

УДК 621.382

СЕНСОРИ СПИРТІВ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИНКУ ТА АНАЛІЗ ЇХНЬОГО ВІДГУКУ ЗА ДОПОМОГОЮ НЕЙРОМЕРЕЖЕВОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

О. Ляшков, Т. Булана, І. Гомілко

*Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара
просп. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ, Україна
tbula@ua.fm*

Вивчено газочутливі властивості керамічних сенсорів на базі ZnO до парів етилового й ізоамілового спиртів. Розроблено методику опрацювання сигналу газового сенсора, за допомогою якої аналізують часові та температурні залежності електропровідності в різному газовому оточенні та різних парціальних тисках адсорбату. Для розв'язування задач, пов'язаних з опрацюванням сигналів газових сенсорів, використано нейромережеві алгоритми, що дало змогу значно зменшити кількість образів, які необхідно застосовувати для опрацювання даних, що надходять від сенсора.

Ключові слова: сенсор, електропровідність, ZnO, спирт, нейроінформаційна технологія, каскадна кореляція.

Постійний розвиток техніки і технологій потребує засобів, що дають змогу отримати інформацію про склад газового оточення. Такі пристрої повинні забезпечувати вибірккову реакцію на певні компоненти, мати високу надійність та відтворюваність результатів.

Сенсори газу можна побудувати як на основі традиційних напівпровідникових елементів (резисторів, діодів, МДН-пристроїв), так і у вигляді первинних перетворювачів у складі гібридних структур (пристрої на поверхневих акустичних хвилях, оптичні сенсори) [1].

Одними з найпоширеніших є сенсори резистивного типу. Для виготовлення активних елементів таких сенсорів застосовують оксиди SnO₂, ZnO, Fe₂O₃, WO₃, Co₃O₄ та ін. [1, 2].

Ми наведемо результати експериментальних досліджень сенсорних властивостей кераміки системи ZnO-Ag₂O щодо вмісту в повітрі парів етилового (CH₃CH₂OH) та ізоамілового ((CH₃)₂CH-CH₂-CH₂OH) спиртів. Такий вибір адсорбатів зумовлений тим, що міцні алкогольні напої, окрім етилового спирту та води, можуть містити деяку кількість так званих сивушних масел, які складаються переважно з вищих спиртів. Особливо отруйний ізоаміловий спирт, що становить до 60 % об'єму сивушного масла. З огляду на дані статистики летальних випадків від отруєнь неякісними та

фальсифікованими алкогольними напоями в Україні (понад 10 000 випадків за рік [3]), ця тема є актуальною.

Обґрунтовано використання нейромережевих алгоритмів для визначення складу газового оточення сенсора.

Зразки виготовляли з хімічно чистих порошків оксидів цинку та срібла субмікронного розміру. Вміст домішки оксиду срібла становив 0,01% за масою. Сполуки ретельно перемішували у пропіловому спирті, потім шихту висушували та формували за тиску 20 МПа в заготівки дископодібної форми діаметром 12 мм і завтовшки 3–6 мм.

Відпалювали кераміку на повітрі за температури 1 173 К протягом 1 год. На зразках формувались планарні срібні електроди за допомогою срібної пасти [4].

Для вимірювання газочутливих властивостей досліджуваних зразків використовували установку, блок-схема якої показана на рис. 1. Експериментальна установка складається з герметичної вимірювальної камери, у якій розміщений тримач зі зразком. Напругу з блоку живлення постійної напруги (ТЕС 42) прикладають до зразка через герметизований електроввід. Електричний струм, що проходить через зразок, фіксують вольтметром V2 (В7-27) за падінням напруги на струмувomu резисторі - R_T . Температуру зразка вимірювали хромель-копелевою термопарою. Термо-ЕРС термопари фіксували вольтметром V1 (В7-27). Дані з вольтметрів V1 та V2 за допомогою пристрою сполучення надходили до персонального комп'ютера, який опрацьовував отримані значення та формував з них файл залежності провідності зразка від температури.

Вимірювальна камера мала об'єм 20 дм³. Вона давала змогу герметизувати зразок від навколишнього середовища та створювала всередині необхідну газову атмосферу. Для рівномірного поширення парів за об'ємом використовували невеликий вентилятор. Тримач складався з нагрівача потужністю 100 Вт та металевих контактів, які мали безпосереднє електричне з'єднання з електродами зразка. Контакти були виготовлені зі срібла, що дало змогу уникнути їх окислення під час високотемпературних вимірювань в окиснювальному середовищі. Термопара та контакти тримача розміщували на діелектричній основі та вводили в механічний контакт зі зразком за допомогою пружин. Експериментальна установка давала змогу вимірювати електропровідність зразка в діапазоні від 293 до 700 К в окиснювальній, інертній та відновлювальній системах.

Ми досліджували температурні залежності електропровідності експериментальних зразків та кінетику електричного відгуку сенсора на стрибок концентрації адсорбату.

Під час вимірювань зразки попередньо випалювали на повітрі за температури не менше 600 К протягом 30 хв, щоб стабілізувати їхні електричні властивості.

Для дослідження температурних залежностей електропровідності сенсорів у вимірювальній камері випарювали необхідну кількість спирту, після чого в робочому об'ємі розміщували зразок та фіксували струм, який тече через нього в разі підвищення температури зі швидкістю приблизно 4 К/хв.

У випадку вимірювання кінетичних залежностей у вимірювальній камері створювали потрібну концентрацію спирту. Зразок, нагрітий до необхідної температури механічно вносили в вимірювальну камеру з парами спирту та спостерігали за зміною його електропровідності з часом. Через 10 хв (в деяких експериментах тривалість була інша) зразок виймали та фіксували часову залежність електропровідності на повітрі.

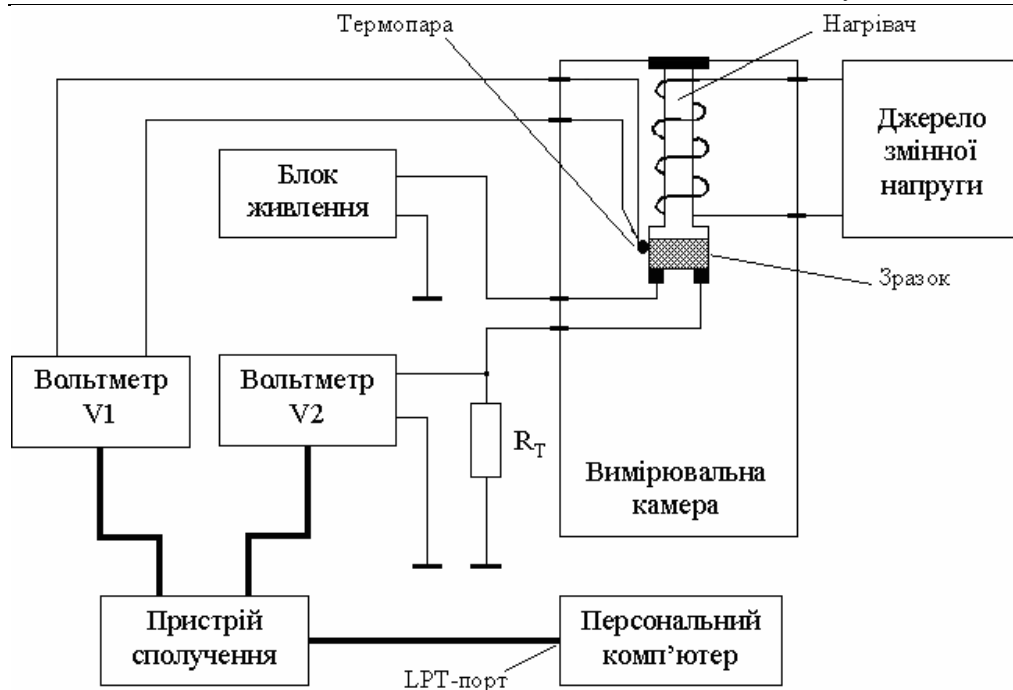


Рис. 1. Блок-схема установки для вимірювання електропровідності напівпровідникових матеріалів залежно від газового оточення і температури

Типові температурні залежності електропровідності зразка кераміки системи ZnO-Ag₂O в парах етанолу (рис. 2) та ізоамілового спирту (рис. 3) різної концентрації в повітрі мають характерну для відновлювальних та горючих газів форму [5–11]. Кількість парів спирту визначали як їхню частку від загальної кількості молекул у повітряно-спиртовій суміші.

З підвищенням температури зразка та концентрації спирту чутливість спочатку збільшується, а потім за температури, характерної для кожного спирту (580 K – етиловий, 540 K – ізоаміловий) спостерігають зменшення чутливості.

Однак температурні залежності електропровідності виявилися досить складними для аналізу за допомогою нейромережевої технології. Необхідно було отримати велику кількість експериментальних даних. Це виявилось досить складним завданням, оскільки один експериментальний цикл тривав до трьох годин.

Тому як дані газочутливого сенсора які можна було б отримати в великому обсязі за порівняно короткий термін, обрані кінетичні залежності електропровідності.

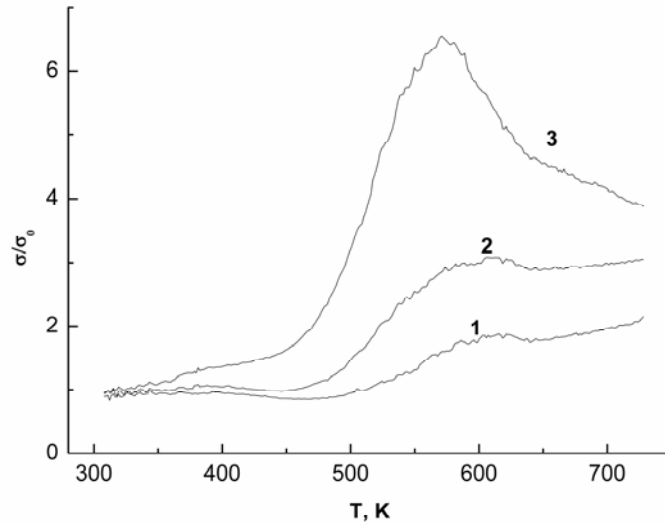


Рис. 2. Температурні залежності нормованої електропровідності зразка ZnO-Ag₂O в атмосфері з вмістом парів етилового спирту, %: 1 – 0,11; 2 – 0,34; 3 – 1,36

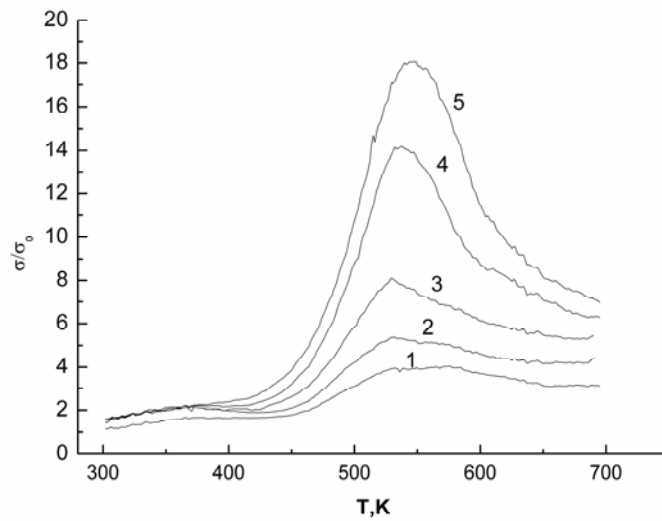


Рис. 3. Температурні залежності нормованої електропровідності зразка ZnO-Ag₂O в атмосфері з вмістом парів ізоамілового спирту, %: 1 – 0,06; 2 – 0,12; 3 – 0,25; 4 – 0,5; 5 – 1,01

Типові кінетичні залежності для етилового та ізоамілового спиртів за різних концентрацій у повітрі показані на рис. 4, 5, відповідно. Були виміряні декілька десятків характеристик у парах етанолу та ізоамілового спиртів і їхніх сумішей, які й використано для створення нейронної мережі.

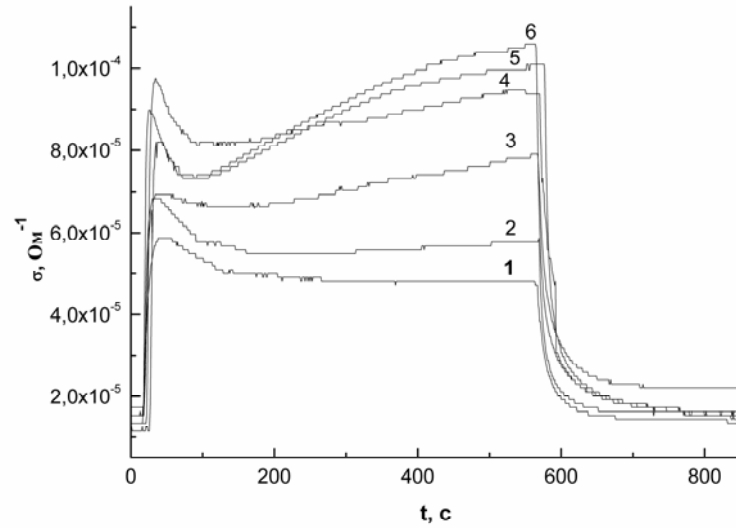


Рис. 4. Кінетика електропровідності зразка кераміки ZnO-Ag₂O за температури 520 К в атмосфері з вмістом парів етилового спирту, %: 1 – 0,11; 2 – 0,22; 3 – 0,44; 4 – 0,77; 5 – 1; 6 – 1,33

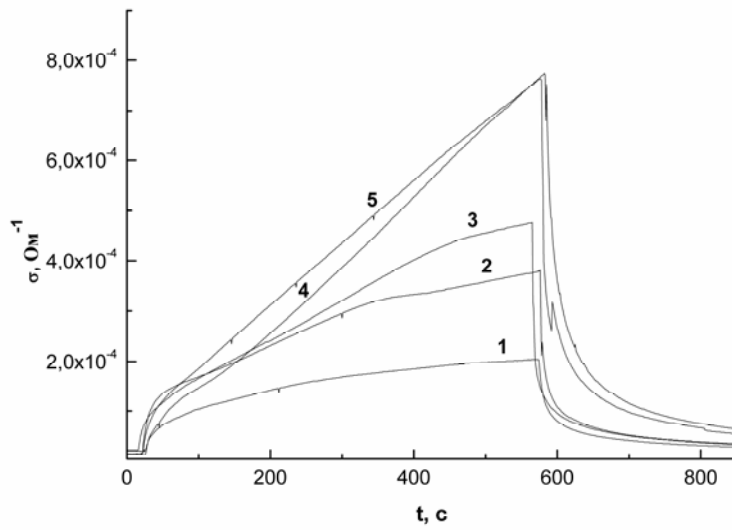


Рис. 5. Кінетичні залежності електропровідності зразка кераміки ZnO-Ag₂O за температури 520 К в атмосфері з вмістом парів ізоамілового спирту, %: 1 – 0,063; 2 – 0,126; 3 – 0,19; 5 – 0,5; 6 – 0,76

Типові кінетичні залежності для етилового та ізоамілового спиртів використані під час створення нейронної мережі. Тобто ми навчали нейронну мережу визначати за точками на експериментальних діаграмах у разі відомого значення парціального тиску спирту, який саме це спирт. Суть задачі полягає в тому, щоб знайти залежність форми діаграм електропровідності сенсора в газовому оточенні спирту від типу спирту.

Ми розглянули проблему моделювання та навчання штучної динамічної нейронної мережі. На динамічну поведінку нейронної мережі впливають такі чинники, як вхідні дані, топологія мережі та фізичні властивості окремого елемента. Промодельовано динамічну мережу, яка реалізує каскадну кореляцію [12], параметри мережі підібрані за допомогою генетичних алгоритмів. Каскадна кореляція належить до класу алгоритмів, що визначають не тільки ваги нейронної мережі, а й її внутрішню структуру. Алгоритм реалізують такими етапами:

1. Каскадна кореляція починається з мінімальної нейронної мережі, що складається тільки з вхідного і вихідного шарів. Обидва шари - повнозв'язні, тобто існують усі можливі зв'язки між усіма вузлами з обмеженнями, що накладаються на мережі прямого поширення.

2. Навчають звичайним алгоритмом усі зв'язки, що ведуть до вихідного шару доти, доки помилка не перестає зменшуватися.

3. Створюють так звані вузла-кандидати. Кожен вузол-кандидат зв'язаний з усіма вхідними шарами і з усіма схованими вузлами. Між вузлами-кандидатами і вихідними вузлами зв'язку нема.

4. Виробляється спроба максимізувати кореляцію між залученням вузлів-кандидатів і залишковою помилкою мережі, навчаючи зв'язок, що ведуть до вузлів-кандидатів. Навчання відбувається за допомогою звичайних алгоритмів. Навчання припиняється, коли показники кореляції перестають поліпшуватися.

5. Вибирають вузол-кандидат з максимальною кореляцією, фіксують ваги його вхідних зв'язків і додають його в мережу. Для перетворення вузла-кандидата в схований вузол створюють зв'язки між ним і вихідними вузлами. Повертаються до пункту 2.

На базі алгоритму каскадної кореляції побудовано декілька нейронних мереж (див. таблицю). Дані для навчання взяті у такому форматі: на вході нейронної мережі подавали набори сигналів з трьох значень (1 – парціальний тиск спирту, 2 – час, 3 – електропровідність); на виході – одне значення, яке кодує номер класу (1 – етиловий спирт, 2 – ізоаміловий спирт). Для кожного типу спирту взято по три діаграми часової залежності електропровідності, тобто $p = 1, 2, 3$, де p – нормований парціальний тиск спирту в експерименті. У кожній діаграмі 182 точки. Тобто загальний набір даних складався з шести діаграм, у яких 1 092 навчальні пари.

Таблиця

Характеристики нейронних мереж

Вхідний сигнал нейронної мережі	Термін навчання	Якість навчання, %
Час, електропровідність, парціальний тиск	00:01:42::481	97
Час, електропровідність	00:01:02::615	95
Електропровідність, парціальний тиск	00:01:03::942	94

Для налаштування навчання нейронної мережі від загальної кількості даних відібрано 70 % даних та 30 % для тестування. Навчання вихідних нейронів виконано за 300 епох приблизно воно тривало 2 хв. В нейронну мережу додано рівномірно три приховані нейрони. Найліпша якість навчання нейронної мережі – 97 % та отримана для мережі, вхідний сигнал якої містив час, електропровідність, парціальний тиск.

Отже, виконано експериментальні дослідження сенсорних властивостей кераміки ZnO з домішкою срібла щодо парів етилового та ізоамілового спиртів. Зафіксовано відмінності у формі температурних залежностей електропровідності в парах різних спиртів та кінетики процесів. На базі цих експериментальних даних побудовано нейроні мережі, які містили по три нейрони, якість навчання приблизно дорівнювала 96 %, що свідчить про адекватність моделі. Розроблена експериментально-інформаційна технологія дає змогу визначити невідомий спирт за кінетичною залежністю.

1. Мікроелектронні сенсори фізичних величин // За ред. З. Ю. Готра. Л.: Ліга-Прес, 2003. Т. 2. 595 с.
2. Ляшков О. Ю., Тонкошкур О. С., Гомілко І. В. Аналіз газочутливих ефектів в керамічних системах на основі оксиду цинку // Сенсор. електрон. и микросистем. технол., 2006. № 1. С. 3–7.
3. Державний комітет статистики України <http://ukrstat.gov.ua/>.
4. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976. 274 с.
5. Zunxian Yang, Yun Huang, Guonan Chen, et al. Ethanol gas sensor based on Al-doped ZnO nanomaterial with many gas diffusing channels // Sensors and Actuators B. 2009. Vol. 140. P. 549–556.
6. Jean-Jacques Delaunay, Naoki Kakoiyama, Ichiro Yamada. Fabrication of three-dimensional network of ZnO tetrapods and its response to ethanol // Mat. Chem and Phys. 2007. Vol. 104. P. 141–145.
7. Li-Jian Bie, Xiao-Na Yan, Jing Yin, Yue-Qin Duan, Zhi-Hao Yuan. Nanopillar ZnO gas sensor for hydrogen and ethanol // Sensors and Actuators B. 2007. Vol. 126. P. 604–608.
8. Ляшков А. Ю., Гомілко І. В. Сенсорные свойства керамики ZnO–Ag₂O // Вісн. Дніпропетровс. ун-ту. Сер. “Фіз. Радіоелектроніка”. 2004. Вип. 12. С. 30–34.
9. Chunqiao Ge, Changsheng Xie, Shuizhou Cai. Preparation and gas-sensing properties of Ce-doped // Mat. Sci. and Engin. B. 2007. Vol. 137. P. 53–58.
10. Yali Cao, Weiyu Pan, Ying Zong, Dianzeng Jia. Preparation and gas-sensing properties of pure and Nd-doped ZnO nanorods by low-heating solid-state chemical reaction // Sensors and Actuators B. 2009. Vol. 138. P. 480–484.
11. Yi Zeng, Tong Zhang, Liang Qiao. Preparation and gas sensing properties of the nutlike ZnO microcrystals via a simple hydrothermal route // Mat. Letters. 2009. Vol. 63. P. 843–846.
12. Scott E. Fahlman and Christian Lebiere The Cascade-Correlation Learning Architecture // August 29, 1991. CMU-CS-90-10

SENSOR CONTROLS OF SPIRITS ON THE BASIS OF ZINC OXIDE AND THE ANALYSIS OF THEIR RESPONSE BY MEANS OF NEURAL NETWORK TECHNOLOGIES**A. Lyashkov¹, T. Bulanaya² and I. Gomilko¹**¹ *Faculty of Physicists, Electronics and Computer Systems*² *Faculty of Applied Mathematics**Oles Gonchar Dnipropetrovsk National University**72 Gagarin Ave., Dnipropetrovsk, Ukraine**tbula@ua.fm*

We study properties of ceramic sensors based on ZnO associated with their gas-sensitivity to steams of ethyl and isoamyl spirits. A technique is developed for processing signals of the gas sensors, which uses analysis of time and temperature dependences of electrical conductivity in various gas environments and under different partial pressures of adsorbate. When solving problems of processing the signals of the gas sensor, we have employed neural-network algorithms that allow reducing considerably a quantity of images coming from the sensor, which are necessary for data processing.

Keywords: sensor control, electrical conductivity, ZnO, spirit, neural information technology, cascade correlation.

СЕНСОРЫ СПИРТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА И АНАЛИЗ ИХ ОТКЛИКА С ПОМОЩЬЮ НЕЙРОСЕТОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ**А. Ляшков¹, Т. Буланая², И. Гомилко¹***Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара*¹ *факультет физики электроники и компьютерных систем*² *факультет прикладной математики**просп. Гагарина, 72, Днепропетровск, Украина**tbula@ua.fm*

Изучены газочувствительные свойства керамических сенсоров на базе ZnO к парам этилового и изоамилового спиртов. Разработана методика обработки сигнала газового сенсора, с помощью которой анализируются временные и температурные зависимости электропроводности в различных газовых окружениях и при различных парциальных давлениях адсорбата. При решении задач, связанных с обработкой сигналов газовых сенсоров, были использованы нейросетевые алгоритмы, что позволило значительно сократить количество образов, применяемых при обработке данных, поступающих от сенсора.

Ключевые слова: сенсор, электропроводимость, ZnO, спирт, нейроинформационная технология, каскадная корреляция.

Стаття надійшла до редколегії 28.04.2009

Прийнята до друку 30.06.2009