



NTMEX-2007

17th SPECIALIZED EXHIBITION
OF NANOTECHNOLOGY AND MATERIALS

НАНОСЕНСОРНАЯ НЕЙРОПОДОБНАЯ СИСТЕМА "ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС"

ПОЧЕТНЫЙ ДИПЛОМ

ЗОЛОТОЙ МЕДАЛЬЮ ВЫСТАВКИ НАГРАЖДАЕТСЯ

ФГУП «СПЕЦИАЛЬНОЕ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «ЭПЕРОН»

за наносенсорную нейроподобную систему «Электронный нос»

Н.Долгополов, к.т.н., М.Яблоков, к.ф.-м.н.

Селективность и чувствительность большинства известных сенсоров недостаточна для анализа сложных по составу газовых смесей и для прямых измерений содержания многих компонентов. Перспективный путь развития сенсорной техники – применение мультисенсорных систем на основе неселективных материалов и методов обработки данных, полученных от таких сенсорных систем на базе современных достижений в распознавании образов. К таким системам относится "Электронный нос" – аналитическое устройство, сочетающее в себе массив неселективных сенсоров, обладающих высокой перекрестной чувствительностью и способностью к распознаванию образов, и многомерную калибровку для обработки данных от такого массива. Макетный образец наносенсорной нейроподобной системы "Электронный нос" был удостоен золотой медали на выставке нанотехнологий и материалов NTMEX-2007, проходившей с 5 по 7 декабря 2007 года в Универсальном выставочном зале здания Правительства Москвы (рис.1).

Одним из перспективных направлений в разработке новейших электронных систем является использование инновационных решений в области нанотехнологий и наноматериалов. Нанотехнология – это совокупность методов и приемов, с помощью которых контролируемым образом можно создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами от 1 до 100 нанометров (нм), хотя бы в одном измерении. Многие наноматериалы обладают принципиально новыми качествами, существенно превосходящими свойства макроразмерных материалов.

Термин "нанoeлектроника" отражает процесс перехода современной полупроводниковой электроники от элементов микронных и субмикронных размеров к элементам нанометровых размеров. Особенность нанoeлектроники в том, что в элементах таких размеров начинают преобладать квантовые эффекты. Появляются новые свойства, открываются новые заманчивые перспективы их использования. Если при переходе от микро- к нанoeлектронике квантовые эффекты во многом являются паразитными, то электроника, использующая квантовые эффекты, – это уже основа новой, наногетероструктурной, электроники.

Одним из приоритетных направлений развития нанoeлектроники является технология "кремний-на-изоляторе", которая позволяет получить слои кремния нанометровой толщины. Это основа для создания кремниевых элементов нанoeлектроники нового поколения, в частности – высокочувствительных сенсоров, предназначенных для обнаружения сверхнизких концентраций газообразных веществ [1]. "Электронным носом" принято называть мультисенсорные системы распознавания газообразных веществ, работающие на различных физических принципах (табл.1), в частности портативные анализаторы подвижности ионов, портативные газовые хроматографы. В отличие от традиционных сенсорных систем, требующих высокоселективных чувствительных элементов, "Электронный нос" использует набор относительно неселективных сенсоров. Классификация химических сенсоров приведена на рис. 2. Реализация систем типа "Электронный нос" возможна благодаря современным технологиям нанoeлектроники и методам обработки многопараметрической информации [2].

Нанотехнологии позволяют расширить список материалов, используемых для производства сенсоров, и получить рекордные характеристики устройств. К их числу относятся наноконпозиционные материалы, содержащие наночастицы металлов, оксидов металлов, полимеры. Эти материалы стали основой нового типа химических сенсоров, обладающих высокой чувствительностью и селектив-



Рис. 1. На NTMEХ-2007

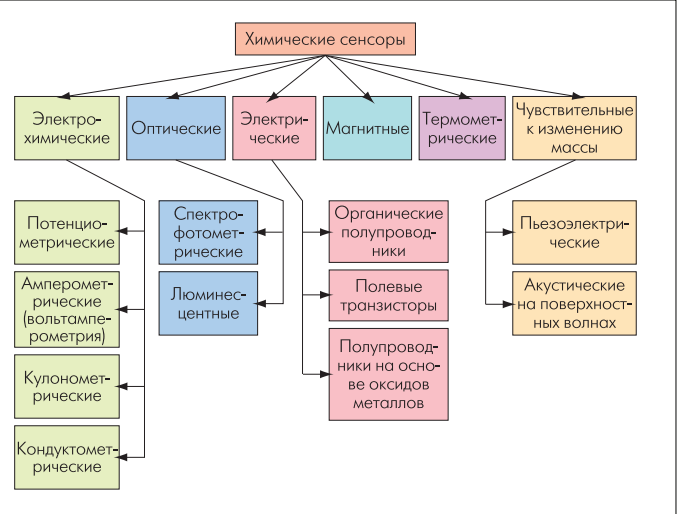


Рис.2. Классификация химических сенсоров

ностью, быстрым обратимым адсорбционным откликом и, что очень важно, работающих при комнатной температуре [3]. Для создания "Электронного носа" одним из перспективных направлений является совокупность нанопозиционных материалов с различным химическим составом. Композиты с полимерной матрицей могут быть синтезированы с использованием различных наполнителей. Изменение вида наполнителя, его концентрации, толщины пленки обеспечивают требуемый спектр сенсорных свойств, а именно – селективности и чувствительности к различным газам. Изменение концентрации металла в композите вблизи порога перколяции существенно меняет морфологию пленки, а следовательно, и ее чувствительность к газам. Структура чувствительного элемента наносенсора приведена на рис.3.

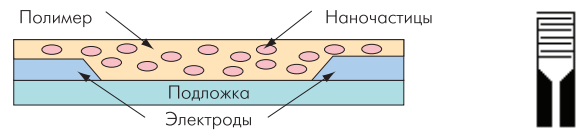


Рис.3. Структура чувствительного элемента наносенсора

При изготовлении сенсоров для мультисенсорной системы недостатки метода вакуумной соконденсации пре-

вращаются в его достоинства. Дело в том, что точно воспроизводимые свойства пленок получить этим методом нельзя, поскольку технологически невозможно создать покрытие с точно заданной концентрацией металла вблизи порога перколяции. Для мультисенсорной системы не нужны одинаковые сенсоры, и требование воспроизводимости свойств тонких пленок снимается, потому что каждая мультисенсорная система должна быть составлена из индивидуального набора сенсоров. Имея набор из нескольких десятков сенсоров с различной близостью к по-

Таблица 1. Классификация приборов "Электронный нос"

Тип сенсора	Принцип измерения	Способ изготовления	Производитель	Стоимость, тыс. долл.
Металло-оксидный	Проводимость	Технологические процессы микроэлектроники	Lennartz Electronics GmbH, Alpha MOS-Multy Organoleptic Systems, Nordic Sensor Thechnologies	55,0 20,0 40,0
Проводящие полимеры	Проводимость	Технология микропечати	Alpha MOS-Multy Organoleptic Systems, Aroma scan PLC, Cyrano Science Inc	20,0 50,0
Пьезокристаллические микровесы	Приращение массы	Технологии нанесения тонких пленок	HKR Sensorsystems GmbH, Alpha MOS-Multy Organoleptic Systems	20,0
Поверхностные акустические волны	Приращение массы	Технологии нанесения тонких пленок	Savtec Inc, Electronic Sensor Thechnology, IEEV Ltd Chemical Sensor Systems	5,0 25,0
Каталитические транзисторы	Измерение емкостных зарядов	Технологии микроэлектроники	Nordic Sensor Thechnologies	40,0
Оптоэлектронные сенсоры	Флуоресценция, ИК-спектр, анализ микропленок	Точные технологии, нанесение красителей	Nordic Sensor Thechnologies	60,0

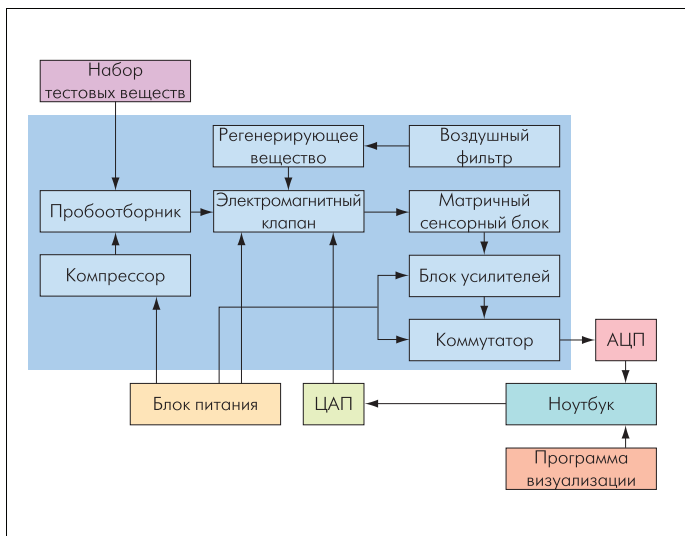


Рис.4. Структурная схема

рогу перколяции и с различными видами наночастиц-наполнителей, можно оптимизировать отклик мультисенсорной системы в целом – в зависимости от поставленной аналитической задачи.

Наносенсорная нейроподобная система "Электронный нос" включает в себя следующие компоненты (рис.4):

- систему пробоотбора для доставки газовой пробы из анализируемого воздушного объема к сенсорной матрице. В систему пробоотбора входит система регенерации, предназначенная для восстановления работоспособности сенсорной матрицы после воздействия на нее активных компонентов воздушной среды;
- матрицу высокочувствительных полупроводниковых сенсоров – анализаторов состава газовой фазы. Сенсоры в матрице должны различаться по своим основным параметрам (чувствительность, селективность), число их может колебаться от единиц до нескольких десятков в зависимости от назначения и технических возможностей обработки сигнала. В качестве чувствительных элементов мультисенсорной системы применяются полимерные наноконпозиты и наноструктурированные материалы, которые по-разному меняют свою электропроводность под воздействием различных веществ;



Рис.5. Массив из восьми чувствительных элементов

- аналоговый преобразователь выходного сигнала сенсоров в цифровой код АЦП E-24. Его характеристики: восемь каналов (одновременно работают четыре канала); тип/разрядность АЦП сигма-дельта АЦП AD 7714/24 бита; диапазон входного сигнала $\pm 2,5$ В (программно устанавливаемый коэффициент усиления от 1 до 128); частота преобразования, максимальная, 1 кГц; потребление не более 4 мА (питание от COM-порта, при подключении к порту RS-232, у которого отсутствует двуполярное питание, для работы с модулем понадобится внешний блок питания +12 В); габариты 122×70×28 мм;
- цифровой контроллер для предварительной обработки сигнала сенсоров и организации стандартного интерфейса для связи с компьютером.

Принцип работы системы основан на измерении электропроводности набора химических сенсоров при их взаимодействии с парами летучих веществ. В результате адсорбции молекул исследуемого вещества электропроводность чувствительных материалов сенсоров увеличивается. Каждый сенсор не является строго селективным по отношению к какому-либо газу. Однако величина отклика каждого сенсора из набора на разные газы должна быть индивидуальна. Математическая обработка данных сенсорного массива позволяет сформировать уникальный химический образ анализируемого вещества. Сенсорный массив обычно включает от 4 до 30 элементов. Массив из восьми чувствительных элементов приведен на рис. 5. Уникальный образ запаха вещества создается в результате использования отличающихся друг от друга чувствительных элементов сенсоров, изготовленных с применением нанотехнологий.

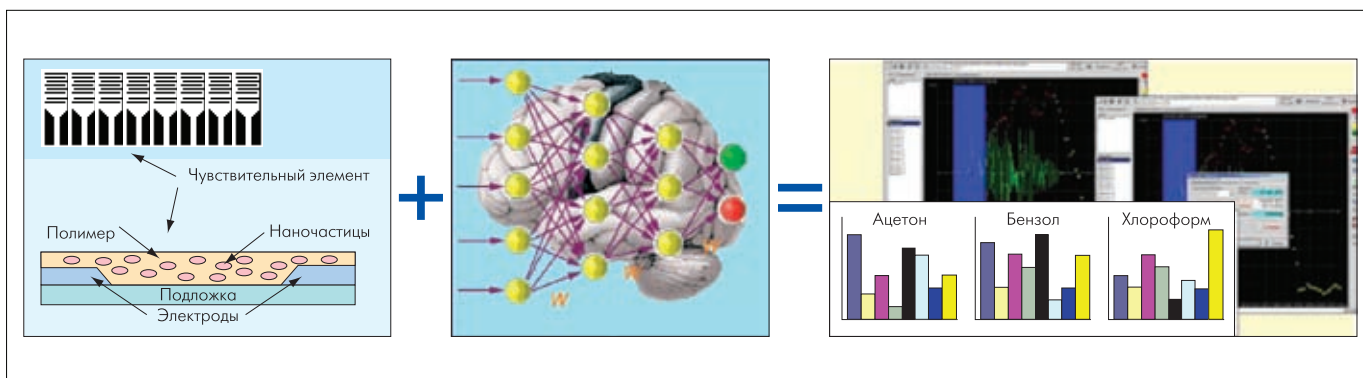


Рис.6. "Формула" распознавания



Распознавание веществ производится после "обучения" прибора, т.е. записи отклика сенсорного массива при прокачке через него газа, содержащего пары индивидуального вещества. При последовательной прокачке через прибор паров различных веществ формируется библиотека откликов, которая хранится в памяти вычислительного устройства, входящего в состав прибора. Распознавание производится путем сравнения отклика от анализируемого газа с откликами от конкретных веществ, имеющихся в библиотеке откликов. В случае, когда найден похожий отклик или комбинации откликов, прибор выдает сигнал о наличии в анализируемом газе паров данного вещества или набора веществ (рис. 6).

Особенность новой разработки – использование нового поколения химических сенсоров, основанных на наногетерогенных тонкопленочных композитах, которые представляют собой матрицу одного материала с диспергированными в ней наночастицами другого. Эти материалы сочетают в себе свойства, характерные только для наночастиц, со свойствами оксидных сенсоров, выполненных по планарной технологии. Наиболее интересными свойствами, с точки зрения сенсорных элементов, обладают материалы с содержанием наночастиц вблизи порога перколяции, когда среднее расстояние между частицами составляет 1–10 нм и существует возможность обмена заряда между частицами. Такой подход соответствует современным тенденциям в конструировании smart-материалов – материалов, способных к значительным, быстрым и обратимым изменениям своих характеристик при малом внешнем воздействии.

Нанокompозиты получают в процессе вакуумной конденсации паров металла или полупроводника и активного прекурсора с последующей его полимеризацией. Варьируя соотношение интенсивностей потоков металла и мономера, можно управлять концентрацией наночастиц в композите, причем размер наночастиц практически не зависит от их концентрации, что является важным достоинством этого метода. Толщина пленки композита обычно составляет 1 мкм.

По совокупности основных потребительских качеств (чувствительность 10^{-14} г·см⁻³, время анализа 1–2 с, масса 0,5–2 кг и цена 15–300 тыс. руб.) система "Электронный нос" значительно лучше отечественных и зарубежных аналогов. Это стало возможным благодаря оригинальной запатентованной нанотехнологии получения чувствительного элемента, защищенной патентом, и программному обеспечению, которое является ноу-хау.

На рис. 7 показан макетный образец наносенсорной нейрорподобной системы "Электронный нос", предназначенной для обнаружения в реальном масштабе времени сверхнизких концентраций широкого класса веществ.

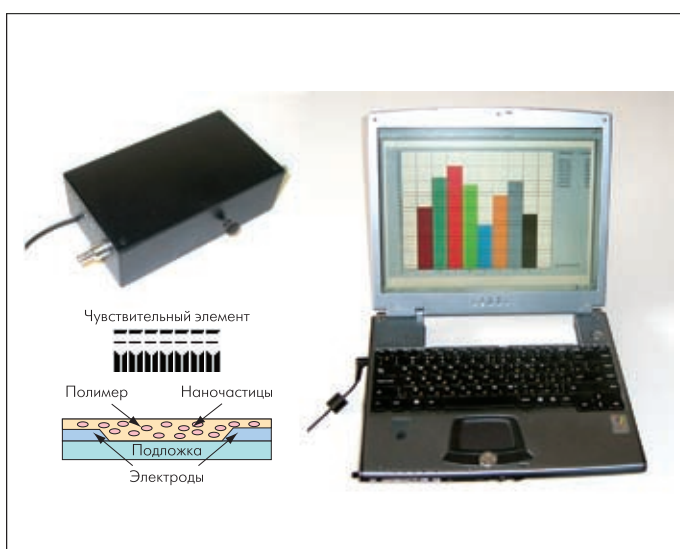


Рис.7. Макетный образец

С ее помощью можно, например, анализировать запахи различных веществ, обнаруживать пары токсичных летучих органических соединений в воздухе, взрывчатые вещества, наркотики и т.п.

Перечислим сферы и прогнозируемые объемы применения различных вариантов исполнения наносенсорной нейрорподобной системы "Электронный нос" (рис.8).

Медицина [4]

- Моментальная диагностика заболеваний по запаху дыхания и выделений. Прибор, разработанный Bioengineering Centre (Северная Ирландия), определяет цирроз печени, рак легких и диабет. Такая экспресс-оценка незаменима для первой медицинской помощи.

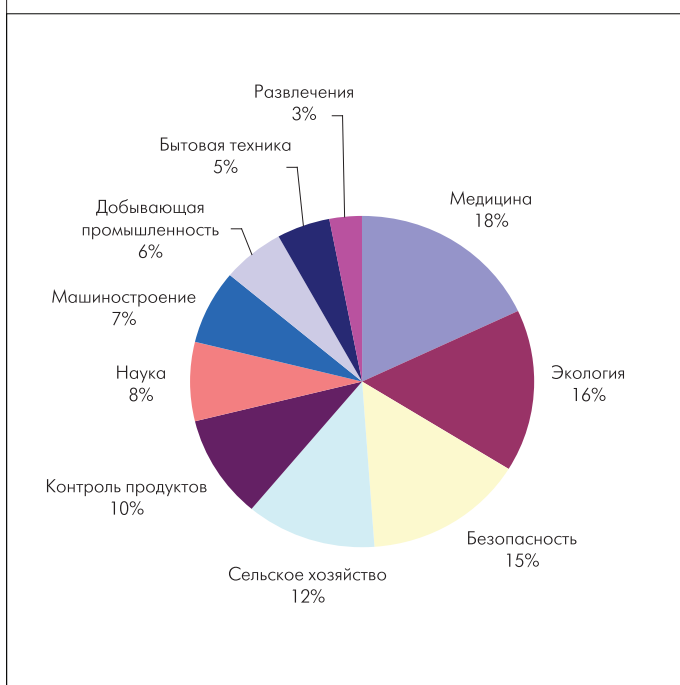


Рис.8. Сферы применения

- Домашние устройства для диагностики. Такие приборы по запаху тела и пота человека помогут специалисту быстро диагностировать болезнь и переслать показания по SMS в службу скорой помощи (возможно встраивание в мобильный телефон) – это позволит ранжировать вызовы скорой помощи в соответствии со срочностью и сократить число ложных вызовов. Также прибор обеспечит мониторинг здоровья престарелых одиноких людей, нуждающихся в уходе.
- Скрининг лекарственных препаратов. Исследователи из Университетского медицинского центра в Дурхаме (США) применили коммерческий "Электронный нос" с 32 сенсорами на основе проводящих полимеров для выявления источников неприятных запахов в изделиях фармацевтической промышленности. Данная разработка по своим возможностям превосходит человеческое обоняние.

Экология [5]

- Контроль вредных выбросов на промышленных предприятиях.
- Контроль состава выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания.
- Мониторинг природных экосистем через распределенные сети сенсоров.

Безопасность [6]

- Борьба с контрабандой, наркотиками и терроризмом. Аэропорт Хитроу (Великобритания) использует прибор Sentinel II, способный распознавать наркотики, взрывчатку, некоторые лекарства и другие запрещенные к провозу предметы. Такие приборы могут найти широкое применение на таможне, на всех видах транспорта, в правительственных и общественных учреждениях.
- Замена собак-ищейек. Обучение одной собаки-ищейки в США в среднем стоит 14 тыс. долл., она находится на службе в среднем восемь лет. Издержки на содержание одной собаки и ее инструктора оцениваются в 100 тыс. долл. в год. Ни одна собака-ищейка в отличие от прибора не способна уловить запах человека в помещении, где сильно пахнет бензином, ацетоном, краской, или когда следы присыпаны пахучим веществом, например табаком.
- Криминалистика. Запахи могут помочь в расследовании преступлений для судебно-химической экспертизы (определение половой и индивидуальной характеристик запаха человека по различным объектам-запахоносителям – поту, крови, волосам, экскрементам, орудия преступления и другим опосредованным источникам запаха). Возможно определение физическо-

го и эмоционального состояния человека по его запахам (дополнение к детектору лжи). В Лестерском университете (Великобритания) разработали устройство, способное распознавать людей и местность по запаху. "Электронный нос" может выявить марку духов, владельца дыхания или запаха тела менее чем за минуту, проанализировав летучие органические соединения и сравнивая их с имеющимися в базе данных. "Электронный нос" позволит милиции определить, что в помещении недавно применялось огнестрельное оружие или употреблялись алкогольные напитки.

- Идентификация денег и ценных бумаг по запаху. Установление факта их соприкосновения с различными предметами и конкретными людьми, определение места их хранения и способа транспортировки.
- Системы сверхранней пожарной сигнализации. Принцип действия заключается в принудительном отборе проб воздуха из помещения через заборный трубопровод с отверстиями и поиск опасной концентрации дыма или газа с помощью аспирационных извещателей. Применение аспирационных извещателей существенно сокращает время обнаружения очага пожара по сравнению с локальными средствами обнаружения. Перспективным направлением развития таких извещателей являются комбинированные устройства, реагирующие как на дым, так и на газ, в частности на монооксид углерода и водород. Система функционирует по принципу аспирационного обнаружения летучих продуктов возгорания размерами 3–300 нм, образующихся на стадии нагрева изоляции электрооборудования.
- Обнаружение запахов в агрессивных условиях (радиация, отравляющие вещества, высокие температуры и т.п.).

Контроль продуктов [7]

- Пищевая промышленность. Проверка свежести и съедобности продуктов перед покупкой, работа санэпидемстанций. Разработка ароматов продукции, приправ, ароматических добавок. Контроль качества входящих материалов, оптимизация работы биореакторов, минимизация различий продукции от партии к партии, мониторинг случайных или преднамеренных загрязнений или несоответствий торговой марке. В государственном университете штата Северная Каролина прибор был использован для оценки запаха нескольких марок кофейных зерен.
- Ликеро-водочная промышленность. "Электронный нос" уже с высокой степенью точности различает типы красных вин различных наименований, дифференцирует вина одного наименования в зависимости от



года урожая, отличает вина одного наименования и урожая, но произведенные из винограда, выращенного в разных регионах. Английские пивовары используют прибор, чтобы следить за малейшими нарушениями запаха солода и вовремя исправлять нарушения технологии.

- Потребительский контроль. С помощью прибора профессора Воронежской технологической академии Я.И. Коренмана удалось установить, что почти половина образцов кофе "Нескафе", продаваемого в наших магазинах, очень далека от эталона. То же и с коньяками.

Машиностроение

- Системы самодиагностики приборов по внутренним запахам (нагрев, горение, утечки, разрушение и пр.).
- Сенсоры промышленной и потребительской робототехники. Обоняние – гораздо более простой ориентир, чем зрение. Запах каждого объекта имеет градиент в пространстве, что позволит применять простые алгоритмы управления, поиска, распознавания и т.п. Недаром в природе система навигации по запахам существует с древнейших времен.
- Разметка деталей и компонентов. Нанесение незаметных для человека запаховых "меток" облегчит их взаимодействие с машинами в процессе производства и транспортировки.

Развлечения

- Парфюмерная и косметическая промышленность. Со временем парфюмерная отрасль изменится до неузнаваемости. Ведь с помощью "Электронного носа" каждый сможет дешифровать понравившийся запах и синтезировать любую парфюмерию с помощью простого прибора, все рецепты парфюмерии утратят ореол секретности.
- Игрушки. Выпускаемая компанией Sony собака-робот "Aibo" стоит 2 тыс. долл., обладает мощным процессором, пользуется огромным спросом и до сих пор не имеет электронного носа, который сделал бы ее гораздо более похожей на живое существо.
- "Электронный нос", компьютер и генератор запахов – основа нового мультимедиа-канала. Запах станет дополнительным атрибутом музыки, кино, компьютерных игр, Интернета и электронной коммерции. Рестораторы, кондитеры и цветочные магазины смогут демонстрировать запах своей продукции через Интернет.

В настоящее время существует только лабораторная технология изготовления штучных чувствительных элементов сенсоров на основе тонкопленочных полимерных наноконпозиционных структур. Опишем ее основные технологические процессы:

1. Входной контроль подложек с заготовками для сенсоров (нанесенными методом вакуумного напыления встречно-штырьевых систем металлических электродов).
2. Нанесение на подложки наноконпозиционных покрытий методом групповой технологии.
3. Разварка контактов к сенсорам.
4. Контроль нанесенного наноконпозиционного покрытия.
5. Сборка сенсоров в сенсорную матрицу – корпусирование сенсоров.
6. Изготовление электроники.
7. Сборка мультисенсорной системы.
8. Испытание газочувствительных свойств мультисенсорной системы.

При соответствующей доработке можно довести данную технологию до промышленной.

Предполагается выпуск нескольких вариантов исполнения системы "Электронный нос", предназначенных для различных сегментов рынка:

- датчик для систем сверхраннего обнаружения пожаров;
- мультисенсорная система обнаружения взрывчатых, наркотических и других запрещенных к распространению веществ;
- специализированные системы массовой диагностики различных заболеваний.

Таким образом, наносенсорная нейророботная система "Электронный нос" в ближайшие 3–10 лет может стать ключевым направлением развития современной электроники. Варианты ее исполнения являются инновационными, поскольку направлены на создание, главным образом, новой продукции, востребованной рынком.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгополов Н.В., Яблоков М.Ю. "Электронный нос" – новое направление индустрии безопасности. – Мир и безопасность. 2007, № 4, с. 54–59.
2. Ганшин В.М., Чебышев А.В., Фесенко А.В. От обонятельных моделей к "электронному носу". Новые возможности параллельной аналитики. – Специальная техника, 1999, № 1–2.
3. Яблоков М.Ю., Завьялов С.А., Оболонкова Е.С. Самоорганизация наночастиц палладия при формировании металл-полимерных покрытий. – Журн. физ. химии, 1999, т.73, №2, с.219–223.
4. <http://pda.cnews.ru/news/index.shtml?top/2006/04/12/1995764>.
5. <http://news.webmoskva.ru/news/3496401>.
6. <http://www.membrana.ru/lenta/?1449>.
7. <http://www.vseoede.net/news/index.php?id=968>.