

## РЕГЕНЕРАЦИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ С ФРАКТАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ ПОВЕРХНОСТИ

к.т.н. П.Ф. Буданов, д.т.н., проф. Ю.Г. Даник,  
к.ф.-м.н. С.Е. Кальной, к.т.н. Р.Э. Пащенко

*Исследована кинетика процессов адсорбции и десорбции молекул газа при регенерации полупроводникового фрактального сенсора. Получены аналитические зависимости количества молекул газа на поверхности сенсора от времени. Показано, что время регенерации существенно зависит от фрактальной размерности поверхности сенсора и фрактальной размерности кластера адсорбированных молекул. Рассмотрены различные режимы регенерации. Численные оценки показывают, что при температурах 1000 ~ 1200 К времена регенерации оказываются значительно меньшими времени срабатывания сенсора.*

**Постановка проблемы и анализ литературы.** Для целей газового анализа воздушной среды большой интерес представляет использование полупроводниковых газочувствительных сенсоров с нанодисперсной структурой поверхности [1, 2]. Как известно, столь шероховатая и пористая структура может исследоваться методами фрактального анализа [3, 4] и в этом смысле является фрактальным объектом.

В работах [5, 6] были рассмотрены механизмы проводимости фрактальных чувствительных элементов (ЧЭ). Было показано, что быстродействие ЧЭ (время срабатывания сенсора при адсорбции газа) зависит как от фрактальной размерности поверхности сенсора  $D^{ЧЭ}$ , так и от фрактальной размерности кластера газовых молекул  $D^Г$ , адсорбированных на этой поверхности. При должном выборе параметров быстродействие может достигать значений, меньших 0,1 секунды.

После взаимодействия с газом поверхность ЧЭ оказывается в значительной мере заполненной адсорбированными молекулами, что делает невозможным последующее его использование. Таким образом возникает технически важная задача регенерации (очистки) поверхности сенсора к исходному состоянию для проведения дальнейших измерений. При этом длительность полного рабочего цикла складывается из времени регистрации газа в воздушной среде (быстродействия) и времени регенерации сенсора.

**Целью статьи** является изучение процессов адсорбции и десорбции молекул газа при регенерации поверхности ЧЭ и расчет времени регенерации.

**Изложение основного материала.** Для очистки поверхности ЧЭ от молекул газа необходимо поднять температуру сенсора, и тем самым интенсифицировать процессы десорбции. При этом верхний предел температуры ограничивается температурой спекания сенсора, выше которой может произойти разрушение полупроводниковой чувствительной массы. Как следует из экспериментальных данных [1], регенерация достаточно интенсивно происходит при температурах ~1100 К.

Кроме того, регенерацию возможно провести и при рабочей температуре ЧЭ (которая обычно составляет 500 ÷ 700 К), выдерживая сенсор в потоке чистого воздуха, не содержащем молекулы газа. В этом случае подавляются, либо полностью исключаются процессы адсорбции.

Изменение числа молекул газа  $n$  на поверхности ЧЭ определяется кинетическим уравнением

$$dn/dt = v_+ - v_-, \quad (1)$$

где  $v_+$  и  $v_-$  – частота адсорбции и десорбции молекул газа соответственно.

Частота адсорбции  $v_+$  в однокластерном приближении может быть представлена в виде [6]

$$v_+ = \frac{Cp}{6\eta} \cdot \left( \frac{r_s}{r_0} \right)^{D^{ЧЭ}-1} \cdot n^\alpha, \quad (2)$$

где  $C$  – молярная концентрация газа в воздушной среде;  $p$  и  $\eta$  – давление и вязкость воздуха;  $r_0$  – радиус молекулы газа;  $r_s$  – радиус области проводимости вокруг адсорбированной молекулы,  $\alpha = (D^{ЧЭ} - 1) / D^\Gamma$ .

Частота десорбции, согласно [6], может быть представлена в виде  $v_- = w \cdot n$ , где вероятность отрыва молекулы газа в единицу времени

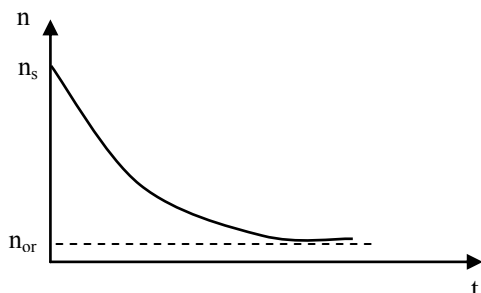
$$w = \beta \cdot v_d e^{-E/kT_r}, \quad (3)$$

здесь  $E$  – энергия связи молекулы газа с поверхностью ЧЭ;  $T_r$  – температура регенерации ЧЭ;  $v_d$  – частота Дебая;  $k$  – постоянная Больцмана; численный коэффициент  $\beta \approx 1$ .

При высоких температурах регенерации ( $T_r$ ) и при малых концентрациях газа в воздушной среде ( $C$ ), частота десорбции превышает частоту адсорбции и количество молекул газа  $n$  на поверхности ЧЭ будет с течением времени уменьшаться. Решение уравнения (1) при условии  $v_- > v_+$  дает

$$n(t) = \left\{ n_s^{1-\alpha} e^{-(1-\alpha)wt} + n_{or}^{1-\alpha} \left[ 1 - e^{-(1-\alpha)wt} \right] \right\}^{1/(1-\alpha)}, \quad (4)$$

где  $n_s$  – начальное количество молекул газа на поверхности ЧЭ;  $n_{or}$  – равновесное количество молекул на поверхности ЧЭ при температуре регенерации  $T_r$ , которое определяется из условия  $v_- = v_+$  (явный вид см.



в [6]). График зависимости  $n(t)$  представлен на рис. 1.

Если регенерация происходит в потоке чистого воздуха ( $C = 0$ ) адсорбция отсутствует и  $n_{or} = 0$ . В этом случае регенерация ЧЭ происходит быстрее и описывается соотношением

$$n(t) = n_s \cdot e^{-wt}. \quad (5)$$

Рис. 1. Уменьшение количества молекул газа на поверхности ЧЭ при регенерации

Из (4) и (5) видно, что вероятность отрыва молекулы  $w$  определяет характерное время регенерации  $\tau = 1/w$ . Для  $v_d = 10^{13}$  Гц,  $E = 2$  эВ,  $T_r = 1100$  К получаем оценку  $\tau = 1,6 \cdot 10^{-4}$  с.

Реальное время регенерации, как видно из рис. 1, зависит от начального количества молекул  $n_s$  и конечного количества молекул  $n$ , до которого требуется очистить поверхность ЧЭ. Из (4) получаем

$$t = \frac{1}{(1-\alpha)w} \cdot \ln \frac{n_s^{1-\alpha} - n_{or}^{1-\alpha}}{n^{1-\alpha} - n_{or}^{1-\alpha}}. \quad (6)$$

Очевидно, что в конце регенерации должно выполняться соотношение  $n < n_c$ , где  $n_c = (L/r_s)^{D^\Gamma}$  – количество молекул, при котором адсорбционный кластер на поверхности ЧЭ достигает порога перколяции ( $L$  – размеры ЧЭ), т.е. происходит срабатывание сенсора (подробнее см. в [5]).

Рассмотрим режим, когда регенерация начинается от момента достижения порога перколяции, т.е. сразу после срабатывания сенсора. В этом случае  $n_s = n_c$ . Кроме того, будем считать, что очистка поверхности проводится до уровня  $n = 10^{-2} \cdot n_c$ .

В табл. 1 приведены численные оценки (6) времени регенерации  $t$  для молекул  $CO_2$  в воздухе при нормальных условиях, считая  $r_s = 10$  нм,  $L = 1$  мм,  $v_d = 10^{13}$  Гц,  $E = 2$  эВ,  $C = 10^{-7}$ . Видно, что подбором фрактальных размерностей  $D^{ЧЭ}$  и  $D^\Gamma$ , а также температуры  $T_r$ , можно получить времена регенерации меньшие, чем время срабатывания сенсора. Таким образом, процесс регенерации не является лимитирующим фактором в работе сенсора.

Таблица 1

Время регенерации  $t(c)$  для  $n_s = n_c$  и  $n = 10^{-2} \cdot n_c$

$D^{ЧЭ} \backslash D^Г$	$T_r = 1000 \text{ K}$		$T_r = 1100 \text{ K}$		$T_r = 1200 \text{ K}$	
	2,0	2,2	2,0	2,2	2,0	2,2
1,8	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$\infty$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
2,3	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$

Тем не менее, как видно из табл. 1, возможны ситуации, когда регенерация ЧЭ при наличии молекул газа в воздухе будет длиться очень большое время. В подобных случаях предпочтителен режим регенерации в потоке чистого воздуха ( $C = 0$ ). В этом случае, как следует из (5),

$$t = \frac{1}{w} \cdot \ln \frac{n_s}{n}. \quad (7)$$

Оценим в этом случае время регенерации, считая, что процесс начинается из состояния с максимальным заполнением ЧЭ молекулами газа, когда на каждом «узле» поверхности находится по одной молекуле. В этом случае

$$n_s = n_{\max} = (L/r_0)^{D^{ЧЭ}}. \quad (8)$$

Как и ранее считаем, что очистка поверхности проводится до уровня  $n = 10^{-2} \cdot n_c$ .

В табл. 2 приведены численные оценки (7) времени регенерации  $t$  для молекул  $\text{CO}_2$  при тех же значениях параметров.

Таблица 2

Время регенерации  $t(c)$  в потоке чистого воздуха для  $n_s = n_{\max}$  и  $n = 10^{-2} \cdot n_c$

$D^{ЧЭ} \backslash D^Г$	$T_r = 700 \text{ K}$		$T_r = 1000 \text{ K}$		$T_r = 1100 \text{ K}$		$T_r = 1200 \text{ K}$	
	2,0	2,2	2,0	2,2	2,0	2,2	2,0	2,2
1,8	$4,4 \cdot 10^{+2}$	$5,4 \cdot 10^{+2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
2,3	$2,7 \cdot 10^{+2}$	$3,6 \cdot 10^{+2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$

Видно, что очистка максимально загрязненной поверхности в данном режиме при повышении температуры до  $1000 \div 1200 \text{ K}$  дает времена регенерации значительно меньшие времени срабатывания сенсора. Аналогичные оценки (7), проделанные для  $T_r = 700 \text{ K}$ , т.е. когда регенерация происходит без повышения температуры ЧЭ, дают времена  $\sim 10^2 \text{ с}$ . Подобный режим регенерации является неприемлемым, поскольку в значительной мере тормозит весь цикл измерений, не позволяя работать в масштабе реального времени.

**Выводы.** В работе рассмотрены процессы адсорбции и десорбции молекул газа при регенерации полупроводникового фрактального сенсора. Получены аналитические зависимости количества молекул газа на поверхности сенсора от времени. Показано, что время регенерации существенно зависит от фрактальной размерности поверхности сенсора и фрактальной размерности кластера адсорбированных молекул. Рассмотрены различные режимы регенерации и проделаны модельные расчеты. Численные оценки показывают, что при температурах 1000 ~ 1200 К времена регенерации оказываются значительно меньшими времени срабатывания сенсора. Тем самым, процесс регенерации не оказывает лимитирующего влияния на быстродействие сенсора, и полный цикл измерений укладывается в масштаб реального времени. Полученные результаты необходимо учитывать при разработке временных циклограмм работы полупроводниковых газочувствительных сенсоров с фрактальной структурой поверхности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Напівпровідникові сенсори: Теорія, конструкції, застосування* / П.Ф. Буданов, Ю.Г. Даник та ін. – Х.: Нац. ун-т внутр. справ, 2001. – 252 с.
2. Мясников И.А., Сухарев В.А., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. *Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях.* – М.: Наука, 1991. – 310 с.
3. Федер Е. *Фракталы.* – М.: Мир, 1998. – 248 с.
4. Смирнов Б.М. *Физика фрактальных кластеров.* – М.: Наука, 1991. – 136 с.
5. Буданов П.Ф., Даник Ю.Г., Кальной С.Е. *Быстродействие полупроводниковых фрактальных газочувствительных элементов // Системы обработки інформації.* – Х.: ХВУ. – 2003. – Вип. 5. – С. 185 – 189.
6. Буданов П.Ф., Даник Ю.Г., Кальной С.Е. *Влияние десорбции молекул газа на быстродействие и чувствительность полупроводниковых фрактальных газочувствительных элементов // Системы обработки інформації.* – Х.: ХВУ. – 2003. – Вип. 6. – С. 27 – 31.

Поступила 16.04.2004

**БУДАНОВ Павел Феофанович**, преподаватель кафедры ХВУ. В 1981 году окончил Ростовское высшее военное командно-инженерное училище. Область научных интересов – применение автоматизированных систем управления.

**ДАНИК Юрий Григорьевич**, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник научного центра при ХВУ. В 1987 году окончил Житомирское высшее военное училище радиозлектроники. Область научных интересов – обработка информации.

**КАЛЬНОЙ Сергей Евгеньевич**, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент ХВУ. Область научных интересов – физика низких температур, теория дифракции, фрактальный анализ.

**ПАЩЕНКО Руслан Эдуардович**, канд. техн. наук, доцент, профессор кафедры Харьковского военного университета. В 1987 году окончил Житомирское ВУРЭ ПВО. Область научных интересов – первичная обработка сигналов, фрактальный анализ.