

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 $500 \div 700$ 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 η – 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

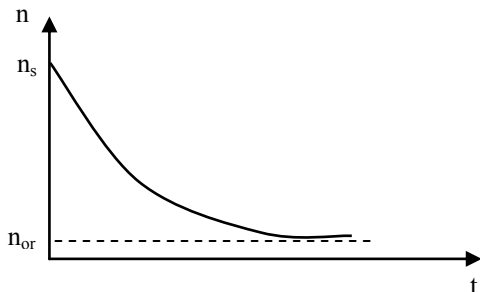
$$w = \beta \cdot v_d e^{-E/kT_r}, \quad (3)$$

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^Γ , 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	$1,4 \cdot 10^{-2}$	∞	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
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 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.