

УДК 53.087

А.В. Лашков, В.В. Доброхотов, В.В. Сысоев

## ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ МУЛЬТИСЕНСОРНЫЙ ЧИП

*Представлена реализация и экспериментальная апробация газоаналитического мультисенсорного чипа, функционирующего на основе термокаталитического эффекта. Конструкция чипа включает газочувствительный слой из гранул  $Al_2O_3$ , функционализированный растворами  $PdCl_2$  и  $H_2PtCl_6$ . Слой нанесен поверх кристаллической подложки  $SiO_2/Si$  и сегментирован компланарными Pt-электродами с образованием четырех сенсорных элементов. Поверхность разработанного чипа оказалась достаточно развитой с большим отношением поверхность/объем. Исследования по оценке газочувствительности термокаталитического чипа проводились на оригинальной экспериментальной установке, включающей возможность управления величиной потоков тестовых газовых смесей и сбора данных в реальном масштабе времени. Образцы изготовленных чипов оказались чувствительными к воздействию паров ацетона и изопропанола в смеси с воздухом (концентрации 350000 ppm для ацетона, 70000 ppm для изопропанола), продемонстрировав существенное изменение сопротивления (напряжения) сенсорных элементов. Векторный сигнал чипа, образованный откликами термокаталитических сенсорных сегментов, показывает возможность селективного различения тестовых газовых смесей после обработки методом распознавания образов (линейно-дискриминантным анализом). На основании полученных в ходе научно-исследовательской работы результатов сделан вывод о преимуществах и недостатках изготовленных образцов мультисенсорных чипов и предложены пути дальнейшего развития таких устройств, функционирующих на основе термокаталитического эффекта.*

*Сенсор газа; термокаталитический сенсор; газоаналитическая система; мультисенсорный чип; распознавание газовых смесей.*

A.V. Lashkov, V.V. Dobrokhotoy, V.V. Sysoev

## THERMOCATALYTIC MULTISENSORY CHIP

*The realization and experimental approbation of gas-analysis multisensory chip operational on the base on thermo catalytic effect is submitted. The chip structure includes a gas-sensitive layer from granules  $Al_2O_3$  functionalized by solutions of  $PdCl_2$  and  $H_2PtCl_6$ . The layer is putted over a crystal substrate  $SiO_2/Si$  and segmented by coplanar Pt-electrodes with the formation of four sensor elements. The chip surface has been found to be quite developed with rather high surface-to-volume ratio. Researches on an assessment of gas-sensitivity of the thermo catalytic chip were carried out on the original experimental installation including ability to control flow quantity of test gas mixtures and data collection in real time. The developed chip samples are found to be sensitive to vapors of acetone and isopropanol in a mixture with air (concentration: 350000 ppm for acetone, 70000 ppm for isopropanol) which is shown as a substantial change of resistance (voltage) of the sensor elements. The chip vector signal formed by responses of the thermo catalytic indicates a possibility to selectively recognize the test gas mixtures after processing by pattern recognition method (linear-discriminant analysis). The conclusion about advantages and disadvantages of the developed samples of multisensory chips is given and the ways to further develop such units based on thermo catalytic effect are proposed.*

*Gas sensor; thermo catalytic sensor; gas analysing system; multisensory chip; gas-mixture recognition.*

**Введение.** Мультисенсорный подход к разработке газоаналитических устройств активно развивается с 1980-х гг., следуя принципам биологической обонятельной системы [1, 2]. Данный метод позволяет, объединив неселективные сенсоры в единый массив, конструировать электронные приборы, способные селективно детектировать широкий спектр газов и газовых смесей [3]. В качестве газочувствительных элементов применяются сенсоры, принцип работы которых основывается на различных физических и химических свойствах материалов.

Наибольшее применение в качестве газочувствительного элемента получили сенсоры полупроводникового типа. В настоящее время они активно применяются как в обычных односенсорных сигнализаторах газа, так и в мультисенсорных системах. Изготовленный на единой кристаллической подложке массив полупроводниковых сенсоров обладает малыми размерами, что позволяет размещать его в корпусах современных микросхем. Минимизация сенсоров приводит к сокращению энергозатрат в работе мультисенсорных устройств, а технологии массового производства снижают стоимость конечного газочувствительного чипа. Но следует отметить, что обладая широким спектром регистрируемых газовых смесей и высокой чувствительностью к газам [4], характеристики полупроводниковых структур изменяются при долговременной работе при повышенных температурах, что требует перекалибровки устройств на их основе. Кроме того, высокие концентрации некоторых газов способны также привести к отравлению и деградации поверхности таких чувствительных элементов.

С другой стороны, не менее широкое распространение получили термокаталитические сенсоры газа. Уступая в чувствительности и спектре регистрируемых газовых смесей полупроводниковым сенсорам и реагируя главным образом на горючий тип газов, данный вид сенсоров имеет ряд преимуществ: больший срок эксплуатации, стабильность характеристик, в том числе и при высоких концентрациях газов, наименьшее время отклика в сравнении с другими типами сенсоров. Эти характеристики сенсоров позволяют исследовать возможность их применения для разработки мультисенсорных газоаналитических систем. В наших ранних исследованиях с отдельными термокаталитическими сенсорами, собранными в линейку, была продемонстрирована возможность проведения анализа состава газовых смесей [5, 6]. В данной работе мы исследовали реализацию массива термокаталитических сенсоров на единой кристаллической подложке (чипе).

Изготовленная кристаллическая подложка представляет собой кремниевую пластину размером  $10 \times 9$  мм<sup>2</sup>. На верхней поверхности подложки располагается четыре платиновых электрода в форме меандра, каждый из которых аналогичен нагревательной спирали в стандартном термокаталитическом сенсоре (рис. 1,б) [7].

Поверх электродов наносится смесь из оксида алюминия и алюминия азотокислого. После термической обработки на лабораторной электрической плите данная субстанция представляет собой керамический слой с пористой структурой. Размер гранул оксида алюминия составляет 60–120 мкм (рис. 1,в). Керамический слой последовательно пропитывался каталитическими растворами на основе хлорида палладия и платинохлористоводородной кислоты. После термической обработки частицы катализатора на поверхности гранул оксида алюминия образуют газочувствительное покрытие в виде пленки (рис. 1,г). Полученный мультисенсорный термокаталитический элемент разваривается в стандартный корпус микросхемы DIP 24 (рис. 1,а).

**Методика исследования.** Для проведения эксперимента по исследованию газочувствительных характеристик развитого чипа была изготовлена экспериментальная установка, которая включала устройство генерации паров жидкостей, многоканальное измерительное устройство Keithley 2000 и компьютер с разработанным программным обеспечением (рис. 2). Устройство генерации паров жидкостей содержит в себе три параллельно соединенных цифровых регулятора массового расхода газа (расходомеры Bronkhorst F-201CV). Регуляторы обладают функцией управления величиной воздушного потока (от 0 до 100 мл/мин). Два расходомера последовательно соединены с барботерами, содержащие тестовые жидкости. Таким образом, в системе имеется три контура, проходя через которые воздух может при необходимости менять свой состав, включая добавки тестовых паров.

Воздух в систему нагнетается компрессором (Omron CompAir NE-C28-E). Проходя через регуляторы потока и барботеры, газовая смесь поступает в камеру, в которой располагаются исследуемые чипы. Величина потоков, текущих через расходомеры, определяет уровень концентраций паров в тестовой газовой смеси контролируемым образом. Коммутация с компьютером осуществляется посредством последовательного интерфейса RS-232. Расходомеры управляются при помощи разработанного программного обеспечения.

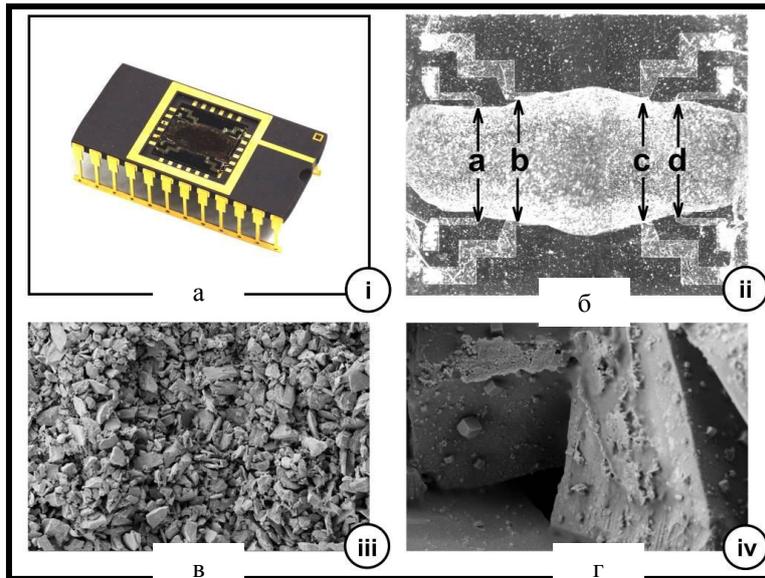


Рис. 1. Внешний вид мультисенсорного термокаталитического чипа (а); поверхность чипа с указанием четырёх сенсорных элементов [а..д] (б); поверхность газочувствительного элемента при 100-кратном увеличении (794x1171 мкм) (в); поверхность газочувствительного элемента при 2500-кратном увеличении (30,9x45,6 мкм) (г). Фотографии в, г сделаны на сканирующем электронном микроскопе AURIGA CrossBeam Workstation

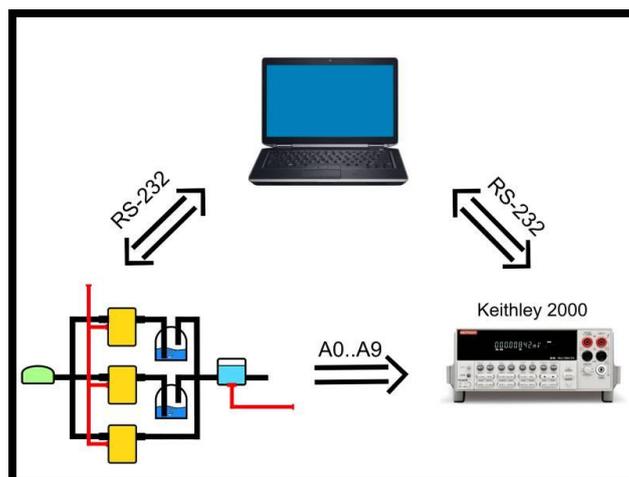


Рис. 2. Структура экспериментальной установки

В проведенных тестовых измерениях на каждый сенсорный элемент чипа подавался ток стабилизированной величины в 240 мА. Под воздействием паров горючих жидкостей сенсорный элемент изменял свое сопротивление, что вело к изменению величины напряжения на сенсоре. Эти значения напряжений регистрировались в режиме реального времени многоканальным измерительным устройством Keithley 2000 и передавались в память компьютера через интерфейс RS-232.

В качестве тестовых газов в исследованиях использовались пары ацетона и изопропанола, концентрация которых соответствовала концентрации насыщенных паров при комнатной температуре (350 000 ppm для ацетона, 70 000 ppm для изопропанола). Напуски тестовых паров на мультисенсорный чип производились в следующей последовательности: воздух–пар–воздух–пар. Длительность каждого воздействия составляла 5 мин, что было достаточно (исходя из результатов предварительных исследований) для получения устойчивого сенсорного сигнала.

**Результаты и обсуждение.** На рис. 3 представлены полученные результаты, из которых видно, что при воздействии паров возрастает (в случае ацетона - на величину 150–180 мВ, в случае изопропанола - на величину 60–120 мВ). Сенсоры под номерами 1 и 4 демонстрировали устойчивую повторяемость сигнала, возвращаясь на прежний уровень величин при продувке чипа чистым воздухом.

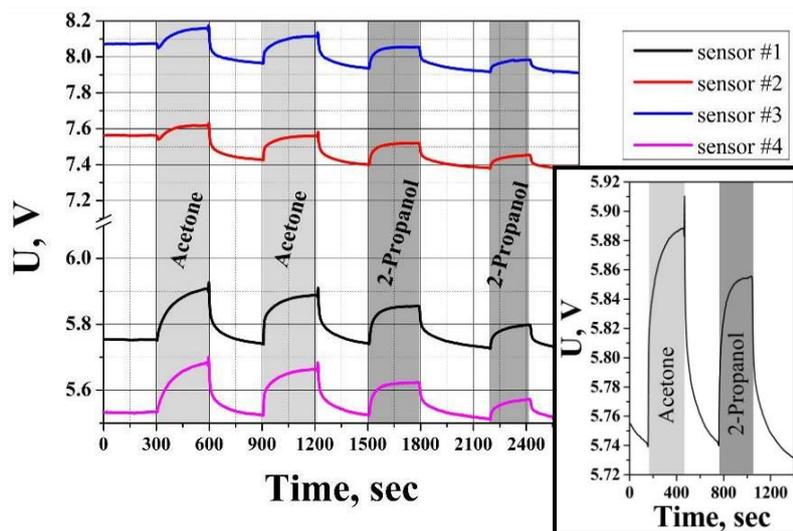


Рис. 3. Изменение напряжений на термокаталитических сенсорах, расположенных на единой кристаллической подложке, под воздействием паров ацетона (350 000 ppm) и изопропанола (70 000 ppm) в смеси с воздухом. На врезке реакция сенсора №1 под воздействием тестовых паров

У сенсоров 2 и 3 наблюдалось некоторое уменьшение сопротивления с течением времени. Как видно из рис. 1, сенсоры 1(а) и 4(б) расположены по краям подложки, вследствие чего подвергались меньшему температурному воздействию со стороны соседних сенсоров и, по-видимому, стабилизировали свою температуру быстрее сенсоров 2 и 3, у которых наблюдается постепенное снижение напряжения со временем.

Очевидно, что идентифицировать вид тестового газа по изменению сигнала одного сенсора практически невозможно. Поэтому вид газа определялся путем обработки совокупного векторного (4-мерного) сигнала развитой линейки сенсоров. Для этого из общего массива данных было отобрано по 50 значений напряжений, характеризующих реакцию каждого сенсора на тестовые пары и воздух. Пол-

ный массив мультисенсорных сигналов был обработан линейно-дискриминантным методом (ЛДА) [8] с уровнем значимости при обучении, равным 0,9. Результатом обработки являлось построение фазового ЛДА-пространства, в котором мультисенсорные сигналы к воздействию разных газов группируются по соответствующим кластерам (рис. 4). Эвклидово расстояние между полученными центрами кластеров воздуха и паров в этом пространстве составило 3,7 ед. (для ацетона) и 9,6 ед. (для изопропанола). Из рис. 4 в целом видно, что экспериментальные векторные сигналы развитой мультисенсорной линейки к изопропанолу и ацетону попадают в соответствующие кластеры, что позволяет их распознавание.

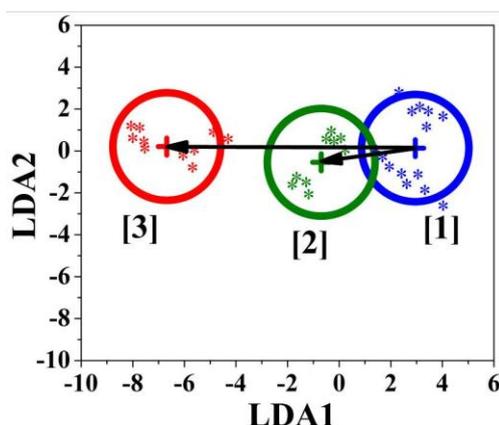


Рис. 4. Результат обработки данных, полученных с чувствительных элементов мультисенсорного термокаталитического чипа, с помощью ЛДА. Обозначения: 1 – воздух, 2 – смесь ацетон/воздух (концентрация 350 000 ppm), 3 – смесь изопропанол/воздух (концентрация 70 000 ppm) [3]. Векторы показывают расстояния между центрами тяжести кластера воздуха и кластеров тестовых газов. Точки показывают экспериментальные значения векторного отклика к соответствующим газам

**Заключение.** Таким образом, можно заключить, имеется возможность изготовления термокаталитических мультисенсорных чипов, сигнал которых позволяет распознавание тестовых газовых смесей одного типа (восстановители). Основным недостатком развитых образцов чипов являлось отсутствие термоизоляции между кристаллом кремния и корпусом чипа, а также между соседними сенсорными элементами, что может быть частично устранено применением термоизоляционных клеев, изменением топологии электродов на поверхности кремниевой подложки и архитектуры самой подложки. Снижение отвода тепла с платиновых нагревателей может привести к снижению энергопотребления мультисенсорного чипа и увеличению стабильности в показаниях сенсоров во времени.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Persaud K., Dodd G. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose // Nature. – 1982. – Vol. 299. – P. 352-355.
2. Ганишин В.М., Фесенко А.В., Чебышев А.В. От обонятельных моделей к "электронному носу". Новые возможности параллельной аналитики // Специальная техника. – 1999. – № 1-2.
3. Сысоев В.В., Зюрюкин Ю.А. Мультисенсорные системы распознавания газов типа "электронный нос": краткий обзор литературы // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2007. – Вып. 1, № 2 (24). – С. 111-119.

4. Сысоев В.В., Кучеренко Н.И., Кисин В.В. Текстурированные пленки оксида олова для микросистем распознавания газов // Письма в «Журнал технической физики». – 2004. – Т. 30. – Вып. 18. – С. 14-20.
5. Лашков А.В., Анашкин А.А., Анашкин А.А., Мусатов В.Ю., Сысоев В.В. Оценка возможности применения термokatалитических сенсоров для формирования газоаналитических мультисенсорных систем // Датчики и системы. – 2013. – № 5. – С. 38-42.
6. Лашков А.В. О влиянии неравномерного нагрева линейки термokatалитических датчиков на распознавание газовых смесей // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2013. – № 1 (69). – С. 39-43.
7. Рязанов А.В., Докичев А.Н. Чувствительные элементы на основе литого микропровода // Датчики и системы. – 2007. – № 11. – С. 42-45.
8. Sysoev V. V., Kiselev I., Frietsch M., Goschnick J. The temperature gradient effect on gas discrimination power of metal-oxide thin-film sensor microarray // Sensors. – 2004. – Vol. 4. – P. 37-46.

## REFERENCES

1. Persaud K., Dodd G. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose, *Nature*, 1982, Vol. 299, pp. 352-355.
2. Ganshin V.M., Fesenko A.V., Chebyshev A.V. Ot obonyatel'nykh modeley k "elektronnomu nosu". Novye vozmozhnosti parallel'noy analitiki [From the smell of the models to the "electronic nose". New opportunities for concurrent analysts], *Spetsial'naya tekhnika* [special technology], 1999, No. 1-2.
3. Sysoev V.V., Zyuryukin Yu.A. Mult'isensornye sistemy raspoznavaniya gazov tipa "elektronnyy nos": kratkiy obzor literatury [The multi-touch recognition system gas type "electronic nose": a brief literature review], *Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Saratov State Technical University], 2007, Issue 1, No. 2 (24), pp. 111-119.
4. Sysoev V.V., Kucherenko N.I., Kisin V.V. Teksturirovannyye plenki oksida olova dlya mikrosistem raspoznavaniya gazov [Textured film of tin oxide for Microsystems recognition gases], *Pis'ma v «Zhurnal tekhnicheskoy fiziki»* [Letters to Journal of technical physics], 2004, Vol. 30, Issue 18, pp. 14-20.
5. Lashkov A.V., Anashkin A.A., Anashkin A.A., Musatov V.Yu., Sysoev V.V. Otsenka vozmozhnosti primeneniya termokatалитicheskikh sensorov dlya formirovaniya gazoanaliticheskikh mult'isensornykh sistem [Evaluate the possibility of using thermal sensors for forming a gas-analyzing multi-touch systems], *Datchiki i sistemy* [Sensors and Systems], 2013, No. 5, pp. 38-42.
6. Lashkov A.V. O vliyaniy neravnomernogo nagreva lineyki termokatалитicheskikh datchikov na raspoznavanie gazovykh smesey [On the influence of non-uniform heating of the line thermal sensors for the detection of gas mixtures], *Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Saratov State Technical University], 2013, No. 1 (69), pp. 39-43.
7. Ryzanov A.V., Dokichev A.N. Chuvstvitel'nye elementy na osnove litogo mikroprovoda [Sensors based cast microwire], *Datchiki i sistemy* [Sensors and systems], 2007, No. 11, pp. 42-45.
8. Sysoev V. V., Kiselev I., Frietsch M., Goschnick J. The temperature gradient effect on gas discrimination power of metal-oxide thin-film sensor microarray, *Sensors*, 2004, Vol. 4, pp. 37-46.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор Л.П. Милешко.

**Лашков Андрей Витальевич** – Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.; e-mail: 19lashkov88@rambler.ru; 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77; тел.: +78452998624; кафедра физики; аспирант.

**Сысоев Виктор Владимирович** – e-mail: vsysoev@sstu.ru; кафедра физики; д.т.н.; профессор.

**Доброхотов Владимир Владимирович** – Университет Западного Кентукки (США), e-mail: vladimir.dobrokhотов@wku.edu; 42101, Кентукки, г. Боулинг Грин, б-р Колледж Хайтс, 1906; тел.: +12707456201; Институт прикладной физики; директор института; д.т.н.; профессор.

**Lashkov Andrey Vitalyevich** – Yuri Gagarin State Technical University of Saratov; e-mail: 19lashkov88@rambler.ru; 77, Polytechnicheskaya street, Saratov, 410054, Russia; phone: +78452998624; the department of physics; postgraduate student.

**Sysoev Victor Vladimirovich** – e-mail: vsysoev@sstu.ru; the department of physics; dr. of eng. sc.; professor.

**Dobrokhoto Vladimir Vladimirovich** – Western Kentucky University (USA); e-mail: vladimir.dobrokhoto@wku.edu; 42101, Kentucky, Bowling Green, Blvd. College Heights, 1906; phone: +12707456201; Applied Physics Institute; director of institute; dr. of eng. sc.; professor.

УДК 621.3.049.77

**И.Е. Лысенко, О.А. Ежова, И.В. Куликова, Н.К. Приступчик**

**МЕТОДИКА ПРОЕКТИРОВАНИЯ МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ НА ОСНОВЕ БИБЛИОТЕКИ МИКРОФРАГМЕНТОВ\***

*Настоящая работа посвящена разработке методики проектирования микромеханических сенсоров угловых скоростей и линейных ускорений. Предлагаемая методика основана на использовании унифицированных структурно-топологических примитивов, разработанных авторами. Компоненты микроэлектромеханических систем характеризуются высокой сложностью проектирования, поскольку при их необходимо учитывать разнообразные физические эффекты, лежащие в основе их функционирования. Учитывая функциональную сложность компонентов данных микромеханических систем, для обеспечения сокращения времени проектирования используются различные методы автоматизации при проектировании, опирающихся на вычислительную базу. Предлагается данные микромеханические компоненты разбивать на элементы по функциональному признаку. Основное внимание обращено на методологию проектирования микромеханических сенсоров угловых скоростей и линейных ускорений на основе библиотеки микрофрагментов, разработанных под редактор топологии L-Edit системы автоматизированного проектирования Tanner EDA. Разработка структурно-топологических примитивов микрофрагментов выполнена с учетом технологических норм изготовления процесса поверхностной микрообработки MUMPs.*

*Микроэлектромеханическая система; гироскоп; акселерометр; конструкция; модель.*

**I.E. Lysenko, O.A. Ezhova, I.V. Kulikova, N.K. Pristupchik**

**DESIGN METHOD OF MICROMECHANICAL COMPONENTS BASED ON THE MACROS LIBRARY**

*This paper is devoted the development of a technique of designing micromechanical sensors of angular velocities and linear accelerations. The offered technique is based on the use of unified structural topological primitives developed by the authors. The components of microelectromechanical systems are characterized by high complexity of the design since when they must take into account various physical effects underlying their functioning. Taking into account complexity functional components of these micromechanical systems for reducing engineering time various methods of automation in the design are used, based on the computational basis. It is offered to broke data micromechanical components down into elements on a functional basis. The focus is on design methodology of micromechanical sensors of angular velocities and linear accelerations on the librarymicrofragments basis developed under the topology editor L-Edit CAD system Tanner EDA. Development of structural topological primitives microfragments is performed taking into account the technology specific rules of manufacturing process surface micromachining MUMPs.*

*Microelectromechanical system; gyroscope; accelerometer; design model.*

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проекты: № 213.01-11/2014-12, 14.575.21.0045), а также поддержана грантом РФФИ (№ 13-07-00274).