

纪念应崇福院士诞辰 95 周年

声表面波气体传感器研究进展*

何世堂[†] 王 文 刘久玲 刘明华 李顺洲

(中国科学院声学研究所 北京 100190)

摘要 基于声表面波技术的气体传感器包括采用敏感膜和结合气相色谱两种方式。比较而言,采用敏感膜的声表面波气体传感器体积小、功耗低,适应小型化毒气报警器的发展要求,但可检测的气体种类少、灵敏度低、存在交叉干扰问题;声表面波与气相色谱联用的气体分析仪灵敏度高、可检测气体种类多、很好地解决交叉干扰问题,特别适合于复杂大气背景条件下的气体成分分析。本文从传感器响应机理分析与物理功能结构两方面出发介绍了两类声表面波气体传感器的研究进展情况。

关键词 声表面波, 气体传感器, 敏感膜, 气相色谱, 灵敏度

中图分类号: O429

文献标识码: A

文章编号: 1000-310X(2013)04-0252-11

Research progress of surface acoustic wave based gas sensors

HE Shitang WANG Wen LIU Jiuling LIU Minghua LI Shunzhou

(Institute of Acoustics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract Two approaches are used for gas sensing of the surface acoustic wave (SAW) based gas sensor, one is using the sensitive film coated onto the SAW device directly, interacting with the target specifics by absorbing; the other way is joint detection using the naked SAW sensor and gas chromatography (GC). The first one is characterized by small size, low power in the practical application, and it adapts to the development of miniaturization poison gas sensor requirements. However, it still suffers from some problems as low sensitivity, few detectable gas types and crossed-interference. It is fortunate that these problems can be solved just right by the joint detection using the naked SAW sensor and GC, the method is especially suitable for the gas composition analysis in the complicated atmosphere background. This paper reviews the development of the SAW gas sensor using the two detection methods.

Key words Surface acoustic wave, Gas sensor, Sensitive film, Gas chromatography, Sensitivity

2013-05-07 收稿; 2013-05-20 定稿

*国家自然科学基金重点项目(10834010)、面上项目(11074268)和 863 课题(2006AA06Z413)

作者简介: 何世堂 (1958-), 男, 湖南平江人, 研究员, 博士生导师, 研究方向: 声表面波传感器、声表面波滤波器组、声表面波低插损滤波器及其在移动通信中的应用。

王文 (1976-), 男, 研究员。

刘久玲 (1976-), 女, 副研究员。

刘明华 (1978-), 男, 副研究员。李顺洲(1953-), 男, 副研究员。

[†]通讯作者: 何世堂, E-mail: heshitang@mail.ioa.ac.cn

1 引言

声表面波（Surface acoustic wave, SAW）是在压电材料上淀积叉指电极通过压电效应所激发的沿基片表面传播的一种表面声波，对表面扰动的物理、化学或者其他机械参量相当敏感，由此可实现各种具有高灵敏度的传感器。经过数十年的发展，这些传感器形成了 SAW 技术的一个新兴市场，开始广泛应用于自动化控制（力矩与轮胎压力控制系统等）、医疗应用（生物传感器），工业商业以及军事应用（气体、湿度、温度检测等）^[1]。其中，SAW 气体传感器是其中的一个极具应用潜力的研究方向，其基本原理是通过 SAW 器件表面对待测气体的吸附，引起 SAW 传播速度发生变化，从而改变 SAW 振荡器的振荡频率，以此来实现对于气体的测量^[2-3]。与其他类型的气体传感器相比，声表面波气体传感器具有以下一些独特的优点：精度高、分辨率高，抗干扰能力强，适合于远距离传输；输出信号为振荡器频率的变化，易于与计算机接口组成自适用适时处理系统；灵敏度高；采用集成电路中的平面工艺制作，体积小，易于集成化、智能化、低成本和大批量生产。

因为 SAW 器件只能测量量的大小，不能决定被测量的物质是什么，需要与化学的手段相结合。典型的 SAW 气体传感器采用在 SAW 器件表面涂选择性吸附膜的方案，通过敏感膜对待测气体进行物理或者化学吸附引起 SAW 传播特性的扰动，通过采集振荡器频率信号输出来表征待测气体浓度。该方案的优点是体积小、功耗低，适应小型化毒气报警器的发展需求，如美国海军实验室等单位联合研制的化学战剂检测器即采用了该方案，做成掌上型、电池工作、可无线遥控。但该方案的缺点是可检测的气体种类少、存在交叉干扰问题。

为了解决这些问题，上世纪 90 年代研究人员提出了将 SAW 与传统的气相色谱技术联用的方案^[4]，借助气相色谱方法对气体进行分离，利用声表面波传感器进行定量测量，这样就解决了敏感膜方案存在的可检测气体种类少和交叉干扰问题，可检测的气体种类达到数百种。由于声表面波检测器体积小，与色谱柱毛细管尺寸相当，由色谱柱毛细管聚集喷出的气体全部收集在检测器上，不像采用

敏感膜的传感器，气体被分配在多个传感器上，可以最大化低浓度瞬时气体的响应。对挥发性有机物，灵敏度可以达到 ppb 量级，对半挥发性化合物灵敏度可以达到 ppt 量级，比采用敏感膜的声表面波传感器高 1000 倍。

本文从上述两种方式的声表面波气体传感器的响应机理及功能结构，对其研究进展进行回顾。

2 采用敏感膜的声表面波气体传感器

采用敏感膜的声表面波气体传感器基本原理是以声表面波振荡器为传感元，利用覆盖于声表面波器件表面的敏感膜对待测气体的物理或者化学吸附，基于各种传感机理引起声波传播特性发生改变，从而导致振荡器振荡频率发生变化，完成对待测气体量的测量^[3]。声表面波气体传感器的基本性能即灵敏度以及检测下限等指标取决于其物理结构以及化学传感界面，即作为传感元的振荡器结构和作为传感器检测界面的敏感膜材料及相应传感机理的分析。目前，国内外对于这种模式的气体传感器的研究主要着重于对振荡器结构与敏感膜合成及镀膜方法的优化，通过提高振荡器频率稳定性来改善传感器的检测下限指标；通过敏感膜合成与镀膜方法的研究来改善膜材料的吸附效率，从而改善传感器的检测灵敏度。

2.1 传感器功能结构

从物理结构上来说，SAW 气体传感器的传感元主要采用振荡器结构，如图 1 所示，以振荡器频率信号来评价待测气体。常用的振荡器结构有两种，一种是延迟线为反馈元的振荡器结构，另外一种则是以两端谐振器作为振荡器反馈元。Mauder^[5]与 Rapp^[6]等分别对应用于传感器的这两种结构的振荡器进行了对比：SAW 谐振器具有高品质因子和低损耗的特点，由它作为频控元件组成的振荡器容易起振且能获得良好的频率稳定度。但是谐振器利用了声波的多次反射，膜材料对声波吸收的影响比仅利用直达声波的延迟线要大得多，导致声波有较大的衰减从而增加了传感器检测的不稳定性。同时这种结构容易受到振荡环路相位变化的影响，这就需要对电子线路进行严格设计，使电路复杂化。另外谐振器很难提供单独的敏感膜成膜区域，限制了需要活性金膜的自组装敏感膜成膜方式的应用。对于延

迟线而言，来自振荡环路相位影响很小，覆盖膜材料所引起声波衰减也相对较小，另外延迟线更容易提供单独的成膜区域。声表面波延迟线的缺点是插入损耗相对较大。基于上述对比结果，早期的声表面波气体传感器主要采用延迟线型振荡器结构，其基本结构也从早期的单延迟线振荡器结构发展到双延迟线型振荡器结构，用以降低输出频率，改善检测精度，并有效抵消外围环境变化（温度、振动、

电极老化以及湿度等干扰因素印象）。典型采用延迟线结构的声表面波气体传感器结构如图 1 所示：一路延迟线作为传感界面，覆盖具有对待测气体具有选择性吸收特性的敏感膜材料，另外一路延迟线则作为参考，通过两路振荡器频率输出混频来抵消由于外围检测环境变化（温度、湿度以及振动等）所引起的干扰，通过振荡器频率输出以获得对待测气体的精确检测。

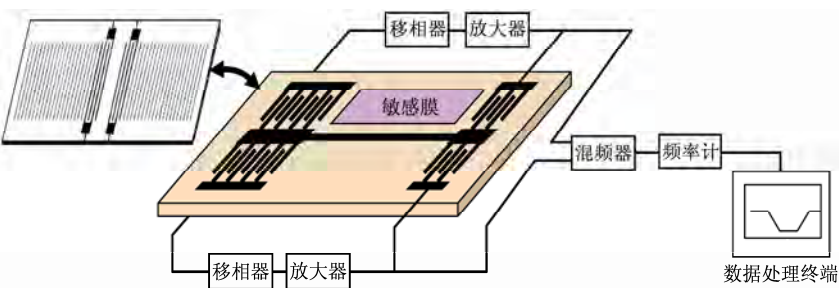


图 1 典型的声表面波气体传感器的结构图

然而，在声表面波传感器研制过程中，这种延迟线型振荡器的物理结构仍然存在以下几个方面的问题，从而影响其频率稳定性。其一，目前所研究的 SAW 气体传感器中采用的延迟线器件损耗较大。在早期的 SAW 气体传感器研究中，SAW 器件采用了一些具有较高机电耦合系数的基片材料，如不同切向的铌酸锂等，以降低器件的插入损耗（15 dB 左右）。这种基片材料虽然具有较高的机电耦合系数，但是它们的温度稳定性很差，一阶温度系数为 75 ppm~90 ppm/℃，从而振荡器的频率稳定度也很差。为了克服这一问题，后来逐步采用不同切割方向的石英作为基片。石英材料具有良好的温度稳定性，一阶温度系数趋于 0。但是它的机电耦合系数小，而且通常采用双向换能器结构，因此器件插入损耗很大（通常大于 20 dB，有的甚至达到 40 dB），只有通过振荡电路中高增益的放大器来补偿器件损耗（通常采用多个放大器），这样器件数量的增加不但增加了功耗，而且增加了引起频率变化的因素，直接影响到振荡器的频率稳定度，进而影响到传感器的检测下限。

其二，由 SAW 延迟线型振荡器的基本原理可知，SAW 振荡器可以在一系列梳状分布的频率上起振，因此，要获得单一频率的振荡，必须采取一定的选频措施。现有技术中一般采用附加电路系统来实现振荡器的选频功能，如采用自动增益控制

（AGC）等。尽管这种方法能较好的实现选频，但是同样由于系统元件数量的增加不但增加了功耗，而且增加了引起频率变化的因素，直接影响到振荡器的频率稳定度。

其三，目前应用于气体传感器的延迟线器件通常采用铝电极，在实际应用中易受到待测气体环境的腐蚀，从而降低了传感器的稳定性^[7]。

针对上述传感器物理结构中存在器件高损耗，且无模式控制功能的不足，我们将一种单相单向梳状换能器（SPUDT）应用到基于 ST-X 石英基片的延迟线的设计研制中^[8-11]，大大降低了器件损耗，将目前应用于气体传感器的 300MHz 频率的延迟线损耗从大于 20 dB 降低到了 10 dB 左右，其中 158 MHz 延迟线其损耗降低到了 7 dB 以内。此外，为减小气体环境的腐蚀效应，同时为自组装以及分子印迹敏感膜镀膜需要，所研制的延迟线采用金电极，为改善金在压电基片表面的附着性，在镀金之前先镀上一层较薄的铬层。另外通过器件本身实现了振荡器的单一模式选频功能。结合稳定的振荡器电路结构，所研制的 300 MHz 振荡器中期（以小时为单位）频率稳定度达到了 0.07 ppm^[9]。在上述结构中采用铬/金电极，考虑到金材料的重金属特性电极膜厚对器件性能的影响过于敏感，特别是较厚的金膜将直接影响到传感器检测性能且增加了工艺制作难度。为此，我们提出了一种铝/金的双层电

极模式^[12]，用于改善声表面波延迟线器件的损耗及稳定性。利用层状介质中声传播理论及变分方法，分析了在铝/金电极中的声表面波传播特性，从而获得优化的设计结构参数，所研制的基于 300 MHz 的声表面波延迟线的损耗约为 9.6 dB，比铬/金电极的相同频率与结构的声表面波器件

损耗低近 4 个 dB，如图 2 所示；我们还提出了最低损耗对应频率点起振方法来改善振荡器的频率稳定度^[13]。目前基于这种起振方法，采用铝/金电极的声表面波延迟线的振荡器的稳定 30 分钟后中期（小时为单位）频率漂移小于 50 Hz，如图 3 所示。

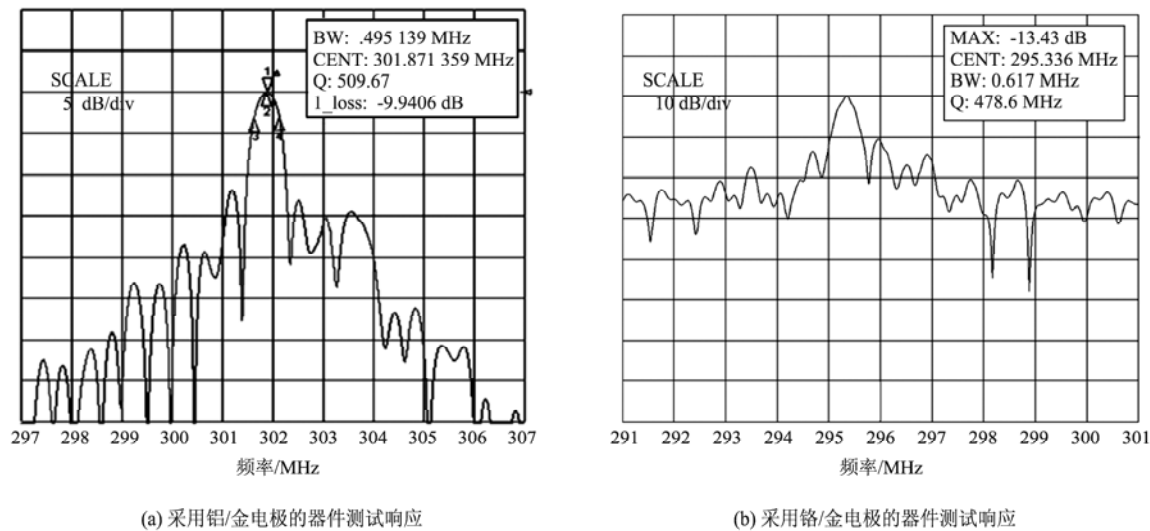


图 2 具有铝/金与铬/金电极的 300 MHz 延迟线器件的测试结果对比

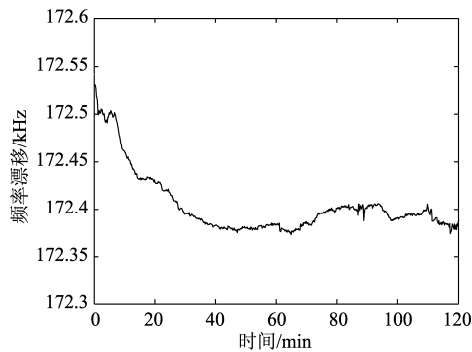


图 3 采用铝/金电极的 300 MHz 延迟线型振荡器短期频率稳定性测试结果（最低损耗对应频率点起振方法）

近年来，因小型化传感器的应用需求，我们对应用于气体传感器的两端对 SAW 谐振器进行了优化设计^[14-15]，即通过调整谐振器结构来实现在较大谐振器条件下的低损耗、高 Q 值与单模式的特点，同时通过实验对敏感膜厚度对声表面波传播特性的影响进行了分析，实验结果显示，较薄聚合物敏感膜的镀膜条件下，聚合物的粘弹效应引起的声波衰减比延迟线结构并没有明显提高。实验研制的采用铝/金电极的基于 300 MHz 的声表面波两端对谐振器具有低损耗（低于 5 dB）、高 Q 值（>2000）、

单一谐振模式以及提供敏感膜镀膜的足够面积的谐振腔（ $\sim 3\text{mm}^2$ ）等特点，测试频响如图 4 所示，测试结果与耦合模（COM）仿真结果吻合，该器件大小仅为 $5.0\text{ mm}\times 1.2\text{ mm}$ 。以该谐振器为频率控制元结合恒流源的运算放大器电路构成的 300 MHz 频率的谐振器型振荡器的中期频率漂移约 60 Hz/h，如图 5 所示，与延迟线型振荡器的典型频率漂移相当（图 3 所示）。而传感器芯片面积较采用延迟线结构减小了%，对传感器的小型化具有重要意义。

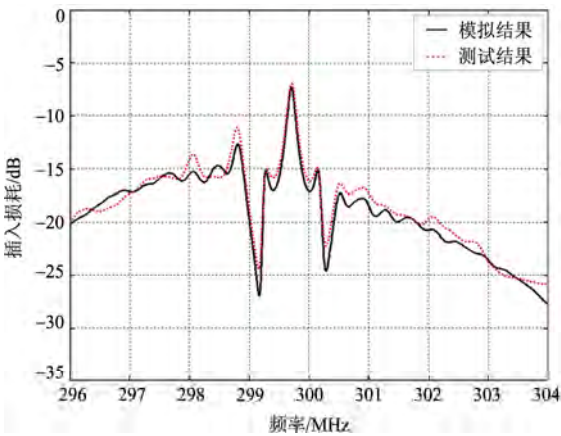


图 4 新型铝/金电极的两端对 SAW 谐振器的测试频响

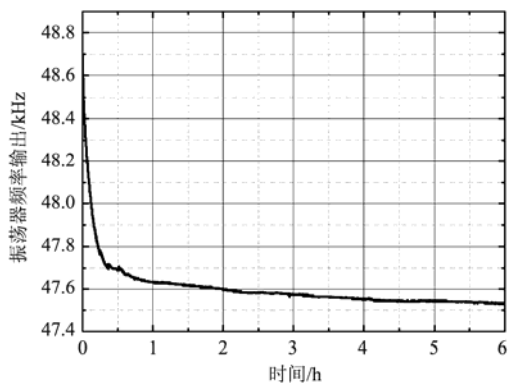


图 5 谐振器型振荡器的频率漂移测试结果

2.2 敏感膜和敏感机理分析

SAW 气体传感器的基本原理是敏感膜材料对待测气体的吸附引起 SAW 传播速度的扰动，从而导致振荡频率的变化，完成对待测气体的检测。因此，对于 SAW 气体传感器而言另外一个关键技术就是敏感膜材料的选取以及相应传感器响应机理的研究，从而提取出优化的传感器设计参数，这也是目前 SAW 气体传感器研究的一个热点。

在传感器领域对于 SAW 技术的应用主要感兴趣的是测试对象与声波之间相互作用的不同机理，包括与质量密度、弹性常数以及电场和介电特性有关的传播介质的许多线性和非线性特性，如式(1)所示

$$\frac{\Delta v}{v_R} = \frac{1}{v_R} \left(\frac{\partial v}{\partial m} \Delta m + \frac{\partial v}{\partial c} \Delta c + \frac{\partial v}{\partial \sigma} \Delta \sigma + \frac{\partial v}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial v}{\partial p} \Delta p + \frac{\partial v}{\partial \epsilon} \Delta \epsilon \dots \right), \tag{1}$$

其中 v_R 为未扰动瑞利型 SAW 速度， m ， c ， σ ， ϵ 分别为敏感膜的质量、弹性常数、电导率和介电常数。 T 和 p 分别为环境温度和压力。

不同的敏感膜材料对应于传感器的不同响应机理。从气体传感器的发展历史来看其敏感膜材料大致有两类，一类是早期所采用的半导体材料或者金属氧化物敏感膜材料^[16-17]，这种膜材料通常具有良好的灵敏度，但是其制备通常需要高温条件，难度大；其二传感器的灵敏度与基片材料的机电耦合系数有关，耦合系数越高越容易获得高灵敏度，然而伴随而来的则是难以克服的温度补偿问题，因为一般高压电系数的基片材料具有较高的温度系数。另外一类膜材料即是有机薄膜或者聚合物膜材

料，这种膜材料镀膜简单，选择性好，可常温工作。Wohltjen^[18]从 Auld 的微扰理论^[19]出发，对覆盖这种敏感膜材料的传感器响应机理予以分析，推导了对于声表面波传播的扰动公式以及气体吸附浓度与振荡器频率之间的近似线性关系。这种理论模型忽略了膜材料对声波衰减的扰动效应，且假设传感器的气体吸附特性的线性效应；在随后的传感器研究中发现这种响应机理有着较大的缺陷，特别是针对于大多数聚合物膜材料并不适用。因此 Martin 等^[20-21]首先对这种覆盖聚合物膜的声表面波传感器响应机理和动力学特征进行了详细分析，提出了考虑聚合物黏弹特性的传感器响应机理分析的 Martin 理论。其基本思想是覆盖聚合物膜的传感器的非线性效应主要来自于聚合物的黏弹性效应（与温度以及工作频率有关），由于聚合物膜的粘弹性效应，在声表面波传播过程中，膜的上表面部分相对与膜/基片驱动界面出现了一个相对滞后，这样就导致了在薄膜内的纵向（厚度方向）应变，这种纵向应变即是引起声波衰减的根源。这种模式为聚合物敏感膜材料的选取、制备以及膜厚度优化提供较为准确的理论指导。

影响传感器的性能的另外一个方面是聚合物敏感膜的制备方法。聚合物敏感膜的制备最初多采用旋涂、空气刷、溶剂挥发法、Langmuir-Blodgett (LB)等制备法，这些膜制备方式比较简单，但是有些均匀性不好且膜厚难以准确控制如旋涂、空气刷、溶剂挥发法等，有些则是受限于温湿度等条件，目前气体传感器的研究多采用自组装、分子印迹以及辅助脉冲激光基质挥发等新型成膜方法，大大提高了敏感膜的均匀性与膜厚控制精度，改善了传感器的使用寿命。然而新型成膜技术的采用对于传感器响应机理分析而言提出了新的挑战，因为如自组装以及分子印迹等技术，在敏感膜与压电基片之间有一层表面活性金膜，这样 Martin 等提出的针对传统镀膜方式的覆盖聚合物膜材料的响应机理模型就不能完全实用。王文^[22]将 Martin 理论拓展到新型聚合物成膜方式下的气体传感器响应机理分析，特别是分析在新型成膜方式下敏感膜膜厚及传感器工作频率对传感器气体吸附的影响，从而提取出优化的传感器设计参数。以覆盖 Poly-epichlorohydrin 并具有活性表面金膜的 SAW 气体传感器为例，利用该理论对该敏感膜镀膜对 SAW 的扰动特性进行了

分析，如图 6 所示，从图中可以看出，由于敏感膜的粘弹特性，敏感膜镀膜对不仅仅引起了声波速度变化的非线性现象，而且也导致了较大的声波衰减；相对于 Martin 理论，王文等所提出的新型成膜条件下的传感器响应机理更为准确的分析了敏感膜镀膜及气体吸附对声波的扰动效应。

此外，王文等根据所推导的新型成膜条件下的气体传感器响应机理模型，分析了传感器工作频率

对传感器性能的影响特性^[22]，图 7 显示出覆盖不同模态的聚合物材料的传感器响应与其工作频率的关系曲线，从图中可以看出，聚合物的模态特征也直接影响到其响应机理。对玻璃态（即聚合物膜材料的剪切模量参数虚部远小于实部）的聚合物而言，在较宽的工作频率范围内，传感器响应与其工作频率有着较好的线性关系，而且，所导致的声波衰减也较小，如图 7(a)所示；但是对于橡胶态（即

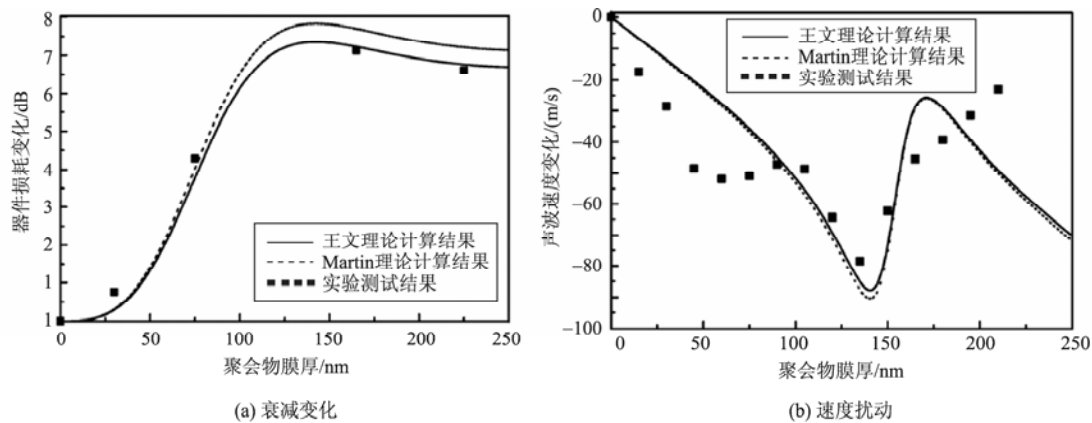


图 6 新型聚合物成膜方式下的敏感膜镀膜对 SAW 的扰动效应的理论分析与实验验证

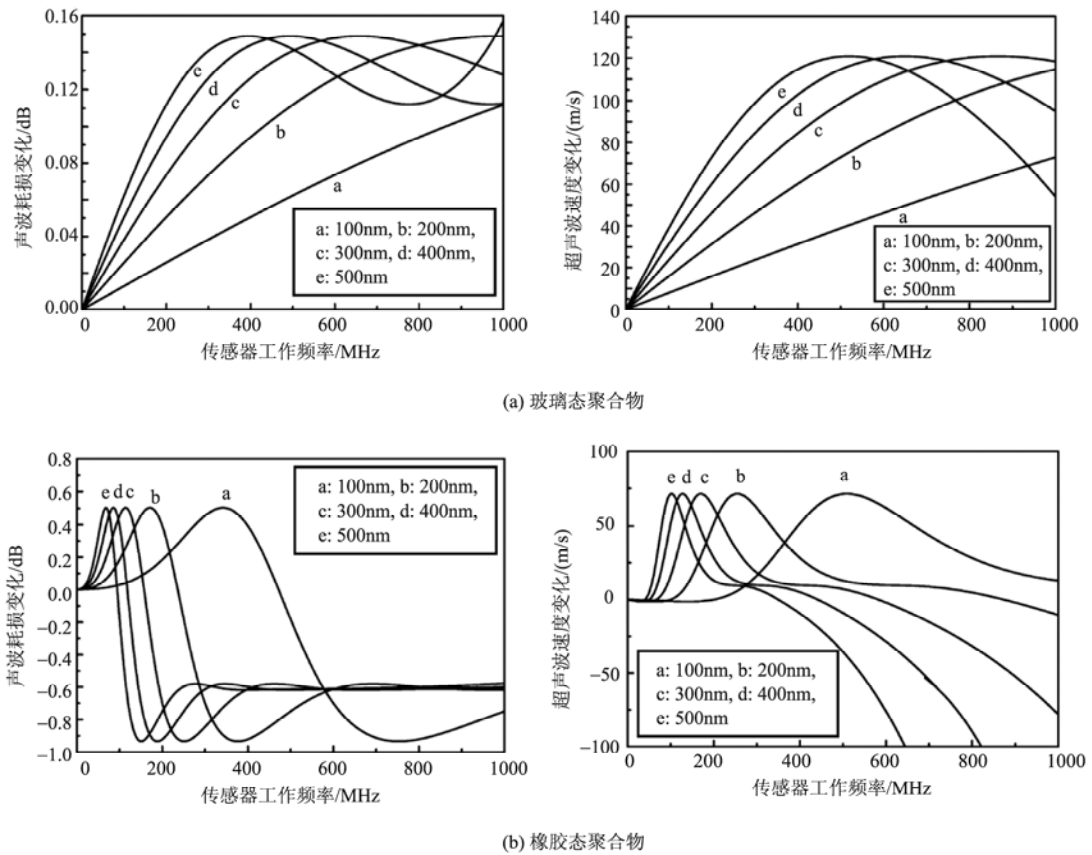


图 7 声波传播特性与传感器工作频率的计算关系曲线，a, b, c, d, e：敏感膜膜厚

聚合物膜材料的剪切模量参数虚部与实部相当)的聚合物膜材料,由于其强烈的粘弹特性,随着工作频率的增加,敏感膜气体吸附对声波的扰动呈现出明显的非线性特点(图 7(b)),也就是说,增加传感器的工作频率并不一定能获得更高的传感器响应,而且最大传感器响应所对应工作频率与敏感膜的膜厚有关,这就需要根据所选取的聚合物敏感膜的特性进行具体分析,以获得优化的传感器工作频率与敏感膜膜厚。在文献[23]中,王文等基于上述理论模型提取出了覆盖针对有机磷气体具有良好选择性的聚合物材料 Fluoroalcoholpolysiloxane (SXFA)和 Polyepichlorohydrin (PECH)的 SAW 气体传感器的优化设计参数,实验验证了相关理论模型。

2.3 传感器实验验证

为验证上述针对采用聚合物敏感膜的 SAW 气体传感器响应机理的理论模型,王文等开展了以 SXFA 为敏感膜,基于 300 MHz 的延迟线型振荡器的针对 Dimethylmethylphosphonate (DMMP)的 SAW 气体传感器检测实验^[23]。首先,利用上述理

论模型以及优化设计后的延迟线型振荡器的频率漂移评价结果,对覆盖 40 nm 的 SXFA 敏感膜的 300 MHz 气体传感器的检测下限进行了理论计算,如图 8(a)所示,从图中可以看出,针对 0.1 mg/m³ 的 DMMP,覆盖 40 nmSXFA 的传感器的相对理论频率响应为 1.65 ppm,即传感器的频响可达 500 Hz。考虑到延迟线型的典型中期频率漂移小于 50 Hz/h,这就意味着传感器的检测下限可达 0.1 mg/m³ 以下,理论计算值约为 0.03 mg/m³。图 8(b)为上述检测下限理论计算的实验验证,采用 40 nm 的 SXFA 敏感膜,DMMP 浓度为 0.4~1.0 mg/m³。从图中可以看出,在 DMMP 浓度为 0.4 mg/m³ 之时,传感器仍然有超过 1200 Hz 的响应,同样,根据 IUPAC 规则与振荡器的中期频率漂移的评价结果,即最大频飘小于 50 Hz/h,传感器的检测下限可以达到 0.05 mg/m³,较好的验证了理论模型。另外,在实验测试曲线在 DMMP 浓度为 0.6 mg/m³ 处出现一个峰值,这主要是因为 SXFA 针对 DMMP 检测的液相吸附法则^[23]。

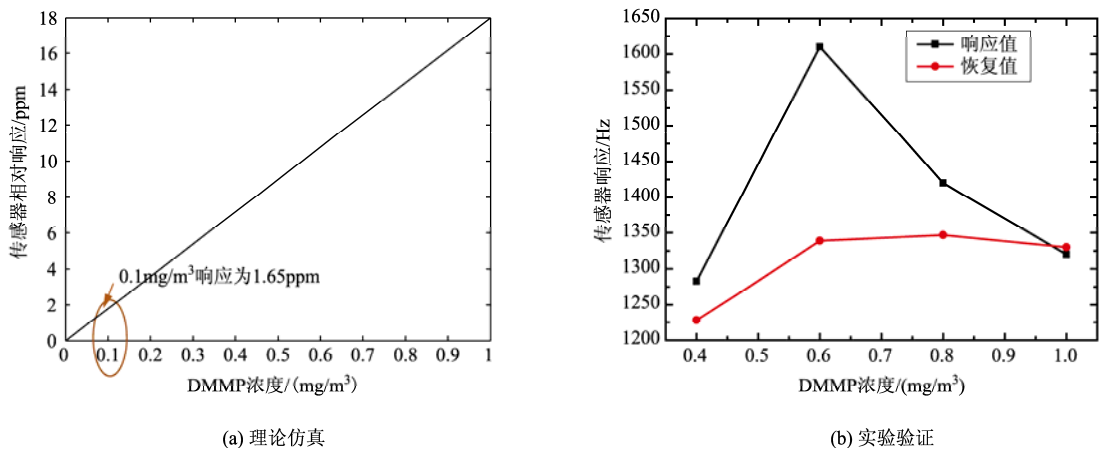


图 8 覆盖 SXFA 敏感膜的 SAW 气体传感器针对 DMMP 的检测下限的理论计算与实验验证

3 声表面波与气相色谱联用

与气相色谱联用的声表面波气体检测仪由 SAW 检测器和气相色谱系统两部分组成,其结构简图如图 9。检测过程分两步完成:在采样阶段(图 9(a)),被测气体被富集在样品预浓缩管中;在分析阶段(图 9(b)),通过给预浓缩管瞬间加高温,使被富集的样品解吸附,然后由载气带入气相色谱柱中,经由色谱柱实现不同组分气体在时间上的分离,即不同组分气体将在不同的时间从色谱柱端分

别流出(定性),然后依次冷凝在 SAW 检测器表面,引起声表面波传播特性发生的改变,使振荡频率发生变化,通过对频率变化量的检测完成对被测气体量的测量(定量)。

SAW 检测器由声表面波谐振器和半导体制冷器组成.SAW 谐振器加上电路组成高频率稳定度振荡器,可以保证低浓度检测时有足够的信噪比。半导体制冷器保证检测时冷却检测器,便于气体吸附在检测器表面。检测完成后加热检测器将吸附在检测器表面的气体清除掉。

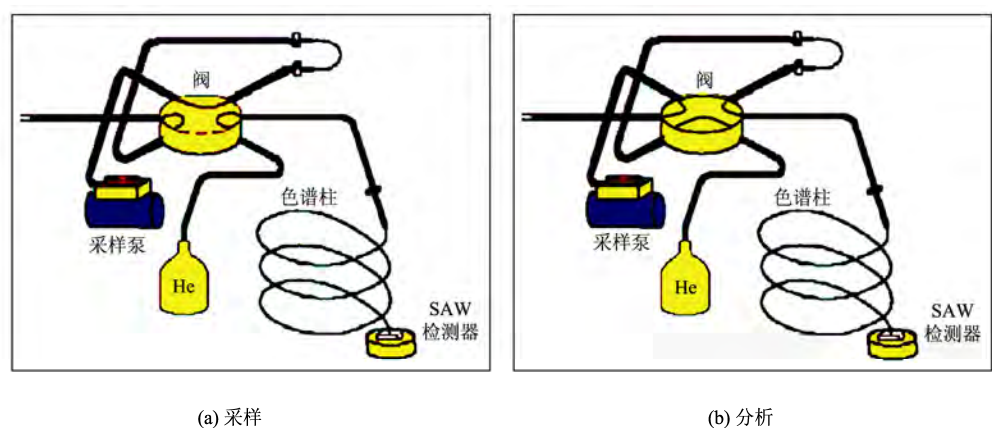


图 9 与气相色谱结合的声表面波气体传感器基本结构

由于 SAW 检测器体积小，与色谱柱毛细管尺寸相当，由色谱柱毛细管聚集喷出的气体全部收集在检测器上，不像采用敏感膜的传感器，气体被分配在多个传感器上，可以最大化低浓度瞬时气体的响应。对挥发性有机物，灵敏度可以达到 ppb (10⁻⁹) 量级，对半挥发性化合物灵敏度可以达到 ppt(10⁻¹²) 量级。

目前，在 SAW 与气相色谱联用的快速气体分析仪研究方面处于国际领先地位的是美国电子传感器技术公司（Electronic Sensor Technology）^[24]。该公司的产品 1998 年通过了美国环境保护署（EPA）的认证，被推荐为气体快速检测唯一的标准方法。从 2005 年开始有批量订货，销往北美、亚洲和欧洲，亚洲包括日本、韩国、新加坡和中国。用途以安全监测为主，如检查公共场所爆炸和有毒物品，兼顾违禁物品如大麻、海洛因等。该仪器在我国主要用于环境检测和土壤分析，特别是成功用于 2005 年底松花江水污染的监测。

国内浙江大学^[25]针对癌症的诊断开展了 SAW 与气相色谱联用技术的研究。我们与北京市劳动保护科学研究所合作针对环境监测、密闭舱室有毒有害气体充分分析应用目标开展了该项技术的研究，建立了该类传感器响应机理的理论模型，推导出其检测下限，并突破了声表面波检测器、振荡器高短期频率稳定度等关键技术^[26]。

3.1 响应机理分析

与气相色谱联用的声表面波气体检测仪的响

应机理主要包括两部分：首先是从色谱柱分离出来的气体直接冷凝吸附到 SAW 器件表面的这部分；然后就是冷凝吸附到 SAW 器件表面后冷凝吸附层对器件边界条件改变引起 SAW 相速度变化的部分。前一部分的吸附效率研究是关键，目前主要从物理化学角度初步分析了吸附过程中气体吸附量与固体表面温度的关系。对第二部分中冷凝吸附层引起 SAW 相速度变化的分析，主要采取分层介质理论，结合压电基片中的波动方程^[27]（x₃<0，半无限大压电基片）：

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} - c_{ijkl}^E \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_l \partial x_k} - e_{kij} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_k \partial x_j} &= 0, \\ e_{jkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_l \partial x_j} - \varepsilon_{jk} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_k \partial x_j} &= 0, \end{aligned}$$

(2)

式中 c_{ijkl}^E ， e_{jkl} ， ε_{jk} 分别为晶体的弹性、压电和介电常数。

以及液体中（0<x₃<h）的波动方程为^[28]

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} &= c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_l \partial x_k} - \frac{2}{3} \mu j \omega \frac{\partial}{\partial x_i} (\nabla \cdot \mathbf{u}) + \mu j \omega \nabla^2 u_i \\ &+ \mu j \omega \frac{\partial}{\partial x_i} (\nabla \cdot \mathbf{u}), i = 1, 2, 3 \end{aligned}$$

(3)

式中 $\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \right)$ 为拉普拉斯算子， $\nabla \cdot \mathbf{u}$ 为位移的散度， μ 为液体的粘滞系数。

再结合边界条件

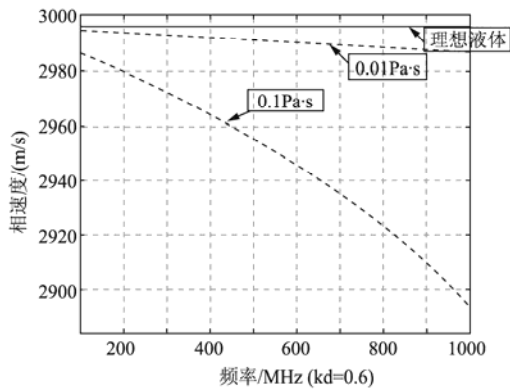
$$\left\{ \begin{array}{l} T_{3j} - T_{3j}^l = 0 \\ u_j - u_j^l = 0 \\ \varphi - \varphi^l = 0 \\ D_3 - D_3^l = \sigma(x_1) \end{array} \right\}, j=1,2,3, x_3 = 0 \text{ 液-固界面}$$
$$\left\{ \begin{array}{l} T_{3j}^l = 0 \\ \varphi^l - \varphi^g = 0, j=1,2,3 \\ D_3^l - D_3^g = 0 \end{array} \right\}, x_3 = h \text{ 气-液界面}$$

(4)

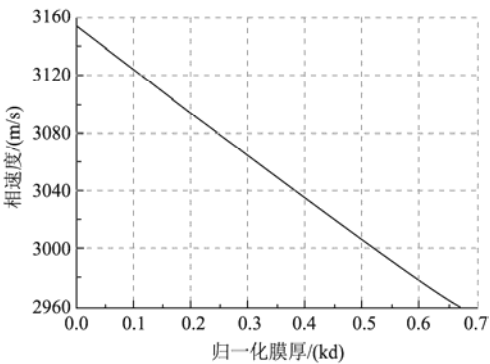
可求解相应参数。

图 10(a)为负载液膜粘滞系数变化时 SAW 的色散曲线（液膜归一化厚度确定，kd=0.6），纵坐标为 SAW 相速度，图中给出了负载液膜分别为理想液

体、轻度粘滞液体（ $\mu=0.01\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）和中度粘滞液体（ $\mu=0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）时 SAW 的色散曲线。从图中可以看出，对粘滞液体，随着频率增高，SAW 的相速度变化增大。图 10(b)为压电晶体表面冷凝液体密度变化引起的 SAW 相速度变化。液膜以水为例进行数值计算。图中给出了有负载后（负载层归一化厚度确定，kd=0.6，传感器频率 500 MHz）SAW 相速度与负载密度之间的关系。从数值计算结果可以看出，随着液膜负载归一化厚度的增加，SAW 相速度变化增大，在冷凝的液膜密度较低时二者之间为一种近似的线性关系。



(a) 冷凝液膜变化时SAW的色散曲线



(b) SAW相速度-液膜厚度曲线

图 10 气体冷凝时对 SAW 扰动的理论分析

在上述理论分析基础上，根据气相色谱的最小检出原理，响应信号峰高约为基线噪音的三倍作为检测限，结合研制的振荡器的结构及性能参数，推算了该传感器的质量检测下限：

$$m_{DL} = \frac{\Delta m}{K} = \frac{\rho s v_0^2 \times 3 N_b}{k_c \times 2\pi \times f_0^2 \times K}.$$

(5)

将响应机理的相关理论分析结果及 SAW 振荡器的实验结果代入式(5)，可推算出这类传感器的检测下限为 0.1 pg 量级^[28]。

3.2 SAW 谐振器设计

基于 GC/SAW 联用技术的传感器的检测原理是使分离出来的气体快速冷凝在 SAW 检测器表面，然后由 SAW 检测器进行检测，所以传感器探头上面需要足够的传感区域用于冷凝待测气体。在这里 SAW 器件选择三换能器结构的双端对谐振器。为了提高振荡器的频率稳定度，基片材料选择频率温度系数接近为 0 的 ST-X 石英(Euler 角为(0°,132.75°,0°))。

为了减小振荡器振荡时振荡频率在两个模式之间发生跳变的可能，需要使两模式之间的响应幅度差距变大，以及通带尽可能高的 Q 值和低的插入损耗，需要对其结构进行优化设计。因为要保证足够的传感区域，所以叉指换能器的孔径不能太小，在优化设计时，主要通过改变换能器间间距、换能器与反射器间间距、换能器谐振频率与反射器谐振频率之间的关系来实现，图 11 为 SAW 器件结构。

图 12(b)即为优化后 500 MHz 器件的实验结果，中心频率：501.8 MHz，损耗：7.6 dB，Q 值：2300。将优化后的结果和未优化时（图 12(a)所示）的进行对比，可以很明显的看出：未优化时，两模式的幅度响应相差不大，双模式十分明显；优化后，一个模式被弱化，使得两模式的幅度差距变大，实现了优化的目的。

以上述具有低损耗、高 Q 值、单模式突出的 SAW 谐振器为频控元件，结合相应的振荡电路，并

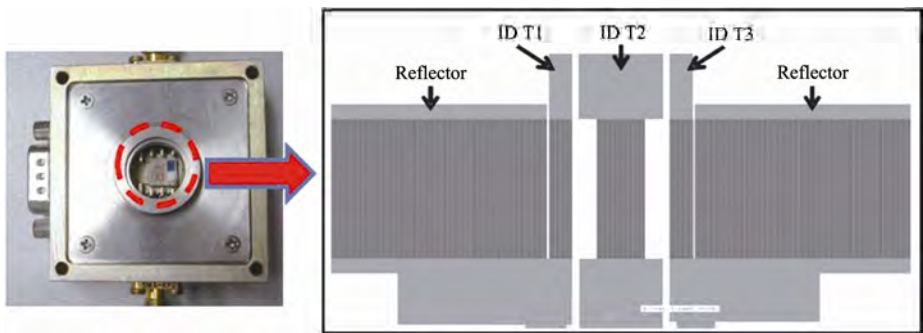


图 11 SAW 器件结构

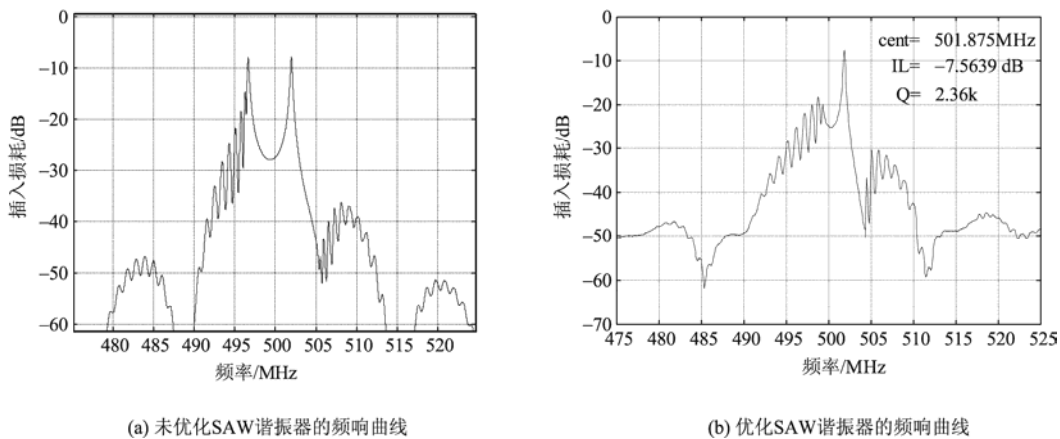


图 12 优化前后 SAW 谐振器的频响曲线

采用我们提出的在最低损耗频率点进行相位匹配的方法，获得的振荡器的短期频率稳定度如图 13 所示，短期频率稳定性达到 $\pm 2\text{Hz/s}$ 。

3.3 传感器实验验证

为验证上述针对采用 GC 与 SAW 联用技术的气体传感器响应机理的理论模型，基于搭建的原理样机，进行了相关的气体实验验证。实验时以氮气为载气，GC 柱温度 200°C ，SAW 器件表面 25°C ，

在每次实验前先用载气清洁 SAW 器件表面，每次试验结束后，将 SAW 器件温度升高到 150°C ，以便使冷凝其上的物质挥发，然后通载气清洁。在对实验数据进行处理时，为了锐化响应峰值，我们纵坐标采用输出频率对时间的微分 ($\text{d}f/\text{d}t$) 表示，横坐标为时间 (time)，这样待测物引起的实际频率相应 (Δf) 应为图中响应峰下的面积。响应值均标注在图中。以苯系物作为待测样品，实验结果如图 14 所示。

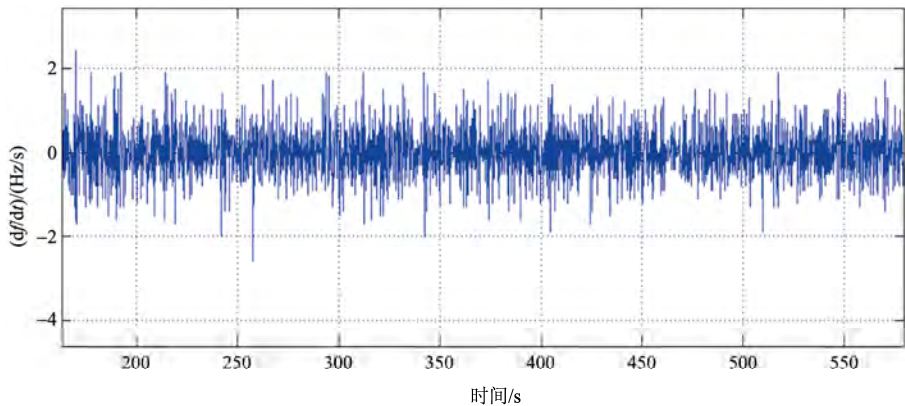


图 13 500 MHz SAW 振荡器的短期频率稳定性测试结果（最低损耗频率点进行相位匹配方法）

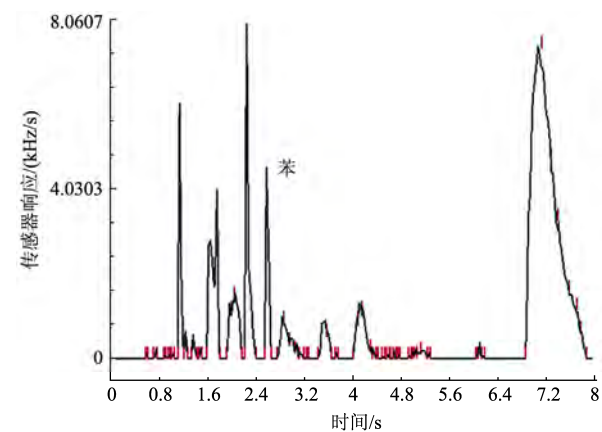


图 14 SAW 气相色谱仪 125 ppb 苯检测实验结果

图 14 为对 125 ppb 苯的检测响应结果，根据三倍噪声检出原理，可推算出检出限分别为 63 ppb，与国外同类仪器对苯系物的检测结果相当。

4 总结

本文介绍了 SAW 气体传感器的研究进展情况。对采用敏感膜的 SAW 气体传感器而言，它具有体积小、功耗低的特点，符合未来小型化有毒有害气体报警设备的发展趋势，但可检测的气体种类少、灵敏度低、存在交叉干扰问题。为应对这一难题，采用阵列结构并结合模式识别的方法是采用敏感膜式的 SAW 气体传感器的主要结构形式。SAW 与气相色谱联用的气体分析仪灵敏度高、可检测气体种类多、很好地解决交叉干扰问题，特别适合于复杂大气背景条件下的气体成分分析。

致谢 本文图 14 的试验结果由北京市劳动保护科学研究所朱佐刚副研究员提供，特此致谢。

参 考 文 献

[1] 程建春, 田静. 创新与和谐—中国声学进展[M]. 北京: 科技出版社, 2008. 282-309.

[2] BALLANTINE D S J, WHITE R M. Acoustic Wave Sensors: Theory, Design, & Physico-Chemical Applications [M]. San Diego: Academic Press, 1996.

[3] WOHLTIJON H, RESSY R. Surface Acoustic Wave Probe for Chemical Analysis: part I— Instruction and Instrument Description [J]. Anal. Chem. 1979, 51: 1458-1464.

[4] WATSON G. Gas chromatography utilizing SAW sensors [C]. Proc. IEEE Ultras. Sym., Orlando: IEEE, 1991. 305-309.

[5] MAUDER A. SAW Gas Sensors; Comparison Between Delayline and Two Port Resonator [J]. Sensor Actuat B-Chem. 1995, 26-27:

187-190.

[6] RAPP M, REIBD J. Influence of Phase Position on the Chemical Response of Oscillator Driven Polymer Coated SAW Resonators [J]. IEEE Trans. UFFC. 1998, 45: 621-627.

[7] TANSKU W J. Surface acoustic wave resonators on quartz [J]. IEEE Trans. Sonics Ultrason. 1979, SU-26(2): 93-104.

[8] WANG W, HE S T, PANG Y. High frequency stability oscillator for surface acoustic wave-based gas sensor [J]. Smart Mater. & Struct. 2006, 15: 1525-1530.

[9] WANG W, HE S T. Enhanced Sensitivity of SAW Gas Sensor Coated Molecularly Imprinted Polymer Incorporating High Frequency Stability Oscillator [J]. Sensor Actuat B-Chem. 2007, 125: 422-427.

[10] WANG W, HE S T, PANG Y. Enhanced sensitivity of SAW gas sensor based on high frequency stability oscillator [C]. Proc. IEEE Sensors Conf. Korea: IEEE, 2006. 675-678.

[11] 王文, 何世堂. 应用于 SAW 气体传感器的 SAW 振荡器的频率稳定性分析[J]. 传感技术学报, 2005, 18(2): 421-425.

[12] 刘建生. 声表面波 COM 模型参数的提取及滤波器组设计[D]. 中国: 中国科学院研究生院, 2007.

[13] 何世堂, 刘久玲, 李顺洲, 等. 一种提高声表面波振荡器频率稳定度的方法[P]. 中国: ZL201010211443.7, 2011.

[14] 谢晓, 王文, 刘明华, 等. 一种用于 SAW 气体传感器的两端对谐振器型振荡器[J]. 声学技术, 2010, 29(4): 457-459.

[15] 谢晓, 王文, 刘明华, 等. 一种覆盖聚合物敏感膜的声表面波两端对谐振器结构气体传感器仿真方法[J]. 声学技术, 2012, 31(4): 122-124.

[16] RICCO A J, MARTIN S J, ZIPPERIAN T E. Surface acoustic wave gas sensor based on film conductivity changes[J]. Sensor Actuat. 1985, 8: 319-333.

[17] KHEBAROV Z P, STOYANOVA A I, TOPALOVA D I. Surface Acoustic Wave Gas Sensor[J]. Sensor Actuat B-Chem. 1992, 8: 33-40.

[18] WOHLTIJEN H. Mechanism of Operation and Design Considerations for Surface Acoustic Wave Device Vapor Sensors[J]. Sensor Actuat. 1984, 5: 307-325.

[19] MARTIN S J, FRYE G C, SENTURLA S D. Dynamics and Response of Polymer-Coated Surface Acoustic Wave Driven: Effect of Viscoelastic Properties and Film Response[J]. Anal Chem. 1994, 66:2201-2219.

[20] AULD B A. Acoustic fields and waves in solids[M]. USA:John Wiley. 1973

[21] FRYE G C, MARTIN S J. Velocity and Attenuation Effects in Acoustic Wave Chemical Sensors [C]. IEEE Ultras. Symp. Proc. Baltimore, MD: IEEE, 1993. 379-383.

[22] WANG W, HE S T. Analysis of Viscoelastic Effects of Polymer Coatings On Surface Acoustic Wave Gas Sensor Based on Gold Film [J]. Chin. J. Chem. Phys. 2006, 19(1): 47-53.

[23] WANG W, HE S T, LI S Z. Advances in SXFA-Coated SAW chemical sensors for organophosphorous compound detection [J]. Sensors. 2011, 11: 1526-1541

[24] WATSON G. Performance evaluation of a surface acoustic wave analyzer to measure VOCs in air and water [J]. Envir. Prog. 2003, 22: 215-226.

[25] 陈星. 肺癌诊断电子鼻的设计和应用[C]. 第九届全国敏感元件与传感器学术会议论文集,西安: 全国敏感元件与传感器学术团体联合组织委员会, 2009: 417-420.

[26] 李顺洲, 朱佐刚, 刘久玲. 与气相色谱仪联用的声表面波气体传感器[J]. 仪表技术与传感器. 2009, B11:121-122

[27] 章梓雄, 董曾南. 粘性流体力学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1998: 36-43.

[28] LIU J L, WANG W, LI S Z, et al. Advances in SAW Gas Sensors Based on Condensate-Adsorption Effect [J]. Sensors, 2011, 11:11871-11884.