями (рис. 1). Типичные размеры устройств 0.5 × 8 × 10 мм, тестируемые газы — H₂, He, Ar, CH₄, NH₃, N₂, O₂, N₂, сухой воздух, концентрации газов 0.1–100%, скорости потоков 20–200 мл/мин.

Тестируемое устройство помещалось в термоизолированную камеру, обеспечивающую температурную стабильность $\pm 0.5^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Прямой контакт между подложкой и камерой исключался. Между источником газа и камерой размещался измеритель скорости газовых потоков (Lab-Vox 1 Dimin 1204, Omicron Technologies), позволяющий вырывать скорости потоков с точностью 5 мл/мин. Подложка в камере располагалась перпендикулярно газовому потоку и подогревалась пленочным нагревателем (100Ω/□) от стабилизированного источника (10 В, 0.1 А). Изменением электрического сопротивления нагревателя под действием газов и температурных колебаний можно было пренебречь ввиду их малости.

При измерении скорости газовых потоков тестируемый газ со скоростью $U_{\text{тг}} \neq 0$ подавался в камеру с покоящимся воздухом ($U_{\text{в}} = 0$).

При измерении концентраций газов их подача в камеру производилась после предварительной подачи калибровочного газа (N₂) и с той же скоростью ($U_{\text{тг}} = U_{\text{к.г}}$). До начала измерений подложка разогревалась до рабочей температуры и размещалась в потоке N₂ в ожидании полной стабилизации фазы выходного сигнала ПАВ.

Фаза ПАВ ϕ измерялась прибором НР 8753 С с точностью $\pm 10\%$. Уровень шума составлял порядка $\Delta\phi = 2^\circ$ ($\Delta\phi/\phi = 2$ ppm). Рабочая температура T_p контролировалась на поверхности подложки термопарой.

Измерения скорости газовых потоков

Результаты измерений, представленные на рис. 2 и 3, демонстрируют зависимость "отклика" ПАВ от скорости потока U и теплопроводности тестируемого газа λ . Для газов со значениями λ , близкими воздуху (N₂, O₂, сухой воздух), калибровочные кривые на рис. 2 близки друг другу. Для Ar, чья теплопроводность меньше, "отклик"

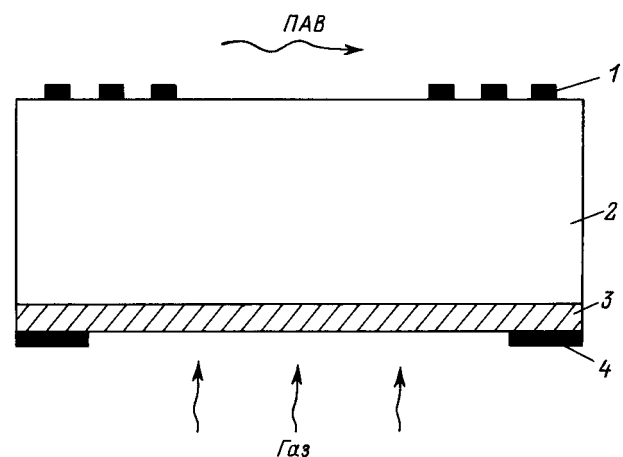


Рис. 1. Термокондуктометрический газочувствительный элемент на ПАВ. 1 — встречно-штыревые преобразователи, 2 — пьезоэлектрическая подложка, 3 — пленочный нагреватель, 4 — алюминиевые электроды.

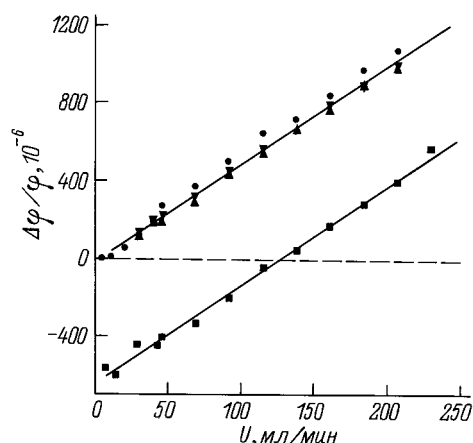


Рис. 2. Зависимость ПАВ "отклика" $\Delta\phi/\phi$ от скорости газового потока U . Подложка — $128^\circ \text{YX-LiNbO}_3$, $T_p = 120^\circ\text{C}$; ● — N_2 , ▼ — сухой воздух, ▲ — O_2 , ■ — Ar .

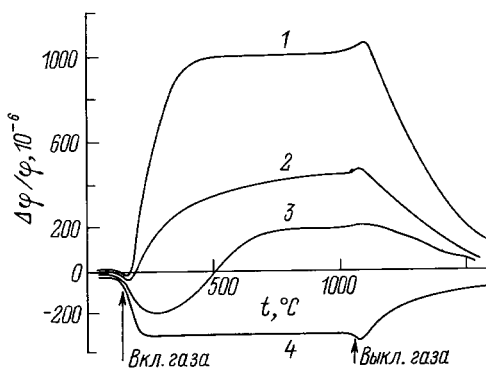


Рис. 3. Временные характеристики "отклика" ПАВ на действие потоков различных газов. Подложка — $128^\circ \text{YX-LiNbO}_3$, $T_p = 120^\circ\text{C}$; 1 — N_2 , 2 — N_2 , 3 — Ar , 4 — Ar ; U , мл/мин: 1 — 210, 2 — 115, 3 — 160, 4 — 70.

ПАВ существенно отличается: он отрицателен для малых и положителен для больших U . Различие между величиной "отклика" для Ar и других газов не зависит от скорости их подачи U , что видно из параллельности всех кривых на рис. 2.

С другой стороны, форма ПАВ "отклика" для Ar от U зависит (рис. 3). Для $U < 100$ мл/мин конвекционное охлаждение подложки (2-й член в выражении (2)) меньше ее нагрева за счет уменьшения теплопроводности окружающего воздуха при введении Ar (1-й член в (2)). Поэтому при малых скоростях U температура подложки увеличивается, "отклик" имеет отрицательный знак (рис. 3). При $U > 150$ мл/мин конвекционная составляющая становится доминирующей, подложка охлаждается и ПАВ "отклик" меняет знак на положительный.

"Отклик" ПАВ для всех рассмотренных газов линеен в диапазоне скоростей $U = 20\text{--}200$ мл/мин. Его величина растет с ростом рабочей температуры T_p (рис. 4) и величины ТКС (рис. 5).

Измерения концентрации газов

Эксперименты показали, что чувствительность термокондуктометрических детекторов газов на ПАВ зависит от различия в теплопроводности калибровочного $\lambda_{\text{кг}}$ и тестируемого $\lambda_{\text{тг}}$ газов ($\Delta\lambda$) (рис. 6), материала и/или кристаллографического среза подложки (через ТКС) (рис. 7), рабочей температуры T_p и концентрации газа n (рис. 8). Для всех рассмотренных нами случаев она не зависит от скорости подачи газов при условии, что тестируемый и калибровочный газы подаются в камеру с одинаковой скоростью.

В отличие от термокондуктометрических датчиков обычного типа [6,7] устройства на ПАВ позволяют увеличивать, уменьшать, занулять или менять знак "отклика", т.е. управлять его величиной и знаком за счет дополнительного параметра ТКС. Это же свойство дает возможность чисто акустическим путем обеспечить для некоторых газов селективность одного из них по отно-

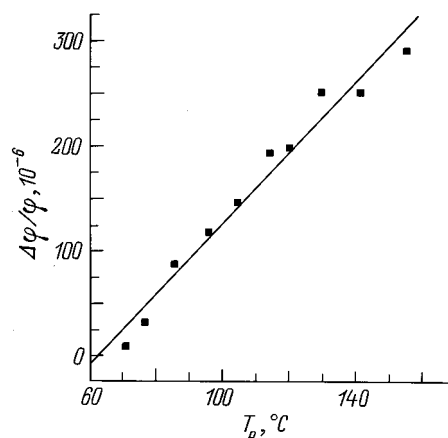


Рис. 4. Температурная зависимость "отклика" ПАВ на действие потока сухого воздуха. Подложка — $128^\circ \text{YX-LiNbO}_3$, $U = 50$ мл/мин.

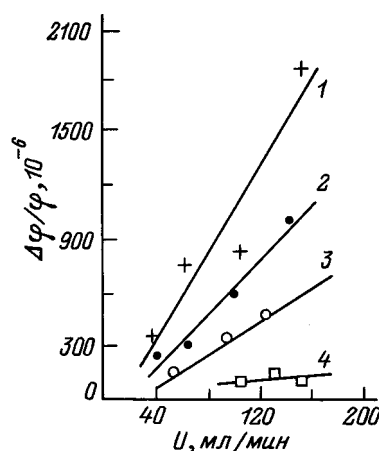


Рис. 5. Зависимость "отклика" ПАВ от скорости потока кислорода для различных материалов подложек ($T_p = 120^\circ\text{C}$). 1 — (001), $\langle 110 \rangle$ - $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, 2 — YZ-LiNbO_3 , 3 — $128^\circ \text{YX-LiNbO}_3$, 4 — ST-SiO_2 .

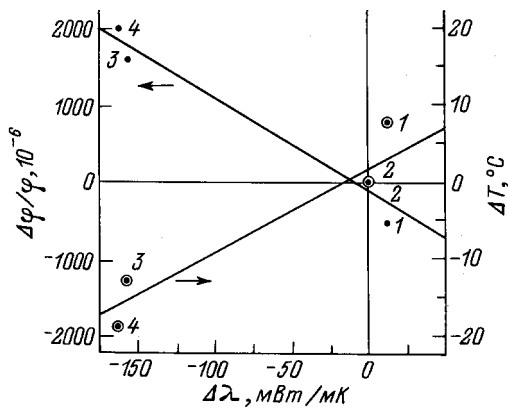


Рис. 6. Зависимость "отклика" ПАВ $\Delta\phi/\phi$ и изменения температуры подложки ΔT от различия $\Delta\lambda$ между теплопроводностью калибровочного ($\lambda_{к.г.}$) и тестируемого ($\lambda_{т.г.}$) газов. Подложка — $128^\circ YX-LiNbO_3$, $T_p = 120^\circ C$; калибровочный газ — 100%-ный N_2 , тестируемые газы: 1 — 100%-ный Ar , 2 — 100%-ный O_2 , 3 — 100%-ный He . Калибровочный газ — 100%-ный Ar , тестируемый газ: 4 — 100%-ный He . Сплошные линии — обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов.

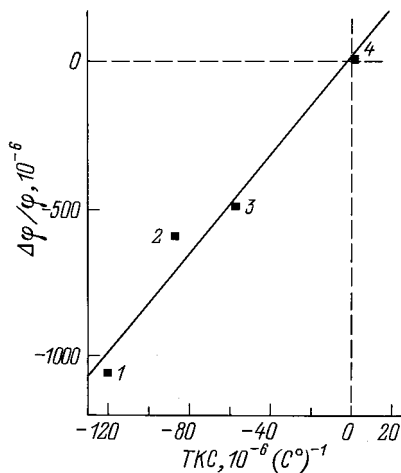


Рис. 7. Чувствительность calorиметрического датчика на ПАВ в зависимости от температурного коэффициента скорости. Калибровочный газ — N_2 , $U = 50$ мл/мин, $T_p = 120^\circ C$. 1 — (001) , $\langle 110 \rangle - Bi_{12}GeO_{20}$, 2 — $YZ-LiNbO_3$, 3 — $128^\circ YX-LiNbO_3$, 4 — AT , $X-SiO_2$.

шению к другому. Сказанное демонстрируется рис. 9, на котором селективность He ($\Delta\lambda_{He} > 0$, $\Delta T_{He} < 0$) по отношению к Ar ($\Delta\lambda_{Ar} < 0$, $\Delta T_{Ar} > 0$) превышает 55 раз. Для используемой здесь подложки ТКС является линейной функцией температуры с нулевым значением ТКС при $T = 174.1^\circ C$. Поэтому появление Ar в воздухе при температуре $T_p = 174.1^\circ C - \Delta T_{Ar}$ приведет к нагреву подложки на величину ΔT_{Ar} , т.е. сделает рабочую температуру равной $174.1^\circ C$ и, следовательно, занулит ТКС и "отклик" ПАВ. С другой стороны, введение в камеру He при той же T_p приведет к охлаждению подложки,

обеспечивая ненулевые значения ТКС и ПАВ "отклика". Температурная зависимость селективности для данного примера представлена на рис. 10.

Выводы

Экспериментальные результаты настоящей работы демонстрируют возможность регистрации газов за счет их теплопроводности с помощью линий задержки на ПАВ, не содержащих газочувствительных покрытий. Как и для обычных термокондуктометрических датчиков, сигнал акустического элемента определяется изменением теплопроводности газовой смеси, поэтому применение датчика ограничено только анализом бинарных смесей заранее известных газов. Однако "отклик" ПАВ элемента может дополнительно управляться величиной и знаком ТКС, обеспечивая большую гибкость при формировании выходного сигнала. В отличие от датчиков газов на ПАВ с газочувствительными покрытиями термокондуктометрические элементы такого покрытия не содержат, что

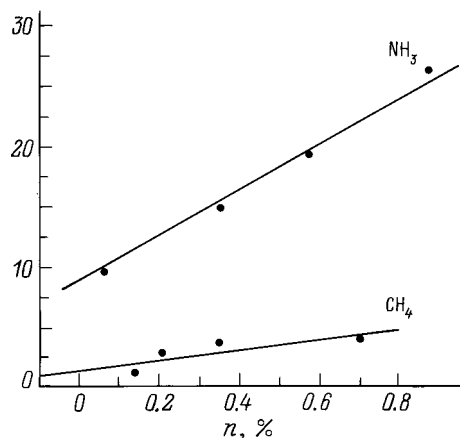
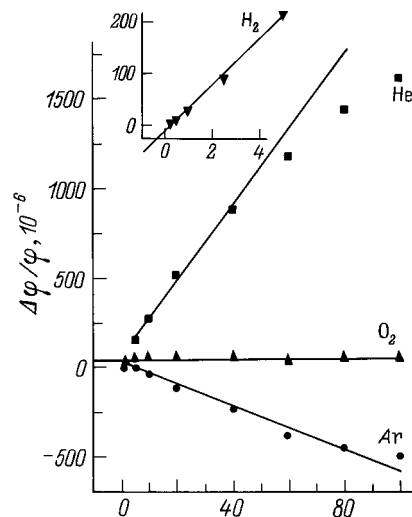


Рис. 8. Концентрационные зависимости "отклика" термокондуктометрического датчика на ПАВ. Подложка — $128^\circ XY-LiNbO_3$, $T_p = 120^\circ C$, калибровочный газ — N_2 , $U_{т.г.} = U_{к.г.} = 50$ мл/мин.

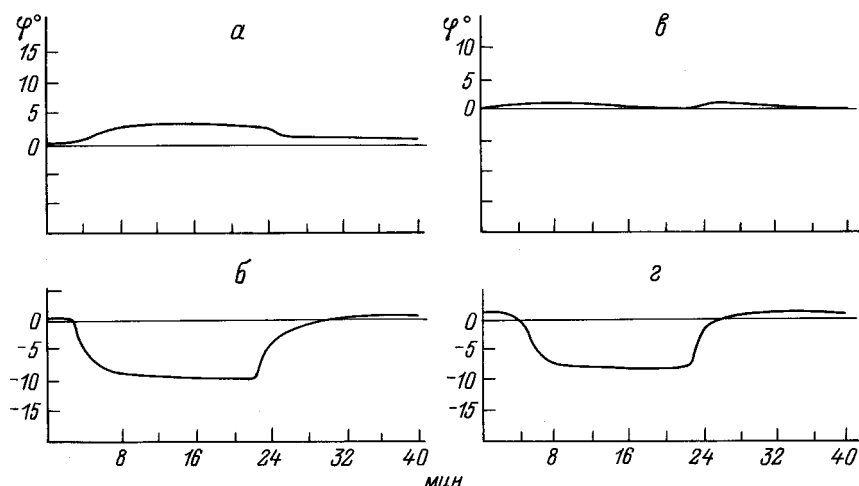


Рис. 9. Изменение ПАВ "откликов" в зависимости от рабочей температуры T_p (подложка — АТ, X-SiO₂). а — Ar, $T_p = 102.9^\circ\text{C}$; б — He, $T_p = 102.9^\circ\text{C}$; в — Ar, $T_p = 163.4^\circ\text{C}$; г — He, $T_p = 163.4^\circ\text{C}$.

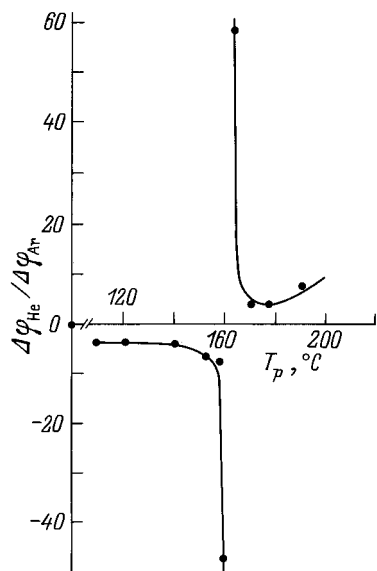


Рис. 10. Температурная зависимость отношения "откликов" ПАВ на He и Ar для примера, приведенного на рис. 9.

упрощает проблему их воспроизводимости и старения. Кроме того, в термокондуктометрическом ПАВ элементе исключается прямой контакт тестируемого газа с электромеханическими преобразователями (что важно при детектировании газов с высокой химической активностью) и обеспечивается регистрация многообразного спектра газов (включая инертные) в широком диапазоне концентраций (0.1–100%). Недостатками калориметрических элементов на ПАВ на современном этапе являются их сравнительно высокий порог чувствительности (0.1%), большие времена срабатывания (порядка нескольких минут) и низкая селективность. Перспективными путями преодоления указанных недостатков в будущем могут явиться использование пластинчатых мод [4]

и высокочувствительных температурных микродатчиков на ПАВ [1]. К недостаткам ПАВ элементов можно отнести также необходимость обеспечения одинаковой скорости введения газовых потоков для калибровочного и тестируемого газов, однако этот недостаток для обычных термокондуктометрических датчиков уже преодолен [6].

Список литературы

- [1] Hoummady M., Hauden D. // Sensors and Actuators. 1994. Vol. A44. P. 177-182.
- [2] Joshi S.G. // Sensors and Actuators. 1994. Vol. A44. P. 191-197.
- [3] Rebiere D., Dejous C., Pistre J. et al. // Sensors and Actuators. 1994. Vol. A41-42. P. 384-388.
- [4] Joshi S.G. // IEEE Trans. on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control. 1991. Vol. 38. P. 148-154.
- [5] Основы теплопередачи в авиационной и ракетной космической технике / Под ред. В.К. Кошкина. М.: Машиностроение, 1975. 623 с.
- [6] Walsh P.T., Jones T.A. // Sensors / Ed. by W. Gopel, H. Hesse, J.N. Zemel. New York; Basel; Cambridge, 1991. Vol. 2. Chemical and Biochemical Sensors. Pt 1. P. 529-570.
- [7] Symons E.A. // Gas Sensors / Ed. by G. Sberveglieri. Dorrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publishers, 1992. P. 169-185.