

УДК 004.272.34

В. Ю. Мусатов, канд. техн. наук, доц., vmusatov@mail.ru,

И. В. Киселев*, канд. физ.-мат. наук, науч. сотр., **А. С. Варезников**, аспирант,

А. А. Большаков, д-р техн. наук, проф., **В. В. Сысоев**, д-р техн. наук, проф., robsii@sstu.ru,
СГТУ, г. Саратов

* Институт микроструктурных технологий, Карлсруэ, Германия

Анализ возможностей применения в газоаналитических приборах вида "электронный нос" на основе однокристалльных чипов переходных электрических процессов в сенсорных сегментах при воздействии различных газов

Рассматривается возможность использования эффектов зарядки/разрядки газочувствительного оксида металла при приложении продольного электрического поля и их различий при воздействии различных газовых сред в целях селективного определения последних. Исследуется возможность применения формы распределения электрического потенциала вдоль оксидного слоя как "образа" газа и ее анализа методами распознавания образов на основе линейно-дискриминантного анализа и метода главных компонент.

Ключевые слова: "электронный нос", газовый сенсор, мультисенсорная микросистема, анализ газов, распознавание образов

Введение

В последнее время большое внимание уделяется развитию газоаналитических устройств, работающих согласно принципам биологической обонятельной системы. Такие устройства, часто называемые в литературе приборами вида "электронный нос", основываются на использовании мультисенсорного набора, который генерирует первичный векторный сигнал под воздействием газовой смеси, и системы распознавания образов на базе алгоритмов, обрабатывающих этот совокупный мультисенсорный сигнал [1, 2]. Так же, как и в случае биологического аналога [3], анализ газовой смеси проводится не путем разложения на составные части, как в традиционных спектрометрах, а распознаванием комплексного образа запаха, сформированного векторным мультисенсорным сигналом. Одним из наиболее часто используемых в этих приборах видов датчиков являются хеморезисторы на основе газочувствительных оксидов металла, у которых электрическое сопротивление изменяется под влиянием адсорбции газов [4].

С точки зрения массового производства наиболее дешевым вариантом реализации мультисенсорного набора является вариант, при котором линейка хеморезисторов формируется на одном чипе [5]. При этом в качестве хеморезистивного материала используется тонкая металлооксидная пленка, сегментированная металлическими электродами на сенсорные элементы [6].

Для измерения сопротивления каждого сенсорного сегмента мультисенсорного чипа к нему прикладывается электрическое поле (разность потенциа-

лов). Возникающие при этом переходные характеристики измерительного тока, как показывают наши ранее выполненные исследования [7], зависят от вида газовой смеси и концентраций входящих в нее компонентов. В данной работе сделана попытка анализа возможности использования этого эффекта для создания новых принципов газоаналитического прибора.

Особенности электрических свойств сенсорных сегментов однокристалльных мультисенсорных чипов

В качестве объекта исследования были изучены характеристики мультисенсорного чипа на основе тонкой пленки $\text{SnO}_2:\text{Pt}$ [4]. В экспериментах измерялись среднесегментные сопротивления чипов и электрическая зарядка/разрядка газочувствительной пленки в составе чипов в атмосфере лабораторного воздуха при рабочей температуре около 300°C . Для примера на рис. 1 показаны кривые тока зарядки и разрядки сенсорных сегментов мультисенсорного чипа при разных температурах. Из них видно, что кривые разрядки имеют две характерные формы: а) близкую к экспоненциальной и б) содержащую "горб".

Наблюдаемая зарядка/разрядка газочувствительной оксидной пленки, по-видимому, связана с воздействием адсорбированных ионов, пришедших из газовой фазы, умножением собственных носителей и/или умножением центров адсорбции в пленке/электродах в процессе приложения электрического поля. При этом состав окружающей среды оказывает существенное влияние на наблюдаемые зарядовые явления.

Характерные признаки динамических электрических свойств сегментов мультисенсорного чипа

Для исследования возможности использования динамических электрических характеристик сенсорных сегментов мультисенсорного чипа для идентификации примесей газов в смеси с воздухом была составлена газосмесительная установка, схематически представленная на рис. 2. Установка состояла из источника лабораторного воздуха, нагнетаемого компрессором Omron NE-C28-RU, поток которого разделяется на два канала. Один из каналов служит для генерации и доставки тестового газа, второй — для разбавления тестового газа чистым лабораторным воздухом до требуемой концентрации.

При оценке концентрации тестового газа (пара) в смеси с воздухом предполагалось, что температура раствора, помещенного в термостат, находится в диапазоне 5...8 °С. Концентрацию в единицах ppm (particle per million) рассчитывали по следующей формуле:

$$C = \frac{P_{gas} F_{gas}}{P_{gas} F_{gas} + (P_{at} - P_{gas}) F_{gas} + P_{at} F_{air}} \times 1\,000\,000,$$

где P_{gas} — давление насыщенных паров аналита; F_{gas} — скорость барботируемого потока воздуха, установленная с помощью контроллера FC1 (см³/мин); P_{at} — атмосферное давление; F_{air} — скорость потока воздуха, установленная с помощью контроллера FC2 (см³/мин).

Давление насыщенных паров (в мм рт. ст.) рассчитывали по формуле [8]:

$$P = 10^{\frac{A - B}{C + T}},$$

где A , B , C — параметры, характеризующие тестовые растворы; T — температура в градусах Цельсия. В таблице приведены параметры тестовых растворов, использованные при расчетах.

Мультисенсорный чип помещали в камеру газосмесительной установки (рис. 2), в которую подавался тестовый газ заданной концентрации в смеси с воздухом. Газочувствительный слой мультисенсорного чипа нагревали до рабочих температур (250...400 °С), затем между крайними электродами прикладывали разность потенциалов. После этого измеряли и записывали распределение потенциала на участке газочувствительного слоя между крайними электродами.

На рис. 3 приведены типичные результаты исследования кривой переходного потенциала относительно катода V (кривая 1), причем значение потенциала в нулевой момент (первая точка измерения после приложения напряжения) вычтено из всех значений потенциала.

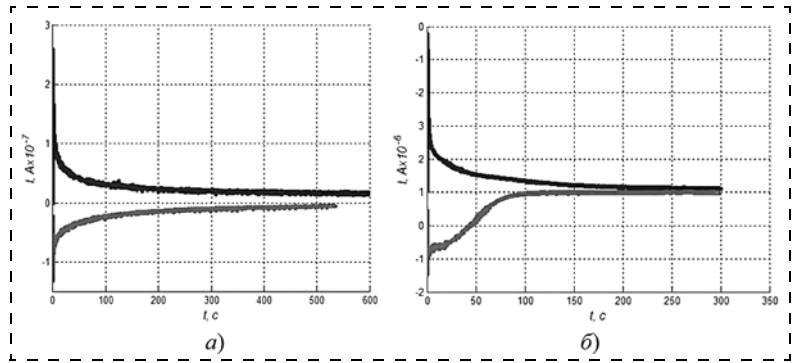


Рис. 1. Характерные кривые тока зарядки (верхняя кривая) и разрядки (нижняя кривая) в сенсорных сегментах мультисенсорного чипа: а — рабочая температура чипа около 200 °С; б — рабочая температура чипа около 300 °С

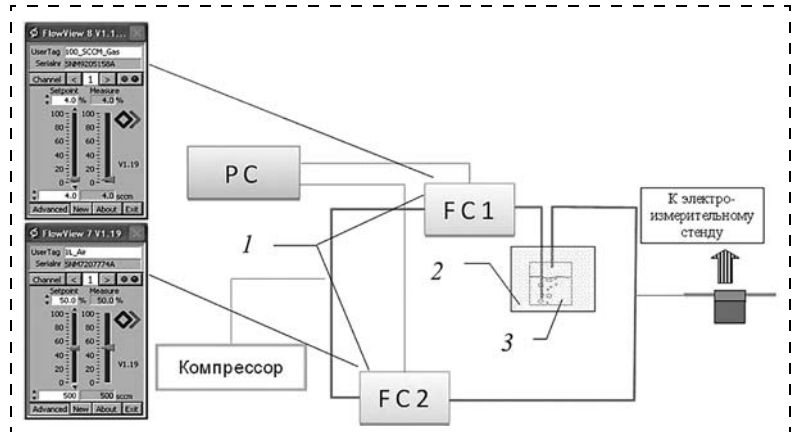


Рис. 2. Схема газосмесительной установки: 1 — контроллеры потока; 2 — термостат; 3 — барботируемый раствор аналита

В первый момент времени, отстоящий от момента приложения напряжения менее чем на 0,01 с, распределение потенциала сохраняется линейным. Поэтому кривая, представленная на рис. 3, характеризует отклонение распределения от линейного. Предполагая, что вид переходной кривой зависит как от примеси газа в воздухе, окружающем чип, так и от его концентрации, из этих данных можно определить параметры, характеризующие влияние газовых компонентов. В качестве тестовых газов, т. е. примесей к воздуху, использовали пары ацетона,

Параметры, характеризующие тестовые растворы

Аналит	A	B	C	$T_{min}, ^\circ\text{C}$	$T_{max}, ^\circ\text{C}$
Ацетон	7,1327	1219,97	230,653	-64	70
	7,6313	1566,69	273,419	57	205
Изопропанол	8,00308	1505,52	211,6	10	90
	7,9584	1519,66	216,829	83	205
Этанол	8,20417	1642,89	230,3	-57	80
	7,68117	1332,04	199,2	77	243
Метанол	8,08097	1582,27	239,7	15	100
	7,9701	1521,23	234	65	214
Вода	8,07131	1730,63	233,426	1	100
	8,14019	1810,94	244,485	99	374

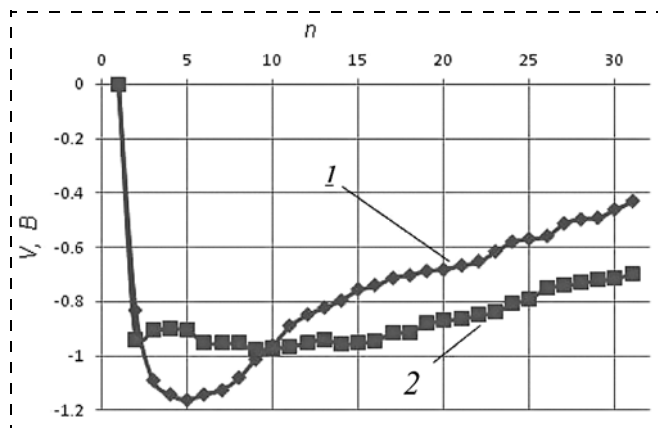


Рис. 3. Типичные кривые переходного потенциала в средней точке сенсорного сегмента слоя оксида металла после приложения к нему напряжения:

1 — в атмосфере лабораторного воздуха; 2 — в воздухе, содержащем примесь ацетона с высокой концентрацией. По абсциссе отложен номер точки измерения n

воды и этанола. Для учета влияния концентрации были сгенерированы паровоздушные смеси, содержащие вышеуказанные концентрации соответствующих веществ. Мультисенсорный чип экспонировался в газовой смеси определенной концентрации пять раз для получения статистически достоверной выборки.

Кривая переходного потенциала, записанного на разных сенсорных сегментах ($n = 1, \dots, 30$), была обработана как векторный 30-мерный сигнал, построенный на основе первых точек измеренного переходного потенциала. Для анализа различий этого векторного отклика в атмосфере различных газов применялся метод линейно-дискриминантного анализа (ЛДА) [9, 10]. Полная совокупность 30 первых точек переходного процесса избыточна для такого числа измерений. Поэтому использовались два метода редукции данных измерений: 1) с помощью метода главных компонент (МГК); используемое число МГК ограничивалось; 2) произвольная выборка данных. При этом все исходные значения потенциалов нормировались на медианное значение по всему набору.

На рис. 4 (см. вторую сторону обложки) приведены результаты распознавания примесей тестовых газов в воздухе с помощью ЛДА. Оси пространства ЛДА упорядочиваются по степени разделения классов в этих направлениях; на рис. 4 и последующих (см. вторую сторону обложки) отображение дано в координатной системе двух первых по этому показателю компонент ЛДА: LDA1 и LDA2. Эллипсы соответствуют уровню вероятности принадлежности к классу 0,90. Показатель "Среднее расстояние между классами" (СРК) характеризует различимость классов в модели и определяется как среднее квадратичное расстояние классов от начала системы координат ЛДА. Как видно из данных, при всех концентрациях тестовых газов их распознавание является вполне удовлетворительным. Характерно, что СРК возрастает с ростом концентрации, а затем вновь уменьшается. Эта закономерность не является

случайным следствием недостаточности набранной статистики измеренных концентраций тестовых газов, а отражает тот факт, что при очень высоких концентрациях динамическая кривая потенциала перестает иметь характерный вид и стремится к форме, определяемой резким начальным падением потенциала и последующим, по крайней мере, в использованной шкале времени, плоским участком — формой, предельной для всех тестовых паров при их большой концентрации. Отметим также, что вид ЛДА-моделей, представленных на рис. 4 (см. вторую сторону обложки), характеризуется большой отдаленностью эллипса, соответствующего одному из паров, от прочих, представляющих группу пересекающихся эллипсов. При этом при переходе от умеренных концентраций к высоким такая "выделенность" переходит от этанола к ацетону, т. е. меняется характер модели.

Следует заметить: несмотря на то, что на рис. 4 ряд тестовых газов выглядит трудноразличимыми, образуя компактную группу, изъятие максимально удаленного класса из модели ("пошаговое ЛДА-распознавание") позволяет получить устойчивое разделение и прочих классов, как можно видеть на рис. 5 (см. вторую сторону обложки).

Отметим, что нормирование значений потенциала на медиану существенно повышает разделение классов, соответствующих тестовым газам. Так, в ситуации, показанной на рис. 4 (см. вторую сторону обложки), разделение классов, соответствующих различным газам, без нормирования значительно меньше, чем после нормирования на медиану (рис. 4, а): значение СРК уменьшается от 8,1 ед. до 3,0 ед. Аналогично для двух других концентраций тестового газа в смеси значение среднего расстояния между классами падает до 5,2 и 4,3 соответственно.

Фактором, ограничивающим распознавание ЛДА-кластеров, соответствующих тестовым газам, являются существенные вариации абсолютных значений кривых распределения потенциала при воздействии газов. При этом вариация абсолютных значений потенциала предположительно связана с эффектом запоминания перераспределенного заряда между экспозициями мультисенсорного чипа в различных газовых средах.

Во всех рассмотренных выше ЛДА-моделях для ограничения размерности исходного пространства данных использовался метод МГК с ограничением числа использованных главных компонент до 12. Возможно, такая редукция размерности не является оптимальной. В некоторых случаях специальный подбор временных точек измерений, использованных для построения векторного сигнала, дает лучший результат разделения кластеров, соответствующих тестовым газам, вне зависимости от концентрации газа. На рис. 6, а (см. вторую сторону обложки), приведены результаты ЛДА-моделирования для различения тестовых газов совокупно для всех трех концентраций, полученные после использования МГК с ограничением размерности до 12.

Для сравнения на рис. 6, б (см. вторую сторону обложки) представлена такая же ЛДА-модель, но построенная с использованием выбранного набора сегментов: 1—5, 7, 9, 12, 16, 20, 24, 30 для формирования образа (векторного сигнала). Видно, что использование такого набора точек обеспечивает лучшее разделение кластеров, соответствующих тестовым газам, чем при применении МГК с аналогичным числом компонентов (12). Таким образом, более тщательное выделение признаков образа распознавания тестовых газов может позволить обеспечить их лучшее распознавание.

Причиной резкого ухудшения распознавания газов при использовании в ЛДА-модели различных концентраций, отличающихся по порядку величины, заключается в том, что признаки, позволяющие разделить газы, присутствующие в меньших концентрациях, радикально отличаются от признаков, позволяющих разделить газы, присутствующие в смеси в высоких концентрациях.

Отметим далее, что полученный результат довольно слабого разделения газов, присутствующих в различных концентрациях (рис. 6, а), не означает, что вид кривой распределения потенциала, т. е. образа распознавания, отражает в большей мере различие в концентрациях газов, оставаясь нечувствительным к их виду. Подтверждением невозможности такого вывода является попытка разделить с использованием ЛДА концентрации газов вне зависимости от их вида (рис. 7, см. вторую сторону обложки). Такое разделение оказывается невозможным. Таким образом, определяющим в формировании отличий переходной характеристики кривой распределения потенциала вдоль мультисенсорного чипа является вид газа, а не его концентрация, несмотря на то что зависимость от последней очевидна.

Заключение

Таким образом, эффекты зарядки/разрядки газо-чувствительного оксида металла при приложении продольного электрического поля и их различия в

разных газовых средах позволяют реализовать селективное определение последних. С этой целью возможны применение формы распределения электрического потенциала вдоль оксидного слоя как "образа" газа и ее анализ известными методами искусственного интеллекта, например методом линейно-дискриминантного анализа и метода главных компонент. Полученные результаты демонстрируют возможность осуществления данного способа селективного определения газов и построения нового газоаналитического прибора на этом принципе.

Авторы благодарят за сотрудничество сотрудников групп д-ра М. Зоммера и д-ра М. Брунса (Технологический Институт Карлсруэ, Германия), а также за частичную поддержку работы в рамках госзадания Минобрнауки РФ, договор № 8.236.2014/К.

Список литературы

1. Gardner J. W., Bartlett P. N. A brief history of electronic noses // *Sensors & Actuators B*. 1994. V. 18. N. 1—3. P. 211—221.
2. Мусатов В. Ю., Сысоев В. В. Газоаналитические приборы вида "электронный нос": примеры применения для различных задач // *Мехатроника, автоматизация, управление*. 2011. № 9. С. 47—52.
3. Shepherd G. M. Smell images and the flavour system in the human brain // *Nature*. 2006. V. 444. P. 316—321.
4. Мясников И. А., Сухарев В. Я., Куприянов Л. Ю., Завьялов С. А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.
5. 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. V. 4. C. 37—46.
6. 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.
7. Kiselev I., Sommer M. Evolution of potential distributions during the charging of nano-structured metal oxide films in air as response to sudden voltage application // *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. P. 4533—4536.
8. URL: http://ddbonline.ddbst.de/AntoineCalculation/Antoine_CalculationCGI.exe.
9. Большаков А. А., Каримов Р. Н. Методы обработки многомерных данных и временных рядов. М.: Горячая линия — Телеком, 2007. 522 с.
10. Большаков А. А., Каримов Р. Н. Методы сжатия информации. Саратов: Изд. Сарат. политехн. ин-т, 1991. 88 с.

Analysis of Possible Applications in the Gas Analytical Instruments of the "Electronic Nose" Based on the Single-Chip Transient Electrical Processes in the Sensory Segments under Effect of Different Gases

V. Yu. Musatov¹, vmusatov@mail.ru, I. V. Kiselev², kiselevland@gmail.com, A. S. Varegnikov¹, A. A. Bolshakov¹, V. V. Sysoev¹, robsii@sstu.ru,

¹Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, 410054, Russian Federation,

²Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, 76021, Germany

Received on December 22, 2014

The authors investigate feasibility of application of the charging/discharging effects observed in the gas-sensitive metal oxides under the effect of a longitudinal electric field, and their variations at different atmospheres for a selective analyze of the gas of interest. The authors employ a concept of the gas-analytical devices, which operate on the principles of the biological olfactory system. Such devices, often referred to in literature as "electronic noses", are based on the multi-sensor array, which generates a primary vector signal under the influence of the gas mixture, and a pattern recognition technique based on the algorithms, which

process the cumulative multi-sensor array signal. Like in case with a biological analogy, the analysis of the gas mixture is carried out not due to its decomposition into components, as it is done in the traditional spectrometers, but due to an odor "image" recognition complex. For measuring of the resistance of each segment of the multi-sensor array chip, an electric field (potential difference) is applied. The transient response of the measuring current, as it was shown in our previous studies, depends on the kind of a gas and the concentration of its constituent components. Here we employ a chemiresistor array based on the SnO_2 :Pt thin film segmented by multiple electrodes into a chip. The authors describe the charging processes in such structures experimentally observed at the operating temperatures of about 300 °C. The longitudinal electrical field applied along the metal oxide film is distorted. This electric potential distortion depends on the gas and may serve as an "image" (or a vector signal) of the gas. We process this "image" with the use of a linear discriminant analysis. The results obtained demonstrate feasibility of this method for a selective identification of the gas of interest and development of new gas-detection instruments based on this principle.

Keywords: "electronic nose", gas sensor, multisensor microsystem, gas analysis, pattern recognition

Acknowledgements: The authors are grateful for the cooperation of groups of employees Dr. M. Sommer and Dr. M. Bruns (Karlsruhe Institute of Technology, Germany), as well as partial support for the work of the Russian Ministry of Education (contract no. 8.236.2014 / K).

For citation:

Musatov V. Yu., Kiselev I. V., Varegnikov A. S., Bolshakov A. A., Sysoev V. V. Analysis of Possible Applications in the Gas Analytical Instruments of the "Electronic Nose" Based on the Single-Chip Transient Electrical Processes in the Sensory Segments under Effect of Different Gases, *Mekhatronika, avtomatizatsiya, upravlenie*, 2015, vol. 16, no. 4, pp. 250–254.

DOI: 10.17587/mau.16.250-254

References

1. **Gardner J. W., Bartlett P. N.** A brief history of electronic noses, *Sensors & Actuators B*, 1994, vol. 18, no. 1–3, pp. 211–221.
2. **Musatov V. Yu., Sysoev V. V.** Gazoanaliticheskie pribory vida "elektronnyy nos": primenyeniya dlya razlichnykh zadach (Gas analysis instruments "electronic nose": application examples for different tasks), *Mekhatronika, Avtomatizatsiya, Upravlenie*. 2011, no. 9, pp. 47–52 (in Russian).
3. **Shepherd G. M.** Smell images and the flavour system in the human brain, *Nature*, 2006, vol. 444, pp. 316–321.
4. **Myasnikov I. A., Sukharev V. Ya., Kupriyanov L. Yu., Zav'yalov S. A.** Poluprovodnikovye senzory v fiziko-khimicheskikh issle-

dovaniyakh (Semiconductor sensors in the physico-chemical studies), Moscow, Nauka, 1991, 327 p. (in Russian).

5. **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.

6. **Sysoev V. V., Kucherenko N. I., Kisin V. V.** Teksturovannye plenki oksida olova dlya mikrosistem raspoznavaniya gazov (Textured film tin oxide gas detection for microsystems), *Pis'ma v Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, 2004, vol. 30, iss. 18, pp. 14–20 (in Russian).

7. **Kiselev I., Sommer M.** Evolution of potential distributions during the charging of nano-structured metal oxide films in air as response to sudden voltage application, *Thin Solid Films*, 2010, vol. 518., pp. 4533–4536.

8. **URL:** <http://ddbonline.ddbst.de/AntoineCalculation/AntoineCalculationCGI.exe>.

9. **Bol'shakov A. A., Karimov R. N.** Metody obrabotki mnogomernykh dannykh i vremennykh ryadov (Multidimensional data and time series processing methods), Moscow, Goryachaya liniya — Telekom, 2007, 522 p. (in Russian).

10. **Bol'shakov A. A., Karimov R. N.** Metody szhatiya informatsii (Data compression methods), Saratov, published by Saratov Polytechnic Institute, 1991. 88s. (in Russian).

Corresponding author:

V. Yu. Musatov, Associate Professor, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, 410054, Russian Federation, e-mail: vmusatov@mail.ru

УДК 681.511.46

О. С. Колосов, д-р. техн. наук, проф., KolosovOS@mpei.ru, **Д. Н. Анисимов**, канд. техн. наук, доц.,
Д. В. Хрипков, аспирант, Национальный исследовательский университет "МЭИ"

Исследование многоуровневых нечетких диагностических систем с использованием стохастической модели¹

Проводится анализ эффективности работы диагностических систем малых размерностей (2...3 неисправности) при малом числе признаков (1...3). Системы базируются на нечетком логическом выводе. Исследования проводятся с применением стохастической модели объекта. Показывается, что диагностические системы полной размерности во многих случаях не обеспечивают однозначное и качественное решение задачи диагностики.

Ключевые слова: стохастическая модель, нечеткая логика, многоуровневая система

Введение

Диагностика постепенно развивающихся отклонений от штатного режима при функционировании сложных динамических объектов и систем является хорошо известной проблемой. К сложным динамическим объектам могут быть отнесены объ-

екты различной природы (в том числе технические, химические, биологические и т. д.). Сложные динамические объекты характеризуются ограниченным числом контролируемых параметров, высокой размерностью, разветвленной структурой, нелинейными характеристиками, отсутствием адекватного математического описания. Существует целый ряд принципов построения систем диагностики для таких объектов [1, 2]. Все они обладают определен-

¹ Статья подготовлена при финансовой поддержке РФФИ (проект 13-01-00082а).