

基于 PVA/ST-90°X 石英的 Love 波湿度传感器的实验研究

王立君, 刘建生, 何世堂

(中国科学院 声学研究所, 北京 100190)

摘要:报道了覆盖聚合物敏感膜的 Love 波传感器的湿度检测性能。该传感器采用在 ST-90°X 石英基底上旋涂聚乙烯醇(PVA)膜作为波导层兼吸湿层,测量了密闭空间中相对湿度从 9% 增加到 88% 时器件的工作频率及损耗。实验表明,频率偏移和损耗增量均由吸附后质量负载所产生,其变化规律遵循第 III 类等温吸附曲线。

关键词:声表面波; Love 波; 湿度传感器; 聚乙烯醇; 相对湿度

中图分类号: TN253; TQ325.9

文献标识码: A

Experimental Research on Love Wave Humidity Sensor Based on PVA/ST-90°X Quartz Structure

WANG Lijun, LIU Jiansheng, HE Shitang

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

Abstract: The humidity detection performance of a Love wave sensor coated with polymer film was reported. A polyvinyl alcohol(PVA) layer was spin-coated on an ST-90°X quartz substrate as the waveguide layer and absorbing layer. When the relative humidity in the closed test container was increased from 9% to 88%, the working frequency and insertion loss of the device were measured. Experiments showed that both frequency shifts and insertion loss increments were caused by the mass load of absorbed water vapor. The variations followed the III adsorption isotherm.

Key words: surface acoustic wave; Love wave; humidity sensor; PVA; relative humidity

0 引言

湿度和人们的日常生活、工农业生产、科学研究等密切相关,需对环境湿度进行有效测量及控制。声表面波(SAW)湿度传感器^[1-3]通过在 SAW 器件表面制作吸湿材料作为敏感膜,敏感膜吸附水分子后密度、厚度等发生改变,导致 SAW 器件工作频率偏移,从而感知待测环境中的水汽含量,由于它具有检测范围宽,灵敏度高,便于微型化和智能化等特点,在粮食贮存与加工、气象预报、医药卫生等领域具有广泛的应用前景。

当前常用的 SAW 湿度传感器多采用瑞利波模式。与瑞利波相比,Love 波只存在水平剪切方向的质点位移,在液相介质中工作时附加损耗较低^[4-6],这有助于提高检测湿度的上限;另外,Love 波器件表面覆盖一层波导,其能量积聚在波导和基片表面,

能获得更高的灵敏度^[7-8],波导还可保护金属叉指换能器(IDT)免遭腐蚀^[9]。Love 波传感器的最大灵敏度发生在其频散曲线梯度最大值处^[10-11],基片与波导材料的横波速度相差越大,其速度随波导厚度变化越快,所获得的质量负载灵敏度就越大。和常用的 SiO₂ 等波导材料相比,聚合物材料密度小、横波速度低,常用作高灵敏度 Love 波传感器的波导。同时,聚乙烯醇(PVA)等聚合物也常用作 SAW 湿度传感器的湿敏膜^[12]。基于以上分析,本文提出了一种采用聚合物波导兼作敏感层的 Love 波湿度传感器。

本文以制作在 ST-90°X 石英基片上的 Love 波器件为基础,采用旋涂法在其表面镀一层 PVA 膜作为波导和吸湿敏感层,组成 Love 波湿度传感器的检测单元。将匹配后的 Love 波检测单元放置在

收稿日期:2014-10-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 11104314)

作者简介:王立君(1990-),女,山东聊城人,硕士生,主要从事声学微传感系统的研究。刘建生(1979-),男,副研究员,主要从事 Love 波、SAW 的传播理论及其在传感器、滤波器等领域的应用研究。

密闭容器中,采用网络分析仪测量了不同相对湿度(RH)时传感器的频率响应;分析了不同湿度范围内工作频率偏移和插入损耗变化特征;对实验数据拟合得到频偏和插入损耗随RH变化的表达式。本文拓展了Love波在湿度检测领域的应用,丰富了涂覆聚合物膜的SAW气体传感器的实验研究。

1 Love波湿度传感器实验装置

1.1 Love波器件结构

Love波器件由ST-90°X石英基片、激发和接收IDT、PVA覆盖层组成,如图1所示。

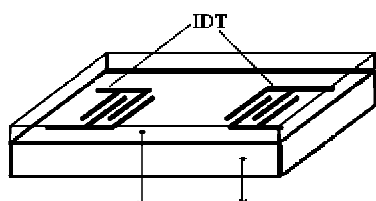


图1 Love波器件的结构

器件IDT的声孔径为 $\varnothing 2\text{ mm}$;叉指周期为 $28\text{ }\mu\text{m}$,每个叉指换能器72个周期;两换能器中心距离为 4 mm ;采用铝电极,电极厚为 200 nm 。工作频率约为 178 MHz 。

1.2 PVA膜的制作

PVA是一种用途相当广泛的水溶性高分子聚

合物^[13],其结构式为 $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$ 。

由结构式可看出,每一单元都具有一个羟基(—OH),可以和空气中的水分子形成氢键从而吸附空气中的水分,是一种常用的吸湿性聚合物。PVA在水中的溶解度取决于水温,通常温度越高溶解度越大。

1) PVA溶液的具体配制步骤。首先,用天平称量 30 g 絮状PVA固体(平均聚合度为 $1\,750 \pm 50$),放入烧杯中,加入 600 mL 去离子水。然后,用温控磁力搅拌器边加热边搅拌使其慢慢浸润:先缓慢加热到 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时,保持在该温度搅拌约 40 min 后使温度缓缓上升,到达 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 左右持续搅拌约 50 min ,直到溶液不再含有微小颗粒且成粘稠状为止。放置在空气中冷却约 3 h ,最后剩余的溶液体积约为 480 mL 。

另取一烧杯,放入少量配好的PVA溶液,滴入1、2滴碘液,溶液变蓝色且色泽均匀扩散开,说明PVA溶解较完全。

2) PVA膜的旋涂。采用旋涂+溶剂挥发法制作敏感膜,这种方法制作得到的是一种具有多孔结构薄膜^[14]。多孔膜波导会增大Love波器件的损耗,但本文中PVA膜兼作敏感层,多孔结构可增大敏感膜的表面积,有利于提高传感器的灵敏度。

将制作有IDT的石英晶片放置在旋转台上,用带刻度的胶头滴管在其表面滴满配好的PVA溶液,控制转速为 $4\,000\text{ r/min}$,旋转 20 s 。然后将旋涂好的器件放在加热板上,温度控制在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 持续 30 min 进行敏感膜的固化。

用手术刀片去除IDT汇流条处的PVA膜,采用Alpha-Step IQ表面分析仪测得PVA膜厚约为 $0.47\text{ }\mu\text{m}$,相当于IDT周期即Love波波长的 1.68% 。通过控制旋涂转速和时间可得到不同厚度的PVA膜。

1.3 搭建实验平台

将镀膜后的晶片分割、贴装在四管脚双列直插式封装(DIP)插座上,然后焊接在一测试用印制电路板(PCB)上,利用LC元器件将Love波器件的输入、输出阻抗匹配到 $50\text{ }\Omega$ 左右。将Love波器件连同PCB置入一密闭封装盒内,用微型连接器(SMA)接头使之与网络分析仪(Agilent E5071C)连接起来。这样就搭建起实验所用的Love波湿度检测装置(见图2),本实验中用投入吸湿硅胶颗粒来降低测试盒中的湿度,投入湿海绵来增加测试盒中的湿度。

参考用温、湿度计外接探头

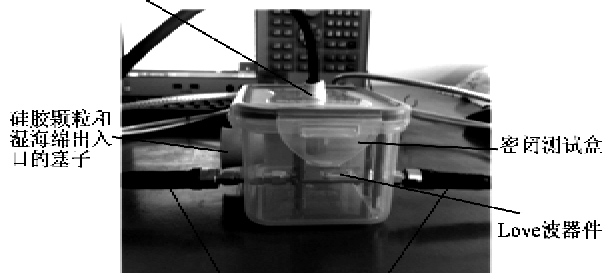


图2 Love波湿度传感器静态实验示意图

2 实验结果及分析

图3为常温、常湿环境下器件的频响曲线。图3(a)的工作频率为 178.22 MHz ,插入损耗约为 27 dB ,阻带抑制约 13 dB ;图3(b)的工作频率约为 177.72 MHz ,其插入损耗为 10.9 dB ,阻带抑制约 21 dB 。

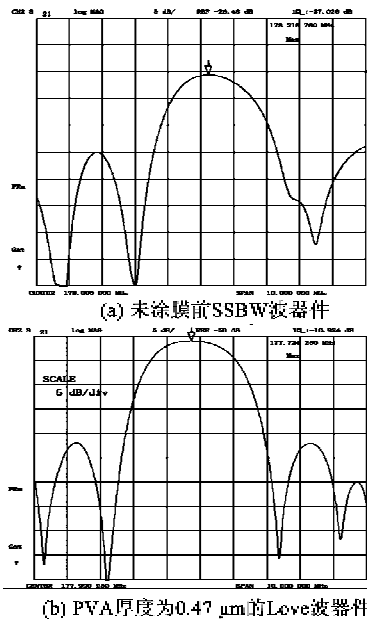


图3 Love波器件的频响特性

图4为测试的Love波器件频率偏移随测试盒相对湿度的变化关系。以PVA厚为 $0.47\ \mu\text{m}$ 的Love波器件为例,在低湿度环境下($RH < 38\%$),器件的频率偏移较小($< 10\ \text{kHz}$),此时频率偏移和 RH 基本呈线性关系;在 $38\% < RH < 60\%$ 时,频率偏移增加逐渐加快,其中 $RH = 60\%$ 附近,所对应的频率偏移约为 $100\ \text{kHz}$,频率偏移和相对湿度之间不再呈线性关系;在 $RH > 60\%$ 时,频率偏移随相对湿度迅速增加,微小的相对湿度变化都能引起Love波器件频率偏移的剧烈改变,在 $RH = 88\%$ 时,所对应的最大频率偏移达到了 $450\ \text{kHz}$ 。总体上看,频率偏移随相对湿度变大而加速增大,符合第III类等温BET(Brunauer, Emmett 和 Teller, 三位科学家从经典统计理论上推导出多分子层吸附公式,即著名的BET方程)吸附曲线,即吸附特征常

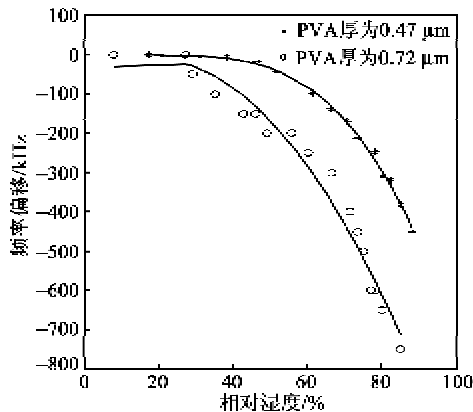


图4 频率偏移-相对湿度关系

数 $c < 1$,这是因为水分子是强极性分子,在吸附过程中彼此间会形成作用较强的氢键^[14]。

采用Matlab软件拟合实验数据可得PVA厚为 $0.47\ \mu\text{m}$ 的Love波器件的频率偏移-相对湿度关系为

$$\Delta f_1 = -0.001\ 668x^3 + 0.124\ 5x^2 - 3.316x + 29.05 \quad (1)$$

式中 x 为测试环境的 RH 。同样方法可得PVA厚为 $0.72\ \mu\text{m}$ 的Love波器件的频率偏移-相对湿度关系为

$$\Delta f_2 = -0.002\ 632x^3 + 0.207\ 4x^2 - 8.361x + 68.7 \quad (2)$$

图5为测试的Love波器件插入损耗(IL)变化随测试盒内 RH 的变化关系。以PVA厚为 $0.47\ \mu\text{m}$ 的Love波器件为例,在低湿度环境下($RH < 38\%$),器件的损耗增加较小(损耗增量 $\Delta IL < 0.1\ \text{dB}$),损耗偏移均在 $0.1\ \text{dB}$ 以下;在中湿度环境下,即 $38\% < RH < 70\%$ 时, ΔIL 增量逐渐加快,但最大增量仍在 $3\ \text{dB}$ 以下;在高湿度环境($RH > 70\%$)中, ΔIL 增量随相对湿度增加迅速增加, $RH = 82\%$ 时所对应的 ΔIL 约为 $7\ \text{dB}$, $RH = 88\%$ 时 ΔIL 最大为 $12\ \text{dB}$ 。

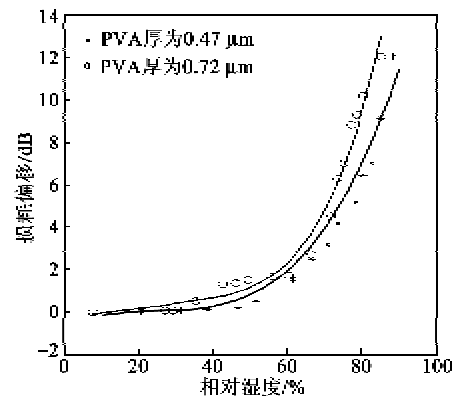


图5 损耗偏移-相对湿度关系

PVA厚为 $0.47\ \mu\text{m}$ 的Love波器件 ΔIL - RH 关系的拟合曲线为

$$\Delta IL = -0.024\Delta f_1 \quad (3)$$

PVA厚为 $0.72\ \mu\text{m}$ 的Love波器件的 ΔIL - RH 关系为

$$\Delta IL_2 = -0.016\Delta f_2 \quad (4)$$

从数据拟合结果可看出,Love波器件的频率偏移和损耗增量随相对湿度的变化关系一致,这是因为它们都是吸附水分子后形成的质量负载所产生

的。由于PVA是一种粘弹性的聚合物材料,采用这类材料作为波导会产生较大的传播损耗,质量负载灵敏度也变为一个复数^[15]:其中实部对应质量-速度灵敏度,即器件频率偏移和吸附水分子质量的关系;虚部对应质量-传播衰减灵敏度,即器件损耗增量和吸附量间的关系。

$$S_m = \frac{\Delta v_r + i\Delta v_i}{v_r\sigma} \Big|_{\sigma \rightarrow 0} = S_m^r - i \frac{S_m^i}{54.6} \quad (5)$$

比较PVA厚为0.47 μm和0.72 μm的Love波器件的实验结果:二者遵循同样的变化规律,但对于相同的湿度增量,0.72 μm器件响应值更大,即具有更大的质量负载灵敏度。

3 结束语

由于具有灵敏度高及波导保护等优点,Love波传感器非常适用于湿度检测领域。本文以ST-90°X石英为基片,以吸湿性聚合物PVA为波导层兼敏感膜,搭建了Love波湿度传感器实验装置,利用网络分析仪测试了相对湿度9%~88%的Love波湿度传感器的工作频率和插入损耗;对实验数据拟合得到频偏-相对湿度关系和损耗偏移-相对湿度关系,实验验证了随着相对湿度的变化,频率偏移和损耗偏移两者存在着线性关系。

参考文献:

- [1] LEI S, DENG C, CHEN Y, et al. A novel serial high frequency surface acoustic wave humidity sensor[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2011, 167(2): 231-236.
- [2] BUVAILLO A, XING Y, HINES J, et al. Thin polymer film based rapid surface acoustic wave humidity sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 156(1): 444-449.
- [3] 童筱钧, 王心语. 新型声表面波湿度传感器[J]. 微纳电子技术, 2014, 51(2): 115-119.
- [4] KOVACS G, LURKING G W, VELLEKOOP M J, et al. Love waves for (Bio) chemical sensing in liquids Proc[C]//Tucson, AZ: IEEE Ultrasonics Symp, 1992: 281-285.
- [5] MCHALE G, NEWTON M I, MARTIN F. Theoretical mass, liquid, and polymer sensitivity of acoustic wave sensors with viscoelastic guiding layers[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(1): 675-690.
- [6] 潘海峰, 朱惠忠. 适合于液相检测的乐甫波传感器[J]. 仪表技术与传感器, 2003(3): 10-12.
- [7] JAKOBY B, MICHAEL J V. Properties of Love waves: applications in sensors[J]. Smart Materials and Structures, 1997, 6(7): 668-679.
- [8] LIU J, HE S. Properties of Love waves in layered piezoelectric structures[J]. International Journal of Solids and Structures, 2010, 47(2): 169-174.
- [9] 童筱钧, 钟素娟. 新型抗腐蚀结构声表面波湿度传感器的研究[J]. 传感器与微系统, 2011, 30(1): 38-40.
- [10] MCHALE G, NEWTON M I, MARTIN F. Theoretical mass sensitivity of Love wave and layer guided acoustic plate mode sensors[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91(6): 9701-9710.
- [11] LIU J, WANG L, LU Y, et al. Properties of Love waves in a piezoelectric layered structure with a viscoelastic guiding layer[J]. Smart Materials and Structures, 2013, 22(12): 125034.
- [12] PENZA M, CASSANO G. Relative humidity sensing by PVA-coated dual resonator SAW oscillator[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, 68(1): 300-306.
- [13] 北京有机化工厂研究所. 聚乙烯醇的性质和应用[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1979: 105-109.
- [14] LIU J, WANG L. Dynamics and response of a humidity sensor based on a Love wave device incorporating a polymeric layer[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 204: 50-56.
- [15] LIU J. A Simple and accurate model for Love wave based sensors: Dispersion equation and mass sensitivity[J]. AIP Advances, 2014, 4(7): 077102.
- [6] KAMADA K, YANAGIDA T. Large size single crystal growth of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Pr and their uniformity of scintillation properties[J]. Journal of Crystal Growth, 2012, 2(352): 91-94.
- [7] KUWANO Y, SUDA K. Crystal growth and properties of $(\text{Lu}, \text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 2(260): 159-165.
- [8] STRZE A, RYBA-ROMANOWSKI W. Spectroscopic peculiarities of praseodymium impurities in $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single crystal[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 3(550): 173-178.
- [9] DROZDOWSKI Winicjusz, DORENBOS Pieter. Scintillation Properties of Praseodymium Activated $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Single Crystals[J]. IEEE Transactions on nuclear science, 2008, 4(55): 2420-2424.

(上接第545页)