

Akustyczne badania polimeru typu RR-P3HT do wykrywania DMMP w powietrzu

Streszczenie. W artykule przedstawiono wstępne badania z wykorzystaniem metody z akustyczną falą powierzchniową (AFP) do wykrywania w mieszaninie powietrza śladowych ilości cząsteczek DMMP (Dimetylometylofosforan), który jest powszechnie wykorzystywany do symulacji obecności sarinu - gazu bojowego z grupy BŚT (Bojowe Środki Trujące). Elementem sensorowym jest warstwa polimeru fotoprzewodzącego poli(3-heksylofenu) typu regioregularnego ((RR)-P3HT) wytworzona metodą rozpylania w powietrzu na powierzchnię modułu z AFP. Istotnym czynnikiem wykrywania DMMP było oświetlenie badanego polimeru za pomocą światła białego niewielkiej lampy żarowej.

Abstract. This paper presents the preliminary investigations using the SAW method for the detection of trace amounts of DMMP molecules (Dimethylmethylphosphate) in air mixtures, which is commonly used to simulate the presence of warfare agents like sarin gas. The sensor element is a layer of photoconductive polymer poly(3-hexylphosphate) of regioregular type ((RR)-P3HT) produced by airborne sputtering on the free surface of the SAW module. An important factor enhancing the ability of DMMP detection was lighting of the polymer by means of a white light of a small incandescent lamp. (**Acoustical studies of polymer (RR)-P3HT type for the determination of DMMP in air**).

Słowa kluczowe: AFP (Akustyczne Fale Powierzchniowe), wykrywanie DMMP (Dimetylometylofosforan), polimer (RR)-P3HT.
Keywords: SAW (Surface Acoustic Wave), DMMP (Dimetylometylofosforan) detection, polymer (RR)-P3HT.

Wstęp

Wykorzystanie linii opóźniającej z akustyczną falą powierzchniową (AFP) jako metody umożliwiającej wykrywanie bardzo małych koncentracji związków chemicznych w mieszaninach gazowych, jest przykładem interdyscyplinarności współczesnej nauki i techniki. Istotą jest tutaj poszukiwanie nowych materiałów wrażliwych na obecność danej substancji np. w powietrzu, a także rozwój technologii cienkowarstwowych umożliwiający wytwarzanie warstw i struktur sensorowych na piezoelektrycznych modułach z AFP, których podstawowymi elementami są tzw. przetworniki międzypalczaste [1]. Zminiaturyzowanie tych przetworników przełożyło się na znaczne zwiększenie częstotliwości działania czujników z AFP. Obecnie częstotliwości pracy takich czujników znajdują się w przedziale od pojedynczych MHz aż do kilku GHz. Osiągnięto w ten sposób istotne zwiększenie tzw. czułości masowej w zakresie bezwzględny, tzn. większe zmiany częstotliwości dla tej samej koncentracji substancji podlegającej detekcji i tych samych pozostałych parametrach (warstwa sensorowa, temperatura oddziaływania, parametry otoczenia, itd.) [2,3]. Miniaturyzacja czujnika wymaga jednakże budowy bardziej skomplikowanych czy zaawansowanych technicznie urządzeń elektronicznych, umożliwiających uzyskanie mierzalnych sygnałów pomiarowych. Obecnie moduły z AFP produkowane są przez wiele firm jako filtry wąskopasmowe np. do telefonii komórkowej i dostępne są w handlu, natomiast układ badawczy i pomiarowy dla detekcji gazowej należy zaprojektować i opracować samodzielnie [4,5].

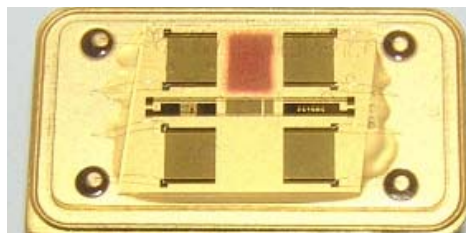
W czujnikach gazowych z AFP mechanizm wykrywania koncentracji badanego gazu lub par związku chemicznego polega na oddziaływaniu jego cząsteczek z odpowiednio dobraną, wrażliwą na jego obecność sensorową warstwą aktywną. Procesy oddziaływania pomiędzy cząsteczkami gazu i warstwy to zjawiska kinetyczne głównie sorpcja (w objętości) i adsorpcja (na powierzchni), wynikające z pułapkowania cząsteczki w warstwie lub na jej powierzchni. Sorpcja cząsteczek gazu lub par przez warstwę sensorową powoduje zmianę jej masy i/lub jej przewodności elektrycznej (zmiana przewodności wpływa na zmianę prędkości propagacji AFP) co w układzie pomiarowym prowadzi do zmiany częstotliwości pracy

generatora. W efekcie kanał z warstwą sensorową wytwarza oscylacje o innej częstotliwości (zazwyczaj niższej) i jest przesunięty w fazie względem sygnału powstającego w równoległym torze referencyjnym.

W niniejszym artykule przedstawiono wstępne wyniki badań nad zastosowaniem warstwy polimeru P3HT (poli(3-heksylofenu) typu regioregularnego (RR) wytworzonej za pomocą rozpylania w powietrzu na module z AFP 205 MHz, celem wykrywania śladowych ilości cząsteczek DMMP. Związek DMMP (dimetylometylofosforan) jest substancją nietoksyczną o zbliżonej strukturze chemicznej do sarinu (gaz bojowy z grupy BŚT (Bojowe Środki Trujące)), co pozwala na bezpieczne eksperymenty. Ze względu na fotoprzewodzące właściwości polimeru P3HT, warstwa była dodatkowo aktywowana poprzez niewielką lampę żarową światłem białym (z maksimum dla ok.750 nm) oraz różnym natężeniu oświetlenia [6]. Zwiększono w ten sposób wrażliwość warstwy w układzie z AFP na obecność DMMP. Oscylacje były wzbudzane za pomocą specjalizowanego generatora 205 MHz z przełączanymi kanałami (referencyjnym i pomiarowym). Istotą przeprowadzonych badań jest poszukiwanie nowych materiałów oraz sposobów ich aktywowania celem wykrywania śladowych koncentracji par DMMP w powietrzu bez konieczności stosowania wysokich temperatur oddziaływań (powyżej 100°C) [7- 10].

Stanowisko pomiarowe z AFP

W badaniach zastosowano dostępne w handlu kwarcowe moduły AFP z liniami opóźniającymi pracującymi na częstotliwości wzbudzenia ok. 205 MHz firmy SAW Components (140612-S240, Drezno, Niemcy) – (Rys. 1).



Rys. 1. Akustyczne linie opóźniające firmy SAW Components. Widok z naniesioną warstwą polimeru typu (RR)-P3HT.

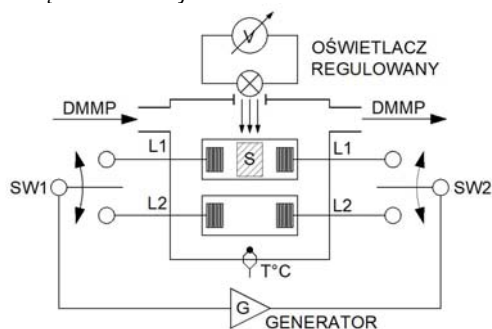
Jest to moduł z podwójną linią opóźniającą dla AFP typu Rayleigh'a. Fale tego rodzaju posiadają składowe przemieszczeń zarówno podłużne jak i poprzeczne względem podłoża, dlatego mogą sprzęgać się z dowolnym ośrodkiem kontaktującym się z powierzchnią. Podłoże kwarcowe umieszczono fabrycznie na cokole (wsporniku) umożliwiającym podłączenie do przetworników wykonanych ze złota odpowiednich elektrod (łączenie ultradźwiękowe), a następnie wyprowadzenie ich na zewnątrz układu. Tor pomiarowy otrzymano po naniesieniu za pomocą rozpylania w powietrzu warstwy sensorowej w postaci polimeru (RR)-P3HT w przestrzeni pomiędzy przetwornikami jednego z kanałów modułu. Tor drugi swobodny służy jako kanał referencyjny, umożliwiając wyznaczenie różnicy częstotliwości obu kanałów Δf według poniższego wzoru:

$$(1) \quad \Delta f = f_0 - f$$

gdzie: f_0 jest wartością pomiarową częstotliwości kanału swobodnego, f jest wartością częstotliwości kanału z warstwą.

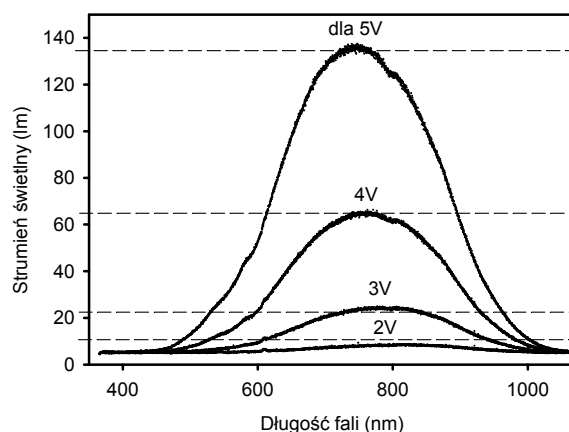
W celu wzbudzenia oscylacji na powierzchni kryształu zbudowano dedykowany generator pozwalający na wytworzenie w poszczególnym kanale modułu drgań własnych w zakresie ok. 205 MHz po włączeniu go w pętlę układu wzbudzenia. Znane układy pomiarowe budowane są w taki sposób, że pobudza się w nich (za pomocą dwóch odrębnych generatorów) dwa kanały z AFP, z których pierwszy jest elementem odniesienia, a drugi z warstwą poddawany jest działaniu badanego gazu lub związku chemicznego [6]. Występowanie (wykrycie) czynnika w otaczającej atmosferze powietrza powoduje powstanie mierzalnej różnicy częstotliwości obu generatorów. Stosowanie dwóch odrębnych generatorów zbudowanych z elementów elektronicznych charakteryzujących się pewnym rozrzutem parametrów (gdyż nie udaje się zbudować dwóch identycznych generatorów), a także występowanie różnicy temperatury pomiędzy dwoma odrębnymi obwodami elektronicznymi kanałów powoduje, że w wielu przypadkach reakcja układu na czynnik zależy również od wahań temperatury i wahań napięcia zasilającego. Aby wyeliminować te niedogodności w niniejszym artykule zastosowano autorski pojedynczy tor wzbudzenia z programowalnym przesuwaniem fazy dopasowującym dowolną linię czujnika z AFP do warunków oscylacji pętli generatora. Ze względu na przyjęte rozwiązanie pojedynczego wzbudzenia każdej linii osobno, zastosowano przełączanie obwodu generatora pomiędzy dwiema liniami z AFP podczas pomiarów. Przełączenie obwodu realizowane jest za pomocą mikrokontrolera, którego zadaniem jest także ustawienie właściwego przesunięcia fazowego dla wzbudzanego kanału.

Badany moduł z AFP (Rys. 1) z wykonaną warstwą polimerową w linii L1 oraz linią swobodną L2 umieszczono w komorze testowej zawierającej wlot i wylot par z mieszaniną DMMP – Rys. 2.



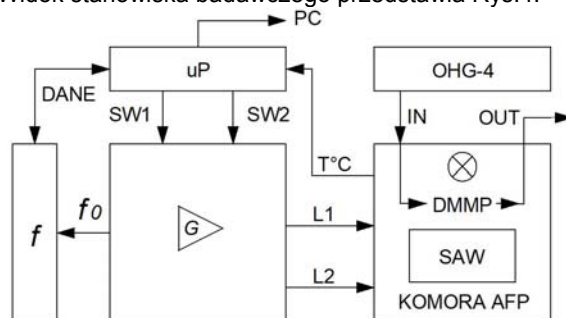
Rys.2. Schemat komory badawczej z liniami z AFP.

Następnie komorę wraz z modułem podłączono do generatora zawierającego przełączane tory SW1 i SW2 kanałów AFP 205 MHz. W okenku obudowy komory w szczelnym wykonaniu wmontowano miniaturową lampę żarową 6 V 12,5 W typu GY6.35 o charakterystyce widmowej przedstawionej na Rys. 3 i umieszczoną bezpośrednio nad warstwą sensorową S modułu z AFP. Zasilanie obwodu żarówki zapewniali regulowany zasilacz prądu stałego. W komorze umieszczono także cyfrowy czujnik temperatury T°C. Pomiar częstotliwości obu kanałów odbywał się z przesunięciem w czasie pomiędzy przełączaniem tych kanałów w odstępach 200 ms. Odstęp czasowy pomiędzy kolejnymi odczytami dwóch próbek wyniósł 5 s.



Rys.3. Charakterystyki widmowe zastosowanego źródła światła białego wyznaczone spektrometrem USB 4000 firmy Ocean Optics dla czterech wartości napięcia zasilania: 2,3,4 i 5 V.

Po odjęciu od siebie dwóch wartości częstotliwości (z kanału referencyjnego i pomiarowego) otrzymano wynik pomiaru w postaci wartości częstotliwości różnicowej. Widok stanowiska badawczego przedstawia Rys.4.



Rys.4. Schemat blokowy stanowiska do wykrywania par DMMP.

Stanowisko to zestawiono z autorskiego generatora G z przełączanymi liniami L1 i L2 testowanego modułu z AFP. Do precyzyjnego pomiaru częstotliwości wzbudzenia każdego z przełączanych kanałów wykorzystano miernik częstotliwości f firmy Stanford SR620 z certyfikowanym wzorcem. Natomiast do generowania mieszaniny gazu w suchym powietrzu syntetycznym o wilgotności względnej $\sim 5\%$, które zastosowano jako gaz nośny dla DMMP, użyto certyfikowany generator par OWLSTONE (OVG-4). Wilgotność przepływającego powietrza była stabilizowana (2% RH) i mierzona za pomocą specjalnych funkcji OVG-4. Układ mikrokontrolera uP z odpowiednim oprogramowaniem wykorzystano do nadzorowania i zarządzania całym procesem pomiarowym. Sterowanie oprócz przełączania kanałów pomiarowych generatora G realizowało pobieranie danych z miernika częstotliwości f ,

oraz wartości temperatury T°C modułu z AFP. W mikrokontrolerze zrealizowano również obliczanie rezultatu testu oraz transmisję tych wartości do pamięci komputera PC z możliwością wizualizacji wyników pomiarowych w czasie rzeczywistym.

Pomiary realizowano od temperatury pokojowej (ok. ~23,2°C – bez oświetlenia (0V)) do ok. ~73,9°C dla czterech wartości napięcia zasilania źródła światła 2 - 5 V (Rys.6-10), oraz jednakowych koncentracji DMMP 2 ppm w powietrzu. Stężenie par DMMP ustalano według następującego wzoru:

$$(2) \quad c = \frac{22,4q_D}{MQ}$$

gdzie c oznacza stężenie DMMP (ppm), q_D – certyfikowana szybkość przenikania (747 ng / min) ampuły z DMMP, masa molowa M – dla DMMP (M = 124,08 g / mol), a Q oznacza szybkość przepływu (ml/min). Natężenie przepływu powietrza w cyklach dozowania i regeneracji było stałe (Q=75 ml/min).

Technologia nanoszenia warstwy sensorowej

Warstwę sensorową (Rys. 5) polimeru typu (RR)-P3HT (regioregularny - poli(3-heksylotiofen) o grubości ~ 350 nm, wytworzono w pustej przestrzeni jednej z linii opóźniającej kwarcowego modułu z AFP. Grubość została oszacowana za pomocą analizy profilu z mikroskopu sił atomowych (AFM). Stosując odpowiednio opracowaną maskę odsłonięto fragment pola do naniesienia, następnie poprzez odkryte okno metodą rozpylania pistoletowego o grubości dyszy 0,4 mm i przy użyciu sprężonego syntetycznego powietrza o ciśnieniu około 1 atmosfery naniesiono przygotowany wcześniej roztwór polimeru (RR) -P3HT. Roztwór ten sporządzono rozpuszczając około 1 mg (RR) -P3HT w 1 ml chloroformu. Odległość dyszy od podłoża w trakcie procesu wynosiła ok. 40 mm, a czas osadzania ok. 3 s [11].

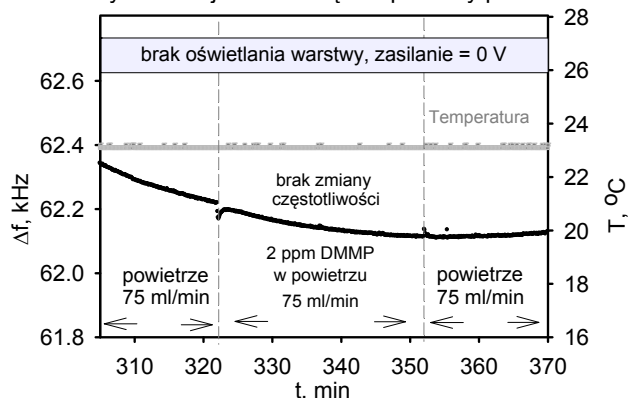


Rys. 5. Widok fragmentu naniesionej warstwy polimeru (RR)-P3HT na kryształ kwarcu modułu z AFP. Widok granicy utworzenia porowatej warstwy od widocznej od góry krawędzi kryształu. Powiększenie 100x.

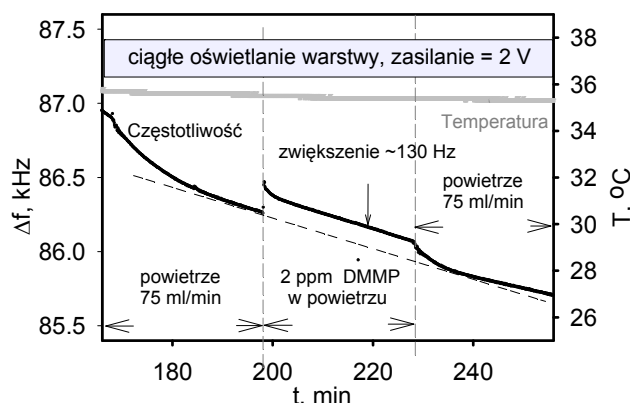
Wyniki pomiarów

Rys. 6 przedstawia wynik eksperymentu przepływu mieszaniny 2 ppm DMMP w powietrzu w temperaturze ~23,2 °C bez oświetlenia warstwy źródłem światła. Podczas tego badania nie zarejestrowano mierzalnej odpowiedzi czujnika na DMMP. Rys. 7 przedstawia wynik oddziaływania tej samej warstwy polimeru w temperaturze podwyższonej do ~35,5 °C w rezultacie oświetlenia źródłem światła białego o napięciu zasilania 2 V, oraz dla tego samego stężenia 2 ppm DMMP w powietrzu. Stwierdzono zwiększenie częstotliwości różnicowej na poziomie 130 Hz. Czasy odpowiedzi i regeneracji zostały zwyczajowo oszacowane na podstawie 90% wartości stanów ustalonych odpowiednio wzrostu i zmniejszenia sygnału Δf . Czas odpowiedzi dla tego przypadku wyniósł około 10 s, natomiast czas regeneracji ok. 7 min. Widoczny

długoczasowy dryf częstotliwości jest związany z nieznacznym zmniejszaniem się temperatury próbki.

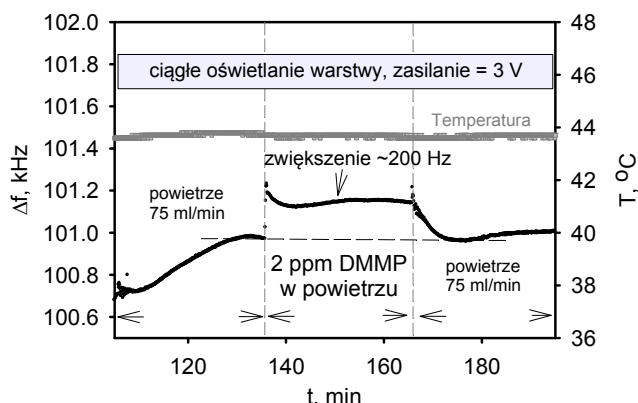


Rys.6. Brak odpowiedzi akustycznej warstwy polimeru (RR)-P3HT na koncentrację 2 ppm DMMP w temp. ~23,2 °C - brak oświetlenia warstwy za pomocą źródła światła białego.



Rys.7. Odpowiedź akustyczna warstwy polimeru (RR)-P3HT dla koncentracji 2 ppm DMMP w powietrzu w temperaturze ~35,5 °C w rezultacie ciągłego oświetlenia polimeru przy zasilaniu źródła światła białego 2 V.

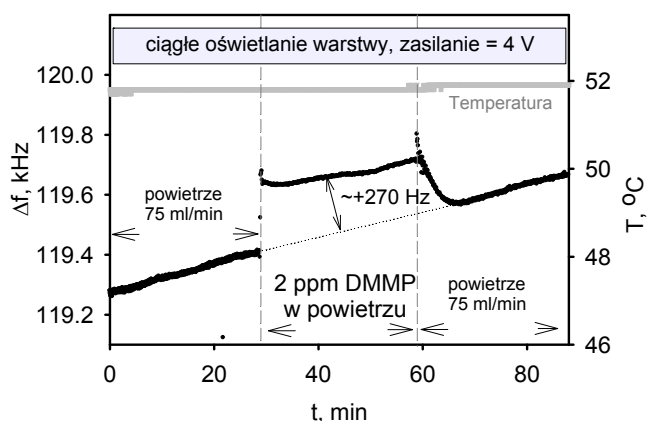
Podobne rezultaty otrzymano dla zwiększonego napięcia zasilania źródła światła do 3 V, co dało temperaturę ~43.6 °C (Rys.8). W tym przypadku zwiększenie częstotliwości wyniosło ok. 200 Hz. Czas odpowiedzi ~20 s, natomiast czas regeneracji wyniósł jak poprzednio ok. 7 minut.



Rys.8. Odpowiedź akustyczna warstwy polimeru (RR) - P3HT na koncentrację 2 ppm DMMP w powietrzu w temp ok.~43,6 °C przy zasilaniu źródła światła białego 3 V.

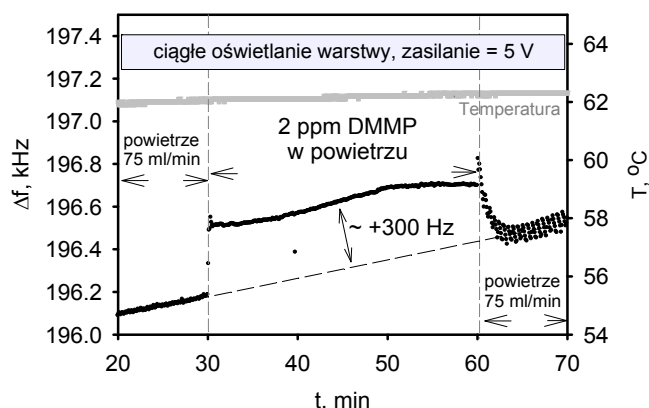
Rys.9 przedstawia odpowiedź akustyczną badanej warstwy polimerowej (RR)-P3HT przy oświetlaniu lampą żarową o napięciu 4 V, co dało stabilną temperaturę próbki ~52 °C. Widoczne średnie zwiększenie częstotliwości wynosi obecnie około 270 Hz dla koncentracji 2 ppm mieszaniny DMMP w powietrzu i dla czasu dozowania 30

minut. Czas odpowiedzi można oszacować na ok. 20 s. Natomiast regeneracja badanej warstwy polimerowej w temperaturze $\sim 52^\circ\text{C}$ trwała około 7 minut.



Rys.9. Odpowiedź akustyczna warstwy polimeru (RR)-P3HT na koncentrację 2 ppm DMMP w powietrzu w temperaturze $\sim 52^\circ\text{C}$ przy zasilaniu źródła światła białego 4 V.

Na rysunku 10 przedstawiono wyniki badań warstwy polimeru w temperaturze $\sim 62,4^\circ\text{C}$ w wyniku oświetlenia źródłem światła białego przy zasilaniu 5 V i dla koncentracji DMMP 2 ppm w powietrzu. Widoczne zmiany częstotliwości różnicowej wynoszą obecnie ok. +300 Hz z czasem odpowiedzi około 15 sekund, oraz czasem regeneracji około 7 minut.



Rys.10 Odpowiedź akustyczna warstwy polimeru (RR) - P3HT dla 2 ppm DMMP w powietrzu w temperaturze ok. $\sim 62,4^\circ\text{C}$ przy zasilaniu źródła światła białego 5 V.

Podsumowanie i wnioski

Wykonano wstępne badania sensorowe polimeru fotoprzewodzącego typu (RR)-P3HT (regioregularny polimetakrylan poli(3-heksyltiofenu)), jako potencjalnego materiału do wykrywania śladowych ilości par związku DMMP (2 ppm) w powietrzu za pomocą metody z AFP. Badania wykazały, że polimer (RR)-P3HT posiada istotną wrażliwość na śladowe ilości DMMP, jednakże tylko przy zastosowaniu dodatkowego oświetlenia warstwy polimeru światłem białym. Zwiększenie strumienia światła powoduje również podwyższenie temperatury próbki oraz uzyskanie większych zmian częstotliwości (130 – 300 Hz (Tab.1)) dla tej samej koncentracji 2 ppm DMMP w powietrzu. Oszacowane czasy odpowiedzi i regeneracji dla tego stężenia DMMP są odpowiednio rzędu 10-20 s, oraz 7 min.

Dalszym etapem prac będzie próba rozdzielenia wpływu zastosowanej aktywacji optycznej od aktywacji termicznej, a także poddawanie aktywacji polimeru poprzez oświetlenie światłem LED o różnych długościach fal oraz różnej energii świetlnej.

Tabela 1. Zestawienie wyników pomiarów wrażliwości warstwy polimeru (RR)-P3HT na koncentrację 2 ppm DMMP w powietrzu przy różnym oświetlaniu źródłem światła białego.

L.p.	Zasilanie	Strumień światła	Temperatura	Zwiększenie częstotliwości Δf
	(V)	(lm)	($^\circ\text{C}$)	(Hz)
1.	0	0	$\sim 23,2$	0
2.	2	9,1	$\sim 35,5$	~ 130
3.	3	24,7	$\sim 43,6$	~ 200
4.	4	66,1	~ 52	~ 270
5.	5	137,3	$\sim 62,4$	~ 300

Autorzy: mgr inż. Jarosław Wrotniak, Politechnika Śląska, Instytut Elektroniki, ul. Akademicka 16, 44-400 Gliwice, E-mail: jaroslaw.wrotniak@polsl.pl; dr hab. inż. Jakubik Wiesław prof.Pol.Śl., Politechnika Śląska, Instytut Fizyki - Centrum Naukowo-Dydaktyczne Politechniki Śląskiej, ul. Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice, E-mail: wieslaw.jakubik@polsl.pl; mgr inż. Paulina Powroźnik, Politechnika Śląska, Instytut Fizyki - Centrum Naukowo - Dydaktyczne Politechniki Śląskiej, ul. Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice, E-mail: paulina.powrozniak@polsl.pl; dr inż. Agnieszka Stolarczyk, Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, ul. M. Strzody 9, 44-100 Gliwice, E-mail: agnieszka.stolarczyk@polsl.pl; dr inż. Mirosław Magnuski, Politechnika Śląska, Instytut Elektroniki, ul. Akademicka 16, 44-100 Gliwice, E-mail: miroslaw.magnuski@polsl.pl

Praca częściowo finansowana z Badań Statutowych Instytutu Elektroniki Politechniki Śląskiej nr: BK-232/RAU-3/2017

LITERATURA

- [1] Mittal U., Islam T., Nimal A.T., Sharma M.U., Fabrication of high frequency surface acoustic wave (SAW) devices for real time detection of highly toxic chemical vapors, International Journal On Smart Sensing And Intelligent Systems, 8, (2015) nr.3, 1601-1623
- [2] Grabka, M., Jasek, K., Pasternak, M., Miluski, W., Stanowisko do badania sensorów z akustyczną falą powierzchniową, Aparatura Badawcza i Dydaktyczna, 2015 T. 20, nr 4, str. 251-258
- [3] Mateusz Pasternak, Overtone Oscillator for SAW Gas Detectors, IEEE Sensors Journal (Volume: 6, Issue: 6, Dec. 2006), Pages: 1497 - 1501
- [4] Adam Kawalec, Zastosowanie podzespołów z akustyczną falą powierzchniową do przetwarzania sygnałów. Biuletyn WAT Vol. LV, Nr1, 2006
- [5] Andrzej Nowek: Wykorzystanie zjawiska powierzchniowej fali akustycznej w aplikacjach systemów mikroprzepływowych – przegląd rozwiązań, Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
- [6] J. P. Laib, H. Zahn, J. A. Deibel and D. M. Mittleman. Photoconductive Properties of Regioregular Poly(3-hexylthiophene), Proceedings of the Conference on Lasers and Electro-Optics (2007) 1-2.
- [7] Tomasz Hejczyk, Marian Urbańczyk, Tadeusz Pustelny, Wiesław Jakubik: Numerical and Experimental Analysis of the Response of a SAW Structure with WO₃ Layers on Action of Carbon Monoxide, ARCHIVES OF ACOUSTICS, Vol. 40, No. 1, pp. 19–24 (2015)
- [8] Raj V.B., Tomar M., Niemał A.T., Parma Y., Dharma M.U., Gupta V., ZnO Surface Acoustic Wave Sensor for the enhanced detection of DMMP, Solid State Phenomena 185 (2012), 69-72
- [9] Hyunjoo J. Lee, Kwan Kyu Park, Ömer Oralkan, Mario Kupnik and Butrus T. Khuri-Yakub, CMUT as a Chemical Sensor for DMMP Detection, IEEE 2008, 434-439
- [10] Jiuling LIU, Minghua LIU, Ying KONG, Shitang HE, Study on the sensing position of the SAW detector in GC/SAW gas sensor system, 2014 Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications, Oct. 30-Nov.2, Beijing, CHINA, 65-67
- [11] Paulina Powroźnik, Agnieszka Stolarczyk, Jarosław Wrotniak, Wiesław Jakubik: Study of Poly(3-hexylthiophene) Polymer Sensing Properties in Nerve Agent Simulant (DMMP) Detection. Presented at the Eurosensors 2017 Conference, Paris, France, 3–6 September 2017