



MIKROELEKTRONIKAI ÉRZÉKELŐK I

Dr. Pődör Bálint

BMF KVK Mikroelektronikai és Technológia Intézet
és
MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutató Intézet

6. ELŐADÁS: ELEKTRONIKUS ORR

2008/2009 tanév 2. félév

1

6. ELŐADÁS

1. Összetett kémiai- (és gáz-) érzékelő rendszerek és érzékelő sorok (mátrixok).
2. Szagérzékelés, elektronikus orr.
3. Ízérezékelés, elektronikus nyelv.

2

ELEKTRONIKUS ORR ÉS NYELV: SZAG- ÉS ÍZÉRZÉKELÉS

Egyedi szenzorok: egy-egy paramétert érzékelnek, és csak egy jellemzőről nyújtanak információt.
Szenzor rendszerek (szenzor mátrixok): párhuzamosan több paramétert érzékelnek, és a válaszjelek együtteséből a vizsgált objektum vagy folyamat minőségére, állapotára, egyéb komplex jellemzőire vonatkozóan nyerhető információ.

Szagérzékelés: gázállapotú rendszer.
Ízérezékelés: folyadék állapotú rendszer.

3

ELEKTRONIKUS ORR

Az elektronikus orr (*electronic nose*, *E-nose*, *artificial nose*) különböző (egymástól eltérő) karakterisztikájú és szelektivitású (kémiai-, gáz) érzékelőkből, jelfeldolgozó és adatgyűjtő rendszerből és valamilyen alakzatfelismerő algoritmusból áll. Működése azon alapul, egy adott szagot nagyszámú különböző vegyület határoz meg. A kémiai érzékelősor egy ennek megfelelő válaszjel sorozatot szolgáltat, mindegyik szenzor a saját szelektivitási tényezőivel súlyozva, melyet a kérdéses szagot meghatározó vegyületek kombinációja határoz meg. Annak ellenére, hogy az egyes szenzorok szelektivitása illetve a válaszjelek specifikussága gyenge, a válaszjelek együttese nagy információtartalommal bír, mely lehetővé teszi az egyes szagok megkülönböztetését.

4

Digital smells! DIGITÁLIS ILLATOK!

An example of the electronic nose is given below, where an array of 8 sensors output different patterns for each gas. If the array is "trained" properly it can recognise the individual gases in mixtures (chemometrics).

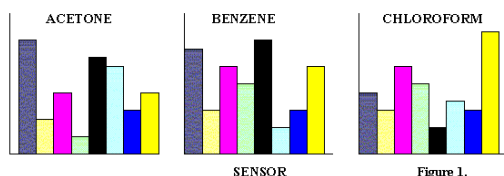


Figure 1.

6

ELEKTRONIKUS NYELV

Az elektronikus nyelv (*electronic tongue*, *artificial tongue*) lényegében gyengén szelektív és gyengén specifikus (keresztérzékenység) kémiai (ion-szelektív) érzékelők (oldat/folyadék közeg) együttese, melyhez megfelelő alakzatfelismerő algoritmus, kalibrációs rendszer, stb. kapcsolódik.

KÉMIAI- (GÁZ) ÉRZÉKELŐ MÁTRIXOK

A gáz-, ion- és általában a kémiai érzékelők nem eléggé szelektívek. Az egyes érzékenységi faktorokat más komponensek jelenléte befolyásolhatja. Erősek a hőmérsékleti és más külső tényezők hatásai. A szenzor mátrix egyenlete

$$m = \underline{S} p$$

- p** - a j -ik komponens mennyisége parciális nyomása (p_j);
S - az érzékenységi mátrix, elemei S_{ij} ;
m - az i -ik érzékelő által adott válaszjel (m_i).

7

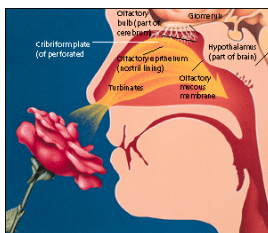
KÉMIAI- (GÁZ) ÉRZÉKELŐ MÁTRIXOK

Ideális esetben az S_{ij} érzékenységi mátrix diagonális. A valóságban a mátrix nem-diagonális, az S_{ij} elemek nem ismertek pontosan, az egyenlet nehezen kezelhető pontosan.

Kvalitatív illetve félkvantitatív eljárás a rendszer kalibrálása (neurális hálózat esetén "betanítása") a lehetséges bemeneti jelkombinációk tartományában, majd a mért jel illetve a ki-menet jel kezelése és analízise megfelelő algoritmusok, pl. fuzzy-logic, alakfelismerő algoritmusok, stb. felhasználásával. Egy érzékelő többféle típusú információt is adhat, pl. a stacionárius válaszjel, a tranziens fel- és lefutás karakterisztikus ideje vagy meredeksége, stb.

8

SZAGLÁS

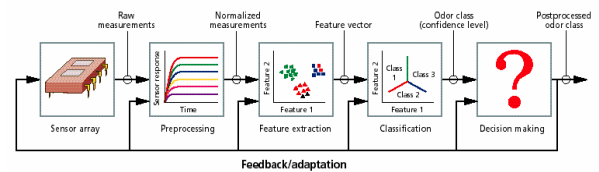


Szelektivitás: kb. 10000 különféle molekulát tud megkülönböztetni a levegőben.

Érzékenység: kb. $1 : 10^{12}$.

9

ELEKTRONIKUS ORR FUNKCIONÁLIS VÁZLATA



10

SIGNAL PROCESSING AND PATTERN RECOGNITION

The task of an electronic nose is to identify an odorant sample and perhaps to estimate its concentration. The means: **signal processing** and **pattern recognition**.

Subdivision into four sequential stages: **preprocessing**, **feature extraction**, **classification**, and **decision-making**. But first, a database of expected odorants must be compiled, and the sample must be presented to the nose's sensor array.

Preprocessing compensates for sensor drift, compresses the transient response of the sensor array, and reduces sample-to-sample variations.

Feature extraction has two purposes: to reduce the dimensionality of the measurement space, and to extract information relevant for pattern recognition.

11

SIGNAL PROCESSING AND PATTERN RECOGNITION

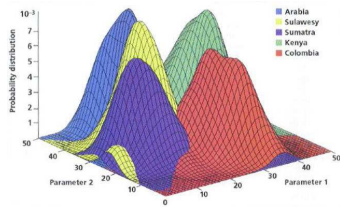
To illustrate, in an electronic nose with 32 sensors, the measurement space has 32 dimensions. This space can cause statistical problems if the odor database contains only a few examples--typical in pattern recognition applications because of the cost of data collection.

Furthermore, since the sensors have overlapping sensitivities, there is a high degree of redundancy in these 32 dimensions. Accordingly, it is convenient to project the 32 onto a few informative and independent axes. This low-dimensional projection (typically two or three axes) has the added advantage that it can be more readily inspected visually.

Feature extraction is generally performed with linear transformations such as the classical principal components analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA).

12

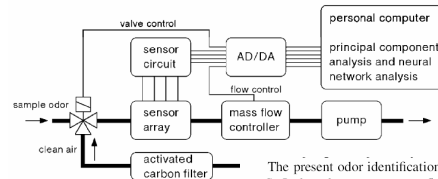
ALKALMAZÁS: KÁVÉK MINŐSÍTÉSE



Researchers at North Carolina State University were able to tell one coffee from another in tests of discrimination techniques using metal oxide sensors. The horizontal axes are the first and second projections of a linear discriminant analysis—a feature-extraction technique. The vertical axis is the probability distribution function of each coffee over the two discriminant parameters.

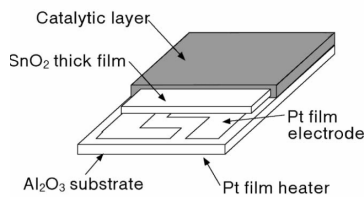
13

ELEKTRONIKUSORR: SnO₂ SZENZORSOR



The present odor identification system was composed of a SnO₂-based sensor array, a flow system and a personal computer (PC) with PCA, as shown in Fig. 2. The flow system was controlled by PC, and a flow rate of the sample was usually kept at 200 cm³/min. Different samplers were connected to the system according to the aspect of samples. The head space method was used for aromas emitted from solid samples, such as ground coffee beans, and the evaporation method for vapors of vegetable oils, where a certain amount of oil was evaporated into a certain volume of air. Time interval required for one measurement was within 2 min, but the refreshment of the system took a little longer interval of 3 min or less.

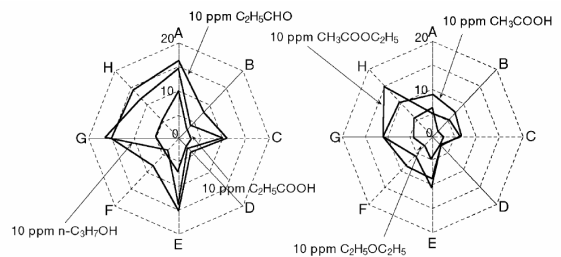
SnO₂ GÁZÉRZÉKELŐ



Az érzékelőmátrix 8 db vastagréteg technológiájú SnO₂ (PbO_x adalékolás) gázérzékelőből áll. Az egyes érzékelők egyedi szelektivitását katalitikus fénoxidréteg alakítja ki.

15

ÉRZÉKELŐMÁTRIX



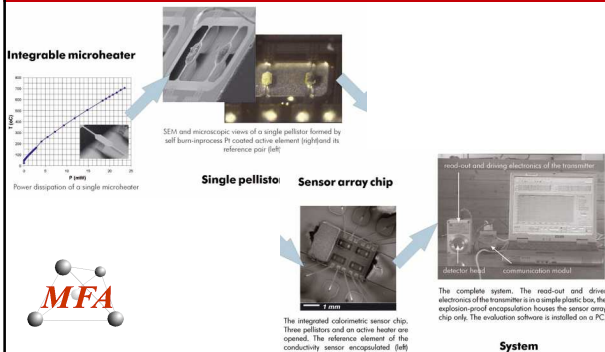
Nyolc elemű SnO₂ érzékelőmátrix válaszelei különböző illatanyagokra.

Katalitikus bevonatok: A – nincs, B...H: különféle

16

Olfactory detection of methane, propane-butane and hexane using conventional transmitter norms

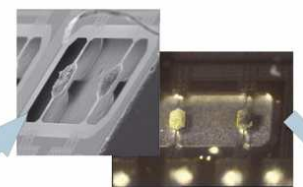
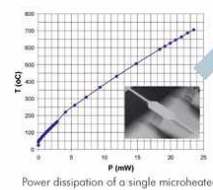
S. Kulinyi¹, D. Brandszázsz², H. Amine³, M. Ádám³, P. Fürjes², I. Bársony² and Cs. Dücső³



System



Integrable microheater




SEM and microscopic views of a single pellistor formed by self burn-in-process Pt coated active element (right) and its reference pair (left)

Single pellistor

18

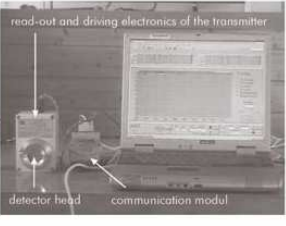
MFA

Sensor array chip



The integrated calorimetric sensor chip. Three pellistors and an active heater are opened. The reference element of the conductivity sensor encapsulated (left)

System

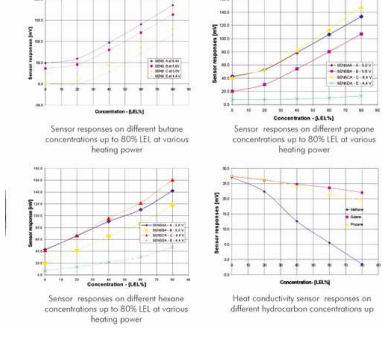


read-out and driving electronics of the transmitter
detector head
communication modul

The complete system. The read-out and driver electronics of the transmitter is in a simple plastic box, the explosion-proof encapsulation houses the sensor array chip only. The evaluation software is installed on a PC.

MFA

ÉRZÉKELŐELEMENK (PELLISZTOROK) KARAKTERISZTIKAI



Sensor responses on different butane concentrations up to 80% LEL at various heating power

Sensor responses on different propane concentrations up to 80% LEL at various heating power

Sensor responses on different hexane concentrations up to 80% LEL at various heating power

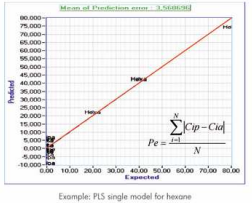
Heat conductivity sensor responses on different hydrocarbon concentrations up

20

MFA

MULTIKOMPONENS ANALÍZIS

	Methane		Propane		Butane		Hexane	
	%LEL	%LEL	%LEL	%LEL	%LEL	%LEL	%LEL	%LEL
Butane	2	0	0	0	21	20	5	0
Butane	0	0	6	0	34	40	0	0
Butane	0	0	1	0	60	60	0	0
Butane	0	0	5	0	76	80	0	0
Propane	0	0	19	20	3	0	0	0
Propane	0	0	38	40	3	0	0	0
Propane	5	0	41	60	1	0	0	0
Propane	5	0	80	80	0	0	8	0
Methane	17	20	10	0	0	0	6	0
Methane	40	40	5	0	0	0	0	0
Methane	58	60	2	0	0	0	0	0
Methane	74	80	0	0	0	0	0	0
Hexane	5	0	0	0	0	0	22	20
Hexane	9	0	0	0	10	0	42	40
Hexane	0	0	7	0	0	0	75	60
Mix1	31	40	13	20	7	0	0	0
Mix2	0	0	40	40	15	20	0	0
Mix3	0	0	19	40	25	0	28	40
Mix4	11	20	41	40	21	20	4	10



Example: PLS single model for hexane

Multikomponens analízis eredményei

21

MFA

MULTIKOMPONENS ANALÍZIS

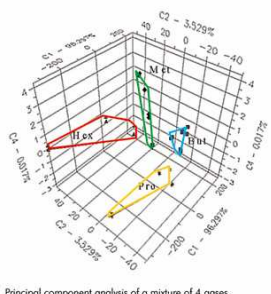
	Methane		Propane		Butane		Hexane	
	%LEL	%LEL	%LEL	%LEL	%LEL	%LEL	%LEL	%LEL
Butane	2	0	0	0	21	20	5	0
Butane	0	0	6	0	34	40	0	0
Butane	0	0	1	0	60	60	0	0
Butane	0	0	5	0	76	80	0	0
Propane	0	0	19	20	3	0	0	0
Propane	0	0	38	40	3	0	0	0
Propane	5	0	41	60	1	0	0	0
Propane	5	0	80	80	0	0	8	0
Methane	17	20	10	0	0	0	6	0
Methane	40	40	5	0	0	0	0	0
Methane	58	60	2	0	0	0	0	0
Methane	74	80	0	0	0	0	0	0
Hexane	5	0	0	0	0	0	22	20
Hexane	9	0	0	0	10	0	42	40
Hexane	0	0	7	0	0	0	75	60
Mix1	31	40	13	20	7	0	0	0
Mix2	0	0	40	40	15	20	0	0
Mix3	0	0	19	40	25	0	28	40
Mix4	11	20	41	40	21	20	4	10

Predicted and measured gas concentrations for different gases and gas

22

MFA

GÁZKEVERÉK ANALÍZISE



Principal component analysis of a mixture of 4 gases.

Négy gázból (metán, propán, bután, hexán) álló gázelegy főkomponens analízise.

23

MFA

ELEKTRONIKUS ORR: SZENZOR TECHNOLÓGIÁK

Szenzor típus	Érzékelési elv	Érzékenység	Előny és/vagy hátrány
Fém-oxid	Ellenállás	5-500 ppm	Olcsó Magas hőmérsékleti üzem
Vezető polimer	Ellenállás	0,1-100 ppm	Szobahőmérsékleti működés Nedveségre nagyon érzékeny
QCM	Piezoelektromos	-1 ng	Kijáratott technológia MEMS és elektronika
SAW	Piezoelektromos	-1 pg	Nagy érzékenység Elektronika bonyolult
MOSFET	Töltés (kapacitív)	-1 ppm	Integrált elektronika Permeabilis elektróda
Optikai	Fluoreszcencia	0,001-0,01 ppm	Zajra immúnis Fényforrás választék, korlátozott
Gázkeverék-vizsgálat (GC)	Molekula	0,001-0,01 ppm	Potenáltisan analitikai pontosság Miniatűrítéshez igényel
Tömegspektrometria (MS)	Atom tömeg	0,001-0,01 ppm	Potenáltisan analitikai pontosság Miniatűrítéshez igényel
Optikai spektroszkópia	Elyelzési spektrum	0,001-0,01 ppm	Roncsolásmentes Hangolható fényforrást igényel

24

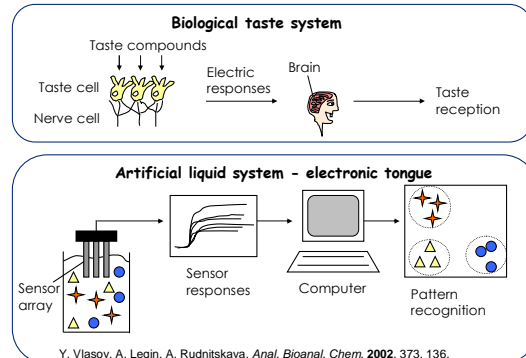
ELEKTRONIKUS NYELV

Az elektronikus nyelv (**electronic tongue**, **artificial tongue**) lényegében gyengén szelektív és gyengén specifikus (keresztérzékenység) kémiai (ion-szelektív) érzékelők (oldat/folyadék közeg) együttese, melyhez megfelelő alakzaffelismerő algoritmus, kalibrációs rendszer, stb. kapcsolódik.

Elsődleges fontosságú az érzékelők stabilitása, és megfelelő keresztérzékenysége, azaz az érzékelő válaszjele legyen reprodukálható minél több különböző gerjesztésre. Megfelelő érzékelőrendszerrel és megfelelően kalibrálva ("betanítva") az elektronikus nyelv alkalmas többkomponensű oldatok kvalitatív és kvantitatív analizésére.

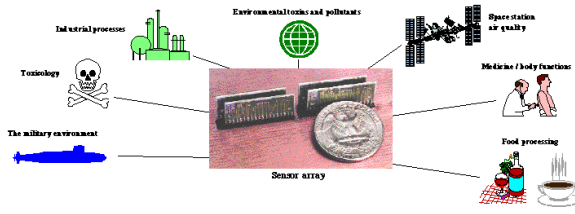
25

What is an electronic tongue?



ELÉKTRONIKUS NYELV: Areas of application

Identification of spilled chemicals. Air quality monitoring
Quality of foods and drinks. Water and wastewater analysis.
Detection and diagnosis of infections.



ELEKTRONIKUS NYELV ALKALMAZÁSAI

Minőségi analízis:

- italok típus szerinti megkülönböztetése
- kávék márká szerinti megkülönböztetése
- narancslék minőség szerinti megkülönböztetése
- stb.

Mennyiségi analízis:

- kávéféleségek osztályozása savasság szerint
- modell vérplazma összetevőinek meghatározása
- stb.

28

ELEKTRONIKUS ÍZÉRZÉKELÉS ALKALMAZÁSI PÉLDA

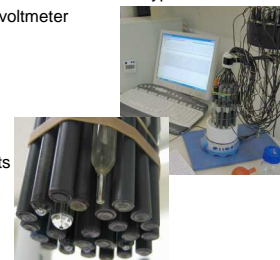
- Samples
 - 50 Belgian and Dutch beers of different types
- Sensory evaluation
 - trained sensory panel has estimated 72 attributes in total
 - beer aroma
 - taste
 - mouthfeel
 - appearance
 - global quality



29

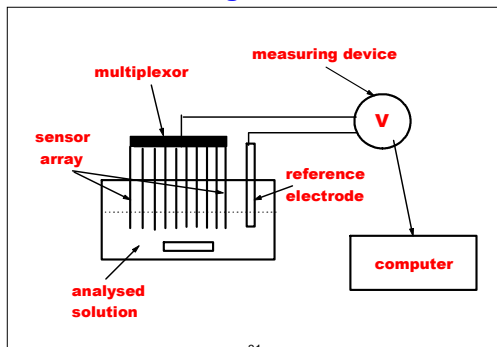
ELEKTRONIKUS ÍZÉRZÉKELÉS

- Sensor array
 - 29 potentiometric chemical sensors of different types
 - multichannel custom-made voltmeter
- Sample preparation
 - filtering
 - dilution
 - thermostating at 27°C;
 - 7-9 replicated measurements



30

Potentiometric electronic tongue



31

Electronic tongue – laboratory version



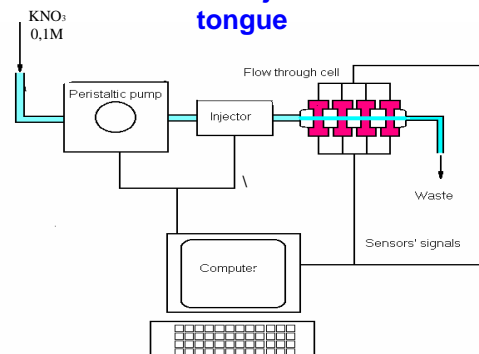
32

Composition of chemical sensor array for electronic tongue

- Polymer based
 - PVC, plastisizer and active substances
- Crystalline based
 - Ag_2S with different additives, LaF_3
- Chalcogenide glass sensors
 - As_2S_3 , GeS_2 , AsSe with various additives
- **Totally: up to 40 sensors**

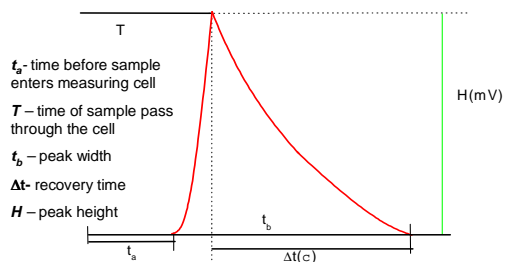
33

Schematic of flow-injection electronic tongue



34

Sensor response parameters in FIA



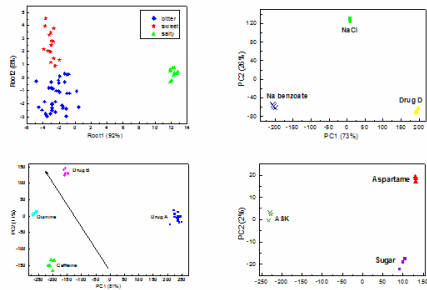
35

Discrimination of taste substances

- **Objective**
 - Discrimination of substances eliciting different tastes (i.e. bitter, sweet and salty) and substances eliciting the same taste
- **Samples:** 10mmolL^{-1} individual solutions of substances
 - bitter: quinine, caffeine, drugs A and B
 - sweet: acesulfam K, aspartame, sucrose
 - salty: sodium chloride, sodium benzoate, drug D
- **Measurements**
 - ET comprising 20 sensors
 - at least 3 replicas of each sample in random order
- **Data processing**
 - discrimination
 - LDA
 - PCA

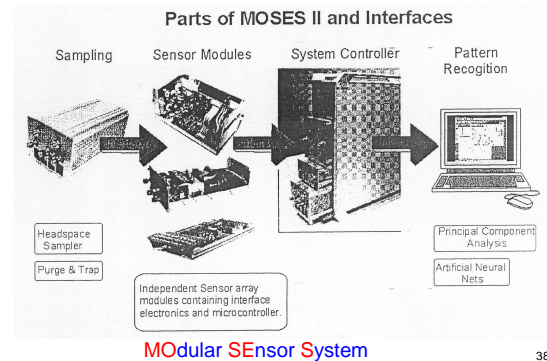
36

Discrimination of taste substances



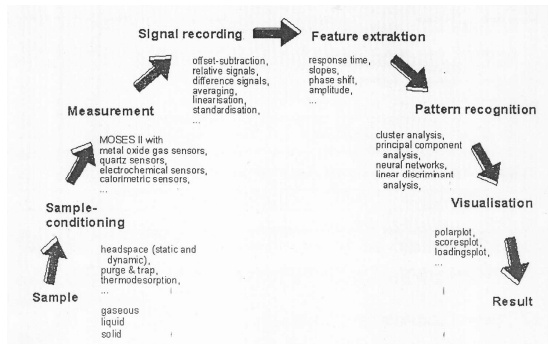
37

MOSES II ELEKTRONIKUS ORR



38

MOSES II ELEKTRONIKUS ORR



39

KÉMIAI ÉRZÉKELŐ MÁTRIXOK ÖSSZEFOGLALÁS

Az ismertett eljárásokkal a nemselektív kémiai érzékelők problémája kezelhetővé vált. Az érzékelőkkel szembeni követelmények ezzel nem lettek egyszerűbbek, csak másfélék.

1. Stabil, hosszúidejű működést itt is biztosítani kell, mivel a jelfeldolgozás bonyolultsága megdrágítja az érzékelőelemek cseréjét, illetve az újralibrálást.
2. A többkomponensű érzékelés sok érzékelő egyidejű kezelését jelenti és különböző érzékenységi jellemzőkkel bíró elemeket igényel. Minél jobban különböznek az érzékelők tulajdonságai, annál valószínűbb a helyes eredmény.

40

KÉMIAI ÉRZÉKELŐ MÁTRIXOK ÖSSZEFOGLALÁS

3. A környezetben előforduló sokféle komponens figyelése lehetetlen, mindig lehetnek olyan komponensek, melyek megjelenése megzavarhatja az érzékelő-rendszer működését.
4. Az érzékelő elemek és a jelfeldolgozási algoritmusok sokkal inkább alkalmazás-specifikusan választandók meg, mint egyedi érzékelők esetén.

41

VÉGE

42