

# 酞菁钼-聚苯胺修饰声表面波传感器及含磷毒气的检测\*

施云芬<sup>1,†</sup> 施云波<sup>2</sup> 孙墨杰<sup>1</sup> 冯侨华<sup>2</sup>

(1 东北电力大学化学工程学院, 吉林 132012)

(2 哈尔滨理工大学测量技术与通信工程学院, 哈尔滨 150080)

**摘要:** 针对含磷毒气快速检测问题,以自制的杂化酞菁钼-聚苯胺为敏感膜材料,设计了一种双信道声表面波(SAW)传感器.阐述了传感器的基本原理,推导出以有机膜作为信道中介质时,差频输出  $\Delta f$  由物理化学吸附两种机制叠加的数学模型.依据声波振荡条件,设计了  $146 \pm 5\text{MHz}$  振荡频率的信号采集电路;以钽酸锂晶体为压电基片,通过 MEMS 微加工技术形成叉指电极对和加热膜;以真空镀膜工艺将敏感膜材料成膜,修饰在 SAW 信道中间区域构成 SAW 传感器.测试结果表明:最优气敏性时的材料配比为  $\text{PdPc}_{0.35}\text{PANI}_{0.65}$ ;芯片加热  $60\sim 80^\circ\text{C}$  可提高性能,响应时间  $\leq 30\text{s}$ ;输出与测试气体浓度与数学模型一致,为线性变化率  $-110\text{kHz}(\text{mg}/\text{m}^3)$  的 N 型线性关系;抗汽油、 $\text{CO}_2$  等气体干扰;80 天稳定性考核,  $\Delta f \leq \pm 0.1\text{kHz}$ ,满足实际使用要求.

**关键词:** 酞菁钼-聚苯胺杂化; SAW 传感器; 含磷毒气  
EEACC: 7230

中图分类号: TP212 文献标识码: A 文章编号: 0253-4177(2008)05-0998-05

## 1 引言

在现代石油、化工、农业及其他相关行业中,生产、储存、运输和使用等各个环节都存在着各种类型的有毒气体和液体,这些物质一旦由于人为因素、设备因素、生产管理和环境因素引起泄露、污染、燃烧、爆炸,必然造成重大的危害人员生命安全和健康及财产损失事故.因此,对存在于各种环境气氛中的有害气体的品种、浓度等信息进行检测、监测及控制,已是不容忽视的重要课题.

众多有毒气体和液体中,含磷毒气是含磷农药和神经毒剂的主要挥发气体,它比气态毒气的毒性更强,危害性更大.在施药及侦查现场中,需要快速检测<sup>[1]</sup>.目前,已有多种传感器问世<sup>[2,3]</sup>,其中,声表面波(surface acoustic wave, SAW)传感器检测法是发展方向之一,具有以下优点<sup>[4]</sup>:(1)频率信号输出,无需模数转换,直接与微处理器组装成检测系统;(2)灵敏度高,基频高,抗干扰能力强;(3)工艺性好,片式结构,与半导体工艺兼容,易于加工和设计.但工艺控制条件较高,获得高质量的敏感芯片还是较难的<sup>[5,6]</sup>,因此,实际应用的产品极少.比较成功的应用实例是美国 MST 公司研制的一种 SAW 毒剂报警器<sup>[7]</sup>,采用了几种敏感材料构成阵列,通过模糊识别判断毒气的种类和浓度.

SAW 传感器存在的主要问题是敏感膜绝大多数采用有机化合物,只能通过涂敷工艺成膜,膜厚都在几百微米,造成响应恢复慢,也易受到温度、湿度等外界因素影响<sup>[8~10]</sup>.本文通过蒸发工艺将自制的有机半导体材料

在 SAW 芯片上成膜,制成了 SAW 传感器并分析其对含磷毒气的气敏性.

## 2 基本原理

SAW 传感器对毒气的检测是靠涂敷在换能元件上的敏感涂层来实现的,本身对气体并不敏感,而是通过敏感涂层吸附气体后,产生物理或化学性质变化来调制声表面波的频率、相速度等参数,从而把 SAW 器件转换成对气体浓度敏感的器件.

图 1 为 SAW 传感器原理示意图,基本组成是压电基片和沉积在基片表面的一双金属叉指换能器,其中一个为 SAW 发射器( $\text{IDT}_1$ ),将施加在换能器上的电信号转换为相同频率的 SAW 信号;另一个为 SAW 接收器( $\text{IDT}_2$ ),接收由发射器产生的 SAW 经基片表面传递来的信号并转换成电信号.在两个换能器之间为气体吸附膜,气体吸附膜主要有 3 种,当敏感膜为绝缘材料时,吸附气体引起密度改变,进而引起 SAW 振荡器频率漂

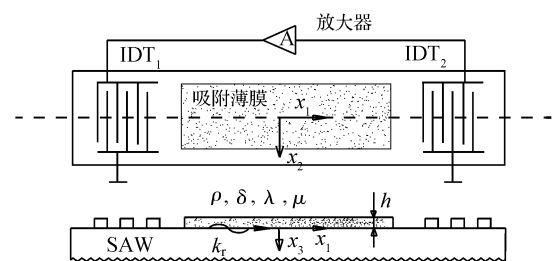


图 1 SAW 传感器原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of principle of the SAW sensor

\* 国家自然科学基金(批准号:60772019)和国家高技术研究发展计划(批准号:2006AA040101-05)资助项目

† 通信作者. Email: shiyunfen0220@163.com

2007-12-09 收到,2008-01-14 定稿

移;当敏感膜为导体或半导体膜时,主要由电导率的变化引起 SAW 振荡器频率漂移。

各种因素引起相速度  $v$  可用公式(1)表示<sup>[11]</sup>:

$$v = v(m, c, \delta, \epsilon, t, p) \quad (1)$$

式中  $v$  为相速度;  $m$  为膜质量;  $c$  为弹性参数;  $\delta$  为电导率;  $\epsilon$  为介电常数;  $t$  为环境温度,  $p$  为大气压强。则相速度相对变化量可表示为:

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial m} \Delta m + \frac{\partial v}{\partial c} \Delta c + \frac{\partial v}{\partial \delta} \Delta \delta + \frac{\partial v}{\partial \epsilon} \Delta \epsilon + \frac{\partial v}{\partial t} \Delta t + \frac{\partial v}{\partial p} \Delta p \right) \quad (2)$$

一般地,相速度变化的检测是比较难的,可以通过 SAW 振荡相位条件推导出频率  $f$  相对变化量,即:

$$\Delta f/f = - \Delta v/v \quad (3)$$

当敏感膜为小于 SAW 波长的 1% 的绝缘薄膜时,根据微扰理论相速度相对变化的近似表达式为:

$$\frac{\Delta v}{v_R} = - \frac{v_R h}{4P_R} \left\{ \left( \rho - \frac{4\mu}{v_R^2} \times \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} \right) |v_{R1}|^2 + \left( \rho - \frac{\mu}{v_R^2} \right) |v_{R2}|^2 + \rho |v_{R3}|^3 \right\} \quad (4)$$

式中  $P_R$  为 SAW 能量密度;  $v_R$  为 SAW 相速度分量。设

$$C_a = - \frac{v_R}{4P_R} |v_{Ra}|_{x_3=0}^2, \quad a = 1, 2, 3 \quad (5)$$

$$\rho_{SH} = \rho h \quad (6)$$

则(6)式可以简化为:

$$\frac{\Delta v}{v_R} = (C_1 + C_2 + C_3) \rho_{SH} - \frac{\rho h}{v_R^2} \left( 4C_1 \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} + C_2 \right) \quad (7)$$

由 SAW 传播理论知道瑞利波相速度的归一化分量为:

$$\frac{|v_{Ra}|_{x_3=0}}{v_R^{1/2}}, \quad a = 1, 2, 3 \quad (8)$$

则(5)式可写成:

$$C_a = - \frac{\pi}{2\omega} v_R \left( \frac{|v_{Ra}|_{x_3=0}}{P_R} \right) f = k_a f \quad (9)$$

式中  $k_a$  为瑞利波归一化的波矢量分量。则(9)式可进一步简化为:

$$\frac{\Delta v}{v_R} = f \left[ \rho_{SH} \sum_{a=1}^3 k_a - \frac{\rho h}{v_R^2} \left( 4k_1 \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} + k_2 \right) \right] \quad (10)$$

将(1)式代入(10)式,可得测量方程为:

$$\Delta f = f^2 h \left[ \rho_{SH} (k_1 + k_2 + k_3) - \frac{\mu}{v_R^2} \left( 4k_1 \frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} + k_2 \right) \right] \quad (11)$$

式中  $\Delta f$  为覆盖层由吸附气体而引起的 SAW 振荡器频移的大小;  $k_1, k_2, k_3$  为压电基片材料常数;  $f_0$  为 SAW 振荡器未受扰动时的振荡频率;  $h$  为薄膜厚度;  $\rho$  为薄膜材料的密度;  $\mu_0$  为薄膜材料剪切模量;  $\lambda$  为薄膜拉姆常数;  $v_R$  为未受扰动时 SAW 相速度。

由于本文采用的是有机膜,其剪切模量  $\mu_0$  非常小,所以(11)式的第二项可以忽略,此时可表示为:

$$\Delta f = f_0^2 h \rho (k_1 + k_2 + k_3) \quad (12)$$

由(12)式可知,传感器响应主要取决于薄膜密度的变化。但采用的有机膜具有半导体特性,传播的波参数将会受到准静电场与半导体的感应,影响相速度与频率衰减,近似推导为:

$$\frac{\Delta v}{v_R} = \frac{K^3}{2} \left( \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} \right) \quad (13)$$

$$\tau = \frac{\epsilon_A + \epsilon_{PE}}{\delta_{SH} k_R} \quad (14)$$

式中  $\tau$  为 SAW 的传播衰减常数;  $K$  为压电基片材料的耦合系数。将(14)式代入(13)式,并考虑(3)式,可得测量方程为:

$$\Delta f = f^2 \frac{K^2}{2} \left[ \frac{\delta_{SH}^2 k_R^2}{\delta_{SH} + \omega^2 (\epsilon_A + \epsilon_{PE})^2} \right] \quad (15)$$

目前,大多数研究集中在利用其质量负载的变化实现检测,对于吸附气体引起的化学吸附导致电导率的变化对其频率相对变化的研究还比较少,实际上两种机制是分不开的。修正后的公式,应考虑二者的叠加,即:

$$\Delta f = n f_0^2 h \rho (k_1 + k_2 + k_3) + m f^2 \frac{K^2}{2} \left[ \frac{\delta_{SH}^2 k_R^2}{\delta_{SH} + \omega^2 (\epsilon_A + \epsilon_{PE})^2} \right] \quad (16)$$

式中  $n, m$  为两个因素的影响因子,决定主导吸附类型。其中,薄膜膜密度  $\rho$  的大小由传感器中间介质敏感膜的气体物理吸附决定,电导率  $\delta$  的大小由气体化学吸附决定,一旦敏感膜接触毒气,中间介质敏感膜的电导率  $\delta$  和密度  $\rho$  都会改变,从而改变传感器的频率传播衰变值,所以,通过检测差频输出  $\Delta f$  值就可推算出毒剂的种类和浓度。

### 3 传感器制作与差频信号设计

本文设计的 SAW 传感器在一块单面抛光的压电晶片上光刻两对 SAW 延迟线,分别与低噪声放大器串联构成甚高频 SAW 振荡器,经混频和滤波后,获得与被测毒剂浓度对应输出的差频信号,双信道 SAW 设计是为了克服温度、湿度、大气压力等环境因素干扰,实现自补偿,传感器芯片的背侧设计了 Pt 加热膜,为敏感膜提供适宜的工作温度环境。

#### 3.1 差频信号设计

由于希望 SAW 传感器表面传播的是处于声波频率范围的正弦波,SAW 传感器芯片的延迟线换能器相当于并联电容器,与外接电路构成振荡器,引入带通滤波器、卷积器、谐振器、振荡器和匹配滤波器等构成发射端。正弦波传播至 SAW 传感器芯片另一侧的延迟线换能器后,激发接收端振荡器工作,再经两个信道的频率混频输出,完成信号的传递过程。

产生正弦波振荡的条件是引入正反馈的反馈网络和放大电路,其中接入正反馈是产生振荡的首要条件。要保证输出波形为单一频率的正弦波,必须具有选频特性,同时它还应具有稳幅特性。因此,正弦波产生电路一般包括放大电路、反馈网络、选频网络、稳幅电路 4 个部分。

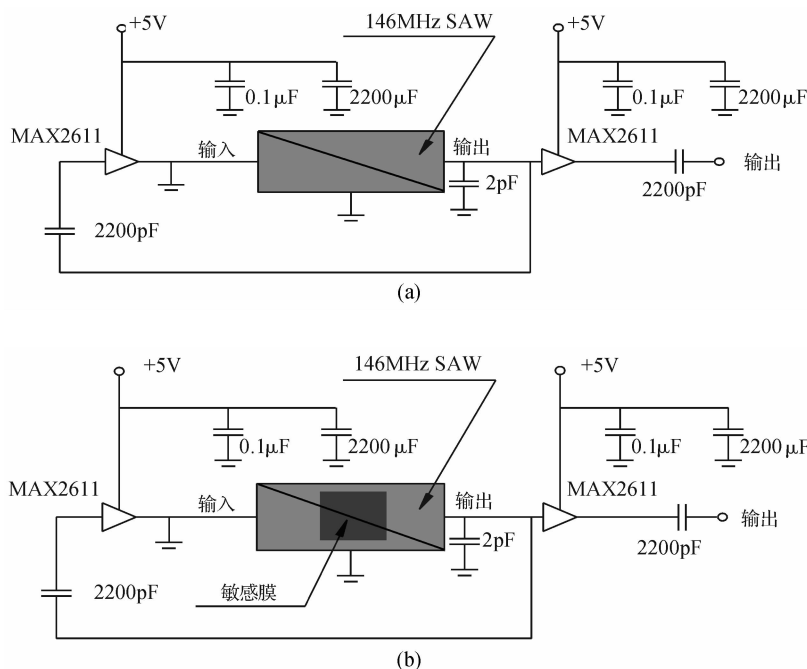


图 2 双信道的激励电路原理示意图 (a) 参比信号的激励电路;(b) 检测信号的激励电路

Fig.2 Schematic diagrams of the excitation circuit with binary channel (a) Excitation circuit of the reference signal;(b) Excitation circuit of the detection signal

为了使振荡稳定,还必须考虑两个条件:(1)由输出换能器送回放大器的电讯号必须满足相位条件:

$$\varphi_M + \varphi_E = 2\pi n, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (17)$$

式中  $\varphi_M$  为表面波延迟线的相位延迟; $\varphi_E$  为包括放大器在内的相位漂移,式中第二项  $\varphi_E$  一般可以忽略不计.

(2)放大器的放大功率须大于延迟线的传播损耗、机电变换损耗以及电路中损耗之和,即满足振幅条件.如果这两个条件同时得到满足,振荡就能稳定地持续下去,然后将参比与检测的激励电路的输出频率信号做差,得到的信号能更准确地反映气体浓度变化的差频输出,图 2 为双信道的激励电路原理示意图.

### 3.2 传感器制作

传感器包括芯片和敏感膜 2 个部分,芯片采用的压电材料为钽酸锂晶体,其具有良好的温度稳定性,较高的材料一致性和重复性,较大机电耦合系数,是比较理想的基片材料.敏感膜将自制的有机杂化材料通过真空镀膜工艺形成,图 3 为传感器实验样品的图片.

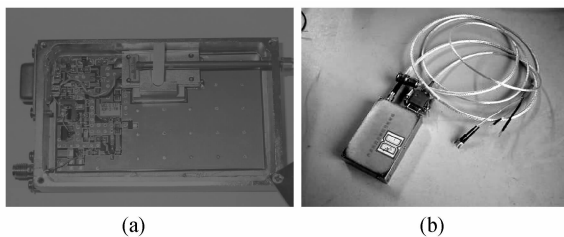


图 3 SAW 传感器检测单元示意图及样品照片 (a) 封装前内部;(b) 封装后外部

Fig.3 Detection unit of the SAW sensor and its pictures of the prototype sample (a) Inner before encapsulation;(b) Exterior after encapsulation

芯片尺寸为  $2.5\text{mm} \times 5.5\text{mm}$ , 芯片表面的换能器叉指电极对是 50 对,叉指宽度和叉指间隙均为  $25\mu\text{m}$ ,叉指重叠程度为  $4\text{mm}$ ,基本工作频率为  $146 \pm 5\text{MHz}$ ,频带宽度为  $0.6\text{kHz}$ .由于敏感体需要在  $80 \sim 120^\circ\text{C}$  下工作,为此,在压电基片的背面设计加热膜.通过薄膜溅射工艺形成 Pt 加热膜,叉指电极对和加热膜通过 MEMS 微加工技术形成,为了减少杂波干扰,在叉指电极对的两端涂敷有机硅橡胶滤波材料.图形具体工艺流程为:基片清洗→真空干燥→磁控溅射 Al 膜→涂光刻胶→前烘→光刻→显影→清洗→坚膜→腐蚀→清洗→安装金属掩膜版→基片反面磁控溅射 Pt 膜→热处理.

按文献[12]中的方法将自制的酞菁钯按照酞菁钯:苯胺 =  $x : (1 - x)$  比例混合,放入有机反应器皿中,磁力搅拌下,加入氯仿和盐酸共溶反应  $3 \sim 5\text{h}$ ,滤掉杂质,再分别用蒸馏水、丙酮进行结晶,真空干燥得到气敏材料,即为  $\text{PdPc}_x\text{PANI}_{1-x}$ ,按照真空镀膜工艺成膜.镀膜前,对传感器芯片表面进行盐酸酸化处理,去离子水清洗,  $\text{N}_2$  吹干,然后蒸发镀膜.将镀好膜的芯片粘贴在基座上,引线键合,焊接在电路上,封装测试.

## 4 测试结果与分析

一般地,由于含磷毒气的毒性极强,实验研究中常采用甲基磷酸二甲酯(dimethyl methyl phosphonate, DMMP)作为含磷农药和神经性毒剂的模拟剂.在模拟环境的装置中,按照动态测试法测量.

### 4.1 杂化修饰比例系数与室温灵敏度特性关系

在室温条件下,即加热控制电路不启动,对不同杂

表 1 不同杂化修饰比例系数  $x$  与气敏性关系

Table 1 Relation between the proportionality factor  $x$  and gas sensitivity under different hybrid modifications

$x$	0	0.15	0.35	0.5	0.65	0.85	1
空气中 $\Delta f/\text{kHz}$	1348	952	956	942	1135	1023	995
DMMP 中 $\Delta f/\text{kHz}$	1310	723	587	678	989	813	912
灵敏度 $S/\text{kHz}$	38	229	369	264	146	210	83
响应时间/s	120	60	60	60	120	120	120
恢复时间/s	-	300	300	300	350	350	-

化修饰比例系数  $\text{PdPc}_x\text{PANI}_{1-x}$  的 SAW 传感器分别通入  $3.5\text{mg}/\text{m}^3$  的 DMMP 气体,表 1 为测试其灵敏度特性关系.

实验结果表明:不同杂化修饰比例系数  $\text{PdPc}_x\text{PANI}_{1-x}$  毒气的吸附能力有较大差异,除了两个单物质的变化幅度小一些外,其他都可成为 SAW 传感器的敏感材料,综合考虑灵敏度、响应时间等其它特性, $\text{PdPc}_{0.35}\text{-PANI}_{0.65}$  是比较理想的敏感材料.

#### 4.2 温度特性

一般地,理想的传感器要求在室温下工作,但在满足灵敏度和使用功耗许可条件下,适当的加热会加快传感器的响应恢复特性.将以  $\text{PdPc}_{0.35}\text{PANI}_{0.65}$  为敏感材料的 SAW 传感器在不同温度条件下对相同浓度 DMMP 进行检测,调节加热控制电路的输出电压,使芯片温度分别达到  $25$ (室温,不输出电压), $45,55,65,75,85$  和  $95^\circ\text{C}$  稳定时,分别通入  $3.5\text{mg}/\text{m}^3$  的 DMMP 气体,测试传感器灵敏度和响应特性,芯片表面温度是通过精度为  $\pm 1^\circ\text{C}$  的红外测温仪监控的.图 4 为传感器工作温度与灵敏度特性关系.表 2 为传感器工作温度与响应恢复特性关系.

从灵敏度特性测试结果可知,随着工作温度的提高,空气中的传感器差频输出几乎不受温度影响,在含 DMMP 气氛中差频输出有变大趋势,也可能是由于提高温度可以促进检测信道中的敏感膜对气体的吸附.从

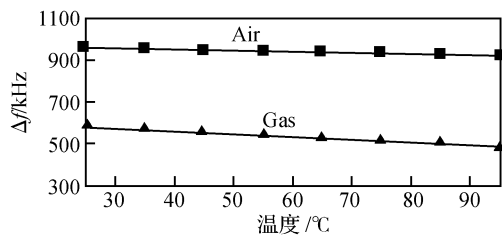


图 4 传感器芯片温度与灵敏度特性关系

Fig.4 Relation between the temperature and sensitivity characteristics of the sensor chip

表 2 传感器芯片温度与响应恢复特性关系

Table 2 Relation between temperature and responsive recovery characteristics of the sensor chip

工作温度/ $^\circ\text{C}$	25	45	55	65	75	85	95
响应时间/s	60	55	50	35	30	30	25
恢复时间/s	300	250	120	80	60	50	45

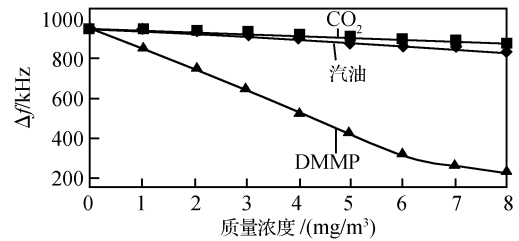


图 5 SAW 传感器对不同浓度的 DMMP、汽油、 $\text{CO}_2$  气体的特性曲线  
Fig.5 Performance curves of the SAW sensor to DMMP, petrol,  $\text{CO}_2$  in different concentrations

响应恢复特性结果可知,随着工作温度的提高,传感器的响应恢复时间缩短,也可能是由于提高温度可以加快检测信道中的敏感膜对气体的吸脱附速度,相应的信号输出也必然加快.但考虑到便携应用的需要,降低功耗,加热温度也不宜太高,选择  $60\sim 80^\circ\text{C}$  是比较适宜的.

本传感器的响应时间定义为:将在清洁空气中稳定工作的传感器迅速放到含  $3.5\text{mg}/\text{m}^3$  的 DMMP 气体的测试箱中,并同时计时,当传感器输出值变化量达到  $3.5\text{mg}/\text{m}^3$  DMMP 气体时的 90% 时所需的时间.恢复时间定义为:将在含  $3.5\text{mg}/\text{m}^3$  DMMP 气体的测试箱中稳定工作的传感器迅速取出置于清洁空气中,并同时计时,当传感器输出值变化量达到清洁空气中稳定工作时所需的时间.

#### 4.3 线性度与选择性

SAW 传感器在  $75^\circ\text{C}$  温度条件下对不同浓度 DMMP 进行检测,分别通入  $1.5,2.5,3.5,4.5,5.5,6.5$  和  $7.5\text{mg}/\text{m}^3$  的 DMMP 气体,考虑到传感器实际使用环境主要存在着汽油和烟雾等,以航空汽油、 $\text{CO}_2$  为干扰气氛按照同比例测试其线性度,图 5 为线性度测试的特性曲线,与差频输出  $\Delta f$  值的数学模型线性变化是一致的.

实验结果表明:传感器的差频输出与测试气体的质量浓度呈 N 型线性关系,其中,对 DMMP 气体的线性变化率为  $-110\text{kHz}/(\text{mg}/\text{m}^3)$  左右,当 DMMP 气体的质量浓度大于  $6.5\text{mg}/\text{m}^3$  后,线性变化率减小为  $-35\text{kHz}/(\text{mg}/\text{m}^3)$  左右,说明敏感膜吸附 DMMP 气体的能力趋于饱和,但这样的检测浓度的范围对于毒气检测已经足够,能够满足实际使用要求.而 SAW 传感器对汽油、 $\text{CO}_2$  等干扰气体的线性变化率仅为  $-20\text{kHz}/(\text{mg}/\text{m}^3)$  左右,远远小于对 DMMP 气体灵敏度响应,因此,该传感器具有良好的选择性和抗干扰性.

#### 4.4 稳定性特性分析

图 6 为传感器 80 天稳定性特性曲线,每隔 10 天测试 5 次传感器在空气和  $3.5\text{mg}/\text{m}^3$  DMMP 下的差频输出,取最大漂移偏差的数据.实验数据表明,传感器在 80 天稳定性考核中,差频输出漂移控制在  $\pm 0.1\text{kHz}$  以内,仍然保持良好的灵敏度,说明传感器具有良好的稳定特性,满足实际使用要求.

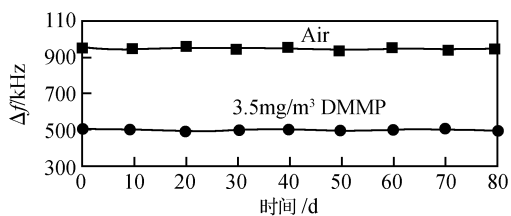


图 6 SAW 传感器稳定性特性曲线

Fig.6 Performance curves of the SAW sensor's stability

## 5 结论

设计了加热体与芯片一体的双信道 SAW 芯片,分析了 SAW 传感器的检测原理,推导出传感器差频输出与敏感膜特性的数学关系.通过酸化预处理 SAW 芯片强化了敏感膜的附着性,以真空镀膜工艺将敏感材料 PdPc<sub>x</sub>PANI<sub>1-x</sub>实现了超薄化敏感膜,确定了最佳比例为 0.35,提高了 SAW 传感器对含磷毒气的快响应恢复特性,通过含磷毒气 DMMP 的检测,灵敏度为 -110kHz/(mg/m<sup>3</sup>),响应时间为 30s,性能稳定,抗汽油、CO<sub>2</sub> 等干扰,稳定性满足实际使用要求.

### 参考文献

- [1] Szynicz L. History of chemical and biological warfare agents. *Toxicology*, 2005, 214: 67
- [2] Yang Juanjuan, Ren Nan, Zhou Jia. QCM gas sensor based on modified zeolite for the nerve agent stimulant DMMP detection. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2006, 19 (5): 2111
- [3] Meier D C, Taylor C J, Cacicchi R E, et al. Chemical warfare agent detection using MEMS-compatible microsensor arrays. *IEEE Sensors Journal*, 2005, 5(4): 712
- [4] Kalantar-Zadeh K, Sadek A Z, Wlodarski W, et al. SAW hydrogen sensor with electropolymerized polyaniline nano fibers. *Proceedings of the 2006 IEEE International Frequency Control Symposium and Exposition*, 2006: 4
- [5] Xie Haifen, Ting Yu, Sun Xiaoxiang, et al. Gas sensor based on nano ZSM-5 Zeolite films for the nerve agent simulant dimethylmethylphosphonate detection. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2005, 5774: 624
- [6] Hartmann-Thompson Ce, Hu Jin, Kaganove S N, et al. Hydrogen-bond acidic hyperbranched polymers for surface acoustic wave (SAW) sensors. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(25): 5357
- [7] Eldridge J. *Jane's Nuclear. Biological and Chemical Defense 2002/2003*, 15, Jane's Information Group, 2002: 127
- [8] Zimmermann C, Mazein P, Rebiere D, et al. Detection of GB and DMMP vapors by love wave acoustic sensors using strong acidic fluoride polymers. *IEEE Sensors Journal*, 2004, 4(4): 479
- [9] Kanan S M, Waghe A, Jensen B L. Dual WO<sub>3</sub> based sensors to selectively detect DMMP in the presence of alcohols. *Talanta*, 2007, 72(2): 401
- [10] Brunol E, Berger F, Fromm M, et al. Detection of dimethyl methylphosphonate (DMMP) by tin dioxide-based gas sensor: response curve and understanding of the reactional mechanism. *Sensors and Actuators B*, 2006, 120(1): 35
- [11] Zuo Boli, Liu Guohong. Principle and application of chemistry sensor. Beijing: Tsinghua University Press, 2007, 6: 248 (in Chinese)[左伯莉, 刘国宏. 化学传感器原理与应用. 北京: 清华大学出版社, 2007, 6: 248]
- [12] Shi Yunbo, Zhang Hongquan, Xiang Jinjuan, et al. Study on PdPc/H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> hybridized organic semiconductor poison gas sensor of porous electrode flat structure. *Optics and Precision Engineering*, 2006, 14(5): 840 (in Chinese)[施云波, 张洪泉, 项金娟, 等. 多孔电极平板结构的 PdPc/H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 杂化有机半导体毒气传感器的研究. 光学精密工程, 2006, 14(5): 840]

## A PdPc-PANI Modified SAW Sensor and Phosphorous-Containing Toxic Gas Detection\*

Shi Yunfen<sup>1,†</sup>, Shi Yunbo<sup>2</sup>, Sun Mojie<sup>1</sup>, and Feng Qiaohua<sup>2</sup>

(1 School of Chemical Engineering, Northeast Dianli University, Jilin 132012, China)

(2 College of Measure-Control Technology & Communication Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

**Abstract:** Aimed at the problem of quickly detecting phosphorus-containing toxic gas, we used home-made hybrid PdPc-PANI as the material for sensitive film and designed a binary channel SAW sensor. We expound the basic principle of the sensor and deduce that when using organic film as the intermediate medium of channel, different frequency output  $\Delta f$  was superimposed by a mathematical model using the two mechanisms of physical chemistry adsorption. According to the conditions of sound wave oscillation, we designed a signal gathering circuit whose oscillation frequency is  $146 \pm 5$  MHz. Using lithium tantalate as piezoelectric substrate, through MEMS micro-fabrication we made finger-cross electrodes couple and hot film. We adopted vacuum deposition technology to make material of sensitive film into film, which modified the center of the SAW channel to compose the SAW sensor. The testing result indicates that when material has the best sensitivity, the mixture ratio is PdPc<sub>0.35</sub>PANI<sub>0.65</sub>. When the chip is heated to 60~80°C, it can increase the performance, the responsive time is less than or equal to 30s; The gas concentration of output and testing is consistent with that in the mathematic model, and is the N-style linear relation of linear change rate -110kHz/(mg/m<sup>3</sup>). The SAW sensor counteracts the interference of gasoline oil and carbon dioxide and so on; Through the checking of stability for 80 days,  $\Delta f$  is less than or equal to  $\pm 0.1$  kHz, which meets the requirement for practical use.

**Key words:** PdPc-PANI hybrid; SAW sensor; phosphorus-containing toxic gas

**EEACC:** 7230

**Article ID:** 0253-4177(2008)05-0998-05

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60772019) and the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2006AA040101-05)

† Corresponding author. Email: shiyunfen0220@163.com

Received 9 December 2007, revised manuscript received 14 January 2008