

ТЕХНОЛОГИЯ "НАНО-НА-МИКРО"

УЛУЧШЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

А.Васильев, д.т.н.

И.Олихов, к.т.н. info@nppgamma.com

Н.Самотаев, к.т.н.

Любое устройство, рассчитанное на работу в беспроводных распределенных сетях или системах на их основе, должно удовлетворять определенным требованиям. Прежде всего – это максимально низкое энергопотребление, низкая стоимость и высокая надежность. Создание газового сенсора, который отвечал бы этим требованиям – задача достаточно сложная. Несмотря на кажущуюся простоту, он сконцентрировал в себе все современные достижения науки о материалах и микроэлектронной технологии. Технология "нано-на-микро" позволяет создать газовый сенсор, который будет отвечать требованиям совместимости с беспроводными системами.

В общем случае газовый сенсор состоит из двух основных частей: чувствительного элемента и нагревателя. Последний необходим для того, чтобы химические реакции протекали быстро и, следовательно, сенсор реагировал на изменение состава окружающей среды в течение разумно короткого промежутка времени – порядка нескольких секунд. Чувствительный элемент разогревается до температуры от ~250°C (датчики этилового спирта, водорода) и до ~500°C (датчик метана). На сегодняшний день наиболее перспективными являются два типа химических сенсоров – полупроводниковые и термокаталитические.

Принцип действия полупроводниковых сенсоров основан на изменении проводимости полупроводникового чувствительного слоя [1]. Эти слои формируются из оксидов металлов (SnO_2 , ZnO , In_2O_3 и т.п.) с удельной областью ~50–200 м²/г (что соответствует размеру частиц 5–20 нм). Поверхность частиц может быть легирована каталитическими кластерами металлов для улучшения избирательности процессов окисления.

Нижний порог обнаружения для таких сенсоров варьируется в зависимости от определяемого газа и составляет около 0,1 ppm для угарного газа,

озона, оксидов азота, 1 ppm для аммиака и 10 ppm для метана. Верхний предел, при котором разумно использовать полупроводниковые газовые сенсоры, равен ~0,5 нижнего концентрационного порога распространения пламени (НКПР).

Термокаталитические газовые сенсоры измеряют теплоту, которая выделяется при окисления горючих газов на поверхности катализатора. В качестве катализатора используются частицы оксидов алюминия, циркония или гафния, покрытые кластерами платины, палладия или других каталитических металлов. Термокаталитические чувствительные элементы используются для обнаружения относительно высоких концентраций, близких к НКПР – 0,1–5 об. % метана, 0,05–2 об. % пропана, водорода, летучих органических веществ, и т.п.

Оптимизация топологии и исследование материалов для толстопленочных сенсоров были проведены в работе [2]. Доступные пасты на основе платины или окиси рутения RuO_2 не могут использоваться для изготовления нагревателя. Пасты на основе платины обычно имеют низкое поверхностное сопротивление, из-за чего увеличивается площадь нагревателя и увеличивается потребляемая мощность. Оксиды свинца и другие компоненты стекла, содержащегося в пасте на основе окиси рутения, при высо-

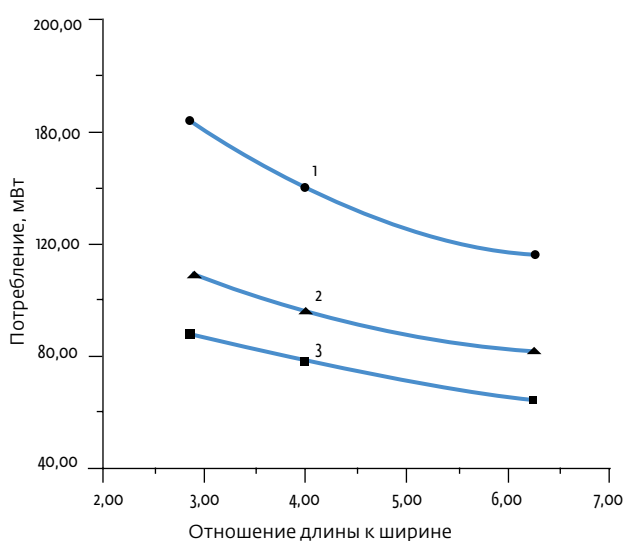


Рис.1. Потери тепла для чипа размером 1x1 мм в зависимости от отношения длины к ширине при 500°C для проводника длиной 0,75 мм (1), 1,25 мм (2), 1,75 мм (3)

кой температуре взаимодействуют с RuO₂, из-за чего этот материал теряет стабильность. Были разработаны материалы на основе окиси рублидия и платины, не имеющие этих недостатков. Поверхностное сопротивление материала на основе RuO₂ равно 6–20 Ом/кв., предельная рабочая температура – 450°C. Сопротивление материала на основе Pt – 2–6 Ом/кв., предельная температура – 600°C. Дрейф сопротивления нагревателя – меньше 3% в год для обоих материалов. Довольно высокое значение ТКР позволяет использовать нагреватель в качестве датчика температуры сенсора для стабилизации его режима.

Потери тепла чувствительного элемента обусловлены теплообменом с воздухом (теплопроводность и конвекция), излучением и теплопроводностью проволочных контактов. Первые два фактора зависят от размера чипа. Компьютерное моделирование потерь тепла в нагревателе сенсора площадью 0,75 мм² [10] показало, что для кристалла малого размера, смонтированного в корпусе объемом около 0,5 см³ потерями тепла за счет конвекции можно пренебречь. Потери за счет теплопроводности платиновых проводников диаметром 20 мкм и длиной 3 мм составляет ~50 мВт. Для кристалла размером 1,5x0,5 мм полные потери тепла при 450°C равны приблизительно 180 мВт. Кроме этого, было определено оптимальное отношение длины к ширине кристалла – 4:1 и больше (рис.1)

Используя технологию толстых пленок, можно получить потребляемую мощность сенсора ~100 мВт при обнаружении пропана и около 150 мВт при обнаружении метана (рис.2). Время теплового отклика такого кристалла (т.е. время, необходи-

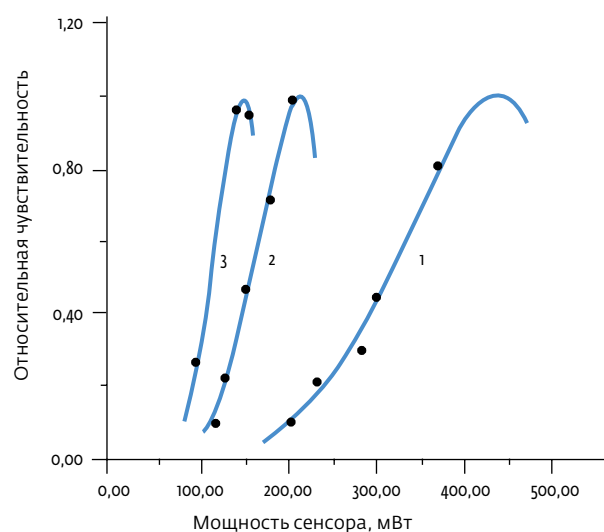


Рис.2. Зависимость чувствительности сенсора пропана (1 об. %, чувствительный слой – SnO₂ + 3 вес. % Pd) от мощности нагревателя для чувствительных элементов различного размера – 2,6x0,8x0,5 мм (1), 1,8x0,5x0,2 мм (2), 1,4x0,3x0,15 мм (3)

мое для достижения заданной температуры после импульсного нагрева чувствительного элемента) равно ~1 с. Конструкция сенсора выдерживает более 106 циклов включения-выключения.

Сегодня большая часть газовых сенсоров производится японскими фирмами Figaro [4] и FIS [5] (рис.3). Чувствительный элемент сенсора Figaro снабжен толстопленочным нагревателем на основе диоксида рутения. Размер кристалла (1,5x1,5x0,5 мм) не оптимален, поэтому сенсор потребляет для нагрева высокую мощность – приблизительно 280 мВт при детектировании метана. Мощность чувствительного элемента ES-11 (FIS) размером 2x2x0,3 мм еще выше – около 400 мВт. Выбор топологии чувствительного элемента обусловлен, вероятно, используемой технологией корпусирования, так как почти половина

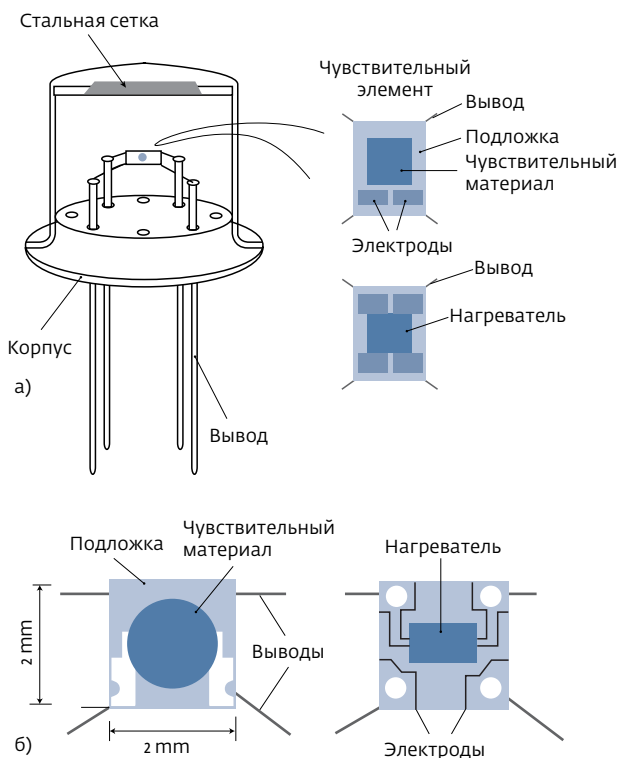


Рис.3. Газовые сенсоры TGS 2610 (а) и ES-11 (б)

стоимости чувствительного элемента связана с выполнением этой операции. Высокая мощность и связанные с этим трудности в изготовлении взрывобезопасного оборудования, использующего эти сенсоры, вынуждают искать пути усовершенствования технологии газовых сенсоров.

Сравнительно большая площадь чипа толсто пленочного сенсора и, следовательно, его высокая потребляемая мощность связана с необходимостью изготовления контактных площадок и присоединения выводов к кристаллу. Даже для сенсоров, представленных в работе [2], область контактных площадок была сопоставима с размером кристалла. Уменьшение его размера делает задачу присоединения выводов неразрешимой.

Современные термokatалитические газовые сенсоры (рис.4) сделаны из 10-мкм платиновой проволоки, покрытой стеклом [6]. Использование более тонкой проволоки для изготовления газочувствительных элементов практически невозможно из-за неприемлемых механических свойств такого провода.

Таким образом, дальнейшее уменьшение размеров и, следовательно, потребляемой мощности газовых сенсоров невозможно в рамках толсто пленочной технологии и технологии проволочных спиралей. Применение технологии "нано-на-микро" позволяет решить эту проблему.

Эта технология заключается в использовании наноструктурированных и нанокompозитных материалов чувствительного слоя, которые наносятся на микронагреватель, изготовленный с помощью кремниевой или керамической микроэлектронной технологии. Уменьшение размера частиц позволяет увеличить отношение их поверхности к объему, что приводит к росту чувствительности наноматериала. Однако эти частицы не могут быть слишком маленькими, поскольку в этом случае материал теряет стабильность. Нижний предел размера частиц, которые могут использоваться для изготовления чувствительных материалов газовых сенсоров, определяется уменьшением температуры плавления таких материалов при уменьшении размера частиц. Анализ, выполненный, например, в работе [3], показал, что при размере частиц меньше 3 нм температура плавления снижается до температур, близких к комнатной. Поэтому размер частиц материалов, используемых для изготовления газовых сенсоров должен лежать в интервале 3-20 нм.

Схема чувствительного элемента, созданного по технологии "нано-на-микро" представлена на рис.5. Важный конструктивный элемент этого сенсора – мембрана, которая обеспечивает теплоизоляцию нагретых частей сенсора (нагреватель и полупроводниковый чувствительный слой) от холодной рамки. Такая схема позволяет решить проблему высокого энергопотребления, существующую для толсто пленочных чувствительных элементов. Микроэлектронный нагреватель, горячий газочувствительный слой и контактные площадки в этом случае пространственно разнесены, следовательно, нагретая область мини-



Рис.4. Толсто пленочный чувствительный элемент в корпусе ТО-8

мальна. Это ощутимо снижает энергопотребление чувствительного элемента.

В работах [19-23] проводится исследование топологии микронагревателей. Топология сенсора была оптимизирована с учетом работы [2]. Для модели

сенсора была предложена использовать мембрану из нескольких слоев оксида и нитрида кремния. Нитрид кремния имеет почти на порядок более высокий коэффициент теплопроводности по сравнению с оксидом кремния. Механические напряжения в этих материалах имеют противоположные знаки, поэтому использование многослойной мембраны позволяет компенсировать эти напряжения.

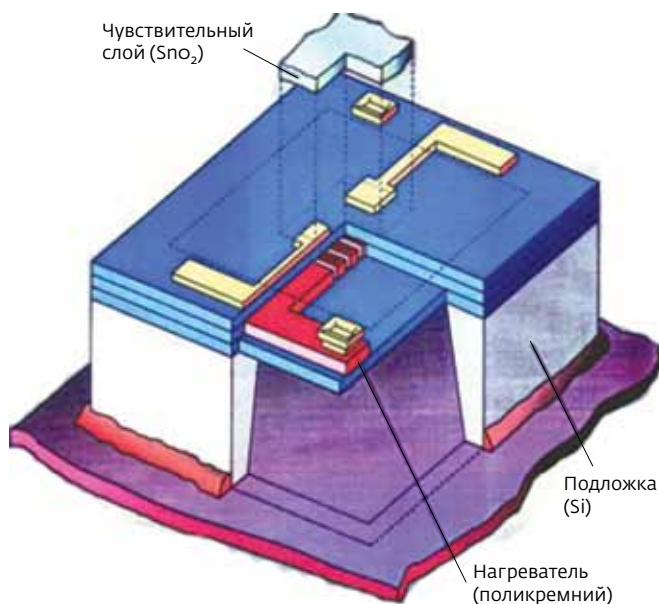


Рис.5. Конструкция газового сенсора, изготовленного по кремниевой МЭМС-технологии

Моделирование показало, что при 500°C почти 2/3 мощности нагревателя рассеивается в воздухе. Чтобы получить низкое потребление энергии, линейный размер мембраны должен превышать линейный размер нагревателя в 8-10 раз. Таким образом, при размере нагревателя 200×200 мкм мембрана должна быть размером приблизительно 2×2 мм. Также была определена толщина мембраны - 1,5 мкм. Мощность таких нагревателей равна примерно 25 мВт при 450°C. Чувствительный элемент имеет приемлемую для коммерческого использования надежность.

Однако до сих пор не решены полностью несколько важных проблем, связанных с технологией производства таких сенсоров. Высокие механические напряжения в многослойной мембране из оксида и нитрида кремния, используемой для изготовления чувствительного элемента, снижают ее стабильность. Сложно обеспечить хорошую адгезию чувствительных нанокристаллических материалов и платины к оксиду и нитриду кремния. Кроме того, нитрид кремния термодинамически неустойчив при температуре более 500°C во

влажной атмосфере. В течение последних десятилетий различные группы исследователей пытались решить эти задачи, однако приемлемое решение, которое делает возможным производство чувствительных элементов, найдено не было.

Например, можно рассмотреть микронагреватель, представленный в работе [7]. Мембрана изготовлена методом химического осаждения из паровой фазы (CVC) слоев оксида и нитрида кремния, нагреватель сделан из поликремния, контакты - из платины. Чувствительный слой толщиной 20 мкм изготовлен из суспензии наночастиц диоксида олова. Главный недостаток этого нагревателя - неоптимальное отношение размера нагревателя к размеру мембраны, и, следовательно, высокая потребляемая мощность - 60 мВт. Платиновые контакты сенсора расположены в горячей области, а нагреватель изготовлен из поликремния. Из-за этого происходит дрейф сопротивления - приблизительно 30-50% в год.

В работе [8] представлена сложная микромашинная система сбора и обработки данных с газовым чувствительным элементом на тонкой диэлектрической мембране. Нагреватель датчика сделан из поликремния, мембрана имеет диаметр 500 мкм, нагреватель - 300 мкм. Мощность микронагревателя равна ~60 мВт при 450°C. Авторы не дали информацию о длительной стабильности датчика и надежности всей системы. Также неизвестно о возможности технологического отжига ИС с осажденным чувствительным слоем. Этот отжиг при 700-800°C обычно важен для стабилизации параметров чувствительного слоя. Вопрос о потенциальной стоимости производства таких ИС также не ясен.

Платиновые нагреватели для термокаталитических сенсоров описаны в работе [9]. Авторы исследовали влияние отношения размера нагревателя к размеру мембраны на тепловые характеристики чувствительного элемента.

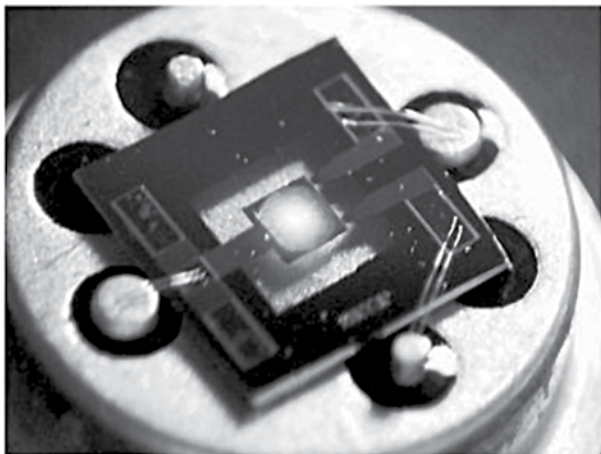


Рис.6. Платиновый микронагреватель. Активная область светится при высокой температуре, показывая тепловой профиль и горячую точку чувствительного слоя

Размер нагревателя изменялся от 200×200 до 570×570 мкм при фиксированных размерах мембраны 1×1 и 2×2 мм (рис.6). Его мощность равна приблизительно 120 мВт при 450°С для размера мембраны 200×200 мкм. Эта величина сопоставима с результатами, полученными в работе [6] для проволочного платинового нагревателя спирального типа. Авторы работы [9] сообщают о стабильности нагревателя в течение 1000 ч при работе как при постоянной температуре, так и в импульсном режиме.

Еще один вариант уменьшения потерь – чувствительный элемент в форме мостика (рис.7) – был предложен в работе [10]. В отличие от устройств,

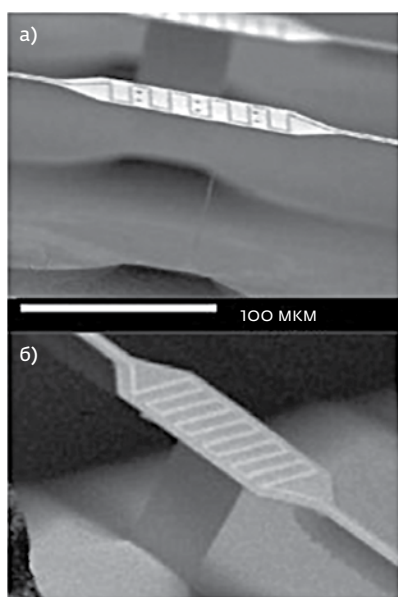


Рис.7. Микронагреватель, свободно висящий (а) и с поддерживающей иглой (б)

рассмотренных выше, микромостик был получен травлением мембраны от лицевой стороны. При рабочей температуре 450°С такой микронагреватель потребляет приблизительно 18 мВт. На сегодня это самый маломощный нагреватель в мире. Однако размеры нагревателя (100×100 мкм) весьма малы, поэтому его удельная мощность не очень низка. Вероятно, это влияет на стабильность чувствительного элемента. Кроме этого, существуют технологические особенности этой конструкции – нагреватель расположен на расстоянии всего 200 мкм от дна полости и механически связан с ее дном иглой. Тепловая инерция микронагревателя чрезвычайно низка – время теплового отклика равно приблизительно 3 мс. Однако данных о стабильности и надежности такого микронагревателя нет.

Характеристики микронагревателей, изготовленных по кремниевой технологии, весьма хороши. Однако даже если решить все технологические проблемы, их стоимость останется достаточно высокой. Изготовление приборов по такой технологии требует использования дорогих специализированных чистых комнат. Обслуживание этих помещений разумно только при крупномасштабном производстве чувствительных элементов.

Газовые сенсоры “папо-on-micro” на основе некремниевых микронагревателей

Микронагреватель на подложке из оксида алюминия был представлен в работе [11]. Толщина центральной части чувствительного элемента была равна приблизительно 20 мкм. Главной проблемой при изготовлении такой структуры плазмохимическим травлением было отсутствие стоп-слоя. Процесс травления сложно провести так, чтобы получилось окно глубиной 0,5 мм, и оставить непротравленной тонкую пленку толщиной 20 мкм. Кроме этого, плотный поликристаллический оксид алюминия имеет высокую удельную теплопроводность. Тем не менее, были изготовлены экспериментальные чувствительные элементы. Их мощность составляла приблизительно 100 мВт при 450°С.

В работе [12] было предложено использовать мембрану, сделанную из пористого кремния, полученного электрохимическим травлением кремния во фтористоводородной кислоте. Эта мембрана с толщиной приблизительно 20 – 30 мкм имеет почти такую же низкую удельную теплопроводность, как и мембрана, сделанная из оксида и нитрида кремния.

Группа исследователей из Технического университета Берлина [13] успешно изготовила нагреватели из карбида кремния (рис.8). В качестве подложки использовался термически окисленный кремний. По-

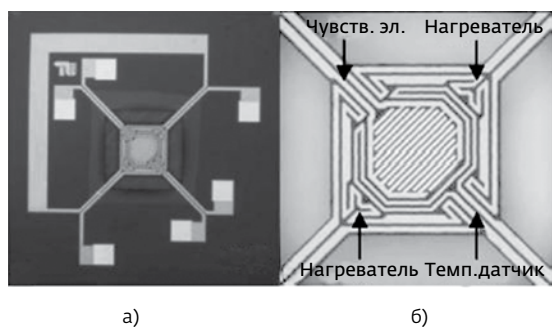


Рис.8. Сенсор с нагревателем из карбида кремния – вид в плане (а), увеличенная фотография мембраны (б)

ликристаллический слой карбида кремния толщиной 2 мкм был выращен на нем методом LPCVD (CVD низкого давления), слой платины был осажден поверх изолирующего слоя оксида кремния. Мембрана была сформирована травлением кремния с обратной стороны в растворе KOH. Стоп-слоем в процессе анизотропного травления кремния служил сам слой SiC. Микрочип нагревателя имел размер 3×3 мм, нагретая область была размером 300×300 мкм. Ножки подвески имели длину 210 мкм и ширину 70 мкм. При температуре 450°С микронагреватель потребляет приблизительно 220 мВт, что практически равно мощности толстоленочного нагревателя [2] с размером 2,8×0,5 мм.

Удачное решение проблемы нестабильности микронагревателей было предложено учеными из Белоруссии и США [14–18]. Аморфные пленки из оксида алюминия 20–30 мкм толщиной были получены анодированием алюминия. Высокотемпературный отжиг пленки при температуре ~1000°С сформировал нанокристаллическую структуру γ-оксида алюминия толщиной около 20 нм. Эта пленка устойчива при температуре до 1000°С. Такие микронагреватели имеют довольно высокую тепловую эффективность, для нагрева до 450°С требуется мощность около 23 мВт. Эта величина сопоставима с лучшими микронагревателями на мембранах из оксида или нитрида кремния.

Однако присоединить проволочные выводы к свободно висящей мембране методом термокомпрессии или ультразвуковой сварки сложно, так как эти мембраны слишком хрупки. Лучшим решением является закрепление тонких пленок из оксида алюминия на толстой жесткой рамке, сделанной тоже из оксида алюминия [18–22]. В результате получают так называемые керамические МЭМС-нагреватели – платформы SeгаMEMS.

Микронагреватели SeгаMEMS

В нагревателях SeгаMEMS мембрана из оксида алюминия толщиной 20–30 мкм изготавливается

электролитно-искровым или анодным окислением алюминия. Поликристаллический оксидный слой формируется с помощью искр на поверхности металла, погруженного в электролит. При напряжении между электролитом и металлом несколько сотен вольт диэлектрический слой на их границе пробивается, что приводит к образованию микро-разрядов. Управляя составом электролита и величиной напряжения, можно сформировать слой из наночастиц оксида алюминия необходимой структуры толщиной от 5 до 100 мкм. Оптимальная толщина мембраны, позволяющая минимизировать потери тепла за счет теплопроводности мембраны и имеющая приемлемые механические свойства, имеет толщину около 20 мкм. Мембрана отделяется от алюминия и закрепляется на керамическом основании с отверстиями диаметром 3 мм. Платиновые нагревательные элементы, имеющие форму меандра, формируются на поверхности мембраны магнетронным напылением через маску. Этот процесс предпочтительнее фотолитографии, так как пористый оксид алюминия впитывает фоторезист. Превосходная адгезия платины к пленке оксида алюминия позволяет избежать применения адге-

зионных слоев. Это улучшает стабильность нагревателя, работающего при высокой температуре по сравнению с кремниевыми микронагревателями. При изготовлении этих чипов была использована подложка размером 48×60 мм, на которой уместилось 80 керамических МЭМС-чипов (рис.9). В случае использования подложки размером 100×100 мм на ней можно изготовить до 400 приборов.

Нанесение платины через маску позволяет получать полосы платины шириной около 40 мкм. Для стабильной работы платинового нагревателя при температуре до 600°C ширина линий должна быть равна 50 мкм, а толщина слоя – не менее 1 мкм. Таким образом, величина сопротивления нагревателя лежит в пределах от 10 до 30 Ом.

Изучение тепловых свойств керамических МЭМС-нагревателей показало, что они потребляют несколько больше мощности, чем устройства, изготовленные на основе кремниевой технологии. Теплопроводность мембраны вносит дополнительно примерно 20 мВт в энергопотребление при 450°C. Минимальная потребляемая мощность для керамических МЭМС-платформ – около 60 мВт при 450°C и при размере нагревателя 300×300 мкм. Сенсор может работать в импульсном режиме на частоте до 10 Гц, время теплового отклика сенсора – 80 мс. Чувствительный элемент выдерживает ~7·10⁶ циклов включения-выключения, что примерно равно трем годам работы. При этом средняя мощность чувствительного элемента может быть ниже 1 мВт. Дрейф сопротивления нагревателя не превышает 3% в год при рабочей температуре 550°C. Такие характеристики позволяют использовать сенсоры SeгаMEMS в автономной беспроводной аппаратуре, работающей при жестких условиях.

Области применения газовых сенсоров "nano-on-micro" – автономные и беспроводные системы, предназначенные для определения концентраций различных газов. Это могут быть газы, образующиеся на самых начальных стадиях пожара (при тлении горючих материалов), либо появляющиеся в результате экологических или промышленных катастроф и террористических актов.

Пример применения таких газовых сенсоров дан в работе [25]. Концентрация метана в воз-

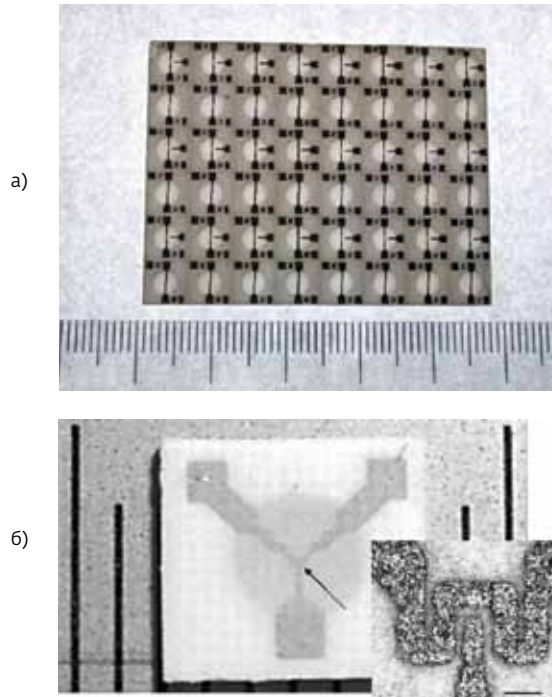


Рис.9 Керамическая подложка с мембраной из оксида алюминия и платиновыми нагревателями (а) и отдельный сенсор (б)

духе измерялась сенсором на основе SnO₂/Pd каждые 20 с. Для получения данных с сенсора достаточен импульс нагрева длительностью 200 мс. Сквозность измерений в этом случае равна 100, следовательно, средняя потребляемая мощность составляет меньше 1 мВт. Такое низкое энергопотребление делает

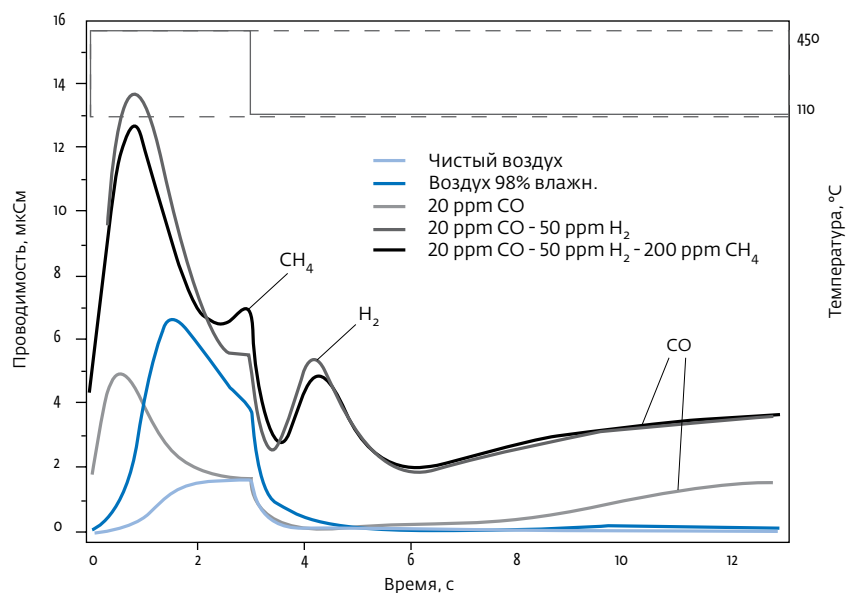


Рис.10. Отклики чувствительного элемента SnO₂ + Pd на различные концентрации CH₄, H₂, и CO. Первые 3 с соответствуют нагреву до 450°C, последние 10 с – охлаждению до 110°C.

возможной работу автономного прибора без замены батареи в течение примерно одного года.

Очень интересный подход к улучшению долговременной стабильности терموкаталитического сенсора с помощью самокалибровки предложен в работе [26]. Сенсор находится в камере с маленьким отверстием. Газ (метан) проникает в камеру через это отверстие в результате диффузии. Чувствительный элемент быстро нагревается до рабочей температуры и сжигает метан, накопившийся в камере. Процесс горения протекает намного быстрее, чем диффузии, а нагрев чувствительного элемента, в свою очередь, намного быстрее процесса горения. Реакция окисления метана на поверхности катализатора термокаталитического чувствительного элемента имеет первый кинетический порядок. Поэтому амплитуда отклика сенсора и характерное время сгорания газа в камере обратно пропорциональна друг другу. Зная время сгорания, можно определять старение катализатора и учитывать его для самокалибровки сенсора.

Метод модуляции температуры позволяет использовать один толстопленочный датчик для одновременного измерения концентрации раз-

личных газов [27]. Чувствительный слой сенсора состоит из диоксида олова ($55 \text{ м}^2/\text{г}$), легированного палладием. При нагревании до 450°C образуются оксиды палладия PdO и PdO_2 . После этого датчик охлажден до 110°C . При этой температуре оксиды палладия взаимодействуют с CO и H_2 , но не могут взаимодействовать с CH_4 . Характер взаимодействия двух оксидов палладия с CO и водородом различен, и поэтому точная форма кривой релаксации зависит от состава газовой смеси (рис. 10).

Концентрации газов и степень влияния влажности воздуха на отклик датчика могут быть определены с помощью цифровой обработки полученных кривых. Метод модуляции температуры позволяет проводить измерения концентраций нескольких газов одновременно и с высоким коэффициентом селективности

Технология "нано-на-микро" идеальна для массового производства недорогих и качественных газовых сенсоров. В комбинации с современными технологиями и методами обработки данных с ее помощью можно будет производить дешевые приборы, позволяющие предотвращать пожары и обнаруживать утечки горючего газа.

Авторы статьи благодарят Федеральное агентство по науке и инновациям (ГК № 02.527.11.0008) за поддержку настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barsan N., Schweizer-Berberich M., Gopel W. Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ gas sensors: a status report. "Fresenius" J Anal Chem, 1999, v. 365, p.287-304.
2. Kim J.H., Sung J.S., Yu.M.Son et al. Propane/butane semiconductor gas sensor with low power consumption. - Sensors and Actuators, B, 1997, v.44, p.452-457.
3. Suzdalev I.G. Nanotechnology: physics and chemistry of nanoclusters, nanostructures, and nanomaterials.- Moscow, Editorial URSS, 2006.
4. Technical information for TGS 2610 (TGS2610Dtl.pdf). - www.figarosensor.com.
5. Technical information for gas sensor SP-11. - www.fisinc.co.jp.
6. Техническая информация по газовым сенсорам фирмы СантанМ. Сайт компании santanm.ru
7. Fau P., Sauvan M., Trautweiler S. et al. Nanosized tin oxide sensitive layer on a silicon platform for domestic gas application.- Sensors and Actuators, B, 2001, v.78, p.83-88.
8. Graf M., Gurlo A., Barsan N. et al. Microfabricated gas sensor systems with sensitive nanocrystalline metal-oxide films.- Journal of Nanoparticle Research, 2006, v.8, p.823-839.
9. Lee S.M., Dyer D.C., Gardner J.W. Design and optimization of a high-temperature silicon micro-hotplate for nanoporous palladium pellistors.- Microelectronics Journal, 2003, v.34, p.115-126.
10. Ducsa C., Adam M., Fuijes P. et al. Explosion-proof monitoring of hydrocarbons by mechanically stabilised, integrable calorimetric microsensors.- Sensors and Actuators B 95, 2003, p.189-194.
11. Iovdalski V.A., Olikhov I.M., Bleivas I.M., Ippolitov V.M. Hybrid integrated scheme of gas sensor. Patent PCT/RU96/002291, 10.10.1996.
12. Maccagnani P., Dori L., Negrini P. Thermo-Insulated Microstructures Based on Thick Porous Silicon Membranes.- Eurosensors XIII, Sept.12-15, 1999, The Hague, The Netherlands, 25P4.
13. Wiche G., Berns A., Steffes H., Obermeier E. Thermal analysis of silicon carbide based micro hotplates for metal oxide gas sensors.- Sensors and Actuators, A, 2005, v.123-124, p.12-17.
14. Grigorishin I.L., Polevskaya L.G., Kudanovich O.N. Sensor of hydrogen based on thermoelectric transducer.- Russian journal "Sensor", 2002, №.3, p.47.
15. Carpenter F.H., Goviadinov A., Mardilovich P., Routkevich D. Nanoporous anodic alumina as novel platform for chemical sensing.- 9th Int. meeting on chemical sensors, Boston, 2002, p.273.
16. Goviadinov A., Mordilovich P., Novogradec K. et al. Anodic alumina MEMS: application and devices.- Proc. of the ASME Int. Mechanical Eng. Congress, 2000, Orlando, USA, v.2, p.313.
17. Routkevich D. Nano- and microfabrication with anodic alumina: a route to nanodevices.- Foresight 9th Conference on molecular nanotechnology, 2001, Santa Clara, USA.
18. Vasiliev A., Gogish-Klushin S., Kharitonov D., et al. Gas sensor high-temperature microhotplates based on alumina and silicon technologies.- VI East Asian conference on chemical sensors. Guilin, China, Nov.6-9, 2005. Proceedings, p.2ES-6.
19. Vasiliev A.A., Gogish-Klushin S.Yu., Kharitonov D.Yu. et al. A novel approach to the micromachining sensors: the manufacturing of thin alumina membrane chips.- Eurosensors XVI, Prague, 2002. p.248-251.
20. Vasiliev A.A., Gogish-Klushin S.Yu., Kharitonov D. et al. The optimization of high-temperature sensor microhotplates based on thin alumina membranes.- Eurosensors XVII, Portugal, 2003, p.344-347.
21. Vasiliev A.A., Gogish-Klushin S.Yu., Kharitonov D.Yu. Fast measuring elements for gas sensors.- Russian journal Sensors and Systems, 2006, № 7, p.37-38.
22. Vasiliev A.A., Gogish-Klushin S.Yu., Gogish-Klushina O.S., Kharitonov D.Yu. Gas sensors with thin membranes of nano-crystalline aluminum oxide as sensing elements.- Russian journal Sensors and Systems, 2006, N10, p.4-6.
23. Васильев А.А., Олихов И.М. "Способ раннего обнаружения пожара". Патент РФ № 2256228 от 10 июля 2005г. с приоритетом от 01,02,2001.
24. Соколов А.В., Васильев А.А., Олихов И.М. Газовые сенсоры для пожарных извещателей. Электроника НТБ № 4 2001 г. М с 48-52.
25. Vasiliev A.A., Pavelko R.G., Gogish-Klushin S.Yu. et al. Alumina MEMS Platform for Impulse Semiconductor and IR Optic Gas Sensors. Eurosensors XXI, June 2007, Lyon, France.
26. Karpov E.E., Karpov E.F., Suchkov A.A., Kharlamochkin E.S. The ways of the improvement of thermocatalytic methanometers.- Russian journal Sensor, 2002, №4, p.2.
27. Samotaev N.N., Vasiliev A.A., Podlepetsky B.I., Sokolov A.V., Pislakov A.V. The mechanism of the formation of selective response of semiconductor gas sensor in mixture of CH₄/H₂/CO with air.- Sensors and Actuators, B, Oct.20, 2007, v.127, №.1.